

ملاحظات درباره تولید هیدروژن به روش تبدیل متانول با بخار آب در واکنشگاه ریزمجرای پوشیده شده با کاتالیست

آزاده پارسائی^۱، علی الیاسی^{۲*}، مریم رنجبر^۳

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

۳- دانشیار شیمی معدنی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۳

پیام‌نگار: alieliassi@yahoo.com

چکیده

واکنشگاههای ریزمجرا در واکنش‌های مختلف کاتالیستی و غیرکاتالیستی برای تولید هیدروژن در پیل‌های سوختی قابل حمل کوچک، کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. در مقاله حاضر، ساختار کلی واکنشگاه ریزمجرا و نیز روش‌های لایه‌نشانی کاتالیست روی سطح مجراها مطالعه قرار شده‌اند. در ادامه، تهیه یک کاتالیست Cu-Zn-Al به همراه بهبوددهنده سریم و با استفاده از روش سل-ژل گزارش شده است. از این کاتالیست برای تولید هیدروژن به روش تبدیل متانول با بخار آب استفاده شده است و برای ارزیابی بر روی مجراهای یک ریزواکنشگاه از طریق اسپری کردن با روش ترکیبی سل-ژل و جامدات معلق پوشش داده شده است. ارزیابی کاتالیست و عملکرد ریزمجرا با استفاده از مخلوط متانول و آب به نسبت مولی ۵:۲ و با دبی ۲ cc/h و در دماهای ۲۷۰ °C و ۲۹۰ °C انجام شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند که کاتالیست تهیه شده دارای ساختار نانوست، به طوری که اندازه ذرات کروی ایجاد شده در ساختار کاتالیست کمتر از ۶۰ نانومتر است. همچنین، ارزیابی صورت گرفته نشان می‌دهد که با افزایش دما از ۲۷۰ °C به ۲۹۰ °C میزان تبدیل متانول از ۵۷/۲ درصد به ۷۰/۵ درصد افزایش یافته و میزان هیدروژن در فاز گاز خروجی از واکنشگاه حدود ۶۳ درصد به همراه غلظت ناچیز ۱ تا ۱/۵ درصدی کربن‌مونوکسید بوده است.

کلیدواژه‌ها: واکنشگاه ریزمجرا، لایه‌نشانی کاتالیست، تولید هیدروژن، تبدیل متانول با بخار آب

۱. مقدمه

در حال حاضر که مسائل زیست محیطی یکی از بزرگترین نگرانی‌های مردم کره زمین است، توسعه منابع جدید انرژی پاک ضروری است. از این رو، فناوری‌های سازگار با محیط زیست برای

تولید برق و تأمین انرژی موردنیاز وسایل متحرک نظیر فناوری پیل‌های سوختی مورد توجه جدی قرار گرفته‌اند. به طوری که پیل‌های سوختی به عنوان یکی از سیستم‌های تولید انرژی پاک در آینده شناخته شده‌اند [۱]. یکی از مطرح‌ترین سوخت‌ها، پیل‌سوختی هیدروژن است که تولید، ذخیره‌سازی و انتقال آن از چالش‌های مهم در فناوری پیل‌های سوختی به‌شمار می‌آید. هیدروژن را می‌توان با

* تهران، پژوهشکده فناوری‌های شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

در ریزواکنشگاه برای کاربردهای خاص به منظور استفاده در پیل‌های سوختی غشای بسپاری و یا سیستم‌های قابل حمل آشکار است.

در این مقاله، ابتدا واکنشگاههای ریزمجرا و روش‌های ساخت آنها به اختصاص مرور می‌شود. در ادامه به روش‌های پوشش‌دهی واکنشگاههای ریزمجرا اشاره می‌شود و در پایان به نتایج حاصل از ساخت و ارزیابی کاتالیست سنتز شده در کار حاضر برای تولید هیدروژن از متانول در یک واکنشگاه ریزمجرا پرداخته شده است.

۱.۱ واکنشگاه ریزمجرا

به طور کلی، واکنشگاههای تولید هیدروژن را می‌توان به دو دسته واکنشگاه ثابت بستر^۱ و واکنشگاه ریزمجرای پوشش داده شده^۲ طبقه‌بندی کرد. متأسفانه، واکنشگاههای ثابت بستر موجود با ابعاد کوچک به دلیل افت فشار زیاد و چشمگیر و شیب دمایی شعاعی به عنوان یک طرح کارآمد به عنوان ریزواکنشگاه انتخاب نمی‌شود [۹، ۱۰].

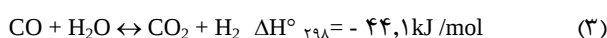
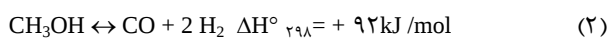
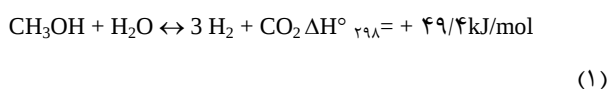
جریان سیال در ریزواکنشگاه معمولاً لایه‌ای، جهت‌دار و خیلی منظم است. ریزواکنشگاه شامل بخش تبخیرکننده و بخش واکنش است. در واکنشگاههای ریزمجرای که با یک کاتالیست مناسب پوشش داده شده‌اند، نسبت سطح به حجم بسیار بالاست و این امر تأثیر مثبتی بر زمان اقامت و پاسخ سریع در خروجی سیستم به محرک‌های اعمال شده در ورودی می‌گذارد و باعث می‌شود بتوان از آن برای کاربردهای متحرک و خاص بهره گرفت.

توزیع جریان در ریزمجراها عاملی مهم در عملکرد واکنشگاههای ریزمجراست. همگن بودن جریان به طراحی ساختار واکنشگاه ریزمجرا به شدت بستگی دارد. مزایایی چون یکنواختی توزیع سرعت، برخورداری از ضرایب انتقال گرما و جرم مشابه، و توزیع زمان اقامت منحصربه‌فرد در مجراها، به استفاده از ریزمجراها ارزش می‌دهد.

روش‌های متفاوتی برای ساخت واکنشگاههای ریزمجرای کاتالیستی وجود دارد. در تحقیقی که توسط هورنی و همکارانش [۱۱] انجام شد برای ساخت واکنشگاه ریزمجرا از مواد فعال استفاده شد. به این ترتیب که، ابتدا رشته‌هایی از کاتالیست ساخته شدند و در ادامه با

انجام تبدیل هیدروکربن‌ها، الکل‌ها و اترها در محل مصرف تولید، و به این ترتیب مشکلات ذخیره‌سازی و انتقال را تا حدودی حل کرد. در مقایسه با حامل‌های مختلف هیدروژن، متانول برای تولید هیدروژن از مزایای متعددی برخوردار است که مهمترین آنها فقدان پیوند قوی C-C است و در نتیجه می‌توان تبدیل متانول را در دماهای پایین، یعنی حدود °C ۲۰۰ تا °C ۳۰۰ به آسانی انجام داد. این بازه دمایی در مقایسه با تبدیل سوخت‌های معمول با بخار آب، مانند تبدیل متان که در دمای بالای °C ۵۰۰ انجام می‌شود [۲]، کمتر است. متانول از لحاظ زیستی ماده‌ای بسیار سمی به‌شمار می‌آید که از عیبهای کاربرد آن است؛ ولی نسبت بالای هیدروژن به کربن [۳] و دمای پایین و فشار معمولی برای واکنش تبدیل با بخار آب سبب شده که متانول به عنوان یک گزینه جدی برای تولید هیدروژن مورد نیاز پیل‌های سوختی مطرح شود.

معادله (۱)، معادله واکنش تبدیل متانول با بخار آب (MSR) است که در حقیقت مجموع دو واکنش تجزیه متانول (۲) و جابجایی آب- گاز (۳) به‌شمار می‌آید:



تبدیل متانول با بخار آب یک واکنش کاتالیستی است و کاتالیست‌های مورد استفاده در آن به دو دسته کاتالیست‌های مسی و کاتالیست‌های گروه ۱۰ تا ۸ جدول تناوبی تقسیم می‌شوند [۱]. اغلب برای فرایند MSR، از کاتالیست‌های مسی که فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی دارند، استفاده می‌شود [۴-۸].

