

مقایسه روش‌های تلقیح و سل-ژل در سنتز و تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیست Ni/Al_2O_3 جهت استفاده در فرآیند ریفورمینگ خشک متان

مهدی شریفی^{۱،۲}، محمدحقیقی^{۱،۲*}، نادر راحمی^{۱،۲} و فرهاد رحمانی^{۱،۲}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، شهر جدید سهند، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۵/۵/۳۱

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۱۴

چکیده

مصرف بیوگاز در فرآیند ریفورمینگ خشک متان در حضور کاتالیستی فعال و پایدار، دارای مزایای اقتصادی و محیط زیستی فراوانی است. کاتالیست Ni/Al_2O_3 علیرغم داشتن فعالیت بالا در ریفورمینگ خشک متان، دارای پایداری ضعیفی در این فرآیند بوده که دلایل آن کک گرفتگی و کلوخه شدن فاز فعال می‌باشد. لذا در این پژوهش تأثیر روش سنتز (تلقیح و سل-ژل) بر خواص فیزیکی-شیمیایی، فعالیت و پایداری کاتالیست Ni/Al_2O_3 مورد بررسی قرار گرفته است. ارزیابی خواص فیزیکی-شیمیایی نانوکاتالیست‌ها توسط آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM، BET، PSD و TG-DTG نشان داد، روش سل-ژل سبب تولید فاز آمورف، توزیع یکنواخت نانو ذرات و سطح ویژه بالاتری نسبت به روش تلقیح گردید. آنالیز FTIR حضور گروه‌های عاملی مطلوب بر سطح کاتالیست‌ها و عدم تولید ترکیبات اسپینل را به همراه آنالیز XRD اثبات کرد. آنالیز PSD نشان داد سنتز Ni/Al_2O_3 به روش سل-ژل ذراتی کوچکتر از ۶۰ nm تولید کرده است. در نتیجه روش سنتز کاتالیست تأثیر بسزایی بر خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست مانند بلورینگی، مورفولوژی و سطح ویژه کاتالیست‌ها داشته است. عملکرد کاتالیست‌ها با نسبت $CO_2/CH_4=1$ ، $GHSV=24\text{ l/g.h}$ و در دمای ۵۵۰ تا ۸۵۰°C ارزیابی شد و پایداری آن‌ها در ۲۴ hr و در دمای ۸۵۰°C انجام پذیرفت. نتایج نشان دادند، کاتالیست‌های سنتز شده به روش سل-ژل دارای بهترین عملکرد بودند. گاز سنتز با نسبت بسیار نزدیک به یک (۰/۹۹) در کاتالیست Ni/Al_2O_3 تهیه شده به روش سل-ژل به دست آمد و کاهش فعالیت آن کمتر از مقدار کاهش در کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح بود.

کلمات کلیدی: نانوکاتالیست Ni/Al_2O_3 ، تلقیح، سل-ژل، ریفورمینگ خشک متان، گاز سنتز.

این فلزات، مانع از کاربرد وسیع آنها شده است [۹ و ۲۹].

مطالعات پیرامون عملکرد روش‌های مختلف تولید مواد نانو ساختار به نحوی انجام شد تا با انتخاب روشی مؤثر علاوه بر تولید کاتالیستی با خواص فیزیکی-شیمیایی عالی، تولید آن نیز دارای صرفه اقتصادی باشد. نتایج نشان داد روش سل-ژل^۲ پتانسیل بالایی جهت تولید کاتالیستی با خواص منحصر به فرد داشته است [۳۰ و ۳۱]. پیش ماده‌های به کار رفته در مکانیسم الکوکسیدی روش سل-ژل بسیار گران اما مکانیسم کلوئیدی آن در عین مؤثر بودن در تولید ذراتی یکنواخت هزینه‌های کمتری داشته است، لذا به منظور کاربرد در مقیاس وسیع توانمندی بالاتری دارد. مطالعه حقیقی و همکاران نشان داده است بهترین دما به جهت تولید گاز سنتز با نسبت هر چه نزدیک‌تر به یک در محدوده ۸۰۰ تا ۹۵۰ °C، نسبت خوراک یک و فشار یک اتمسفر بوده است [۱۰].

راحمی و همکاران نیز بهترین شرایط عملکرد کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ را $\text{CO}_2/\text{CH}_4=1$ ، $\text{GHSV}=24 \text{ L/g.h}$ و دمای ۸۵۰ °C بدست آورده‌اند [۳۲]. از جمله مشکلات فرآیندی در ریفورمینگ خشک متان، حضور واکنش‌های جانبی بوده که مهم‌ترین آنها به شرح زیر می‌باشند:



رخ دادن عکس واکنش گاز-آب عامل اصلی در غیر یک بودن نسبت مولی گاز سنتز می‌باشد. واکنش بودارد ماهیتی گرماده دارد، لذا در این فرآیند بنا بر اصل لوشاتلیه^۳ عکس آن رخ خواهد داد [۷، ۱۰ و ۳۳].

هدف از این پژوهش بررسی روش سل-ژل با مکانیسم کلوئیدی به منظور افزایش فعالیت و پایداری نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در فرآیند ریفورمینگ

از آنجا که ایران بخش وسیعی از ذخایر گاز طبیعی دنیا را به خود اختصاص داده است، بهره‌برداری از این منبع خدادادی در تولید گاز سنتز (هیدروژن-مونوکسیدکربن) می‌تواند مزایای اقتصادی فراوانی را به ارمغان آورد. از میان روش‌های مختلفی که با استفاده از گاز طبیعی (متان) در تولید گاز سنتز استفاده می‌شود، فرآیند ریفورمینگ خشک متان^۱ به دلیل تولید گاز سنتز با نسبت مولی واحد، $(\text{H}_2/\text{CO})=1$ کاربرد ویژه‌ای در این حوزه دارد [۱-۳]. گاز سنتز با نسبت مولی یک خوراکی مناسب جهت تولید برخی هیدروکربن‌های اکسیژن‌دار مناسب می‌باشد. واکنش گرماگیر (۱) واکنش اصلی این فرآیند را نشان می‌دهد [۴-۷].



از دیگر مزایای کاربرد این فرآیند کاهش اثرات مخرب گازهای گلخانه‌ای [۸ و ۹] همچنین بهره‌برداری از منابع گازی که محتوای بالایی از CO_2 دارند [۱۰]، می‌باشد. اما به دلیل هزینه‌های بالا جهت تأمین انرژی مورد نیاز فرآیند و غیر فعال شدن سریع کاتالیست‌های به کار گرفته شده هنوز به حوزه صنعت راه نیافته است [۱۱-۱۴]. مطالعه جامعی توسط عبدالهی فر و همکاران پیرامون پایه‌ها و فازهای فعال به کار رفته در کاتالیست‌های این فرآیند انجام شده است [۱۵-۱۷]. نتایج این مطالعه نشان داده بهترین پایه از نظر خواص فیزیکی-شیمیایی و عملکرد در این فرآیند، $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بوده که در مقابل سایر فازهای این اکسید فلزی دارای سطح ویژه و عملکرد مناسب‌تری می‌باشد [۱۸-۲۰]. همچنین مطالعات نشان داده‌اند در بین کلیه فلزات فعال به کار رفته در این فرآیند نیکل به دلیل ارزانی، فعالیت مناسب و در دسترس بودن بهترین گزینه بوده است [۷، ۱۸ و ۲۰-۲۵] و مقدار ۱۰ درصد وزنی نیکل بهترین عملکرد را بر پایه آلومینا داشته است [۲۰، ۲۶-۲۸] هرچند فلزات نجیب (Rh, Pt, ...) نیز دارای فعالیت و پایداری بسیار مناسبی بوده‌اند اما گران بودن و در دسترس نبودن

