

بررسی تأثیر مواد فعال سطحی بر ساختار و فعالیت کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ریفرمینگ خشک متان

مسعود خواجه نوری، مهران رضایی*⁺، فرشته مشکانی

کاشان، دانشگاه کاشان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، آزمایشگاه تحقیقاتی کاتالیست و مواد پیشرفته

چکیده: در این پژوهش، از سه ماده پلیمری فعال سطحی PVA، P123 و PEG برای ساخت منیزیم اکسید در شرایط به‌طور کامل یکسان با روش هم‌رسوبی استفاده شده است. نمونه‌های تهیه شده با روش‌های XRD، BET و SEM مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ماده فعال سطحی اثر مثبتی بر روی مساحت سطح و اندازه حفره‌های منیزیم اکسید دارد. منیزیم اکسید تهیه شده با ماده فعال سطحی PVA بیش‌ترین سطح را در میان نمونه‌های تهیه شده دارد. کاتالیست Ni ۱۰٪ روی پایه منیزیم اکسید تهیه شده با سه ماده فعال سطحی PVA، P123 و PEG در فرایند ریفرمینگ خشک متان مورد ارزیابی راکتوری قرار گرفتند. همه نمونه‌ها پایداری مناسبی در مدت زمان بررسی ۳۰۰ دقیقه داشتند و نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم اکسید تهیه شده با P123 بیش‌ترین فعالیت را در فرایند ریفرمینگ خشک متان دارد.

واژه‌های کلیدی: منیزیم اکسید؛ ریفرمینگ خشک؛ کاتالیست؛ ماده فعال سطحی.

KEYWORDS: Magnesium oxide; Dry reforming; Catalyst; Surfactant.

مقدمه

از نظر زیست محیطی اهمیت زیادی دارد [۳]. کاتالیست‌هایی که مبنای نیکلی دارند و کاتالیست‌های فلزهای نجیب پایه‌دار (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) در فرایند ریفرمینگ خشک متان عملکرد قابل‌پذیرشی دارند [۴]. نکته شایان توجه در مورد این کاتالیست‌ها آن است که پیش‌تر این کاتالیست‌ها با حضور کربن غیرفعال می‌شوند که این غیرفعال شدن وابسته به ساختار و ترکیب کاتالیست است [۵]. به‌طور کلی جدی‌ترین مشکل در ریفرمینگ متان با کربن دی‌اکسید ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) غیرفعال شدن به علت تشکیل کربن است، که از طریق واکنش‌های زیر ایجاد می‌شود [۶].

در سال‌های اخیر تبدیل کاتالیستی کربن دی‌اکسید به فراورده‌های با ارزش از اهمیت زیادی برخوردار بوده و واکنش این ماده با متان به منظور تولید گاز سنتز، مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند برتری‌های زیادی نسبت به فرایندهای ریفرمینگ متان با بخار و یا اکسیداسیون جزئی متان دارد [۱، ۲]. گاز سنتز تولید شده با این روش از نسبت پایینی از هیدروژن به کربن منواکسید برخوردار است که برای فرایند فیشر - تروپش برای تولید هیدروکربن‌های مایع و مشتق‌های اکسیژن‌دار مناسب می‌باشد. این فرایند به دلیل استفاده از گازهای متان و کربن دی‌اکسید، به عنوان ماده اولیه

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: rezaei@kashanu.ac.ir

هیدروترمال به همراه برتری‌هایی مانند مصرف پایین انرژی، ارایه داده‌اند. CTAB، ماده فعال سطحی کاتیونی، برای بهبود تشکیل بلور و پراکندگی هیدروکسید منیزیم در روش هیدروترمال بدون افزودن هیچ ناخالصی خارجی دیگری به کار می‌رود. این پژوهشگران نشان داده‌اند که چگونه CTAB موجب بهبود تشکیل بلور و پراکندگی در این روش می‌شود [۱۷]. استفاده از مواد فعال سطحی غیر یونی مانند PVA^(۲) نسبت به CTAB و دیگر ماده‌های فعال سطحی کاتیونی دارای برتری‌های زیر هستند [۱۸].