از سوی دیگر، در سال‌های اخیر ریزواکنشگاهها و یا واکنشگاههای ریزمجرا به طور گسترده‌ای در واکنش‌های مختلف کاتالیستی و غیرکاتالیستی برای تولید هیدروژن در پیل‌های سوختی قابل حمل کوچک، استفاده شده‌اند. از مزایای این نوع واکنشگاه نسبت سطح به حجم بالا در مقایسه با واکنشگاههای معمولی است [۹]. بنابراین، اهمیت تولید هیدروژن با خلوص بالا و غلظت ناچیز کربن مونوکسید

1. Packed Bed
2. Wall-Coated

کاتالیست می پوشانند. پوشش دیواره مهم ترین مبحث در زمینه ساخت واکنشگاه های ریزمجرای کاتالیستی است.

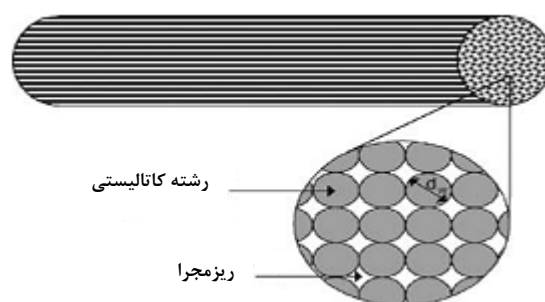
برای ساخت واکنشگاه ریزمجرا با هر روشی، ابتدا باید پایه ای را برای کاتالیست انتخاب کرد. سپس باید با ایجاد ریزمجراها، سطح را متخلخل و در نتیجه مساحت سطح ویژه را بیشتر کرد. این مجراها مکانی مناسب برای نشست کاتالیست به منظور انجام واکنش به حساب می آیند. حال باید کاتالیست را بر روی محیط کوچک ولی با سطح ویژه بالا پوشانند. این کار پوشش دهی کاتالیست نامیده می شود.

یکی از روش های دقیق برای ایجاد ریزمجراها استفاده از پرتو لیزر است. در گزارشی از ژو و همکاران [۱۲] ورق های مس با خلوص بالا و ضخامت ۲mm برای ساخت واکنشگاه ریزمجرا به روش ریزتراش لیزر انتخاب شدند. شکل کلی مجموعه آزمایشگاهی برای فرایند ریزتراش لیزر را در شکل (۲) مشاهده می کنید.

در این روش، ریزمجراها با روش اسکن لایه به لایه ساخته می شوند، به گونه ای که مواد روی سطح ورقه مس به کمک پرتو لیزر با سازوکار ساییدگی لایه به لایه حذف می شوند. در شکل (۳) ورق ریزمجرا را پس از فرایند ریزتراش مشاهده می کنید.

نتایج مقاله ژو و همکاران [۱۲] نشان داده است که فرایند ریزتراش لیزر برای ساخت ریزمجرا با ورق مس، به عنوان پایه کاتالیزور برای ساخت ریزواکنشگاه تبدیل متانول با بخار برای تولید هیدروژن روشی امکان پذیر است.

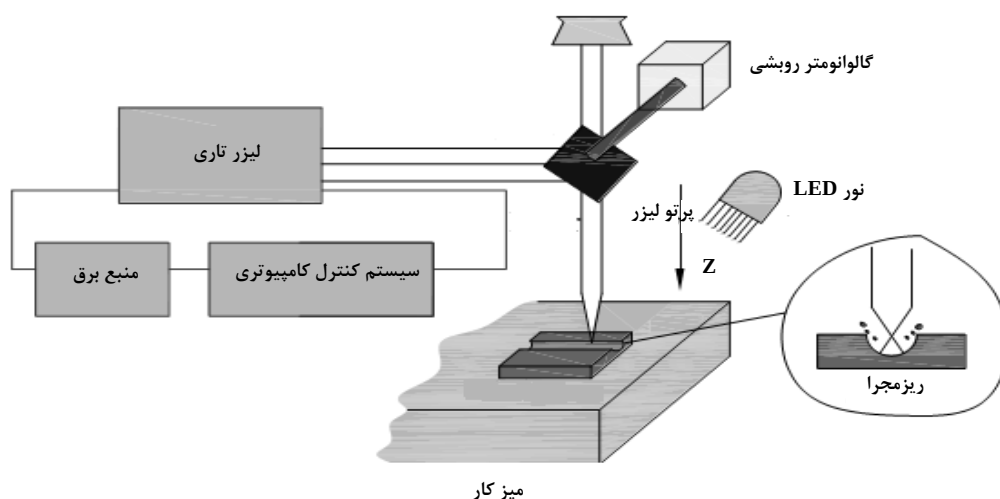
کنار هم نهادن تعداد زیادی از آنها، واکنشگاه ریزمجرای کاتالیستی حاصل شد و سرانجام واکنشگاه های ریزمجرای ساخته شده به منظور تولید هیدروژن از متانول مورد استفاده قرار گرفتند. نموداری از ریزواکنشگاه ساخته شده به این روش را در شکل (۱) مشاهده می کنید.



شکل ۱. واکنشگاه ریزمجرای ساخته شده با استفاده از رشته های کاتالیستی [۱۱].

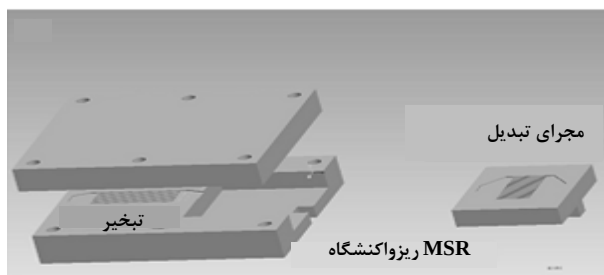
روش دیگر، انباشت پودر کاتالیست در ریزمجراهاست که به علت نامناسب بودن انتقال گرما و افت فشار زیاد، معمولاً به کار گرفته نمی شود [۴].

متداول ترین روشی که برای ساخت واکنشگاه ریزمجرای کاتالیستی استفاده می شود به این صورت است که ابتدا صفحات فلزی مناسب شامل مجراهای متعدد انتخاب می شوند و سپس مجراها را با

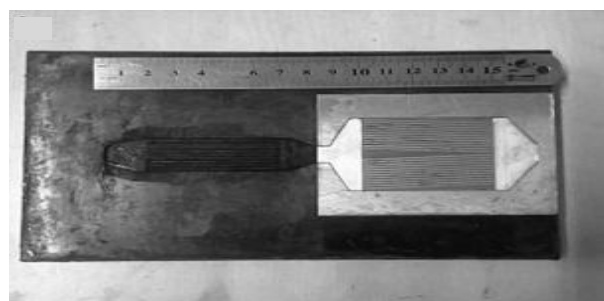


شکل ۲. شکل کلی مجموعه آزمایشگاهی برای فرایند ریزتراش لیزر [۱۲].

یک منطقه مستطیلی (به طول ۹۰ میلی‌متر، و عرض ۷۰ میلی‌متر) پوشش می‌دهد. در این نمونه ریزواکنشگاه، بارزترین ویژگی بخش واکنش، قابل تعویض بودن آن است به طوری که آزمایش‌ها را می‌توان با ریزمجراهایی با ساختار متفاوت انجام داد.



(الف)



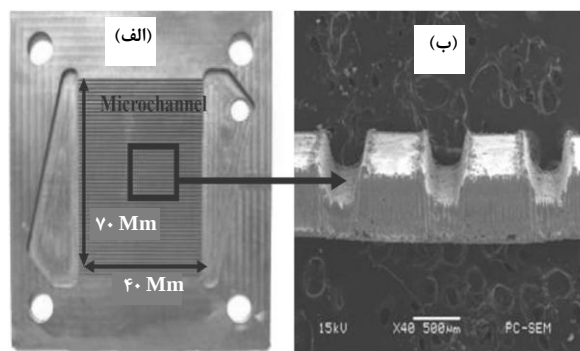
(ب)

شکل ۴. شکل کلی ریزواکنشگاه با چند ریزمجرای تبدیل [۹].

در شکل (۵)، سه نوع بخش واکنش مختلف نشان داده شده است که دوتا از آنها ریزمجرای موازی‌اند و دیگری ریزمجراهای غیر موازی است. در هر سه مورد، در ورودی‌ها و خروجی‌ها دو ناحیه دوزنقه‌ای با زاویه ۴۵ درجه وجود دارد.

در گزارش دو^۱ و همکاران [۹] تمام آزمایش‌ها برای تبدیل متانول با بخار در ریزواکنشگاههای پیش‌گفته، مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنان نشان می‌دهد ریزمجراهای غیرموازی به حفظ جریان و توزیع دمای یکنواخت که می‌تواند عملکرد ریزواکنشگاه را بهبود بخشد، کمک می‌کنند.