1. Dry Reformig of Methane

2. Solgel

3. Lechatelier's Principle

روش‌های سنتز نانوکاتالیست‌ها

نمودار جریان مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به دو روش تلقیح و سل-ژل به ترتیب در شکل ۱ (الف) و (ب) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود مخلوط اولیه در روش تلقیح با اختلاط پودر $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در آب مقطر و به مدت ۵ hr در دمای 60°C تهیه شد. مخلوط مورد نظر به مدت ۱۵ hr در محیط هوا و در دمای 110°C خشک گردید. شکل دادن پودر نهایی پس از کلسیناسیون کاتالیست در دمای 550°C به مدت ۴ hr صورت گرفت. جهت سنتز نانوکاتالیست به روش سل-ژل ابتدا مقادیر مقتضی از پیش ماده‌های آلومینا و اسید سیتریک در آب مقطر و تحت دمای 60°C برای مدت ۵ hr مخلوط شده، سپس ماده اولیه نیکل تحت همان شرایط قبل به مخلوط به دست آمده افزوده شد. در مرحله بعد، به منظور تولید ژل، مخلوط تولید شده در حمام آب گرم قرار داده شد. با خشک کردن ژل مذکور در اتمسفر هوا و در دمای 110°C طی ۱۲ hr و سپس کلسیناسیون در 600°C به مدت زمان ۶ hr، پودر نانوکاتالیست مورد نظر آماده شد. در ادامه با شکل‌دهی پودر تهیه شده، کاتالیست‌ها آماده ارزیابی‌های راکتوری گردیدند.

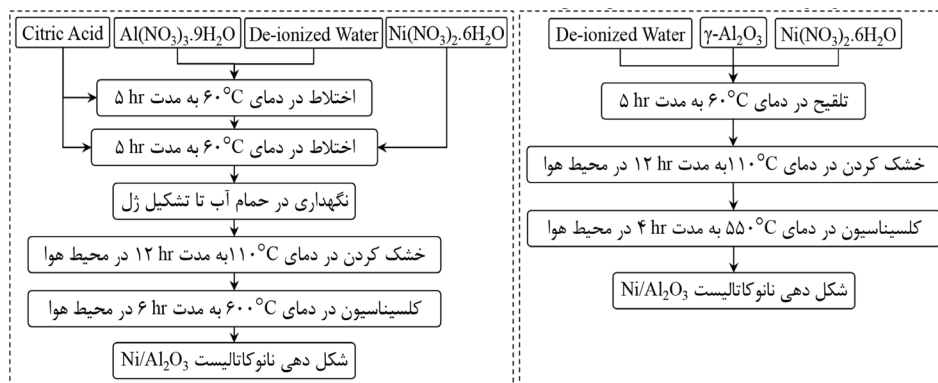
روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌ها

به جهت شناسایی ساختارهای کریستالی و فازهای موجود در کاتالیست‌ها از آنالیز (Bruker model)، XRD D8 advance, Germany استفاده شده است.

خشک متان بوده است. روش به کار رفته سل-ژل سیترا ته بوده و به منظور بررسی اثر روش سنتز بر عملکرد، کاتالیست مذکور به روش پر کاربرد تلقیح نیز سنتز شده است. خواص کاتالیست‌ها توسط آنالیزهای BET، XRD، FTIR، TG-DTG، FESEM انجام و بررسی آماری اندازه ذرات (PSD) توسط نرم افزار Image-J بررسی گردیدند. فعالیت کاتالیست‌ها به عنوان تابعی از دما در محدوده دمایی 550°C تا 850°C و در نسبت خوراک یک و فشار یک اتمسفر صورت گرفت. پایداری فعالیت آنها در دمای 850°C و به مدت ۲۴ hr ارزیابی گردید.

مواد اولیه و روش‌های سنتز نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ مواد مورد استفاده در سنتز

پیش ماده‌های استفاده شده در سنتز نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح، پودر گاما-آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به عنوان پایه نانوکاتالیست، نیکل نیترات $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در نقش تأمین‌کننده فاز فعال بوده‌اند. ماده اولیه فاز فعال در نانوکاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل همان نیکل نیترات به کار رفته در روش قبل بوده است. سایر مواد استفاده شده در این روش عبارتند از: آلومینیوم نیترات $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ به عنوان پیش ماده تأمین‌کننده پایه و سیتریک اسید به عنوان عامل ژل‌کننده. خریداری شده‌اند. آب مقطر مورد نیاز، در مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست دانشگاه صنعتی سهند تبریز تهیه گردید.



شکل ۱ مراحل سنتز نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش تلقیح (الف) و سل-ژل (ب).

فشار اتمسفریک، با نسبت خوراک $CH_4/CO_2=1$ ، دبی $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ انجام شده و مقدار جرم کاتالیست به کار گرفته شده در راکتور 1 gr بود. پیش از انجام فرآیند عملیات احیا کاتالیست‌ها توسط هیدروژن و در دمای 700°C دبی $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ در مدت 3 hr انجام پذیرفت. با تغییر دما در محدوده 550 تا 850°C ، اثر تغییر دما بر عملکرد کاتالیست‌ها در شرایط مذکور مورد ارزیابی قرار گرفت. تست پایداری کاتالیست‌ها در شرایط دمایی 850°C به مدت 24 hr و در دبی $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ انجام پذیرفت. غلظت گازهای ورودی به راکتور و محصولات خروجی از طریق دستگاه کروماتوگرافی گاز (GC Chrom)، شرکت طیف گستر فراز، ایران) و با استفاده از ستون Plot-U محصول شرکت Agilent شناسایی شد. در این مطالعه تبدیل خوراک و بازدهی محصولات به صورت زیر محاسبه گردیدند:

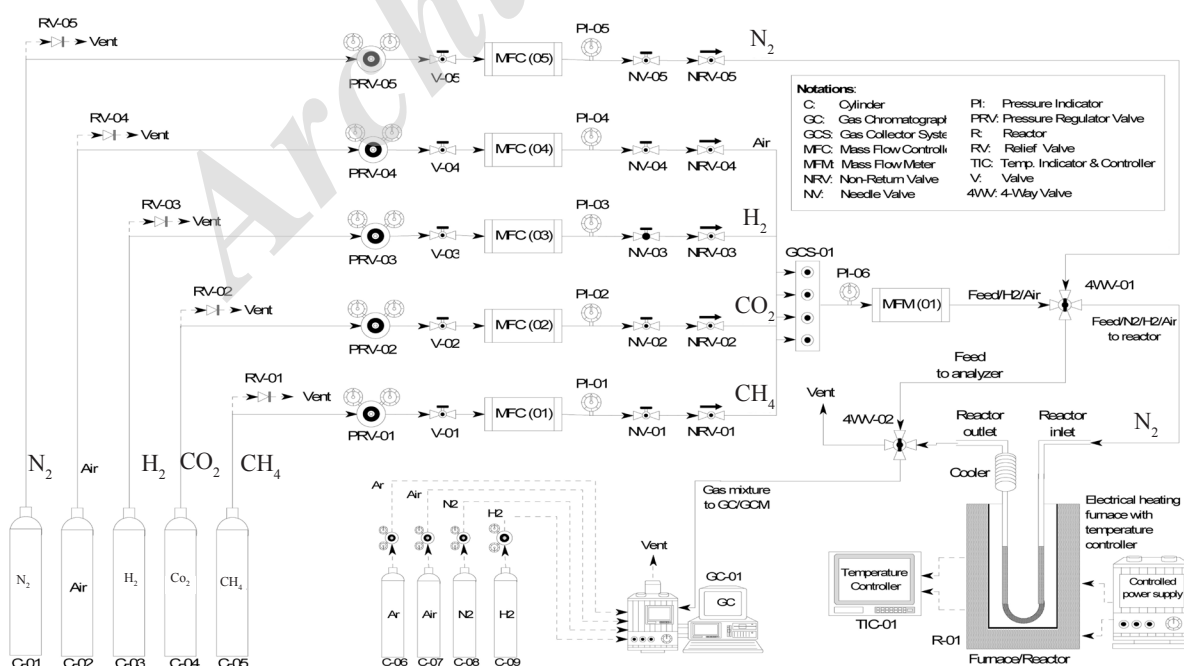
$$X_{CH_4} \% = \frac{C_{CH_4, in} - C_{CH_4, out}}{C_{CH_4, in}} * 100 \quad (1)$$

$$X_{CO_2} \% = \frac{C_{CO_2, in} - C_{CO_2, out}}{C_{CO_2, in}} * 100 \quad (2)$$

ارزیابی مورفولوژی و اندازه ذرات نانو ساختارهای موجود در آن‌ها، توسط آنالیز (HITACHI) FESEM، S-4160 انجام پذیرفته است. بررسی آماری نانو ذرات با توجه به تصاویر FESEM و نرم‌افزار Image-J صورت گرفت. آنالیزهای BEI (Quantachrome chembet-3000) و UNI- FTIR (CAM 4600) به ترتیب جهت تعیین سطح ویژه و بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح کاتالیست به کار رفته‌اند. به منظور ارزیابی کک تولید شده بر کاتالیست از آنالیز TG-DTG (Pyris Diamond – Perkin Elmer Co.) استفاده شد.

روش ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست‌ها

جهت ارزیابی فعالیت و عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، از پایلوت فشار پایین این فرآیند استفاده گردید. الگوی این سامانه در شکل ۲ نمایش داده شده است. جهت تأمین دبی مورد نیاز از شیرهای دقیق کنترلی (MFC) استفاده شد. خوراک شامل متان و دی‌اکسید کربن با خلوص $(99/99\%)$ مورد استفاده قرار گرفت. این فرآیند در



شکل ۲ سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد نانو کاتالیست Ni/Al_2O_3 جهت استفاده در فرآیند ریفرمینگ خشک متان.

پیک‌ها ضعیف می‌شوند.

در شکل ۴ نتایج آنالیز EDX-Dot mapping دو کاتالیست نشان داده شده است. در هر دو نمونه حضور عناصر Ni و آلومینیوم تایید شده است و به نحوی عدم شناسایی عناصر و فازها در نمونه تهیه شده به روش سل-ژل در آنالیز XRD در این بخش تا حدی رفع شد. همچنین بخش dot mapping آنالیز نشان می‌دهد میزان پراکندگی عناصر در روش سل-ژل یکنواخت تر از روش تلقیح بوده است. ارزیابی کمی نشان می‌دهد ترکیب درصد نیکل در نمونه تهیه شده به روش تلقیح حدود ۱۰٪ بوده و این مقدار برای نمونه تهیه شده به روش سل-ژل ۵/۲٪ به دست آمده که این تفاوت می‌تواند به دلیل محدود بودن این آنالیز به یک منطقه یا نقطه خاص باشد.

آنالیز FESEM نانوکاتالیست‌ها

در شکل ۵ تصاویر FESEM پودر آلومینای خالص و کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به دو روش تلقیح و سل-ژل در مقیاس ۳۰۰ nm نمایش داده شده است. مقایسه دو شکل ۵ (الف) و (ب) نشان می‌دهد روش تلقیح سبب کاهش اندازه ذرات و بیشتر شدن یکنواختی آنها شده است اما بررسی دقیق تر تصاویر نشان می‌دهد ناهموازی‌های سطحی کاهش یافته که این موضوع می‌تواند بر کاهش مقدار خلل و فرج کاتالیست مؤثر باشد.

$$Y_{H_2} \% = \frac{C_{H_2, out}}{2C_{CH_4, in}} * 100 \quad (۳)$$

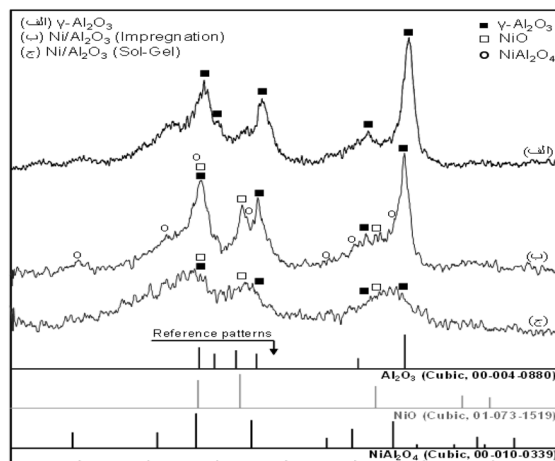
$$Y_{CO} \% = \frac{C_{CO, out}}{C_{CH_4, in} + C_{CO_2, in}} * 100 \quad (۴)$$

نتایج و بحث

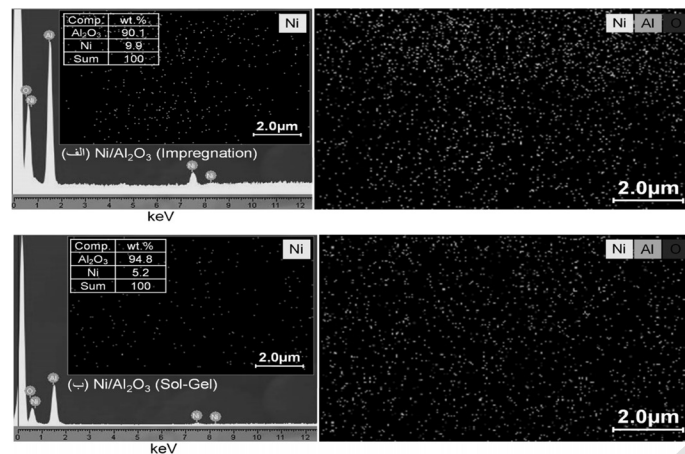
تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD نانوکاتالیست‌ها