الف: ضخامت دیواره معدنی بزرگتر، که منجر به افزایش پایداری هیدروترمال اکسیدهای مزو حفره می‌شود.
ب: کنترل قطر حفره با تغییر نوع و غلظت ماده فعال سطحی آسان‌تر می‌شود.

ج: حذف حلال توسط استخراج حلال آسان‌تر است (به دلیل آنکه پیوند هیدروژنی در مقایسه با پیوند الکترو استاتیک بین قالب^(۳) و شبکه معدنی سست‌تر است).

در این مقاله به بررسی ساختار پایه منیزیم اکسید تهیه شده با سه ماده فعال سطحی پلیمری PVA، P123^(۴) و PEG^(۵) پرداخته شده است. و همچنین عملکرد کاتالیست 10% Ni/MgO با پایه‌های منیزیم اکسید تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون در فرایند ریفرمینگ خشک متان بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد و ساخت کاتالیست

برای ساخت پایه‌های منیزیم اکسید از نمک $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ محلول آبی آمونیاک (۲۵ درصد وزنی) و مواد فعال سطحی پلی ونیل الکل (PVA, MW=۷۲۰۰۰)، پلی اتیلن گلیکول (PEG, MW=۴۰۰) و ماده فعال سطحی پلی اتیلن گلیکول - پلی پروپیلن گلیکول (P123, MW=۵۸۰۰) استفاده شده است. ویژگی‌های مواد مصرفی در ساخت پایه و سایر مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است. ساخت پایه کاتالیست به روش رسوب‌گیری همراه با افزودن مواد فعال سطحی گوناگون پلی ونیل الکل (PVA, MW=۷۲۰۰۰)،



ویژگی‌های پایه کاتالیست، فعالیت کاتالیستی را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد که علت آن تغییرات مساحت سطحی جزء فعال فلزی و خاصیت اسید - بازی کاتالیست می‌باشد. از آنجایی که کربن دی‌اکسید به عنوان یک گاز اسیدی شناخته می‌شود، در نتیجه استفاده از یک کاتالیست بازی می‌تواند سبب افزایش جذب سطحی و تجزیه کربن دی‌اکسید شود. از سوی دیگر هنگامی که پایه کاتالیست به صورت ذره‌هایی متشکل از بلورهای کوچک تولید شود، مساحت سطحی و ویژگی‌های کاتالیستی بالایی را برای این فرایند خواهد داشت [۷]. منیزیم اکسید ویژگی‌های بی‌همتای نوری، الکترونیکی، مغناطیسی، گرمایی، مکانیکی و شیمیایی دارد [۸]. افزون بر این کاربردهای بسیاری به عنوان افزودنی در صنایع نسوز، صنایع رنگ و فرآورده‌های ابررسانا دارد [۹ - ۱۱]. از جمله مهم‌ترین کاربردهای منیزیم اکسید، کاربرد آن در زمینه‌های کاتالیستی برای واکنش‌های آلی گوناگون به دلیل ویژگی‌های بازی قوی آن است که موجب تشکیل دسته‌ای به طور کامل مجزا از دیگر پایه‌ها و جاذب‌هایی مانند آلومینا، زئولیت‌ها، کربن فعال، سیلیکا و غیره که ویژگی‌های اسیدی، خنثی یا بی‌شکل دارند، شده است. همچنین منیزیم اکسید به عنوان یک پایه مهم برای کاتالیست‌های فلزی محسوب می‌شود. برای نمونه کاتالیست نیکل بر پایه‌ی منیزیم اکسید خاصیت ضد کربنی مؤثری را در واکنش ریفرمینگ خشک متان نشان داده است [۱۲ - ۱۴]. از جمله مرسوم‌ترین روش‌های متداولی که برای تهیه منیزیم اکسید وجود دارد، تجزیه‌ی گرمایی نمک‌های متفاوت منیزیم می‌باشند [۱۶، ۱۵]. منیزیم اکسید تهیه شده به این روش بیش‌تر اندازه ذره‌های به نسبت بزرگ و متفاوت و مساحت سطحی پایین دارند که از عیب‌های آن در کاربردهای متفاوت می‌باشند. بنابراین روش جدید و ارزان قیمتی که منیزیم اکسید با مساحت سطحی بالا و اندازه ذره‌های کوچک تولید کند ضروری به نظر می‌رسد. *Yau* و همکاران [۱۷] گزارشی پیرامون روش هیدروترمال به کمک CTAB^(۱) برای تهیه ذره‌های بسیار کوچک $Mg(OH)_2$ با پراکندگی بسیار بالا در دمای به نسبت پایین

