

کاتالیست‌های پوشش دهی طلا بر روی مس-سریا برای فرایند اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید در جریان غنی از هیدروژن

اسماعیل فرمانی قشلاقی، یداله مرتضوی*، عباسعلی خدادادی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران

چکیده: ایران سرشار از منابع گازی است که می‌تواند مهم‌ترین منبع برای تولید هیدروژن به حساب آید. خالص‌سازی هیدروژن تولیدشده برای استفاده در فرایندهای گوناگون لازم است. یکی از کاربردهای هیدروژن در پیل‌های سوختی است که نیاز به خالص‌سازی از کربن مونوکسید و رساندن آن به میزان بسیار کم در حد 10 ppm است. علت این امر مسموم شدن آنند پیل سوختی توسط کربن مونوکسید است. استفاده از نانوکاتالیست‌ها به خصوص نانوکاتالیست‌های طلا برای خالص‌سازی هیدروژن در فرایندها از اهمیت خاصی برخوردار است. در این پژوهش نانوذره‌های با طلا پوشش دهی شده برای اکسایش گاز کربن مونوکسید در حضور گاز غنی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت که اثر به سزایی در میزان تبدیل این گاز داشت. در این کار از آنالیزهای TPR ، XRD ، BET ، $FESEM$ برای مشخصه‌یابی و $FT-IR$ برای آزمون عملکرد کاتالیستی برای فرایند اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید استفاده شد. نتیجه‌های آزمون عملکرد برای کاتالیست‌های سنتز شده $CeO_2 > Au-Cu5\%IMP-CeO_2 > Au-CeO_2 > Au-Cu5\%IMP-CeO_2$ بود که نشان از اثر هم افزایی طلا و مس برای اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید داشت.

واژگان کلیدی: خالص‌سازی هیدروژن، پیل سوختی، کاتالیست‌های طلا، اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید، کاتالیست مس-سریا

KEYWORDS: Hydrogen purification, Fuel cell, Gold catalysts, preferential oxidation of carbon monoxide, Copper-Ceria catalyst

مقدمه

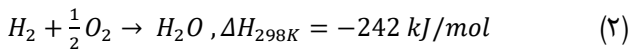
فناوری‌هایی مانند مبدل‌های کاتالیستی و به دام انداختن ذره‌ها متمرکز شده است و اخیراً نیز بنزین پاک‌تر تولید می‌شود [۵]. این راهبرد باعث کاهش چشمگیر میزان انتشار آلاینده‌ها به علت خودروها شده است، اما دارای محدودیت‌هایی هم هست. به منظور تولید وسایل نقلیه با انتشار آلودگی فوق‌العاده کم و یا در حد صفر، استفاده از فن‌آوری پیل سوختی یکی از راه‌حل‌های پیشنهادی پژوهشگران و صاحبان دانش فنی است [۶]. گرم شدن جهانی هوای کره زمین به علت گازهای

آلودگی هوا و گرمایش جهانی، از مشکل‌های جدی زیست‌محیطی است که می‌تواند منجر به تغییر آب و هوا و نیز آسیب به محیط‌زیست شود [۱، ۲]. آلاینده‌ها مانند مونوکسید کربن، هیدروکربن‌ها، دی‌اکسید گوگرد و اکسیدهای نیتروژن، در بخش محیط‌زیست اهمیت دارند، در مناطق شهری، بخش حمل و نقل یکی از مهم‌ترین منابع آلودگی هوا است [۳، ۴]. تلاش برای به حداقل رساندن آسیب‌های زیست‌محیطی توسط صنایع خودروسازی به سرعت در حال رشد است و در

*عهده‌دار مکاتبات

+Email: mortazav@ut.ac.ir

واکنش اکسایش هیدروژن معادله (۲) نیز ممکن است در همین حین انجام شود.

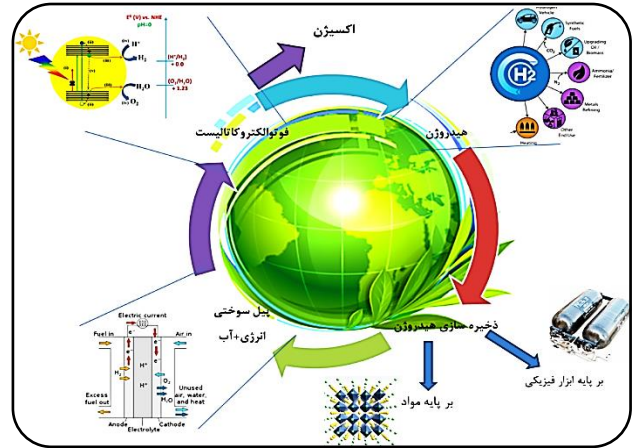


البته با استفاده از کاتالیست‌های مناسب می‌توان واکنش دوم را تا حدودی محدود نمود [۱۷-۲۵].

سازوکار مطرح برای واکنش اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید در شکل ۲ به دو صورت کاهش اکسایش و یا به صورت شکست گاز اکسیژن و جذب کربن مونوکسید بر روی آن مشاهده می‌نماییم. پژوهش‌های گوناگونی در یافتن و توسعه کاتالیست مناسب برای واکنش اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید انجام شده است. کاتالیست مدنظر برای اکسایش کربن مونوکسید فعال و برای اکسایش هیدروژن که واکنش نامطلوب به علت مصرف هیدروژن به شمار می‌آید، در بازه دمای ۸۰-۲۵۰ درجه سلسیوس، فعالیت چندانی ندارند [۲۷، ۲۸].