الگوی XRD پودر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ خالص و کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش‌های تلقیح و سل-ژل به ترتیب در شکل ۳ (الف)، (ب) و (ج) نمایش داده شده است. در شکل ۳ (الف) پیک‌های مربوط به فاز $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS: ۰۰-۰۰۴-۰۸۸۰) به وضوح قابل مشاهده می‌باشند. همچنین نمودار (ب) علاوه بر وجود آلومینا، حضور فازهای نیکل اکسید را در $2\theta = 37.3^\circ, 43.38^\circ, 63.02^\circ$ (JCPDS: 01-073-1519) تأیید می‌کند. اندازه دانه‌ها که از طریق رابطه شرر محاسبه گردیده عبارتند از ۱۵/۹ nm برای آلومینا و ۹/۷ nm برای NiO. همچنین با ورود نیکل در ساختار آلومینا، ترکیبات اسپینل NiAl_2O_4 شکل گرفته اند که حضور آنها را البته در مقادیر کم در $2\theta = 31.4^\circ, 37.0^\circ, 45.0^\circ, 59.7^\circ, 65.5^\circ$ (JCPDS: 00-010-0339) نشان می‌دهد. در شکل ۳ (ج) نیز پیک واضح و مشخصی برای هیچ یک از مواد مذکور دیده نمی‌شود. در روش سل-ژل به دلیل بالا رفتن پراکندگی و ریزش اندازه ذرات، فازهای مورد نظر به فاز آمورف نزدیک و شدت



شکل ۳ آنالیز XRD پایه آلومینا (الف) و نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش‌های تلقیح (ب) و سل-ژل (ج).



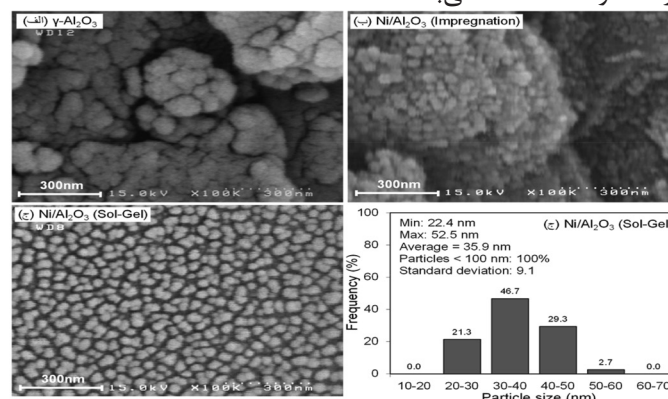
شکل ۴ آنالیز EDX نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ سنتزی به روش‌های تلقیح (الف) و سل-ژل (ب).

تفاوت اصلی دو روش به سبب حضور اسید سیتریک بوده، زیرا که این ماده به عنوان پل ارتباط دهنده شبکه معدنی در ساختار ژل تولید شده در روش سل-ژل بوده و همانند مانعی از کلوخه شدن ذرات جلوگیری می‌کند. این موضوع سبب می‌گردد تا علاوه بر کوچک‌تر بودن ذرات، توزیع یکنواخت در ابعاد و ناهمواری‌های سطحی مشاهده شود.

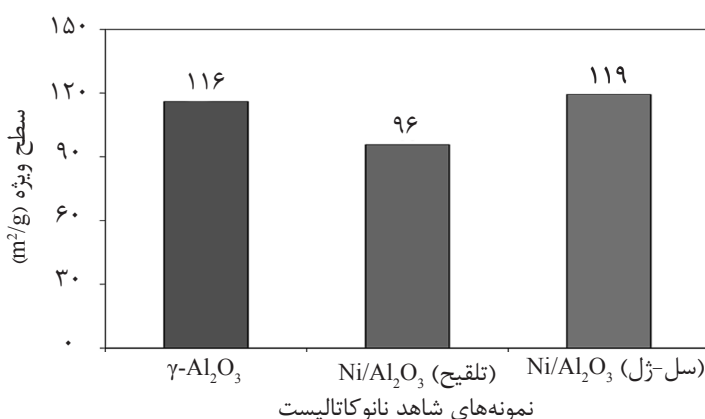
آنالیز سطح ویژه BET نانوکاتالیست‌ها

نتایج به‌دست آمده از ارزیابی سطح ویژه کاتالیست‌ها در مقایسه با پودر γ -Al₂O₃ که توسط آنالیز BET انجام شده در شکل ۶ نمایش داده شده است. مقایسه سطح ویژه آلومینای خالص با کاتالیست آماده شده به روش تلقیح نشان می‌دهد افزودن نیکل در این روش موجب کاهش سطح شده است. مقدار سطح ویژه این کاتالیست ۹۶ m²/g و آلومینای خالص ۱۱۶ m²/g می‌باشند.

اما در روش سل-ژل، شکل ۵ (ج) به سبب توانایی بالای این روش در حفظ و کنترل ماهیت مواد، ذرات تولید شده دارای ابعادی بسیار کوچک و توزیع یکنواختی بوده‌اند. مقایسه تصاویر، توانایی روش سل-ژل در تولید ذرات کوچک با پراکندگی یکنواخت را نشان می‌دهد. ناهمواری سطح و فضاهای یکنواخت ایجاد شده در بین ذرات می‌تواند بر افزایش میزان تخلخل کاتالیست مؤثر باشد. کوچک‌تر بودن ذرات، نتایج بدست آمده در آنالیز XRD را تأیید می‌کند، زیرا در این آنالیز برای نمونه (ج) پیک مشخصی دیده نشد، بالطبع در ذرات کوچک‌تر، دانه‌ها توانایی رشد کمتری داشته و رشد صفحات بلوری محدودتر شده‌اند. ارزیابی توزیع آماری اندازه ذرات کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل در شکل ۵ نشان می‌دهد کلیه ذرات تولید شده کمتر از ۶۰ nm و در محدوده نانومتریکی می‌باشند. محاسبات نشان داد متوسط اندازه ذرات در حدود ۳۵/۹ nm می‌باشد.



شکل ۵ آنالیز FESEM پایه آلومینا (الف) و نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ سنتزی به روش‌های تلقیح (ب) و سل-ژل (ج).



شکل ۶ آنالیز سطح ویژه BET پایه آلومینا و نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ سنتزی به روش تلقیح و سل-ژل.