(۱) Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide

(۲) Polyvinyl alcohol

(۳) Template

(۴) poly(ethylene glycol)-poly(propylene glycol)-poly(ethylene glycol)

(۵) Polyethylene glycol

جدول ۱- ویژگی‌های مواد اولیه مصرفی.

درجه خلوص	شرکت	فرمول	نام ماده‌ی شیمیایی
%۹۹	Merck	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	نیترات منیزیم شش آبه
%۹۹	Merck	$H(OCH_2CH_2)_nOH$	پلی اتیلن گلیکول
%۹۹	Merck	$[-CH_2CHOH-]_n$	پلی وینیل الکل
-	Sigma Aldrich	Pluronic® P-123 ($C_7H_8O \cdot C_7H_8O$) _x	پلی اتیلن گلیکول - پلی پروپیلن گلیکول - پلی اتیلن گلیکول
%۲۵	Rankem	NH_4OH	محلول آمونیاک
%۹۹	Merck	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	نیترات نیکل شش آبه

مدت یک شبانه روز برای تبخیر کامل حلال و خارج کردن رطوبت موجود در حفره‌های آن خشک شدند. در این مرحله از آون شرکت تز فن و دارای کنترل کننده دما با مدل MX4 از شرکت Hanyoung استفاده شد.

مرحله ششم: در این مرحله نمونه‌های خشک شده در دمای $700^\circ C$ و به مدت ۴ ساعت در یک کوره الکتریکی با قابلیت برنامه ریزی دمایی ساخت شرکت آتین کلسینه شدند. در شکل ۱ مرحله‌های ساخت نمونه‌ها نشان داده شده است.

در ادامه برای ساخت کاتالیست 10% Ni/MgO پایه منیزیم اکسید تهیه شده در ابتدا به منظور حذف رطوبت سطحی جذب شده از محیط در دمای $100^\circ C$ خشک شد و سپس پایه پودری خشک شده با غلظت مشخص محلول آبی نیترات نیکل مدت ۴h در دمای اتاق و با هم‌زدن مداوم تلقیح شد.

بعد از انجام عمل تلقیح، نمونه‌ها در دمای $80^\circ C$ خشک شدند و سپس در دمای $500^\circ C$ (شیب گرمایی: $5^\circ C/min$) و به مدت ۴ ساعت تحت اتمسفر هوا کلسینه شدند.

آزمون‌های تعیین ویژگی‌های

الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (Philips-PW-1840) و با منبع تابش $Cu-K\alpha$ و صافی Ni تعیین شد. مساحت سطح ویژه نمونه‌ها نیز با استفاده از دستگاه آنالیز کننده خودکار جذب سطحی گاز (Tristar 3020, Micromeritics) به روش جذب سطحی نیتروژن در دمای $196^\circ C$ - اندازه گیری شد. توزیع اندازه حفره‌ها نیز با استفاده از روش Barrett-Joyner-Halenda به دست آمد. برای به‌دست آوردن اطلاعات میکروساختاری از سطح نمونه‌ها،

پلی اتیلن گلیکول (PEG, MW=۴۰۰) و ماده فعال سطحی پلی اتیلن گلیکول - پلی پروپیلن گلیکول (P123, MW=۵۸۰۰)، در شش مرحله انجام گرفت که در این قسمت ویژگی‌های تجهیزهای آزمایشگاهی به کار برده شده با توجه به نوع مرحله مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