در بین پایه‌ها سریا به علت داشتن ویژگی‌های کاهشی قوی برای ایجاد و پر کردن جای خالی اکسیژن مطرح است. سریا نقش کلیدی در مبدل‌های کاتالیستی، پیل‌های سوختی جامد اکسید شده دارد و همچنین در بسیاری از کاربردهای صنعتی و زیست‌محیطی مورد توجه است [۲۹]. به دلیل ویژگی‌های سریا در ذخیره و آزادسازی اکسیژن، آن را به‌عنوان ماده‌ای مناسب برای پایه کاتالیست‌ها تبدیل کرده است که این ویژگی یگانه، با عنوان "ظرفیت ذخیره اکسیژن"^۴ (OSC) مطرح است [۳۰، ۳۱]. سریا با واکنش برگشت پذیری می‌تواند اکسیژن را به دلیل وجود زوج کاهشی Ce^{3+}/Ce^{4+} ، آزاد یا ذخیره کند که در معادله سه این واکنش رفت و برگشتی را مشاهده می‌کنیم [۳۲].

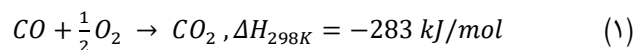
کاتالیست‌های اکسید مس به دلیل کاربردهای گسترده در انواع فرایندهای شیمیایی مانند اکسایش دوده، ریفرمینگ متانول (متان) در حضور بخار آب، اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید، اکسایش کربن مونوکسید با دمای پایین، سنتز دی متیل اتر و واکنش انتقال آب-گاز، تمایل زیادی به استفاده از این فلز ایجاد کرده است. کاتالیست‌های مس-سریا به دلیل هزینه پایین و فعالیت بالا نسبت به سایر فلزات به کمک روش‌های سنتز جدید، می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های اکسایش کربن مونوکسید در آینده نزدیک باشد. در کاتالیست‌های مس و سریا، با ایجاد ارتباط بنیادی بین هر دو ماده فعالیت‌های بسیار چشمگیر کاتالیست مس-سریا برای اکسایش کربن مونوکسید تصور می‌شود [۳۳-۳۵]. کاتالیست مس-سریا در مواردی



شکل ۱- چرخه تجدیدپذیر هیدروژن [۸، ۹]

گلخانه‌ای است که به علت بنزین و دیزل به‌عنوان سوخت حمل و نقل، شناسایی شده است و سوخت هیدروژنی به‌عنوان جایگزین برای آن‌ها به علت عدم تولید گازهای گلخانه‌ای، انتخاب شده است. روش‌های گوناگونی برای تولید هیدروژن وجود دارد، مانند فرایندهای الکتروشیمیایی، گرمایی، فوتوشیمیایی، فوتوکاتالیستی یا فوتوالکتروشیمیایی. فرایند تولید گرما، که از بخار برای تولید هیدروژن از گاز طبیعی یا سایر هیدروکربن‌های سبک استفاده می‌کند، متداول است. اصلاح بخار گاز طبیعی در حال حاضر ارزان‌ترین روش برای تولید هیدروژن است و برای تقریباً نیمی از تولید هیدروژن در جهان استفاده می‌شود. هیدروژن این برتری را دارد که جزء سوخت‌های تجدیدپذیر دسته‌بندی می‌شود [۷]. چرخه تجدیدپذیر هیدروژن که تولید، ذخیره‌سازی و مصرف آن را در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

اکسایش ترجیحی^۱ پس از واکنش انتقال آب-گاز^۲ یک روش امیدوارکننده است که می‌تواند برای کاهش میزان کربن مونوکسید در گاز ریفرمینگ به کار رود [۱۰، ۱۱]. پیل‌های سوختی با غشای پلیمری-الکترولیت با دمای پایین^۳ که هیدروژن را برای تولید برق تبدیل می‌کنند، به‌عنوان سوخت به هیدروژن با خلوص بالا نیاز دارند. در این مورد کربن مونوکسید موجود در گاز غنی هیدروژن باعث مسموم شدن این پیل‌های سوختی می‌شود که به کمک کاتالیست مناسب به‌صورت گزینش‌پذیر کربن مونوکسید را اکسید کرده و به مقادیر بسیار کم می‌رساند [۳، ۱۲-۱۶]. در یک سامانه اکسایش انتخابی کربن مونوکسید، واکنش مطلوب معادله (۱)، واکنش زیر است.

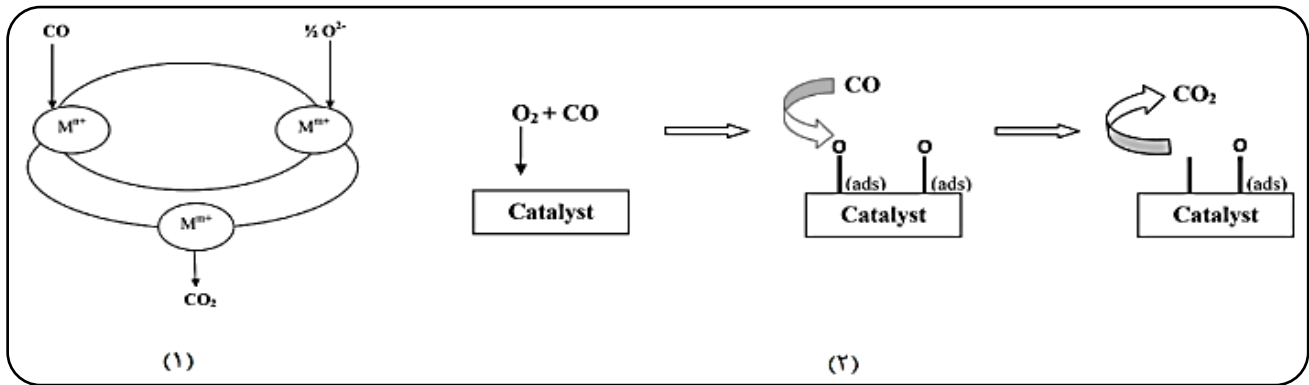


(۱) Preferential CO oxidation

(۲) Water-gas shift

(۳) Proton-exchange membrane fuel cells

(۴) Oxygen storage capacity



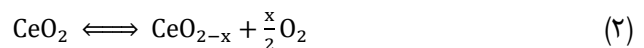
شکل ۲ - شماتیک (۱) سازوکار کاهش اکسایش مارس و ون کرولن (=m.n حالت اکسایش و = فلز) و (۲) سازوکار Eley-Rideal [۲۶]