همچنین، در گزارشی از محمدی و همکاران [۱۳] نشان داده شده است که نواحی توزیع واکنش‌دهنده‌ها اگر به شکل سه‌گوش باشند می‌توانند به طور یکنواخت و چشمگیری جریان را در تعدادی از ریزمجراهای موازی توزیع کنند. نتایج مطالعات ایشان شامل این نکات بود که فاصله کوتاه عمودی ناحیه توزیع واکنش‌دهنده‌ها تا



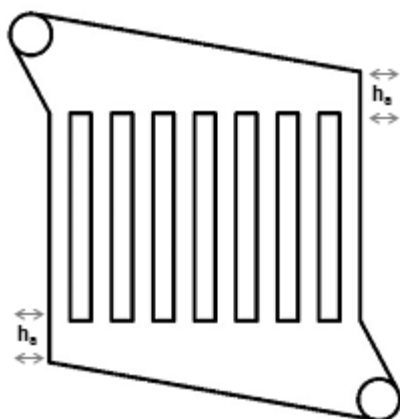
شکل ۳. ورق ریزمجرا پس از فرایند ریزتراش [۱۲].

۲.۱ معرفی چند الگوی واکنشگاه ریزمجرا

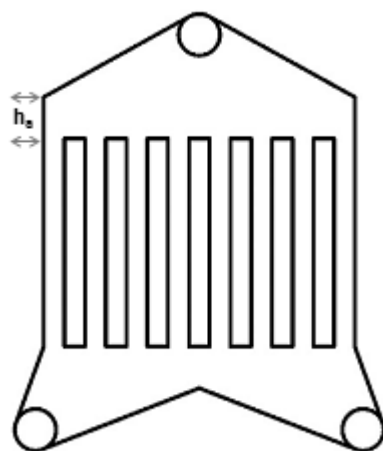
برای طراحی واکنشگاه ریزمجرا، با توجه به شدت مورد نظر برای انتقال جرم و حرارت، عرض و عمق کانال‌ها باید در محدوده‌ای مناسب انتخاب شود. در صورت استفاده از کانال‌های باریک و بلند، یکنواختی جریان بهبود می‌یابد. طول کانال، سرعت متوسط سیال، و تعداد کانال‌ها روی هر صفحه، باید براساس زمان اقامت موردنیاز و حداکثر افت فشار قابل قبول در سراسر هر صفحه انتخاب شوند. فاصله مجراها ممکن است با توجه به عرض دستگاه یا موانع ساخت محدود شود. طراح می‌تواند با انتخاب مقادیر مناسب برای پارامترهای ساختاری نواحی توزیع واکنش‌دهنده‌ها و جمع‌آوری محصولات، به توزیع سرعت رضایت‌بخشی دست یابد. در طراحی واکنشگاه ریزمجرا، برای رسیدن به بهترین حجم برای نواحی توزیع واکنش‌دهنده‌ها و جمع‌آوری محصولات، باید سطح این نواحی بهینه شوند تا یکنواختی جریان موردنیاز برقرار شود. به همین دلیل، باید فاصله بین مجراها و پارامترهای ساختاری نواحی، شامل زاویه گوشه و فاصله عمودی گوشه با هم بهینه شوند. در ادامه، چند نمونه از ساختارهای واکنشگاه ریزمجرا ارائه می‌شود.

در شکل (۴) شکل کلی یک نمونه ریزواکنشگاه با چند ریزمجرا را مشاهده می‌کنید. این ریزواکنشگاه شامل دو بخش، یعنی بخش تبخیرکننده و بخش واکنش است. بخش تبخیرکننده یک منطقه مستطیلی (به طول ۸۰ میلی‌متر، و عرض ۷۰ میلی‌متر) است، و شامل ۱۰ ریزمجرای مستطیل شکل (به طول ۵۰ میلی‌متر، و عرض ۱ میلی‌متر، و ارتفاع ۱ میلی‌متر) می‌شود. در ورودی‌ها و خروجی‌ها، دو ورودی دوزنقه‌ای (با زاویه ورودی ۴۵°) برای افزایش توزیع یکنواخت جریان در هر ریزمجرا قرار گرفته است. بخش واکنش را

واکنشگاه را پژوهشگران یادشده ارزیابی کردند. نتایج محاسبات ایشان نشان داده است که توزیع جریان بین ریزمجراها در واکنشگاه نوع A یکنواخت‌تر از واکنشگاه ریزمجرای متداول نوع Z (دارای یک ورودی و یک خروجی) است. تصویری از صفحات ریزمجرای نوع A و نوع Z را، در شکل (۶) مشاهده می‌کنید.



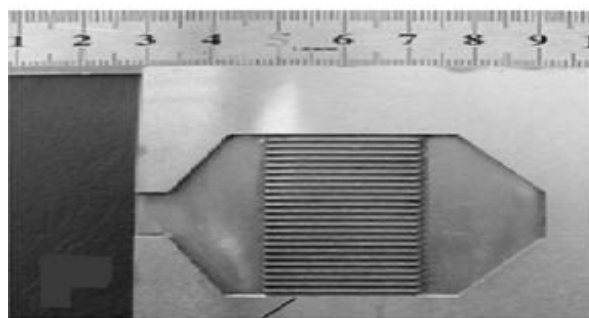
(الف)



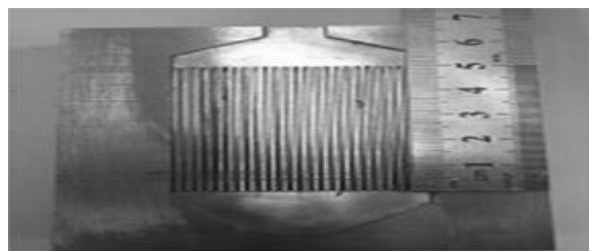
(ب)

شکل ۶. (الف) صفحه ریزمجرای نوع Z
(ب) صفحه ریزمجرای نوع A [۱۴].

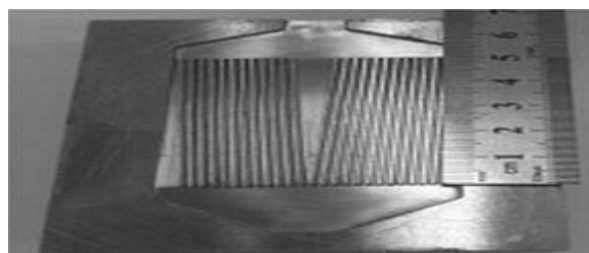
نتایج شبیه‌سازی‌های انجام شده توسط مای و همکاران [۱۵] در خصوص مقایسه واکنشگاههای ریزمجرای نوع A و نوع Z، نشان می‌دهد که در مقایسه با واکنشگاه ریزمجرای نوع متعارف Z، توزیع مواد در واکنشگاه ریزمجرای نوع A همگن‌تر است.



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۵. چند نمونه از ریزمجراهای تبدیل:

(الف) ریزمجرای موازی با طول ۲۰ mm. (ب) ریزمجرای موازی با طول ۵۰ mm. (پ) ریزمجرای ناموازی با طول ۵۰ mm [۹].

ابتدای ریزمجراها (فاصله h_s در شکل (۶) - الف)، برای رسیدن به سطح بالای یکنواختی جریان مقداری بحرانی دارد و برای یک ساختار خاص، یک زاویه گوشه بهینه وجود دارد که در آن بیشترین توزیع جریان یکنواخت قابل دستیابی است. همچنین، بهره‌گیری از ریزمجراهای بلند و باریک می‌تواند یکنواختی جریان را بهبود بخشد. علاوه بر این، نتایج حاکی از آن بود که تغییر فاصله بین کانال‌ها اثر ناچیزی روی یکنواختی توزیع جریان می‌گذارد.

مای و همکاران [۱۴] طراحی خاصی برای توزیع جریان در واکنشگاههای ریزمجرا پیشنهاد دادند. نوآوری کار ایشان از این قرار است که واکنشگاه ریزمجرا دارای طراحی A شکل است. به این ترتیب که یک ورودی برای خوراک و دو خروجی برای محصولات در نظر گرفته شده است. توزیع جریان در این نوع

اسیدهای مختلف، اسید نیتریک با $\text{PH}=5$ برای پوشش‌دهی یکنواخت ترجیح داده شده است [۱۶]. همچنین، به منظور استفاده از بسترهای نامتخلخل، اندازه ذرات کوچک مطلوب‌تر است. مثلاً، یک سیستم جامد معلق با ۲۰ گرم Al_2O_3 (ذرات ۳ میکرومتر)، ۷۵ گرم آب، ۵ گرم پلی وینیل الکل، و ۱ گرم اسید استیک توسط زیف و همکاران [۱۶] تهیه شد و نشان دادند که در این حالت یک لایه آلومینای بسیار چسبنده روی ریزمجرای فولاد ضدزنگ به دست می‌آید.