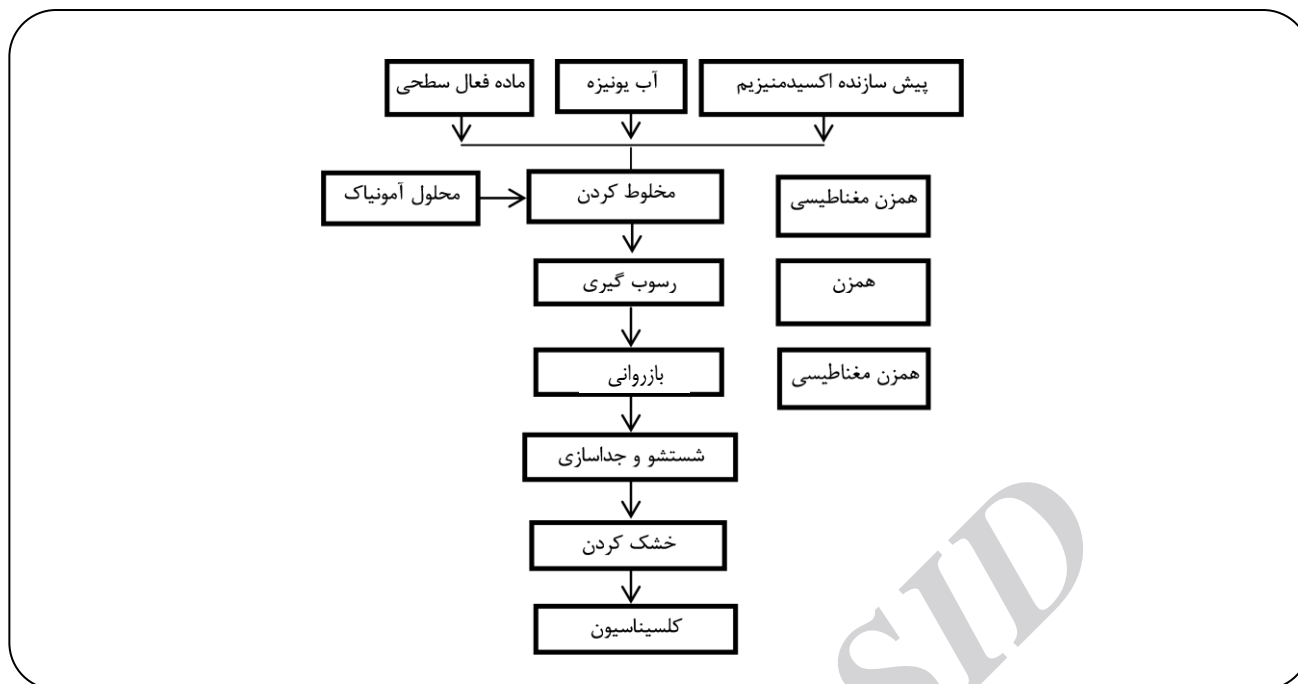
مرحله اول: شامل حل کردن مواد فعال سطحی در آب مقطر و سپس افزودن نمک نیترات منیزیم بود که این مرحله در دمای محیط و تحت هم‌زدن شدید صورت گرفت. برای انجام این کار از یک گرم‌کن مغناطیسی مدل RCT BASIC ساخت شرکت IKA کشور آلمان با قابلیت تنظیم دور تا بیشینه‌ی ۱۲۰۰ rpm و هم‌چنین تنظیم دما تا بیشینه‌ی $310^\circ C$ استفاده شد.

مرحله دوم: در این مرحله محلول آبی آمونیاک (۲۵% wt) به صورت قطره‌ای در دمای اتاق به محلول آبی دارای مواد فعال سطحی و منیزیم نیترات با هم‌زدن شدید افزوده شد تا pH محلول به ۱۰/۵ افزایش یافت. با توجه به اهمیت کنترل pH در این مرحله از pH متر مدل GLP 21 ساخت شرکت CRISON استفاده شد.