اکسید سریم، ۳ گرم از $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ در ۲۴ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۱/۰۸ گرم سدیم هیدروکسید در ۲۷ میلی لیتر آب مقطر حل شد و توسط بورت به آرامی به محلول پیشین اضافه شد. به کمک pH متر، زمانی که pH به ۹ رسید، محلول به مدت ۲۴ ساعت همزده می‌شود. رسوب نهایی ابتدا ۳ مرتبه با آب مقطر و ۱ مرتبه با اتانول شستشو می‌شود. نمونه در ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و در ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ ساعت کلسینه می‌شود. مس به میزان ۵ درصد وزنی روی سریا به روش تلقیح خشک انجام شد. برای این منظور محلول $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ را با غلظت ۰/۶۷ گرم بر میلی لیتر آماده می‌کنیم و ۰/۰۷۲ میلی لیتر از آن را به ۳ gr سریا به آرامی اضافه شد. سپس به مدت ۱۲ ساعت در ۱۰۰ درجه سلسیوس آن را آون خشک شد و در کوره به مدت ۵ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس در کوره قرار داده شد. برای نشان دادن طلا از دستگاه پوشش دهی DSCR استفاده نمودیم. این عمل با ایجاد خلأ در نمونه کامپوزیت پودری به مدت ۸ دقیقه صورت گرفت سپس دو پالس ۳۰ ثانیه‌ای و با جریان ۱۰ میلی آمپر روی نمونه از ماده پوشش دهنده انجام شد. کاتالیست‌های سنتز شده CeO_2 ، $Cu5\%IMP-CeO_2$ ، $Au-CeO_2$ ، برای شناسایی این کاتالیست‌ها و همچنین آزمون عملکرد کاتالیست برای اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید انجام شد.

آزمون برنامه احیا دمایی (TPR) برای کاتالیست‌های سنتز شده

احیا با برنامه‌ریزی دمایی (TPR)، برای بررسی میزان احیا کاتالیست، تغییرات فازهای اکسیدی و پایداری آن در شرایط دمایی متفاوت انجام شد. برای انجام این آزمون از دستگاه CHEMBET ۳۰۰۰ استفاده شد. ۴۰ میلی گرم از نمونه در سلول آزمایش قرار داده شد. به مدت ۴ ساعت در جریان گاز آرگون خالص،

حتی فعال‌تر از کاتالیست‌های فلزات نجیب و همچنین گزینش پذیرتر بوده است [۲۸]. در میان واکنش‌های کاتالیستی، فلز طلا باهدف حفاظت از محیط‌زیست و کاربردهای آن در زمینه انرژی پایدار، توجه ویژه‌ای به تولید هیدروژن خالص به کمک این فلز شده است [۳۶، ۳۷]. فلز طلا به دلیل ویژگی‌های یگانه در مقیاس نانو به‌عنوان فاز فعال کاتالیست در نظر گرفته شده است. روش پوشش دهی پراکندگی خوبی برای کاتالیست ایجاد می‌کنند که برای ایجاد ویژگی‌های کاتالیستی بسیار مهم است [۳۸]. نانو ذره‌ها طلای بسیار پراکنده بر روی پایه از اکسید قابل احیا فعالیت استثنایی در اکسایش کربن مونوکسید در دمای بسیار پایین را نشان می‌دهد و باعث افزایش علاقه در مطالعات کاتالیستی طلا می‌شود [۳۷، ۳۹، ۴۰]. در مورد اکسایش کربن مونوکسید، مولکول کربن مونوکسید بر روی طلا جذب می‌شود. گونه‌های اکسیژن فعال شده بر روی سطح سریا در بین سطح طلا-سریا انتشار یافته و با کربن مونوکسید واکنش نشان می‌دهند [۳۷، ۴۱، ۴۲]. کاتالیزورهای طلا-مس، باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری، جلوگیری از کلوخه شدن نانو ذره‌های طلا و باعث ثبات کاتالیزور در دراز مدت می‌شود [۴۳، ۴۴]. هدف این پژوهش ساخت کاتالیستی فعال و گزینش پذیر برای حذف کربن مونوکسید در فرایند اکسایش ترجیحی هست. کاتالیست‌های مورد بررسی با روشی متفاوت نسبت به سایر مطالعه‌های سنتز شده است که از طلا به‌عنوان فلز فعال بر روی مس-سریا استفاده نمودیم.

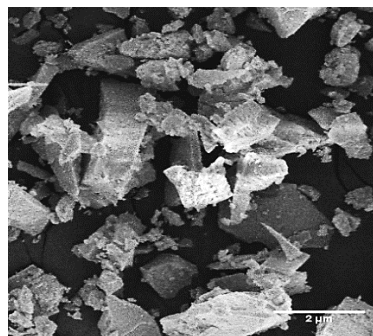


مواد و روش‌ها

سنتز کاتالیست

برای پایه سریا روش‌های گوناگونی گزارش شده است که در این پژوهش از روش تیتراسیون-ترسیب استفاده شد. برای سنتز ۱ گرم

مقدارهایی که جداگانه و هر کدام با کپسول گازی استاندارد، کالیبره شد و به مساحت زیر سطح پیک هر ماده ارتباط داده شد. مقدار متان بسیار ناچیز بود که نشان از این بود که حین واکنش در بازه مورد بررسی گاز متانی تولید نمی‌شود (مقدارهای بسیار کم) و هدف از بررسی این بازه، حصول اطمینان از عدم تولید متان بود. بازه دمای عملیاتی واکنش برای کاتالیست‌ها در دمای ۳۰ الی ۲۴۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت و افزایش دما به صورت کنترل شده و با نرخ ۵ درجه سلسیوس بر دقیقه انجام می‌شود.