علاوه بر این، واکنشگاه ریزمجرای نوع A به طور مؤثری آهنگ تبدیل متانول را تا ۸ درصد افزایش و افت فشار را در حدود ۲۰ درصد کاهش داده است. همچنین، نتایج به‌دست آمده با بکارگیری تعداد متفاوتی از ریزمجرای و با سطح مقطع‌های مختلف نشان می‌دهد که واکنشگاه ریزمجرای نوع A همچنان از نظر آهنگ تبدیل متانول بالاتر است و با افت فشار کمتر، نسبت به واکنشگاه ریزمجرای نوع Z عملکرد بهتری دارد.

۳.۱ پوشش‌دهی ریزمجرای با کاتالیست و روش‌های آن

سطح ریزمجرای باید چنان با کاتالیست پوشانده شود که بتواند شرایط سخت مکانیکی و گرمایی را تحمل کند. روش‌های اصلی لایه‌نشانی کاتالیست روی ریزمجرای عبارتند از: سوسپانسیون، سل-ژل، تلقیح، رسوب‌دهی الکتروفرور-تیک، رسوب‌دهی الکتروشیمیایی و آبکاری بی‌برق با استفاده از آبکاری یونی، اکسایش آلومینیم روی دیواره، کاندپرانی، غوطه‌وری، شویشی، فرونشست شیمیایی بخار (CVD)، فرونشست فیزیکی بخار (PVD) و تبخیر پرتو الکترونی.

۱.۳.۱ روش سوسپانسیون^۱ (جامدات معلق)

همه روش‌های مبتنی بر پراکندگی یک ماده (پایه کاتالیزور یا خود کاتالیست) تحت عنوان «روش سوسپانسیون» نامگذاری شده‌اند. این روش تا حد زیادی برای قطعات یکپارچه سرامیک استفاده می‌شود [۱۶]. مواد تشکیل‌دهنده استاندارد در روش سوسپانسیون، عبارت‌اند از پودر (پایه کاتالیزور و یا خود کاتالیزور)، ملاط، اسید و آب (یا حلال دیگر). غلظت تمام مواد تشکیل‌دهنده تا حد زیادی به ماهیت سطح برای پوشش و ماهیت این سطح به پوشش و ضخامت لایه موردنظر بستگی دارد. ابعاد ذرات معلق تأثیر زیادی بر چسبندگی روی بستر دارد، که توسط آگرافیتیس و همکاران، در مورد پوشش‌دهی مواد یکپارچه با اکسیدهای متفاوت نشان داده شده است [۱۷]. وقتی قطر ذرات در محدوده ۲ میکرومتر باشد، نسبت به زمانی که این اندازه ۱۷ یا ۵۲ میکرومتر است، لایه‌های چسبنده‌تری ایجاد می‌شود. تأثیر خردکردن و اضافه‌کردن اسید در رسوب کاتالیزور روی یک ماده یکپارچه کوردیریت توسط ولاسکو و همکاران بررسی، و در نهایت با انجام یک پوشش‌دهی خوب، توزیع ابعاد ذرات کمتر از ۱۰ میلی‌متر حاصل شده است. در میان

۱.۳.۲ روش رسوب‌گذاری سل-ژل^۲

سل‌ها ذرات کلوییدی پراکنده در محلول به ابعاد ۱ تا ۱۰ نانومتر هستند، که به علت ریز بودن بسیار زیاد، از طریق حرکت براونی در محلول به صورت معلق باقی می‌مانند و ژل نیز عبارت است از یک شبکه جامد و به هم پیوسته با منافذ کمتر از میکرومتر و زنجیرهای بسیاری که میانگین طول آن‌ها بزرگتر از یک میکرومتر است. روش‌های مختلفی چون واکنش محلول‌های آبی نمک‌های فلزی، هیدرولیز، و سرمایش چندمرحله‌ای آلکوکسیدهای (الکولاتهای) فلزی برای تولید اکسیدها به منظور تولید سل وجود دارد. نقطه آغاز این روش، ایجاد یک محلول کلوییدی از یک ماده پیش‌ساخت شیمیایی برای ته‌نشین کردن است. یکی از عوامل مهم در فناوری سل-ژل زمان لازم برای انعقاد سل است. این پارامتر می‌تواند از چند دقیقه تا چندین هفته تغییر کند، که به غلظت سل و میزان پارامترهای مؤثر بر پوشش‌دهی بستگی دارد. اگر گرانی سل بالا باشد، لایه ضخیم‌تری از سل روی سطح نشاند می‌شود اما ضخامت لایه باعث ایجاد شکاف در آن می‌شود.

مثلاً، به منظور ته‌نشین کردن آلومینا، ماده متشکله سل می‌تواند اکسیدهای آلومینیم هیدراته، آلکوکسیدهای آلومینیم و آلومینیم کلرید + آلومینیم، باشد. علاوه بر آلومینا، پایه‌های دیگری هم می‌توانند ته‌نشین شوند. مثلاً، لیگورا و همکاران از مواد تشکیل‌دهنده سل-ژل استفاده کردند [۱۰]. ایشان مونولیت‌ها را بدون هیچ آماده‌سازی دیگر در سل-ژل فرو بردند و سپس بیرون آوردند؛ در ادامه، در دمای 120°C آن را خشک و سپس با انجام عمل تکلیس در دمای 550°C ، مرحله پوشش‌دهی را کامل کردند.

2. Sol-Gel Deposition

1. Suspension

۱.۳.۳ روش ترکیبی سوسپانسیون و سل-ژل^۱

این روش تفاوت زیادی با روش سوسپانسیون ندارد. در این مورد، سل به عنوان چسباننده عمل می‌کند، اما در ترکیب آخرین لایه ته‌نشین شده هم نقش دارد. مثلاً، به منظور دستیابی به یک لایه سیلیکا، مونولیت‌های فلزی در یک سوسپانسیون پودر سیلیکا (۰/۷ تا ۷ میکرومتر) با یک سل سیلیکا غوطه‌ور می‌شوند. ضخامت لایه به دست آمده پس از مراحل خشک‌شدن و تکلیس ۲۰ تا ۵۰ میکرومتر است [۸].

۱.۳.۴ روش فرونشست شیمیایی بخار^۲

از روش فرونشست شیمیایی بخار برای تشکیل یک لایه با ترکیبی خاص طی انجام یک واکنش شیمیایی در یک محیط گازی با دمای بالا استفاده می‌شود. جانیکه و همکاران با استفاده از این روش لایه‌ای از آلومینا را روی سطح ریزمجرا پوشاندند [۱۸]. به این صورت که ایزوپروپوکسید آلومینیم به عنوان ماده اولیه آلومینا به کار گرفته شد. این ماده اولیه در را دمای 160°C ذوب کردند و در یک حباب‌ساز شیشه‌ای که در آن نیتروژن با دبی 10 L/min عبور می‌کرد قرار دادند و ترکیب این دو را با اکسیژن با دبی 7 L/min مخلوط کردند. این مخلوط را به مدت یک ساعت در دمای 300°C از روی صفحات ریزمجرا عبور دادند تا پوشش آلومینا ایجاد شود و در نهایت از طریق روش باردار کردن، پلاتین روی سطح آلومینا نشاندند.

۱.۳.۵ روش فرونشست فیزیکی بخار^۳

این روش بر پایه واکنش‌های فیزیکی استوار است. در این روش، ماده مورد نظر تبخیر و روی پایه نشاند می‌شود. اتم‌های تولید شده از منابع بخار و یا مایع به سمت پایه حرکت می‌کنند. انتقال آن‌ها به سطح پایه، به فشار درونی محفظه رسوب‌دهی بستگی دارد. سرعت رسوب و یکنواختی فیلم نازک تشکیل شده، به سرعت جریان بخار ایجاد شده وابسته است.