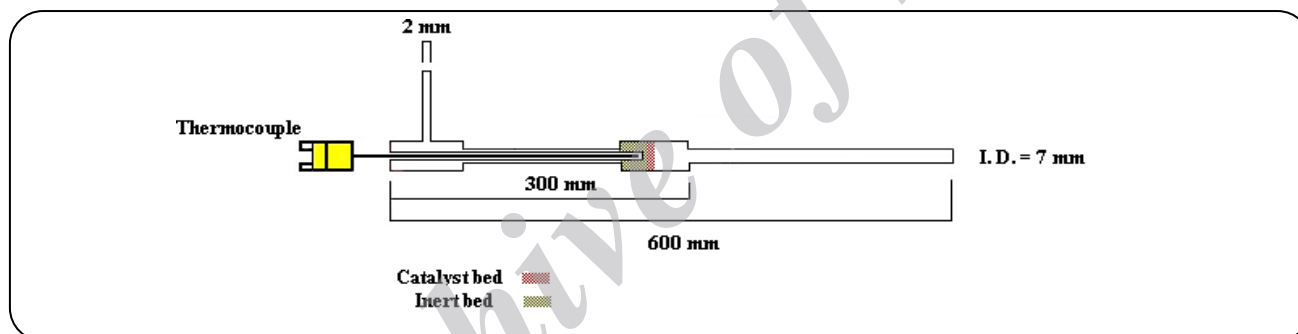
مرحله سوم: پس از رسوب‌گیری، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد و سپس تحت فرایند پیرسازی (دمای $80^\circ C$ ، زمان ۲۰h و هم‌زدن پیوسته) قرار گرفت.

مرحله چهارم: در این مرحله رسوب به‌دست آمده به منظور حذف مواد فعال سطحی باقی مانده با آب مقطر شستشو و صاف شد. برای انجام این کار محلول داخل قیف بوختر که کاغذ صافی در داخل آن قرار گرفت ریخته شد. برای جداسازی بهتر و تندتر از پمپ خلاء (Campton مدل TIC-501V) استفاده شد.

مرحله پنجم: در این مرحله نمونه‌ها در دمای $80^\circ C$ برای



شکل ۱- تهیه منیزیم اکسید با روش رسوب گیری همراه با افزودن ماده فعال سطحی.



شکل ۲- شمای راکتور بستر ثابت آزمایشگاهی.

شمایی از راکتور استفاده شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیش از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه شده، قرص‌های کاتالیست کلسینه شده خرد و ذره‌های با اندازه ۰/۲۸ - ۰/۴۸ برای انجام واکنش انتخاب شد. کاتالیست کلسینه شده (۲۰۰ میلی گرم) در عملیات گرمایی در دمای ۷۰۰°C با $GHSV=0.9 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ توسط هیدروژن به مدت ۴ ساعت احیا شد.

نتیجه‌ها و بحث

ویژگی‌ها ساختاری نمونه‌ها

الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده نشان می‌دهد که این نمونه‌ها

از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^(۱) TESCAN مدل VEGA استفاده شد.

فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده با استفاده از یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با قطر داخلی ۷ mm در فشار اتمسفری تعیین شد. شدت جریان گازها با کنترل کننده‌های شدت جریان جرمی (BROOKS 5850) کنترل شد. برای اندازه گیری دمای بستر کاتالیستی یک ترموکوپل بالای بستر تعبیه شده بود و دمای کوره نیز با یک کنترل کننده دمایی کنترل می شد. ترکیب درصد خوراک و فرآورده‌های واکنش با یک دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارگر هدایت گرمایی و یک ستون Carboxen 1000 تعیین شد.

(۱) SEM

جدول ۲- نتیجه‌های آنالیز BET منیزیم اکسید با مواد فعال سطحی گوناگون.