شکل ۳ - تصویر FESEM ذره‌های سریا سنتز شده (پایه کاتالیست)

نتیجه‌ها و بحث

آنالیز BET، FESEM، XRD، Raman برای پایه سریا

برای محاسبه مساحت سطح نمونه‌های کاتالیستی مورد استفاده در این تحقیق، از روش BET با کمک دستگاه Quantachrome CHEMBET 3000 استفاده شده است. با انجام آنالیز BET برای پایه سریا سطح $155 \text{ m}^2/\text{g}$ به دست آمد که نشان از مناسب بودن سطح برای پایه کاتالیست است.

میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی نشری میدانی^۱ ابزار قدرتمندی برای بررسی ریخت‌شناسی ظاهری پایه است. در تحقیق حاضر، از دستگاه FESEM با مدل FEI NOVANOSEM 450 از شرکت Thermo Fisher Scientific استفاده شد. تصویر FESEM از پایه ذره‌های ریز سنتز شده سریا را در شکل ۳ مشاهده می‌کنیم که با توجه به سطح به دست آمده، حفره‌های متخلخل نانویی در پایه وجود دارد. پراش اشعه ایکس^۲ روش مطالعه برای تعیین ساختار بلوری و بلورینگی مواد است. برای این منظور از دستگاه XRD STADI P شرکت STOE آلمان^۳ استفاده شد. این پراش نگار از مولد اشعه ایکس با تابش طیف $K\alpha$ مس با طول موج 0.15406 \AA بهره می‌گیرد که با ولتاژ ۴۵ کیلوولت و شدت جریان ۴۰ میلی‌آمپر کار می‌کند. طیف XRD پایه به صورت شکل ۴ که صفحات بلوری پایه سریا در آن مشاهده شد که نشان از ساختار بلوری برای پایه کاتالیست داشت. موقعیت صفحه (۱۱۱) در زاویه 2θ ۲۸/۴۶۸ مشاهده شد و طبق معادله شرر اندازه متوسط بلورها $11/2 \text{ nm}$ محاسبه شد. در آزمون رامان برای پایه سریا، بر اساس شکل ۵ در طول موج 460 cm^{-1} ، پیک شاخص مشاهده شد که بر اساس آن اندازه بلورهای ایجاد شده برای ساختار پایه $11/33 \text{ nm}$ محاسبه شد [۴۵]، [۴۶]. نتیجه‌های اندازه ذره‌های بلوری محاسبه شده توسط آزمون XRD

از ترکیب‌های جذب شده عاری شد. دمای سلول تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس بالا برده شد و ۴ ساعت در این دما قرار داده شد. پس از سرد شدن سلول تا دمای محیط، با برقراری جریان ۷٪ هیدروژن در آرگون دما با شیب ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه از دمای محیط به دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس بالا برده شد. در این مدت مصرف هیدروژن در گاز خروجی از سلول توسط یک آشکارساز TCD تعیین می‌شد.

آزمون عملکرد کاتالیست

بررسی عملکرد کاتالیستی فرایند اکسایش انتخابی کربن مونوکسید در حضور مقدار مشخصی کاتالیست روی بستری که جریان خوراک پس از عبور از روی کاتالیست در دمای معین صورت می‌گیرد. برای محاسبه ترکیب درصد فرآورده‌های تولیدی و خوراک‌های مصرفی، این ترکیب‌های گازی وارد دستگاه‌های آنالیز می‌شود. پیش از شروع آزمون کاتالیستی، کاتالیست در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس احیا می‌شود. ترکیب خوراک ورودی واکنش شامل ۱٪ کربن مونوکسید، ۱٪ اکسیژن و ۴۰٪ هیدروژن در گاز حامل نیتروژن است. شدت جریان گاز ورودی راکتور 75 ml/min هست که از روی ۰/۱ گرم کاتالیست عبور می‌کند، که معادل سرعت فضایی گاز (GSHV)، 45000 ml/g.hr است.

گازهای خروجی از راکتور کاتالیستی، با دستگاه FT-IR که مجهز به سل گازی، آنالیز می‌شوند. برای این منظور بازه طول موج گازهای مورد بررسی دنبال شد که برای کربن مونوکسید پیک دو قله‌ای در طول موج ۲۰۳۰ تا ۲۲۴۰، برای کربن دی‌اکسید پیک دو قله‌ای در طول موج ۲۲۸۱ تا ۲۳۹۳، برای آب در طول موج ۱۲۹۰ تا ۲۰۳۵ و برای متان طول موج ۳۰۴۰ تا ۳۱۶۰ دنبال شد. واحد طول موج‌ها بر واحد سانتی‌متر می‌باشد. مقدارهای استاندارد شده به

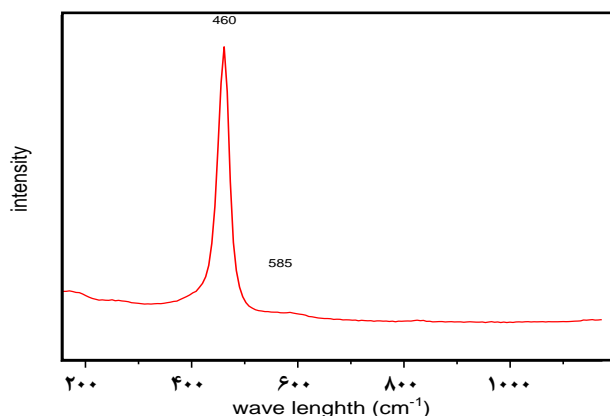
(۱) field-emission scanning electron microscope