چسبندگی و مقاومت فیلم ایجاد شده با روش PVD بیشتر از روش CVD و فرایندهای محلول است. اما یکی از محدودیت‌های روش PVD این است که برای ایجاد فیلم یکنواخت، باید سطح پایه

1. Hybrid Method between Suspension and Sol-Gel Deposition
2. Chemical Vapor Deposition
3. Physical Vapor Deposition

مسطح باشد، تا فرایند نشست در سطح کاملاً صاف انجام می‌شود. در فرایند CVD رشد لایه‌ها در دماهای بالا رخ می‌دهد که منجر به تشکیل محصولات گازی خورنده می‌شود و ممکن است به ایجاد ناخالصی در لایه‌های پوشش داده شده انجامد. اما فرایند PVD می‌تواند در دماهای رسوب‌دهی پایین‌تر و بدون ایجاد محصولات خورنده و ناخالصی در لایه‌ها انجام شود، ولی سرعت رسوب‌دهی آن پایین است و باعث ایجاد تنش‌های پسماند فشاری در لایه‌ها خواهد شد. این تنش پسماند ناخواسته باعث شکست لایه می‌شود [۱۹].

۱.۳.۶ روش باردار کردن کاتالیستی

روش دیگر برای لایه‌نشانی کاتالیست روی ریزمجراها باردار کردن کاتالیستی است. برخی کاتالیست‌ها دارای بار الکتریکی‌اند. مثلاً، سیلیس دارای پتانسیل زتای منفی و بار الکتریکی روی آن منفی است و برای انجام واکنش کاتالیستی و یا پوشش‌دهی، از واکنشگرها یا مواد با پتانسیل زتای مثبت استفاده می‌شود. از این خاصیت برای پوشش‌دهی به روش باردار کردن بهره می‌گیرند. در این روش، پایه موردنظر را چندین بار در محلول حاوی پیش‌سازهای کاتالیست موردنظر غوطه‌ور می‌کنند. این عمل به اشباع شدن مستقیم پایه از پیش‌سازهای کاتالیست، و در نتیجه ته‌نشین شدن لایه‌ای از کاتالیست روی سطح پایه منجر می‌شود. یو و همکاران از این روش برای پوشاندن دیواره آلومینا با اکسید مس و روی استفاده کردند [۸].

۱.۳.۷ روش فرو بردن

روش لایه‌نشانی فرو بردن از این قرار است که پس از تمیزکاری و آماده‌سازی صفحات، به منظور قرارگرفتن مواد کاتالیستی روی سطح، پایه در محلول موردنظر فروبرده می‌شود. اسنیتنیکو و همکاران از این روش برای ساخت واکنشگاه ریزمجرا استفاده کردند [۲۰].

در این روش، ضخامت وابسته به سرعت بیرون کشیدن پایه از محلول است. ولنیتینی و همکارانش نیز از این روش به منظور قراردادن آلومینا روی آلیاژ FeCr استفاده کردند؛ به این صورت که پایه با سرعت ۳ سانتی‌متر بر دقیقه از محلول خارج شد و در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. در نهایت، با باردار کردن کاتالیستی، پلاتین روی آلومینا پوشانده شد [۲۱].

۳. ۸. روش کاتودپرانی

روش کاتودپرانی نوعی روش لایه‌نشانی از طریق برقرار کردن ولتاژ بالا به منظور تخلیه الکتریکی است. این پوشش‌دهی در خلأ انجام می‌شود؛ به این صورت که سطح پایه به عنوان آنود و موادی که روی سطح پوشش داده می‌شود به عنوان کاتود عمل می‌کنند. فلزات کاتالیستی مانند پالادیم، پلاتین و مس غالباً بدون نشان دادن زیرلایه اکسید قبلی روی سطح پراکنده می‌شوند [۱۶].

۴. ۱. مقایسه روش‌های پوشش‌دهی

روش سل-ژل می‌تواند به طور خودکار انجام و در ریزواکنشگاه‌های بسته نیز می‌تواند اعمال شود؛ همچنین، سطح ویژه بالایی ایجاد می‌کند. در این روش امکان ایجاد لایه‌های با ضخامت $10\text{ }\mu\text{m}$ وجود دارد. روش سوسپانسیون (جامد معلق) می‌تواند لایه‌های با ضخامت $1\text{ }\mu\text{m}$ تا $100\text{ }\mu\text{m}$ ایجاد کند. اما به طور کلی برای ایجاد لایه‌های ضخیم‌تر نسبت به روش سل-ژل، به کار می‌رود. انتخاب روش به خواص موردنیاز لایه‌های پوشش داده شده بستگی دارد. مثلاً به منظور نشان دادن یک لایه کاتالیست روی نمونه‌های متخلخل (مثل مونولیت‌های سرامیکی) دو راه وجود دارد: پوشاندن سطح مسطح و نفوذ کردن به ساختار متخلخل. روش سل-ژل امکان نفوذ به منافذ مواد اسفنجی را فراهم می‌آورد، اما استفاده از روش سوسپانسیون باعث بسته‌شدن منافذ می‌شود. برای جلوگیری از نفوذ پیش‌ماده اکسیدی در منافذ، روش ترکیبی از روش سل-ژل بهتر است. روش ترکیبی مزایای روش سل-ژل (کنترل دقیق و تقویت میکروساختارهای کاتالیستی) و روش سوسپانسیون (سهولت پوشش‌دهی) را به طور توأم دارد. روش فرونشست فیزیکی بخار، لایه‌هایی نازک‌تر از $1\text{ }\mu\text{m}$ ایجاد می‌کند، اما این روش به طور کلی کاتالیست‌های با فعالیت کم را پدید می‌آورد. سهولت و سرعت این فرایند مزیت بسیار خوبی است، زیرا امکان تهیه یک رشته اطلاعات را در مدت زمان کوتاه فراهم می‌کند. فعالیت کاتالیست‌ها در مقایسه با کاتالیست‌های پوشش داده شده به روش فرونشست شیمیایی مرطوب به دلیل تخلخل کم، مستقیماً قابل قیاس نیست. به هر حال، روش‌های فرونشست فیزیکی بخار و فرونشست شیمیایی بخار سطح ویژه کافی از واکنشگاه را ایجاد نمی‌کنند [۸].

جدول ۱. مقایسه روش‌های سوسپانسیون، سل-ژل

و ترکیبی برای لایه‌نشانی [۱۶].

روش	پایه یا کاتالیست	پایه	ضخامت لایه پوشش داده شده
سوسپانسیون	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ و Pd/oxide	یکپارچه سرامیکی	$20\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر
سل-ژل	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ و Pd/oxide	یکپارچه سرامیکی	$2\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر
سل-ژل	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	حباب‌های سرامیکی استوانه‌ای	$20\text{ }\mu\text{m}$ - $6\text{ }\mu\text{m}$ wt %
ترکیبی	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ و Pd/oxide	یکپارچه سرامیکی	$10\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر
ترکیبی پس از اکسایش گرمایی	ZrO_2	لوله پره‌مانند بلند FeCrTi	$20\text{ }\mu\text{m}$ میکرومتر

۲. مراحل آزمایشگاهی

در این پژوهش، ریزواکنشگاهی با الگوی جریان A ساخته شده است و کاتالیست اسپینلی Cu-Zn-Al به همراه بهبود دهنده CeO_2 برای تبدیل متانول با بخار آب به روش سل-ژل سنتز و بر روی ریزمجراهای واکنشگاه پوشش داده شده و در نهایت مورد ارزیابی قرار گرفته است. در ادامه، مراحل مختلف این ارزیابی توضیح داده خواهد شد.