(الف) و (ج) مشاهده نمی‌شود. عدم حضور این نوع ارتعاش در نمودار ۷ (ج) به دلیل تولید بسیار کم در فاز آمورف یا عدم تولید این ترکیب می‌باشد. ارتعاشات موجود در محدوده‌های ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ cm⁻¹ و ۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ مربوط گروه عاملی OH و آب جذب سطحی شده می‌باشند. ارتعاش ویژه‌ای در عدد موج ۱۲۳۷۰ cm⁻¹ مربوط به جذب سطحی CO₂ موجود در محیط در شکل ۷ (ج) مشاهده می‌گردد که در دو نمونه دیگر ضعیف شده است. با توجه با خاصیت اسیدی گاز دی‌اکسیدکربن جذب این گاز بر سطح پایه و بر روی گروه عاملی OH- انجام پذیرفته است. ارتعاش قوی‌تر آن بر سطح به مفهوم حضور بیشتر این گاز و جذب بیشتر آن می‌باشد، لذا می‌توان بیان نمود که توانایی جذب سطحی این کاتالیست نسبت به کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح بیشتر می‌باشد. جذب بیشتر CO₂ اثرات ویژه‌ای در پیشبرد واکنش اصلی فرآیند ریفورمینگ خشک متان (معادله ۱) و کاهش کک تولید شده بر آن از طریق عکس واکنش بودوارد دارد. سطح بیشتر و اندازه ذرات کوچکتر کاتالیست Ni/Al₂O₃ پتانسیل بالاتر این کاتالیست در جذب CO₂ را نشان می‌دهد. **ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها در ریفورمینگ خشک متان**

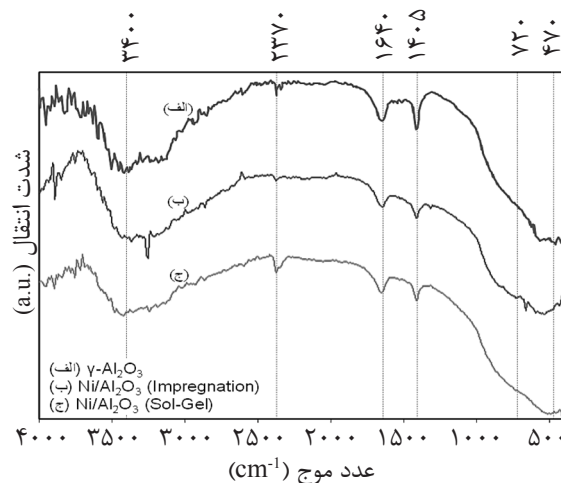
تأثیر روش سنتز در تبدیل CO₂ و CH₄

در شکل ۸ نتایج اثر تغییر دما بر میزان تبدیل خوراک کاتالیست‌ها نمایش داده شده است.

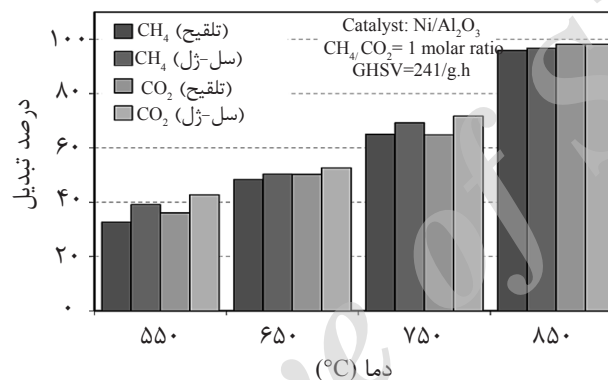
این موضوع می‌تواند به دلیل مسدود شدن خلل و فرج پودر گاما-آلومینای خالص با ذرات نیکل افزوده شده به آن باشد. با توجه به ماهیت روش، کاهش سطح امری طبیعی می‌باشد. افزون بر این عوامل، کاهش نسبی ناهمواری‌های سطحی که در تصاویر FESEM مشاهده شد، می‌تواند بر کاهش سطح ویژه این کاتالیست موثر بوده باشد. سطح ویژه کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل ۱۱۹ m²/g به‌دست آمده که در مقایسه با کاتالیست (ب) افزایش سطح داشته است. توزیع و اندازه مناسب ذرات و همچنین ناهمواری‌های یکنواخت سطح در این نمونه دلایل رشد سطح ویژه کاتالیست می‌باشند. این نتایج تأییدی است بر نتایج حاصل شده از آنالیز FESEM که در بخش‌های قبل توضیح داده شد.

آنالیز FTIR نانوکاتالیست‌ها

در شکل ۷ (الف)، (ب) و (ج) آنالیز FTIR آلومینای خالص و کاتالیست‌های تهیه شده به روش تلقیح و سل-ژل نمایش داده شده است. ارتعاشات کوچکی در محدوده کمتر از عدد موج ۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به باندهای O-M اکسیدهای فلزی (Al-O, Ni-O) مشاهده می‌شود [۳۴-۳۶]. در محدوده عدد موج ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ cm⁻¹ ارتعاشات کوچکی از Ni-O-Al در شکل ۷ (ب) به وجود آمده که تأییدی بر نتایج موجود در الگوی XRD مبنی بر تولید ترکیبات اسپینل NiAl₂O₄ می‌باشد در حالی که در اشکال ۶



شکل ۷ آنالیز FTIR پایه آلومینا (الف) و نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ سنتزی به روش تلخیص (ب) و سل-ژل (ج).



شکل ۸ تأثیر روش سنتز در تبدیل CH₄ و CO₂ روی نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ در دماهای مختلف.

مقدار تبدیل متان و CO₂ به ترتیب ۹۶ و ۹۷٪ در دمای ۸۵۰ °C می‌باشند. در این دما تبدیل خوراک رشد چشمگیری نسبت به دماهای قبل از آن داشته زیرا واکنش DRM^۲ گرماگیر بوده و در دمای بالاتر پیشرفت آن افزایش یافته است. با توجه به مطالعه ژانگ [۱۱ و ۱۴] و همکاران ثابت تعادل واکنش‌های ریفورمینگ خشک و تجزیه متان در این دما رشد چشمگیری نسبت به سایر واکنش‌های موجود در این فرآیند داشته، لذا علاوه بر افزایش تبدیل خوراک، مقدار آنها نیز به هم نزدیک شده زیرا واکنش حاکم، واکنش ریفورمینگ خشک بوده که نسبت گاز سنتز تولیدی آن یک می‌باشد.

روند کلی نتایج نشان می‌دهد با افزایش دما به دلیل گرماگیر بودن واکنش اصلی در فرآیند ریفورمینگ خشک متان، تبدیل خوراک افزایش می‌یابد. در کلیه دماها میزان تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل بین ۴ تا ۱۲٪ بیشتر از روش تلخیص می‌باشد. همان‌طور که از آنالیزها در بخش قبل مشخص شد، کاتالیست Ni/Al₂O₃ که به روش سل-ژل تهیه شده بود، دارای سطح ویژه بالاتر و اندازه ذرات کوچکتری بوده و همچنین توزیع یکنواخت‌تر ذرات این کاتالیست سبب جذب بالاتر خوراک و پیشرفت مناسب‌تر واکنش هدف بوده است. در کلیه دماها تبدیل CO₂ بیشتر از متان بوده که این موضوع به دلیل رخ دادن عکس واکنش آب-گاز^۱ (واکنش ۲) بوده که با مصرف دی‌اکسیدکربن و هیدروژن میزان تبدیل این گاز را افزایش داده است.

1. Reverse Water Gas shift Reaction (RWGR)
2. Dry Reforming of Methane (DRM)

تأثیر روش سنتز در راندمان تولید H_2 و CO

باشد. مقدار بازدهی هیدروژن و منوکسید کربن برای کاتالیست تولید شده به روش سل-ژل در دمای $^{\circ}C$ ۸۵۰، ۹۶ و ۹۸٪ می‌باشند.