(۲) X-Ray Diffraction

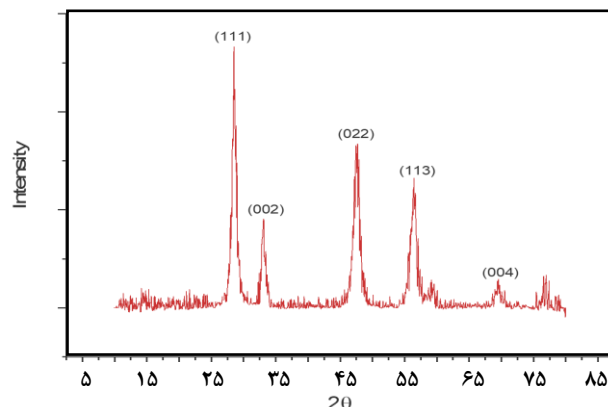
(۳) www.stoe.com/product/stoe-stadi-p/

جدول ۱ - مقادیرهای آنالیز ICP-AES

درصد مس	درصد طلا	BET (m ² /g)	نمونه
۴/۸۵	-	۱۴۶	Cu IMP-CeO ₂
۴/۸۴	۱/۹	۱۳۵	Au-Cu IMP-CeO ₂
-	۲	۱۴۹	Au-CeO ₂



شکل ۵ - رامان مربوط به سریا سنتز شده

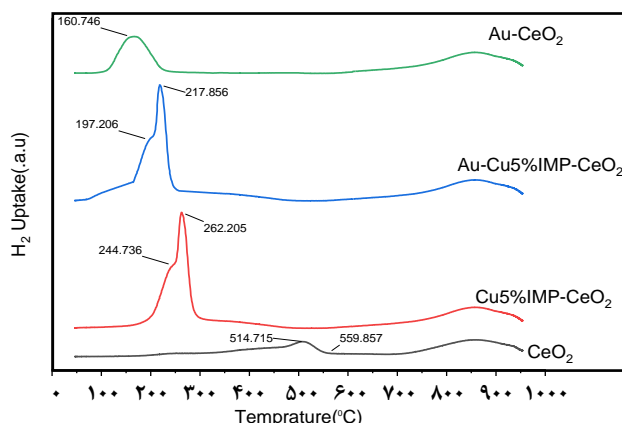


شکل ۴ - آنالیز XRD برای پایه سریا

با نتیجه آزمون رامان همخوانی داشت و مقادیرها نزدیک به هم بودند. پیک مربوط به طول موج 585 cm^{-1} مربوط به مکان‌های خالی اکسیژن سریا است [۴۷].

آزمون ICP-AES

برای تعیین درصد فلزهای موجود در کاتالیست ابتدا نمونه به کمک هضم اسیدی در هیدروکلریک اسید و اسید نیتریک آماده‌سازی شد، سپس به کمک دستگاه ICP-AES میزان فلزها به صورت استاندارد شده محاسبه شد. درصد مس بر اساس محاسبه‌ها با نتیجه‌های آزمون نزدیک بود. همچنین آنالیز BET برای کاتالیست‌های سنتز شده نیز در جدول ۱ آورده شده است، همان‌گونه که مشاهده می‌شود به علت مسدود شدن برخی حفره‌های پایه توسط اکسیدهای فلزی پس از کلسیناسیون کاتالیست، سطح ویژه کاتالیست کاهش می‌یابد.



شکل ۶ - نمودار آزمون برنامه احیا دمایی (TPR) برای کاتالیست‌های سنتز شده مس-سریا، طلا-سریا، طلا-مس-سریا

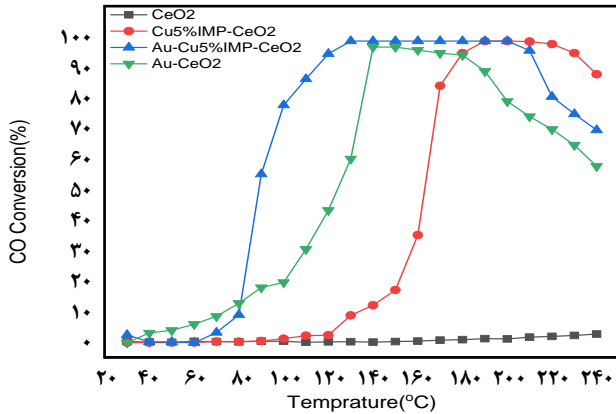
نانوذره‌های طلا، در اختیار گذاشتن اکسیژن سطحی را تسهیل می‌بخشد و سبب تبادل بار آسان‌تر گونه پایه کاتالیست در دمای پایین‌تر خواهد شد که عملکرد کاتالیست در اکسایش کربن مونوکسید در دمای پایین‌تر که برای ما مطلوب است، را به همراه دارد [۴۹، ۵۰]. در نتیجه میزان احیای پذیری برای کاتالیست‌های مس به علت هم‌افزایی در حدود ۴۰ درجه سلسیوس پایین‌تر اتفاق می‌افتد.

نتیجه‌های آزمون عملکرد کاتالیست

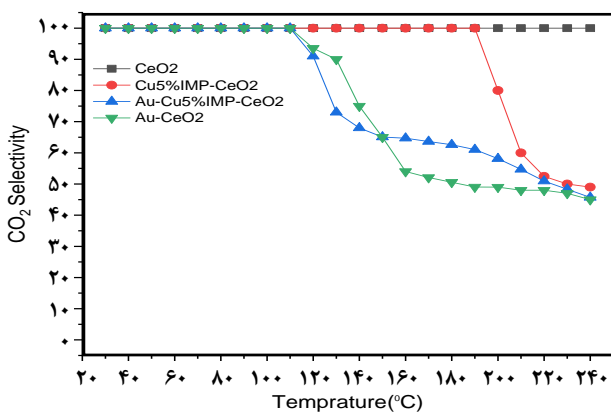
از معادله‌های زیر میزان تبدیل و انتخاب پذیری کاتالیست برای