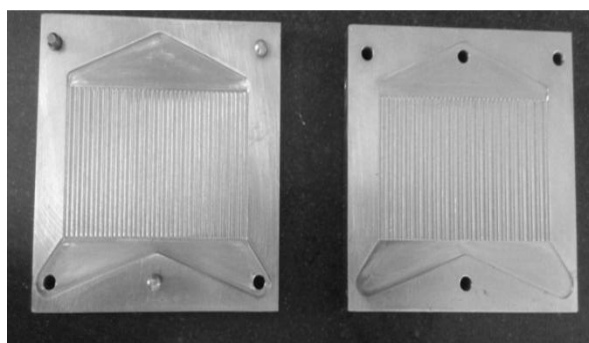
۱. ۲. تهیه کاتالیست

برای سنتز کاتالیست، روش سل-ژل و استفاده از ترکیباتی چون اسید سیتریک (CA)، گلیسرین (GLY)، اتیلن‌گلیکول (EG)، اسید تارتاریک (TA)، و تری‌اتانول‌آمین (TEA)، به عنوان عامل ژل‌ساز و ایجاد کننده ذراتی با ابعاد نانو، در مقایسه با روش‌های دیگر مناسب‌تر است [۲۲ و ۱۰]. به همین علت، در پژوهش حاضر، کاتالیست Cu-Zn-Al همراه با بهبوددهنده CeO_2 با بهره‌گیری از روش سل-ژل تهیه شده است. در این روش، یک محلول آبی از استات مس، نیتрат روی، نیترات آلومینیم و نیترات سریم در دمای

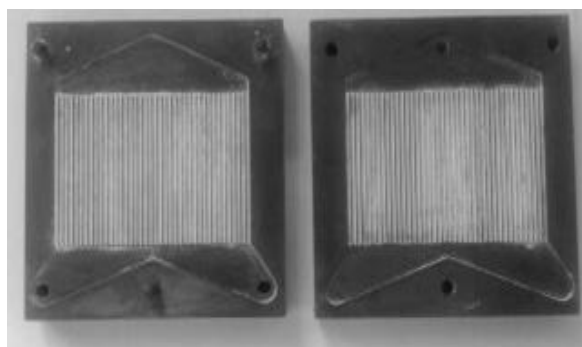
واکنشگر عمودند. هدف از ساخت واکنشگاه ریزمجرای نوع A برای تولید هیدروژن از تبدیل متانول با بخار، فراهم کردن توزیع جریان یکنواخت تر واکنشگرها و محصولات است.

قبل از پوشش دهی به منظور پایداری کاتالیست ها از نظر مکانیکی و چسبندگی در مجراها، باید سطح ریزمجراها تمیز شوند. برای حذف هر نوع آلودگی، اعم از مواد روغنی، اکسیدهای ناپایدار و دیگر آلودگی ها با توجه به نوع آلودگی، حلال های مختلفی به کار برده می شود. سپس صفحات ریزمجرا را در کوره حرارت می دهند. این عملیات گرمایی در قسمت بعد باعث چسبندگی بهتر لایه آلومینا بر سطح تیتانیومی می شود.

در ادامه، با افشاندن سل آلومینا [۴] روی ریزمجراها لایه ای از آلومینا روی سطح ریزمجراها نشانداده شد. پس از یکنواخت شدن لایه آلومینا، مقداری گرما به صفحات ریزمجرا داده و سپس تکلیس شدند. در شکل (۷)، تصاویر صفحات ریزمجرا پس از تمیزکاری (شکل الف) و پس از لایه نشانی توسط سل آلومینا (شکل ب) نشان داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۷. (الف) تصویر صفحات ریزمجرا پس از تمیزکاری و (ب) پس از نشاندن سل آلومینا.

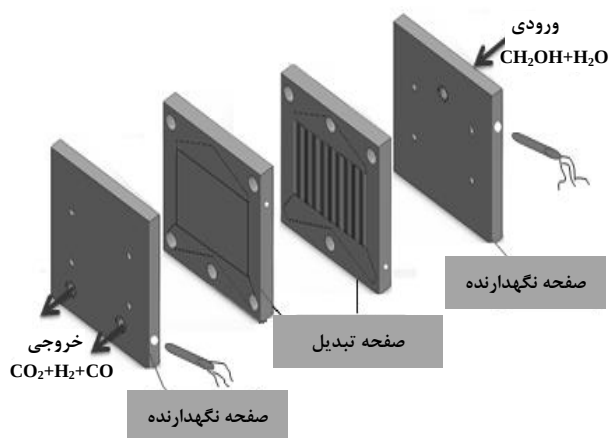
60°C به مدت ۲ ساعت هم زده شد. در این مدت، سیتریک اسید (با در نظر گرفتن نسبت مولی سیتریک اسید به نیترات معادل ۲) به عنوان عامل ژل ساز با بورت به صورت قطره قطره به ظرف واکنش اضافه شد. محلول حاصل به مدت یک ساعت در دمای 60°C تحت همزدن قرار گرفت تا این که به خوبی همگن شد. در ادامه، محلول تا دمای 90°C حرارت داده شد تا آب اضافی تبخیر شود. ژل حاصل به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای 110°C قرار داده شد. در ادامه، با ژل کاملاً خشک شده در کوره قرار گرفت و دمای آن با آهنگ دمایی $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به دمای 800°C رسید و چهار ساعت در دمای 800°C تکلیس شد. در شکل های (۳) تا (۵)، نمودار جعبه ای تولید کاتالیست به روش سل-ژل را مشاهده می کنید.

۲.۲. آزمونهای تعیین مشخصات کاتالیست

کاتالیست تهیه شده بعد از تکلیس، با استفاده از دستگاه SEM مدل Philips XL30 با پوشش طلا مجهز به فالتکون EDAX آنالیز شد. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست تهیه شده در بازه 2θ 10° تا 20° 2θ و با استفاده از تابش $\text{Cu K}\alpha$ و ولتاژ 50 kV از جریان 40 mA و بازه های زمانی 10 s و اندازه گام 0.032° توسط دستگاه پراش پرتو ایکس Philips diffractometer of Expert company به دست آمده اند.

۳.۲. آزمون واکنشگاهی

برای ساخت صفحات واکنشگاه ریزمجرا از دو صفحه متقارن تیتانیومی استفاده شد. صفحات ریزمجرا دارای ضخامت 1 cm و طول و عرض 8 cm بود و هر یک از ریزمجراها به صورت شیاری با طول 4 cm و سطح مقطع نیم دایره ای به قطر 1 mm است. بر روی هر صفحه ۴۰ شیار نیم استوانه ای با مشخصات ذکر شده تراشکاری شد. در پژوهش حاضر، طرح پیشنهادی مای و همکاران [۱۴] به منظور طراحی ریزمجرا مورد استفاده قرار گرفت. طرح به کار گرفته شده برای واکنشگاه ریزمجرا، طرح A شامل یک ورودی (رأس A)، یک ناحیه توزیع (به صورت سه گوش) به عنوان تبخیرکننده، یک ناحیه جمع آوری در انتهای مجراها و دو خروجی (در انتهای پایه های A) است. بنابراین، جریان واکنش گر ها از یک ورودی وارد و محصولات از دو خروجی خارج می شوند. جهت های ورودی و خروجی بر صفحه



شکل ۹. واکنشگاه ریزمجرا برای تبدیل متانول با بخار.

تبخیرکننده، مواد گازی به ریزمجراها وارد می‌شود. واکنش تبدیل متانول با بخار بر روی کاتالیست پوشش داده شده روی سطح ریزمجراها انجام می‌شود. سپس، محصولات حاصل از واکنش به سیستم خنک‌کننده وارد می‌شوند و محصولات گازی از طریق کروماتوگرافی گازی (GC) (ساخت شرکت طیف گستر، ایران) با ستون مولکولارسیو ۵A و آشکارساز TCD و با بکارگیری هلیوم به عنوان گاز حامل آنالیز می‌شوند. همچنین، محصول مایع در ظرف نمونه جمع‌آوری و از طریق تزریق مایع به ستون Hysep Q و آشکارساز FID درصد متانول اندازه‌گیری می‌شود؛ با استفاده از این درصد، میزان تبدیل متانول محاسبه می‌شود.

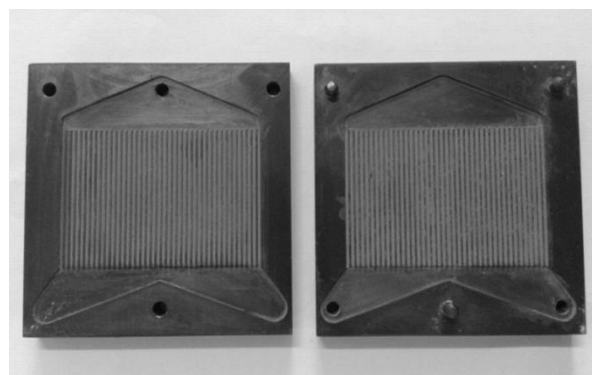
در طول واکنش، دبی جریان ورودی و دمای واکنشگاه را اندازه‌گیری و کنترل می‌کنند. برای سنجش دما از دو ترموکوپل نوع K استفاده شده است. گرم کردن سیستم با بکارگیری دو گرمکن قلمی انجام شد که روی دیواره صفحات نگهدارنده نصب شده بود.

۳. نتایج

۳.۱. نتایج تعیین مشخصات کاتالیستی

نتیجه تصویربرداری روبشی الکترونی از کاتالیست سنتز شده را در شکل (۱۱) مشاهده می‌کنید. عکس برداری SEM موید آن است که میانگین ابعاد ذرات کروی کاتالیست تهیه شده حدود ۵۷ nm است. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیست تهیه شده را، بعد از تکلیس در شکل (۱۲) مشاهده می‌کنید. این شکل‌ها وجود اکسیدهای خالص CuAl_2O_4 ، ZnAl_2O_4 و CeO_2 را در هر دو کاتالیست تأیید می‌کنند.