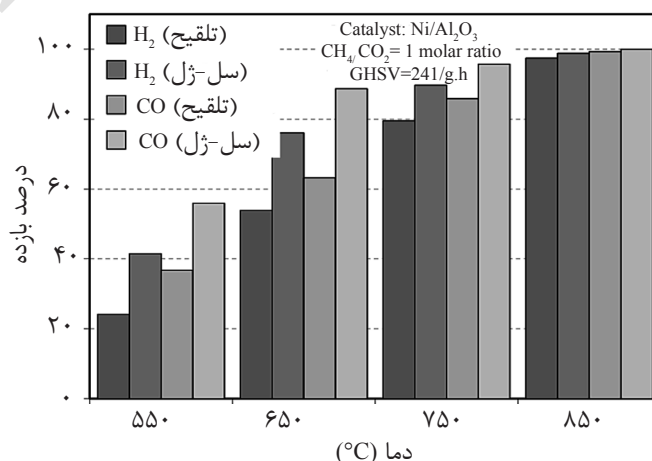
تأثیر روش سنتز در نسبت H_2/CO تولیدی

بررسی اثر دما بر انتخاب‌پذیری کاتالیست‌ها در شکل ۱۰ نمایش داده شده است. همانطور که نمودارها نشان می‌دهند، افزایش عملکرد کاتالیست‌ها در دمای بالاتر ناشی از افزایش اثر واکنش اصلی و کاهش اثر واکنش‌های جانبی می‌باشد، زیرا آنچه که نسبت گاز سنتز تولیدی را از نسبت استوکیومتری دور می‌کند، حضور واکنش‌های جانبی به ویژه عکس واکنش گاز-آب می‌باشد. نسبت گاز سنتز در دمای $^{\circ}C$ ۸۵۰ برای دو کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل و تلقیح ۰/۹۹ و ۰/۹۷ به دست آمده است.

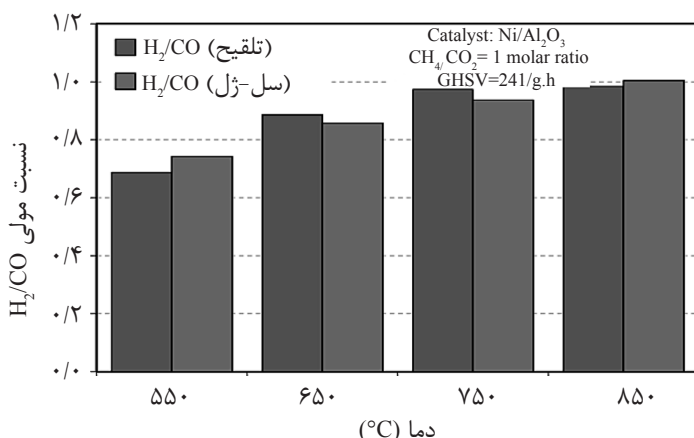
بررسی میزان و نوع کک تشکیل شده روی نانوکاتالیست مستعمل

بررسی مقدار و نوع کک تولید شده کاتالیست Ni/Al_2O_3 پس از تست پایداری توسط آنالیز TG-DTG اتمسفر هوا توسط شکل ۱۱ نمایش داده شده است. منطقه ۲ مربوط به اکسیداسیون کربن نوع آلفا ($C\alpha$) حدود ۱/۶٪، ناحیه ۳ کربن بتا ($C\beta$) به میزان ۵/۵٪ وزنی و پیک گرماده در منطقه ۴ اکسید شدن کربن گاما ($C\gamma$) را نشان می‌دهد که مقدار آن ۰/۷٪ وزنی می‌باشد [۳۷]. کربن $C\alpha$ یک حد وسط بسیار مهم در فرآیند ریفرمینگ خشک متان است که بسیار فعال بوده و موجب تولید CO می‌گردد.

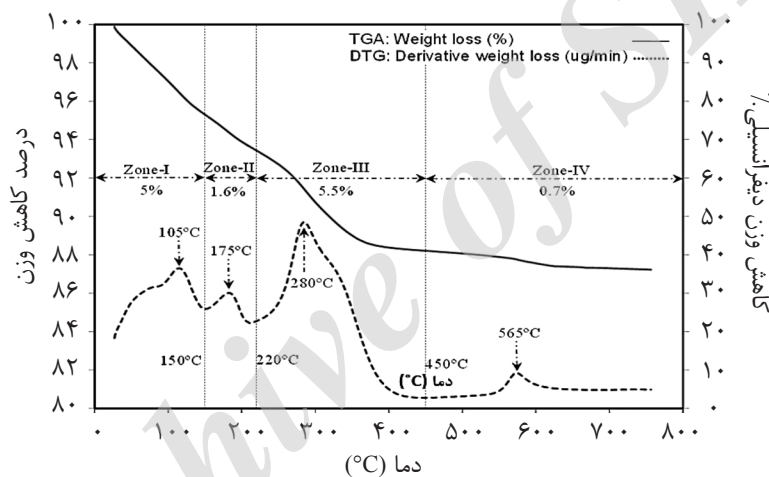
نموار میله‌ای بازدهی محصولات دو کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح و سل-ژل در شکل ۹ نمایش داده شده است. روند افزایشی بازده با افزایش دما به دلیل گرماگیر بودن فرآیند مشاهده می‌شود. بازدهی محصولات در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل بیشتر از روش تلقیح بوده است. این موضوع با نتایج به دست آمده از آنالیزها همخوانی داشته، زیرا روش سل-ژل اثرات بسیار مطلوب‌تری نسبت به تلقیح داشته است. بالاتر بودن مقدار بازده CO نسبت به هیدروژن به سبب عکس واکنش گاز-آب و تولید این گاز و مصرف هیدروژن می‌باشد. در دماهای پایین‌تر تفاوت دو روش بیشتر به چشم می‌خورد. آنچه که در دمای بالا اثر غالب دارد انرژی مناسب است که سبب پیشرفت واکنش گردیده و در نتیجه مقدار بازدهی محصولات دو کاتالیست نزدیک به هم می‌گردند. اما در دمای پایین خواص ویژه کاتالیست اعم از سطح بالاتر و اندازه ذرات کوچکتر بوده که تفاوت را ایجاد نموده است. با توجه به مطالعات ترمودینامیکی این فرآیند در مطالعات گذشته [۱۰، ۱۱، ۱۴ و ۳۳]، ثابت تعادل عکس واکنش بودوارد بیشتر بوده و تولید CO در این محدوده دمایی بیشتر می‌باشد، لذا با توجه به توان بالاتر کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل در جذب CO_2 پیشرفت این واکنش نیز می‌تواند علاوه بر دلایل قبل، سبب افزایش بیشتر تولید گاز CO نسبت به دماهای بالاتر بوده



شکل ۹ تأثیر روش سنتز در راندمان تولید H_2 و CO روی نانوکاتالیست Ni/Al_2O_3 در دماهای مختلف.



شکل ۱۰ تأثیر روش سنتز در نسبت H₂/CO تولیدی روی نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ در دماهای مختلف.