نتیجه‌های آزمون برنامه احیا دمایی (TPR) برای کاتالیست‌های سنتز شده

همان‌گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌کنیم برای پایه سریا، پیک اول سریا تا دمای ۵۶۰ درجه سلسیوس مربوط به احیا اکسیژن‌های سطحی و پس از آن دما مربوط به احیا اکسیژن توده کاتالیست است. در کاتالیست‌های مس-سریا سه پیک اصلی در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس (پیک α)، ۲۰۰ درجه سلسیوس (پیک β) و ۲۵۰ درجه سلسیوس (پیک γ) وجود دارد. پیک α نشان‌دهنده کاهش گونه‌های CuO_x با پراکندگی بالا هست که فعل و انفعال قوی با سریا را دارد. پیک β ، احیا گونه CuO_x جایی که فعل و انفعال ضعیف با سریا دارد. پیک γ مربوط به احیا توده اکسید مس است [۴۸]. برهمکنش پایه با فلز و اندازه ذره‌های آن فلز در احیای پذیری نقش مهمی دارند.



شکل ۷- اکسایش کربن کربن مونوکسید در حضور کاتالیست‌های سنتز شده



شکل ۸- گزینش پذیری کاتالیست‌های سنتز شده

اکسایش هیدروژن و کربن مونوکسید درصد تبدیل کمتر در دمای مشابه نسبت به کاتالیست طلا-مس-سریا داشت. این نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی حضور مس در کاتالیست‌های طلا سریا داشت. کاتالیست‌ها پس از دمایی در تبدیل کربن مونوکسید با افزایش دما، کاهش فعالیت را داشت که این به علت مصرف اکسیژن توسط هیدروژن به‌عنوان واکنش نامطلوب است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۳۰

فرایند اکسایش ترجیحی استفاده می‌کنیم. معادله (۴) برای محاسبه درصد تبدیل و معادله (۵) برای محاسبه گزینش‌پذیری کاتالیست‌های سنتز شده استفاده می‌شود [۵۱].

$$X_{CO} = \frac{(CO_{in} - CO_{out})}{CO_{in}} \times 100 \quad (4)$$

$$S = \frac{X_{CO_2}}{X_{CO_2} + X_{H_2O}} \times 100 \quad (5)$$

طبق شکل ۷ که به کمک معادله (۴) محاسبه درصد تبدیل کربن مونوکسید انجام شد. پایه سریا بدون گونه فلزی فعال به تنهایی فعالیتی از خود نشان نداد که این نشان از آن داشت که فلز فعال نقش جذب کربن مونوکسید را خواهد داشت. کاتالیست دو فلزی طلا-مس به علت اثر هم‌افزایی این دو فلز فعالیت بهتری در تبدیل کربن مونوکسید از خود نشان داد و دمای پایین‌تری نسبت به گونه تنهایی هر کدام از فلزها داشت [۵۲، ۵۳]. گزینش‌پذیری کاتالیست با افزایش فعالیت کاهش می‌یابد که در شکل ۸ این روند برای کاتالیست‌های سنتز شده مشاهده می‌شود. با توجه به مقایسه گزینش‌پذیری حالت دو فلزی مس-طلا نسبت به حالت تک فلزی طلا بر روی سریا، حالت دو فلزی، گزینش‌پذیری بالاتری دارد.

برای فعالیت اکسایش ترجیحی می‌توانیم نتیجه زیر را بگیریم:



نتیجه‌گیری

در این پژوهش از کاتالیست طلا با روش پوشش دهی برای بررسی عملکرد در فرایند اکسایش ترجیحی کربن مونوکسید بهره جستیم. پس از سنتز کاتالیست‌ها بر روی پایه سریا، نتیجه‌های آنالیز ICP بررسی شد که به مقادیر مورد انتظار نزدیک بود. سطح ۱۵۵ مترمربع بر گرم بود در ادامه اندازه بلورهای تشکیل شده برای پایه سریا با آزمون رامان و XRD بررسی شد که نتیجه‌های این دو آزمون برای اندازه بلور نزدیک بهم بود. پایه سریا به‌تنهایی بررسی شد که در بازه دمایی مورد بررسی فعالیتی نداشت. اثر فلز طلا در فرایند بسیار موثر بود و استفاده از کاتالیست طلا بر روی کامپوزیت مس-سریا توانایی بهتری برای تبدیل کربن مونوکسید در دمای پایین‌تر از خود نشان داد. کاتالیست‌های طلا-سریا به علت رقابت

مراجع

- [1] Stambouli A.B., Fuel Cells: The Expectations for an Environmental-Friendly and Sustainable Source of Energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15(9): 4507-4520 (2011).