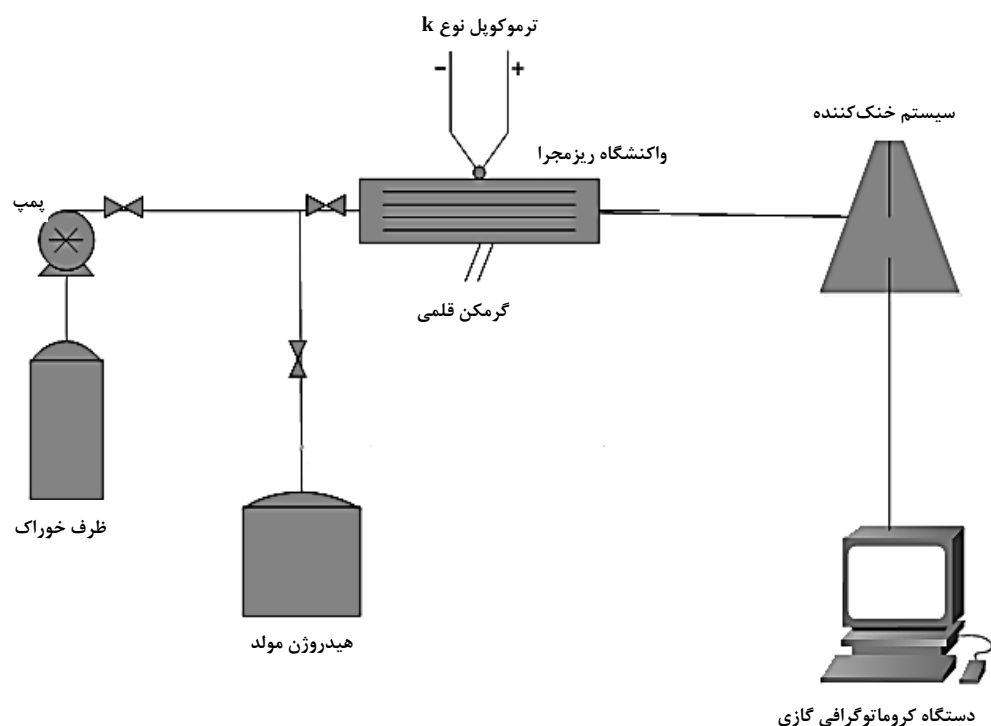
برای تهیه محلول دوغابی کاتالیستی از کاتالیست سنتز شده استفاده شد. به این صورت که پودر کاتالیست، هیدروکسی اتیل سلولز، α -ترپینئول، سل آلومینا و اتانول به نسبت $20\text{ cc} : 1\text{ cc} : 1\text{ g} : 0.1\text{ g}$ با هم مخلوط و سپس محلول دوغابی بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوتی قرار داده شدند. سپس، ریزمجراها توسط دستگاه افشانه با این محلول پوشانده شدند. این عمل تا ایجاد لایه یکنواختی از کاتالیست روی ریزمجراها ادامه داده شد و در نهایت صفحات ریزمجرا تکلیس شدند. در شکل (۸)، تصویری از صفحات واکنشگاه ریزمجرای پوشش شده با کاتالیست پس از مرحله تکلیس را مشاهده می‌کنید.



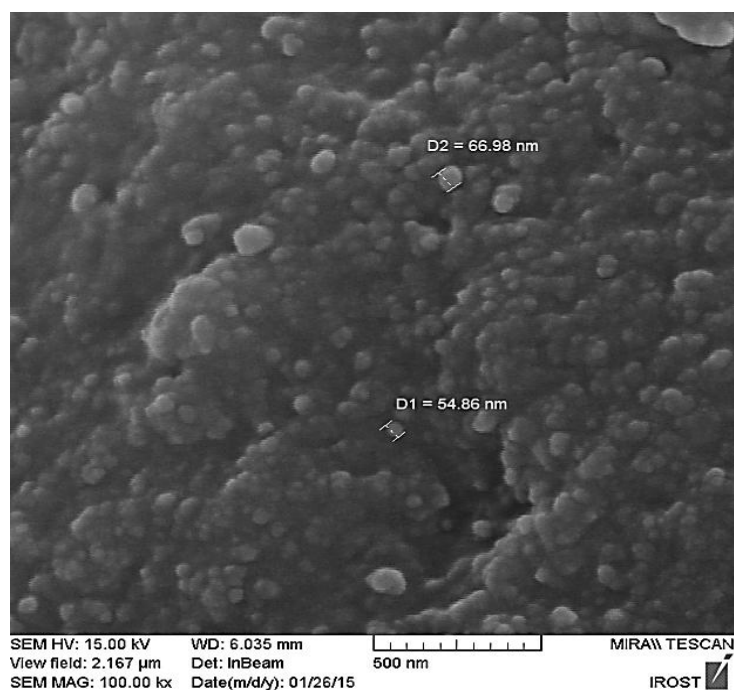
شکل ۸. تصویر صفحات ریزمجرا پس از نشان دادن کاتالیست اسپینلی تکلیس شده.

پس از پایان عملیات پوشش‌دهی کاتالیست روی دیواره ریزمجراها، صفحات نگهدارنده به منظور جدا کردن کامل واکنشگاه به همراه لوله‌های ورودی و خروجی نصب شده روی آن‌ها به طرفین صفحات کاتالیستی اضافه شد. طرح کلی از مجموعه ساخته شده را در شکل (۹) مشاهده می‌کنید.

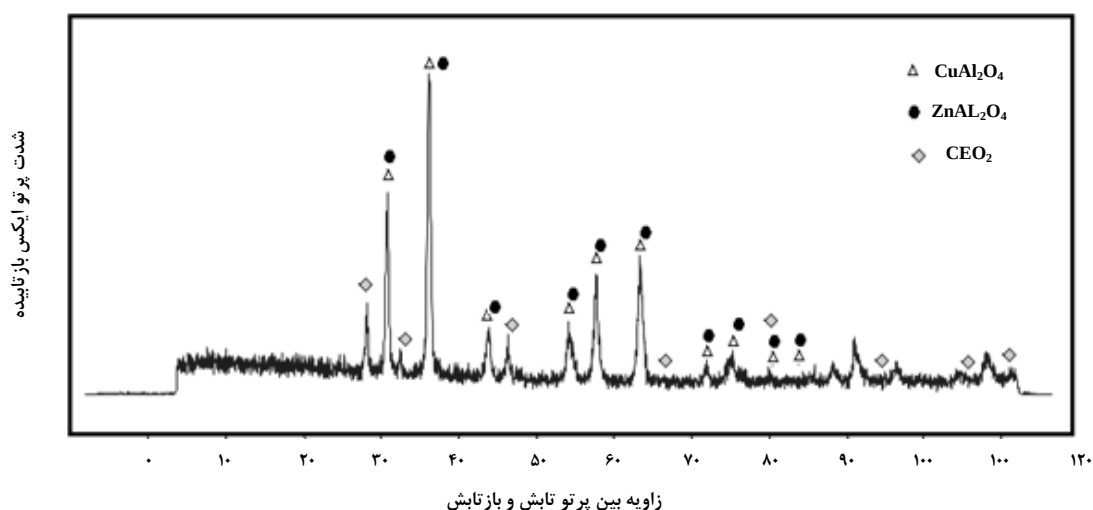
قبل از انجام واکنش تبدیل متانول با بخار، کاتالیست نشانده شده روی کانال‌های واکنشگاه ریزمجرای نوع A توسط جریان خالصی از هیدروژن به مدت ۱ ساعت در دمای 250°C احیا می‌شود [۲۳]. طرح کلی سیستم آزمایشگاهی به کار گرفته شده در فرایند MSR برای تولید هیدروژن را در شکل (۱۰) مشاهده می‌کنید. مطابق این شکل، خوراک یعنی مخلوط متانول و آب مقطر با نسبت مولی ۵:۲ [۲۳] به کمک یک پمپ سرنگی به ریزواکنشگاه تغذیه می‌شود. پس از ورود خوراک به ریزواکنشگاه و تبخیر آن در بخش



شکل ۱۰. طرح کلی مجموعه آزمایشگاهی مورد استفاده برای ارزیابی کاتالیست.