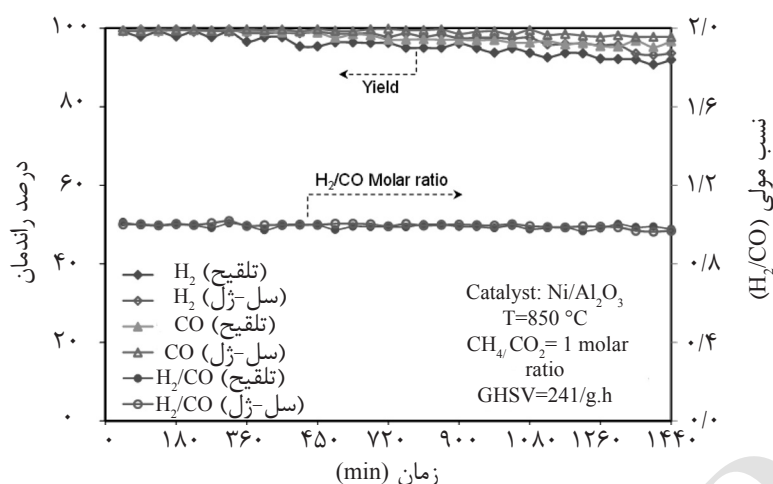
شکل ۱۱ آنالیز TG-DTG نانوکاتالیست Ni/Al₂O₃ مستعمل برای بررسی میزان و نوع کک تشکیل شده.

بسیار کمتر از انواع دیگر بوده است.

بررسی پایداری نانوکاتالیست‌ها

به منظور بررسی پایداری فعالیت کاتالیست‌ها، عملکرد آنها در بهترین شرایط دمایی بدست آمده از آزمایشات قبل که دمای ۸۵۰°C می‌باشد و در طی ۲۴ hr مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۱۲ نمایش داده شده است. هر دو کاتالیست دچار کاهش فعالیت شده و ارزیابی‌ها نشان داد. کاتالیست Ni/Al₂O₃ تهیه شده به روش سل-ژل دارای پایداری مناسب‌تری بوده و مقدار کاهش بازده هیدروژن در آن پس از ۲۴ hr در حدود ۰.۳٪ کمتر از کاهش در نمونه تهیه شده به روش تلقیح می‌باشد.

همچنین کربن C β نیز در محیط فرآیند با H₂ و CO₂ واکنش داده و CH₄ و CO تولید می‌کند. این کربن پایداری بالاتری نسبت به نوع قبل دارد. کربن C α و C β از نوع کربن گرافیتی و پلیمری می‌باشند [۳۹]. اما کربن C γ دارای پایداری بسیار بالایی است و در اثر برهمکنش دو نوع کربن قبل با یکدیگر یا با خودشان تولید می‌شود [۳۷]. از آنجا که کربن C α سهم کمی در کاتالیست مستعمل داشته و دارای فعالیت بالایی می‌باشد، لذا تولید CO بالا در دماهای پایین می‌تواند ناشی از واکنش این کک بوده باشد. به دلیل مدت زمان کم ارزیابی کاتالیست در طی ۲۴ hr، مقدار تولید کربن نوع C γ



شکل ۱۲ پایداری نانوکاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ سنتزی به روش تلقیح و سل - ژل در ریفرمینگ خشک متان.

به روش سل-ژل را نشان داد. بررسی کاتالیست‌ها در فرآیند ریفرمینگ خشک متان نشان داد روش سل-ژل سبب افزایش فعالیت کاتالیست شده و گاز سنتز تولید شده از آن در دمای 850°C نسبتی بسیار نزدیک ($0/99$) به نسبت استوکیومتری داشته است. مقدار کاهش فعالیت این کاتالیست در طی 24 hr و دمای 850°C نصف مقدار ایجاد شده در روش تلقیح بوده که ناشی از توانمندی بالای این کاتالیست در جذب CO_2 بوده است. آنالیز TG-DTG از کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ نشان داد در طی 24 hr سه نوع کک $\text{C}\alpha$ ، $\text{C}\beta$ و $\text{C}\gamma$ روی سطح کاتالیست تشکیل شده که نوع آلفا دارای فعالیت بالاتری در دمای پایین بوده که می‌توانست بر افزایش تولید CO در محدوده‌های پایین دمای را سبب شده باشد. ثابت نگهداشتن فعالیت کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده به روش سل-ژل با استفاده از تقویت‌کننده‌های پایه و فاز فعال می‌تواند در مطالعات بعدی بررسی گردد.

تشکر و قدردانی

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

این پدیده را می‌توان تا حدی بدین دلیل دانست که جذب بیشتر گاز CO_2 بر کاتالیست سل-ژل به دلیل سطح بالاتر و اندازه ذرات کوچکتر، موجب شده تا این گاز هرچه بیشتر در معرض کک تولید شده بر سطح کاتالیست قرار بگیرد، در نتیجه عکس واکنش بودوار بهتر و بیشتر رخ داده که این موضوع می‌تواند زدایش کک تولید شده را به همراه داشته است. در نتیجه این موضوع می‌تواند کاتالیست را برای مدت زمان بیشتری فعال نگه دارد.

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد روش سل-ژل اثرات بسیار ویژه‌ای بر خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ داشته است. ارزیابی آنالیزهای FESEM، XRD و BET نشان داد تنها با تغییر روش سنتز ذراتی با ابعاد بسیار کوچک و با پراکندگی بسیار یکنواخت در مقیاس نانومتری تولید شده است. متوسط اندازه ذرات توسط آنالیز PSD $35/90$ نانومتر برای کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل به دست آمد. این نتایج سبب افزایش سطح ویژه و فعالیت کاتالیست گردید. آنالیز FTIR علاوه بر تأیید عدم تشکیل ترکیبات اسپینل قدرت جذب بالاتر CO_2 توسط کاتالیست تهیه شده

مراجع

- [1]. Abdollahifar M., Haghghi M., Babaluo A. A. and Khajeh Talkhoncheg S., "Sono-synthesis and characterization of bimetallic Ni-Co/ Al_2O_3 -MgO nanocatalyst: effects of metal content on catalytic properties and activity for hydrogen production via CO_2 reforming of CH_4 ," Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 31, pp. 173-183, 2016.
- [2]. Yahyavi S. R., Haghghi M., Shafiei S., Abdollahifar M. and Rahmani F., "Ultrasound-assisted synthesis and physicochemical characterization of Ni-Co/ Al_2O_3 -MgO nanocatalysts enhanced by different amounts of MgO used for CH_4/CO_2 reforming," Energy Conversion and Management, Vol. 97, pp. 273-281, 2015.
- [3]. Sharifi M., Haghghi M. and Abdollahifar M., "Sono-dispersion of bimetallic Ni-Co over zeolite Y used in conversion of greenhouse gases CH_4/CO_2 to high valued syngas," Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 23, pp. 547-558, 2015.
- [4]. Vafaeian Y., Haghghi M. and Aghamohammadi S., "Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via CO_2 reforming of methane," Energy Conversion and Management, Vol. 76, pp. 1093-1103, 2013.
- [5]. Sajjadi S. M., Haghghi M., Alizadeh Eslami A. and Rahmani F., "Hydrogen Production via CO_2 -Reforming of Methane over Cu and Co Doped Ni/ Al_2O_3 Nanocatalyst: Impregnation vs. Sol-Gel Method and Effect of Process Conditions and Promoter," Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 67, No. 3, pp. 601-617, 2013.
- [6]. Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Fallah Jafari M. and Khorram S., "Conversion of CH_4/CO_2 to Syngas over Ni-Co/ Al_2O_3 - ZrO_2 Nanocatalyst Synthesized via Plasma Assisted Co-impregnation Method: Surface Properties and Catalytic Performance," Journal of Applied Physics, Vol. 114, No. 9, pp. 094301, 2013.
- [7]. Akpan E., Sun Y., Kumar P., Ibrahim H., Aboudheir A. and Idem R., "Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/ CeO_2 - ZrO_2 catalyst in a packed bed tubular reactor," Chemical Engineering Science, Vol. 62, No. 15, pp. 4012-4024, 2007.
- [8]. Avraam D. G., Halkides T. I., Liguras D. K., Bereketidou O. A. and Goula M. A., "An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 18, pp. 9818-9827, 2010.
- [9]. Xu J., Zhou W., Li Z., Wang J. and Ma J., "Biogas reforming for hydrogen production over nickel and cobalt bimetallic catalysts," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 34, No. 16, pp. 6646-6654, 2009.
- [10]. Haghghi M., Sun Z. q., Wu J. h., Bromly J., Wee H. L., Ng E., Wang Y. and Zhang D. k., "On the reaction mechanism of CO_2 reforming of methane over a bed of coal char," Proceedings of the Combustion Institute, Vol. 31, No. 2, pp. 1983-1990, 2007.
- [11]. Zhang J., Wang H. and Dalai A. K., "Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO_2 reforming of CH_4 ," Applied Catalysis A: General, Vol. 339, No. 2, pp. 121-129, 2008.
- [12]. Pompeo F., Nichio N. N., Souza M. M. V. M., Cesar D. V., Ferretti O. A. and Schmal M., "Study of Ni and Pt catalysts supported on α - Al_2O_3 and ZrO_2 applied in methane reforming with CO_2 ," Applied Catalysis A: General, Vol. 316, No. 2, pp. 175-183, 2007.
- [13]. Ling QianYan Z., "Studies on the Adsorption and Dissociation of Methane and Carbon Dioxide on