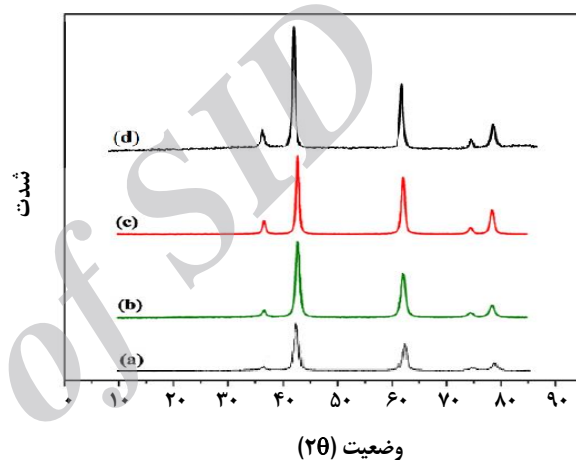
اندازه حفرات (nm)	حجم حفرات (cm ³ /g)	اندازه کریستالی (nm)			مساحت سطح (m ² /g)	پایه‌های کلسینه شده
		(۱۱۱)	(۲۰۰)	(۲۲۰)		
۲۴٫۷۰	۰٫۳۱	۲۳٫۶۲	۲۰٫۶۱	۱۷٫۴۰	۴۶٫۵۰	بدون ماده فعال سطحی
۱۶٫۶۰	۰٫۵۱	۲۵٫۴۰	۱۳٫۱۰	۱۷٫۴۰	۱۰۶٫۹۰	P123
۲۱٫۵۶	۰٫۶۶	۱۷٫۰۱	۱۲٫۳۰	۱۲٫۵۱	۹۱٫۰۶	PEG
۲۱٫۷۸	۰٫۶۹	۱۷٫۵۰	۱۲٫۸۰	۱۳٫۷۱	۱۱۶٫۰۰	PVA

با افزایش مساحت سطح، دسترسی مولکول‌ها به فصل مشترک و سطح منیزیم هیدروکسید افزایش یافته که سرانجام منجر به افزایش جذب سطحی آن می‌شود. استفاده از ماده فعال سطحی غیریونی (پلیمری) تأثیر مهمی بر روی سنتز بلورهای MgO دارد. به این ترتیب که ماده فعال سطحی بر روی صفحه‌ی بلور Mg(OH)_۲ از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های OH متصل به اتم‌های Mg(II) جذب سطحی می‌شود.

جذب سطحی مولکول‌های ماده فعال سطحی به چگالی سطحی اتم‌های Mg بستگی دارد و در بلورهای رسوب کرده Mg(OH)_۲ چگالی سطحی اتم‌های Mg در صفحه‌ی (۰۰۱) از دیگر صفحه‌ها بیشتر است [۱۹]. به طور کلی صفحه‌ی با چگالی سطحی بیشتر به وسیله‌ی جذب سطحی ماده فعال سطحی در فرایند رشد بلوری بسته شده و بنابراین رشد بلور در این جهت به میزان چشمگیری محدود می‌شود. به عبارت دیگر رشد هسته‌ای تنها در دو بعد صورت گرفته و منجر به تولید نانوصفحه‌ها می‌شود (شکل ۴) [۱۹].

افزون بر مکانیسم توضیح داده شده در بالا استفاده از ماکرومولکول‌ها در هنگام تهیه منیزیم اکسید مانع از به هم پیوستن ذره‌های در زمان فرایند رسوب‌گیری می‌شود. جذب سطحی ماده فعال سطحی در روی سطوح ذره‌ها منجر به ایجاد یک لایه محافظ می‌شود. در فضای بین ذره‌ای جنبش و حرکت مولکول‌های جذب شده سطحی، محدود شده که منجر به کاهش آنتروپی و در نتیجه افزایش در انرژی آزاد می‌شود (شکل ۵).