شکل ۱۱. تصویر SEM ذرات کاتالیست سنتز شده.



شکل ۱۲. الگوی XRD حاصل از پودر کاتالیست کلسینه شده در پژوهش حاضر.

۳. نتایج آزمون واکنشگاهی

در آزمایش انجام شده، از مخلوط متانول و آب با نسبت مولی ثابت ۲ به ۵ استفاده شد. در این آزمایش شدت جریان خوراک ۲ cc/h بوده است. آزمایش‌ها در دو دمای ۲۷۰°C و ۲۹۰°C انجام شد. نتایج به دست آمده از آزمایش ارزیابی کاتالیست در واکنشگاه ریزمجرا در جدول (۲) درج شده است.

جدول ۲. نتایج حاصل از آزمایش ارزیابی کاتالیست در واکنشگاه ریزمجرا نوع A

میزان تبدیل متانول (%)	گزینش پذیری کربن مونوکسید	دما (°C)
۵۷/۲	۰/۰۱۹	۲۷۰
۷۰/۵	۰/۰۲۱	۲۹۰

گزینش پذیری کاتالیست نسبت به مونوکسید کربن با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\text{گزینش پذیری مونوکسید کربن (\%)} = \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{CO_2}} \times 100$$

۴. نتیجه گیری کلی

برای فرایند تبدیل متانول با بخار آب در واکنشگاههای ریزمجرا افزایش طول ریزمجرا می تواند سرعت تبدیل متانول را به طور چشمگیری بهبود بخشد. علاوه بر این، ناموازی بودن ریزمجراها به

توزیع یکنواخت جریان و دما که می تواند عملکرد ریزواکنشگاه را بهبود بخشد، کمک می کنند. هندسه نواحی توزیع واکنش دهنده ها و جمع آوری محصولات نقش مهمی در توزیع واکنش دهنده ها بین مجراها دارد. انتخاب روش پوشش دهی به خواص مورد نیاز لایه های پوشش داده شده بستگی دارد. روش سل ژل برای پوشش دهی مزایایی، از جمله کنترل دقیق و تقویت ریزساختارهای کاتالیستی نسبت به روش های دیگر دارد. روش سوسپانسیون، به طور کلی برای ایجاد لایه های ضخیم تر نسبت به روش سل-ژل، به کار می رود. روش ترکیبی از مزایای روش سل-ژل و روش سوسپانسیون توأم باهم برخوردار است.

در پژوهش حاضر، برای تولید هیدروژن از تبدیل متانول با بخار آب، یک واکنشگاه ریزمجرا ساخته و یک کاتالیست Cu-Zn-Al به همراه بهبوددهنده CeO₂ تهیه شد. عکس برداری SEM از کاتالیست موید آن است که ابعاد ذرات کروی کاتالیست تهیه شده در حدود ۵۷ nm است. با استفاده از روش ترکیبی سل-ژل و سوسپانسیون کاتالیست تهیه شده از طریق افشاندن بر روی دیواره های ریزمجرا، پوشش داده شد. سپس فرایند MSR در دبی ثابت ۲ cc/h از خوراک مایع و دماهای ۲۷۰°C و ۲۹۰°C در واکنشگاه ریزمجرای پوشانده شده با کاتالیست انجام شد. نتایج نشان دادند که با افزایش دما از ۲۷۰°C به ۲۹۰°C میزان تبدیل متانول از ۵۷/۲ درصد به ۷۰/۵ درصد و نیز میزان کربن مونوکسید در فاز گاز خروجی از واکنشگاه از ۱/۱ درصد به ۱/۵ درصد افزایش یافته است.

- [1] Sá, S., Silva, H., Brandão, L., Sousa, J. M., Mendes, A., "Catalysts for methanol steam reforming-A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 99, pp. 43-57, (2010).
- [2] Chen, Y., Wang, Y., Xu, H., Xiong, G., "Hydrogen production capacity of membrane reformer for methane steam reforming near practical working conditions", *Journal of Membrane Science*, Vol. 322, pp. 453-459, (2008).
- [3] Basile, A., Parmaliana, A., Tosti, S., Iulianelli, A., Gallucci, F., Espro, C., Spooen, J., "Hydrogen production by methanol steam reforming carried out in membrane reactor on Cu/Zn/Mg-based catalyst", *Catalysis Today*, Vol. 137, pp. 17-22, (2008).
- [4] Bravo, J., Karim, A., Conant, T., Lopez, G. P., Datye, A., "Wall coating of a CuO/ZnO/Al₂O₃ methanol steam reforming catalyst for micro-channel reformers", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101, pp. 113-121, (2004).
- [5] 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*, Vol. 29, pp. 355-368, (2014).
- [6] Pfeifer, P., Schubert, K., Emig, G., "Preparation of copper catalyst washcoats for methanol steam reforming in microchannels based on nanoparticles", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 286, pp. 175-185, (2005).
- [7] Yong, S. T., Ooi, C. W., Chai, S. P., Wu, X. S., "Review of methanol reforming-Cu-based catalysts, surface reaction mechanisms, and reaction schemes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 9541-9552, (2013).
- [8] Yu, X., Tu, S. -T., Wang, Z., Qi, Y., "On-board production of hydrogen for fuel cells over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst coating in a micro-channel reactor", *Journal of Power Sources*, Vol. 150, pp. 57-66, (2005).
- [9] Du, X., Shen, Y., Yang, L., Shi, Y., Yang, Y., "Experiments on hydrogen production from methanol steam reforming in the microchannel reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, pp. 12271-12280, (2012).
- [10] Karim, A., Bravo, J., Gorm, D., Conant, T., Datye, A., "Comparison of wall-coated and packed-bed reactors for steam reforming of methanol", *Catalysis Today*, Vol. 110, pp. 86-91, (2005).
- [11] Horny, C., Kiwi-Minsker, L., Renken, A., "Micro-structured string-reactor for autothermal production of hydrogen", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 101, pp. 3-9, (2004).
- [12] Zhou, W., Deng, W., Lu, L., Zhang, J., Qin, L., Ma, S., Tang, Y., "Laser micro-milling of microchannel on copper sheet as catalyst support used in microreactor for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 4884-4894, (2014).
- [13] Mohammadi, M., Jovanovic, G. N., Sharp, K. V., "Numerical study of flow uniformity and pressure characteristics within a microchannel array with triangular manifolds", *Computers & Chemical Engineering*, Vol. 52, pp. 134-144, (2013).
- [14] Mei, D., Liang, L., Qian, M., Lou, X., "Modeling and analysis of flow distribution in an A-type microchannel reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, pp. 15488-15499, (2013).
- [15] Mei, D., Liang, L., Qian, M., Feng, Y., "A performance study of methanol steam reforming in an A-type microchannel reactor", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 39, pp. 17690-17701, (2014).
- [16] Meille, V., "Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 315, pp. 1-17, (2006).
- [17] Agrafiotis, C., Tsetsekou, A., Leon, I., "Effect of Slurry Rheological Properties on the Coating of Ceramic Honeycombs with Ytria-Stabilized-Zirconia Washcoats", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, pp. 1033-1038, (2000).
- [18] Janicke, M. T., Kestenbaum, H., Hagendorf, U., Schüth, F., Fichtner, M., Schubert, K., "The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/Heat Exchanger and Pt/Al₂O₃ Catalyst", *Journal of Catalysis*, Vol. 191, pp. 282-293, (2000).
- [19] Karches, M., Morstein, M., Rudolf von Rohr, P., Pozzo, R. L., Giombi, J. L., Baltanás, M. A., "Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination", *Catalysis Today*, Vol. 72, pp. 267-279, (2002).
- [20] Snytnikov, P. V., Potemkin, D. I., Rebrov, E. V., Sobyanin, V. A., Hessel, V., Schouten, J. C., "Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 160, pp. 923-929, (2010).
- [21] Valentini, M., Groppi, G., Cristiani, C., Levi, M., Tronconi, E., Forzatti, P., "The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts", *Catalysis Today*, Vol. 69, pp. 307-314, (2001).
- [22] Stefanescu, A. Van Veen, A. C., Mirodatos, C., Beziat, J. C., Duval-Brunel, E., "Wall coating optimization for microchannel reactors", *Catalysis Today*, Vol. 125, pp. 16-23, (2007).
- [23] Jeong, H., Kim, K. I., Kim, T. H., Ko, C. H., Park, H. C., Song, I. K., "Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst", *Journal of Power Sources*, Vol. 159, pp. 1296-1299, (2006).