- Nickel*," Journal of Natural Gas Chemistry, Vol. 11, pp. 151–158, 2002.
- [14]. Zhang J., Wang H. and Dalai A., "Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane," Journal of Catalysis, Vol. 249, No. 2, pp. 300-310, 2007.
- [15]. Abdollahifar M., Haghghi M. and Sharifi M., "Dry reforming of methane over nanostructured Co/Y catalyst for hydrogen production: effect of ultrasound irradiation and Co-loading on catalyst properties and performance," Energy Conversion and Management, Vol. 103, pp. 1101-1112, 2015.
- [16]. Sharifi M., Haghghi M. and Abdollahifar M., "Hydrogen production via reforming of biogas over nanostructured Ni/Y catalyst: effect of ultrasound irradiation and Ni-Content on catalyst properties and performance," Materials Research Bulletin, Vol. 60, pp. 328-340, 2014.
- [17]. Abdollahifar M., Haghghi M. and Babaluo A. A., "Syngas production via dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃-MgO nanocatalyst synthesized using ultrasound energy," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 20, No. ۴, pp. ۲۰۱۴, ۱۸۵۱-۱۸۴۵.
- [18]. Reshetenko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L. and Ushakov V. A., "Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition," Applied Catalysis A: General, Vol. 247, No. 1, pp. 51-63, 2003.
- [19]. Saedy S., Haghghi M. and Amirkhosrow M., "Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanopowder. Part I: Effect of crystallization time," Particuology, Vol. 10, No. 6, pp. 729-736, 2012.
- [20]. Foo S. Y., Cheng C. K., Nguyen T. H. and Adesina A. A., "Kinetic study of methane CO₂ reforming on Co-Ni/Al₂O₃ and Ce-Co-Ni/Al₂O₃ catalysts," Catalysis Today, Vol. 164, No. 1, pp. 221-226, 2011.
- [21]. Nagaraja B. M., Bulushev D. A., Beloshapkin S. and Ross J. R. H., "The effect of potassium on the activity and stability of Ni-MgO-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane to give synthesis gas," Catalysis Today, Vol. 178, No. 1, pp. 132-136, 2011.
- [22]. Pompeo F., Nichio N., Ferretti O. and Resasco D., "Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 30, No. 13-14, pp. 1399-1405, 2005.
- [23]. Luengnaruemitchai A. and Kaengsilalai A., "Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide," Chemical Engineering Journal, Vol. 144, No. 1, pp. 96-102, 2008.
- [24]. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K. and Fierro J. L. G., "Ni-based catalysts for reforming of methane with CO₂," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, No. 21, pp. 15966-15975, 2012.
- [25]. San Jose Alonso D., Illan-Gomez M. J. and Román-Martínez M. C., "Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 38, No. 5, pp. 2230-2239, 2013.
- [26]. Newnham J., Mantri K., Amin M. H., Tardio J. and Bhargava. S. K., "Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane," international journal of hydrogen energy Vol. 32, No. 2, pp. 1454–1464, 2011.
- [27]. Hao Z., Zhu Q., Jiang Z., Hou B. and Li H., "Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation

- on their stability for CH_4 - CO_2 reforming in a fluidized bed," *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, No. 1, pp. 113-121, 2009.
- [28]. Xu L., Zhao H., Song H. and Chou L., "Ordered mesoporous alumina supported nickel based catalysts for carbon dioxide reforming of methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 9, pp. 7497-7511, 2012.
- [29]. Pakhare D., Shaw C., Haynes D., Shekhawat D. and Spivey J., "Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores ($La_2Zr_2O_7$) for dry (CO_2) reforming of methane (DRM)," *Journal of CO_2 Utilization*, Vol. 1, pp. 37-42, 2013.
- [30]. Corma A., "Solid acid catalysts," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 2, No. 1, pp. 63-75, 1997.
- [31]. Sun H., "Preparation and evaluation of Sol-Gel made Nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane," M.Sc Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, 2005.
- [32]. Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Jafari M. F. and Estifae P., "Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al_2O_3 - ZrO_2 nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO_2 reforming of CH_4 ," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 19, No. 5, pp. 1566-1576, 2013.
- [33]. Nikoo M. K. and Amin N. A. S., "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation," *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, No. 3, pp. 678-691, 2011.
- [34]. Dabbagh H. A. and Zamani M., "Catalytic conversion of alcohols over alumina-zirconia mixed oxides: Reactivity and selectivity," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 404, No. 1-2, pp. 141-148, 2011.
- [35]. Abbasi Z., Haghghi M., Fatehifar E. and Saedy S., "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al_2O_3 - CeO_2 catalysts for total oxidation of VOCs," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 2-3, pp. 1445-54, 2011.
- [36]. Ryczkowski J., "IR spectroscopy in catalysis," *Catalysis Today*, Vol. 68, No. 4, pp. 263-381, 2001.
- [37]. Xu J., Zhou W., Wang J., Li Z. and Ma J., "Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over $Ni/La_2O_3/Al_2O_3$ catalysts," *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 30, No. 11, pp. 1076-1084, 2009.
- [38]. Yue Y., Zhao X., Hua W. and Gao Z., "Nanosized titania and zirconia as catalysts for hydrolysis of carbon disulfide," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 46, No. 3, pp. 561-572, 2003.
- [39]. Guo J., Lou H. and Zheng X., "The deposition of coke from methane on a $Ni/MgAl_2O_4$ catalyst," *Carbon*, Vol. 45, No. 6, pp. 1314-1321, 2007.