- [2] Panwar N., Kaushik S., Kothari S., [Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15(3)**: 1513-1524 (2011).
- [3] Mishra A. Prasad R., [Preferential Oxidation of CO in Hydrogen Rich Gases: A Catalytic Aspect](#). LAP LAMBERT Academic Publishing, (2014).
- [4] Brunekreef B., Holgate S.T., [Air Pollution and Health](#), *The Lancet*, **360(9341)**: 1233-1242 (2002).
- [5] Dicks A.L., Rand D.A.J., "Fuel Cell Systems Explained", Wiley Online Library, (2018).
- [6] Cacciola G., Antonucci V., Freni S., [Technology up Date and New Strategies on Fuel Cells](#), *Journal of power sources*, **100(1-2)**: 67-79 (2001).
- [7] Balat M., [Part A: Recovery, Utilization, and E. Effects, Possible Methods for Hydrogen Production](#), **31(1)**: 39-50 (2008).
- [8] Dunn S., [Hydrogen Futures: Toward a Sustainable Energy System](#), **27(3)**: 235-264 (2002).
- [9] Krishna R., Titus E., Salimian M., Okhay O., Rajendran S., Rajkumar A., Sousa J.M.G., Ferreira A.L.C., Campos Gil J., Gracio J., "Hydrogen Storage for Energy Application", *Hydrogen storage*, IntechOpen, (2012).
- [10] Dasireddy V.D.B.C., Valand J., Likoza B., [PROX Reaction of CO in H₂/H₂O/CO₂ Water-Gas Shift \(WGS\) Feedstocks over Cu-Mn/Al₂O₃ and Cu-Ni/Al₂O₃ Catalysts for Fuel Cell Applications](#), *Renewable Energy*, **116**: 75-87 (2018).
- [11] G. Kolb *et al.*, [A Micro-Structured 5 kW Complete Fuel Processor for Iso-Octane as Hydrogen Supply System for Mobile Auxiliary Power Units: Part II-Development of Water-Gas Shift and Preferential Oxidation Catalysts Reactors and Assembly of the Fuel Processor](#), **138(1-3)**: 474-489 (2008).
- [12] O. H. Laguna Espitia *et al.*, [Preferential Oxidation of CO \(CO-PROX\) over CuOx/CeO₂ Coated Microchannel Reactor](#), (2012).
- [13] Zhu P., Li J., Huang Q., Yan S., Liu M., Zhou R., [High Performance CuO-CeO₂ Catalysts for Selective Oxidation of CO in Excess Hydrogen: Effect of Hydrothermal Preparation Conditions](#), *Journal of Natural Gas Chemistry*, **18(3)**: 346-353 (2009).
- [14] Liu Y., Fu Q., Stephanopoulos M., [Preferential Oxidation of CO in H₂ over CuO-CeO₂ Catalysts](#), *Catalysis Today*, **93**: 241-246 (2004).
- [15] Barbir F., "PEM Fuel Cells", *Fuel Cell Technology*, Springer, 27-51 (2006).
- [16] Staffell I. *et al.*, [The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System](#), *Energy & Environmental Science*, **12**: 463-491 (2019).
- [17] Ahmed S., Krumpelt M., [Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells](#), *International journal of hydrogen energy*, **26(4)**: 291-301 (2001).
- [18] Iulianelli A., Ribeirinha P., Mendes A., Basile A., [Methanol Steam Reforming for Hydrogen Generation via Conventional and Membrane Reactors: A Review](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **29**: 355-368 (2014).

- [19] Oh S.H., Sinkevitch R.M., Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation, *Journal of Catalysis*, **142(1)**: 254-262 (1993).
- [20] Ilieva L., et al., Alumina Supported Au/Y-doped Ceria Catalysts for Pure Hydrogen Production via PROX, *international journal of hydrogen energy*, **44(1)**: 233-245 (2019).
- [21] Rodríguez-Aguado E., et al., Au Nanoparticles Supported on Nanorod-Like TiO₂ as Catalysts in the CO-PROX Reaction under dark and Light Irradiation: Effect of Acidic and Alkaline Synthesis Conditions, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44(2)**: 923-936 (2019).
- [22] Martínez-Arias A., et al., Redox-Catalytic Correlations in Oxidised Copper-Ceria CO-PROX Catalysts, *Catalysis Today*, **143(3-4)**: 211-217 (2009).
- [23] Nguyen T.-S., Morfin F., Aouine M., Bosselet F., Rousset J.-L., Piccolo L., Trends in the CO Oxidation and PROX Performances of the Platinum-Group Metals Supported on Ceria, *Catalysis Today*, **253**: 106-114 (2015).
- [24] Mariño F., Descorme C., Duprez D., Noble Metal Catalysts for the Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in the Presence of Hydrogen (PROX), *Applied Catalysis B: Environmental*, **54(1)**: 59-66, (2004).
- [25] Arias J.D.A., Hydrogen Production and Purification by Bioethanol Steam Reforming and Preferential Oxidation of CO, *TECCIENCIA*, **13(25)**: 56-64 (2019).
- [26] Védrine J. C. J. A. C. A. G., "Heterogeneous Catalytic Oxidation, Fundamental and Technological Aspects of the Selective and Total Oxidation of Organic Compounds-BK Hodnett", John Wiley & Sons Ltd., Chichester, UK, **209(1-2)**: 429 (2001).
- [27] Moreno M., Baronetti G.T., Laborde M.A., F. J. J. I. J. o. H. E. Mariño, Kinetics of Preferential CO oxidation in H₂ Excess (COPROX) over CuO/CeO₂ Catalysts, **33(13)**: 3538-3542, 2008.
- [28] Zhang Y., Liang H., Gao X.Y., Y. J. C. C. Liu, Three-Dimensionally Ordered Macro-Porous CuO-CeO₂ Used for Preferential Oxidation of Carbon Monoxide in Hydrogen-Rich Gases, **10(10)**: 1432-1436 (2009).
- [29] Gawade P., Bayram B., Alexander A.-M. C., Ozkan U. S., Preferential Oxidation of CO (PROX) over CoOx/CeO₂ in Hydrogen-Rich Streams: Effect of Cobalt Loading, *Applied Catalysis B: Environmental*, **128**: 21-30 (2012).
- [30] Konsolakis M., The Role of Copper-Ceria Interactions in Catalysis Science: Recent Theoretical and Experimental Advances, *Applied Catalysis B: Environmental*, **198**: 49-66 (2016).
- [31] Maciel C.G., de Freitas Silva T., Hirooka M. I., Belgacem M.N., Assaf J. M. J. F., Effect of Nature Of Ceria Support in CuO/CeO₂ Catalyst for PROX-CO reaction, **97**: 245-252 (2012).
- [32] Jia A.-P., Jiang S.-Y., Lu J.-Q., Luo M.-F. J. T. J. o. P. C. C., Study of Catalytic Activity at the CuO-CeO₂ Interface for CO Oxidation, **114(49)**: 21605-21610 (2010).
- [33] Gao Y., et al., Structural Features and Catalytic Performance in CO Preferential Oxidation of CuO-CeO₂ Supported on Multi-Walled Carbon Nanotubes, **5(3)**: 1568-1579 (2015).

- [34] Liu Z., Wu Z., Peng X., Binder A., Chai S., Dai S. J. T. J. o. P. C. C., [Origin of Active Oxygen in a Ternary \$\text{CuO}_x/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2\$ Catalyst for CO Oxidation](#), **118(48)**: 27870-27877 (2014).
- [35] Xie Y., *et al.*, [Structural Origin of High Catalytic Activity for Preferential CO Oxidation over \$\text{CuO}/\text{CeO}_2\$ Nanocatalysts with Different Shapes](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **239**: 665-676, (2018).
- [36] Tabakova T. J. F. i. c., [Recent Advances in Design of Gold-Based Catalysts for \$\text{H}_2\$ Clean-up Reactions](#), **7**: (2019).
- [37] de Oliveira Jardim E., Rico-Francés S., Coloma F., Ramos-Fernández E.V., Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A. J. A. C. A. G., [Superior Performance of Gold Supported on Doped \$\text{CeO}_2\$ Catalysts for the Preferential CO Oxidation \(PROX\)](#), **487**: 119-129 (2014).
- [38] Hernández J.A., Gómez S.A., Zepeda T., Fierro-González J.C., Fuentes G. A. J. A. C., [Insight into the Deactivation of \$\text{Au}/\text{CeO}_2\$ Catalysts Studied by in-Situ Spectroscopy During the CO-PROX Reaction](#), **5(7)**: 4003-4012 (2015).
- [39] Qiu Z., Guo X., Mao J., Zhou R. J. A. S. S., [The Catalytic Performance of Isolated-Dispersed Au on Nanosized \$\text{CeO}_2\$ for CO Preferential Oxidation in \$\text{H}_2\$ -Rich Stream](#), *Applied Surface Science*, **481**: 1072-1079 (2019).
- [40] Ilieva L. *et al.*, [Impact of Ceria Loading on the Preferential CO Oxidation over Gold Catalysts on \$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\$ and Y-Doped \$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3\$ Supports Prepared by Mechanical Mixing](#), *Catalysis Today*, **357**: 547-555 (2019).
- [41] Yi G., Yang H., Li B., Lin H., Tanaka K.-i., Yuan Y.J.C.T., [Preferential CO Oxidation in a \$\text{H}_2\$ -Rich Gas by \$\text{Au}/\text{CeO}_2\$ Catalysts: Nanoscale \$\text{CeO}_2\$ Shape Effect and Mechanism Aspect](#), **157(1-4)**: 83-88, (2010).
- [42] Wang F., Li H., Shen W. J. C. t., [Influence of Au Particle Size on \$\text{Au}/\text{CeO}_2\$ Catalysts for CO Oxidation](#), *Catalysis Today*, **175(1)**: 541-545 (2011).
- [43] Luengnaruemitchai A., Pojanavaraphan C., Kumyam A., Thunyaratchatanon C., Gulari E.J.I.I.o. H.E., [Hydrogen Production from the Oxidative Steam Reforming of Methanol over \$\text{AuCu}\$ Nanoparticles Supported on \$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2\$ in a Fixed-Bed Reactor](#), **44(3)**: 1686-1700 (2019).
- [44] Jing G., *et al.*, [Comparison of Au-Ce and Au-Cu Interaction over \$\text{Au}/\text{CeO}_2\text{-CuO}\$ Catalysts for Preferential CO Oxidation](#), **21(2)**: 363-371 (2019).
- [45] Taniguchi T., *et al.*, [Identifying Defects in Ceria-Based Nanocrystals by UV Resonance Raman Spectroscopy](#), **113(46)**: 19789-19793 (2009).
- [46] Phokha S., Pinitsoontorn S., Chirawatkul P., Poo-Arporn Y., Maensiri S., [Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Monodisperse \$\text{CeO}_2\$ Nanospheres Prepared by PVP-Assisted Hydrothermal Method](#), **7(1)**: 425 (2012).
- [47] Guo M., J. Lu, Y. Wu, Y. Wang, and M. J. L. Luo, [UV and Visible Raman Studies of Oxygen Vacancies in Rare-Earth-Doped Ceria](#), **27(7)**: 3872-3877 (2011).

- [48] Wang S.-P., *et al.*, [An Investigation of Catalytic Activity for CO Oxidation of CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts](#), **121(1-2)**: 70-76 (2008).
- [49] Gamboa-Rosales N., Ayastuy J., Gonzalez-Marcos M., Gutierrez-Ortiz M. J. I. J. O. H. E., [Oxygen-Enhanced Water Gas Shift Over Ceria-Supported Au–Cu Bimetallic Catalysts Prepared by Wet Impregnation and Deposition–Precipitation](#), **37(8)**: 7005-7016, 2012.
- [50] X. Liao, W. Chu, X. Dai, V. J. A. C. B. E. Pitchon, [Bimetallic Au–Cu Supported on Ceria for PROX Reaction: Effects of Cu/Au Atomic Ratios and Thermal Pretreatments](#), **142**: 25-37, 2013.
- [51] A. M. Abdel-Mageed, B. Rungtaweevoranit, M. Parlinska-Wojtan, X. Pei, O. M. Yaghi, and R. J. r. J. J. o. t. A. C. S. Behm, [Highly Active and Stable Single-Atom Cu Catalysts Supported by a Metal–Organic Framework](#), **141(13)**: 5201-5210, 2019.
- [52] L. A. Calzada, S. E. Collins, C. W. Han, V. Ortalan, and R. J. A. C. B. E. Zanella, [Synergetic Effect of Bimetallic Au-Ru/TiO₂ Catalysts for Complete Oxidation of Methanol](#), **207**: 79-92, 2017.
- [53] R. Fiorenza, C. Crisafulli, and S. J. i. j. o. h. e. Scire, [H₂ Purification Through Preferential Oxidation of CO Over Ceria Supported Bimetallic Au-Based Catalysts](#), **41(42)**: 19390-19398, (2016).