اثر دوم افزایش موضعی در غلظت ماکرو مولکول‌های جذب شده سطحی به عنوان دو لایه محافظی است که به داخل یکدیگر

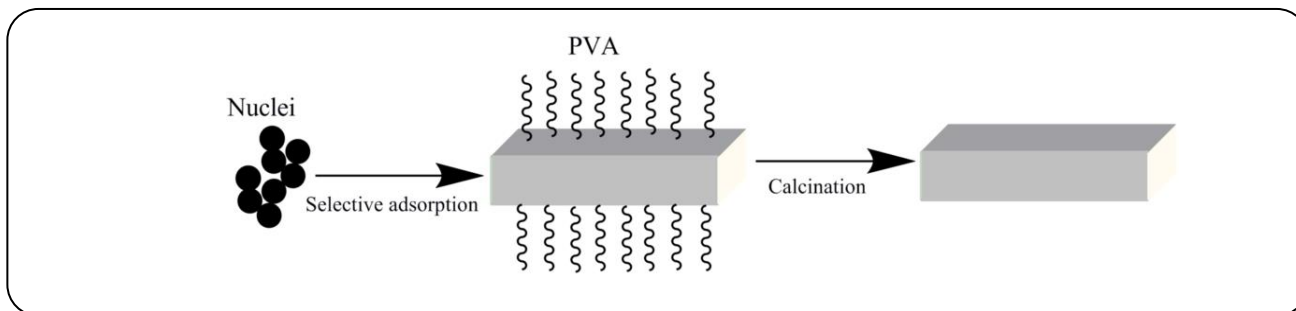


شکل ۳ - نمودار XRD منیزیم اکسید تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون (a) P123، (b) PEG، (c) PVA و (d) MgO خالص.

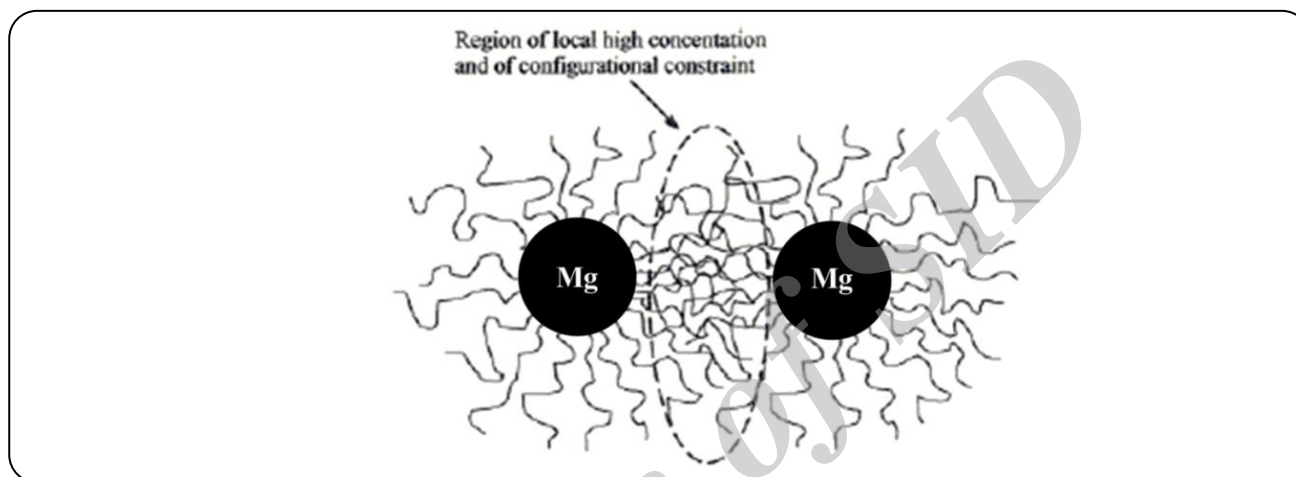
به صورت بلوری بوده و اندازه‌های بلوری نمونه‌ها به یکدیگر نزدیک می‌باشد. تمامی پیک‌ها تأیید کننده‌ی وجود فاز خالص منیزیم اکسید هستند. شکل ۳ نشان می‌دهد که پیک‌های منیزیم اکسید تهیه شده بدون ماده فعال سطحی بیشترین شدت و در نتیجه بیشترین اندازه بلوری را در بین نمونه‌های تهیه شده دارد.

نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۲ نشان می‌دهد که همه نمونه‌های تهیه شده دارای ساختار نانوبلوری هستند. افزودن ماده فعال سطحی، مساحت سطح منیزیم اکسید را افزایش داده است و سبب افزایش حجم حفره‌های منیزیم اکسید و کاهش اندازه حفره‌ها شده است.

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز BET نشان می‌دهد که پایه تهیه شده با ماده فعال سطحی PVA در مقایسه با P123 و PEG مساحت سطح بیشتر و حجم حفره‌های بیشتر دارد.



شکل ۴- مکانیسم تشکیل ذره‌های منیزیم اکسید [۱۹].



شکل ۵- مکانیسم پایدارسازی استریک ذره‌های تهیه شده [۱۹].

نشان داده شده است. دیده می‌شود که ریخت شناسی ذره‌ها این چهار نمونه متفاوت هستند. در نمونه تهیه شده بدون افزودن ماده فعال سطحی، ذره‌های متراکم شده و تجمع می‌کنند، در حالی که در نمونه تهیه شده با افزودن ماده فعال سطحی ذره‌های دارای شکل صفحه‌ای می‌باشند.

تأثیر مواد فعال سطحی در فعالیت کاتالیست Ni/MgO

نمودار XRD کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود در کاتالیست تهیه شده پیک مرتبط با نیکل اکسید به دلیل تشکیل محلول جامد NiO-MgO به صورت توده‌ای دیده نشده است.

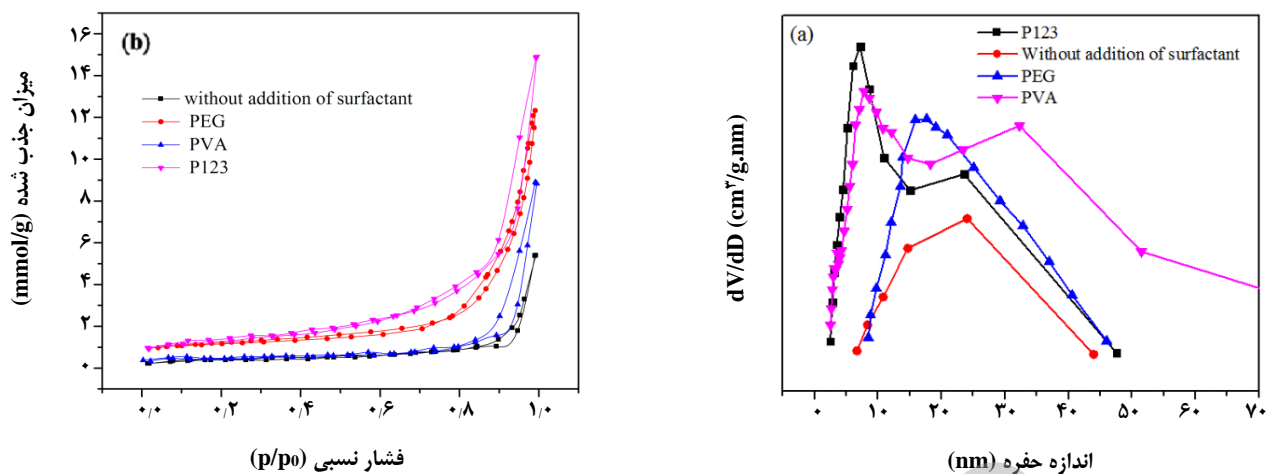
استفاده از ماده فعال سطحی PVA موجب افزایش شدت پیک‌های موجود در زوایای ۴۲/۸، ۶۲/۳ و ۸۰/۵ شده که بیانگر

نفوذ می‌کنند. این پدیده منجر به یک دافعه اوسموتیک^(۱) و سرانجام جداسازی ذره‌ها می‌شود [۲۰]. شکل ۶ اثر مواد فعال سطحی بر توزیع اندازه حفره‌ها و میزان جذب / واجذب N_2 منیزیم اکسید را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که با افزودن ماده فعال سطحی توزیع اندازه حفره‌ها به مقدارهای کوچک‌تر منتقل می‌شود و مساحت سطح ویژه به علت کاهش اندازه بلوری افزایش یافته است.

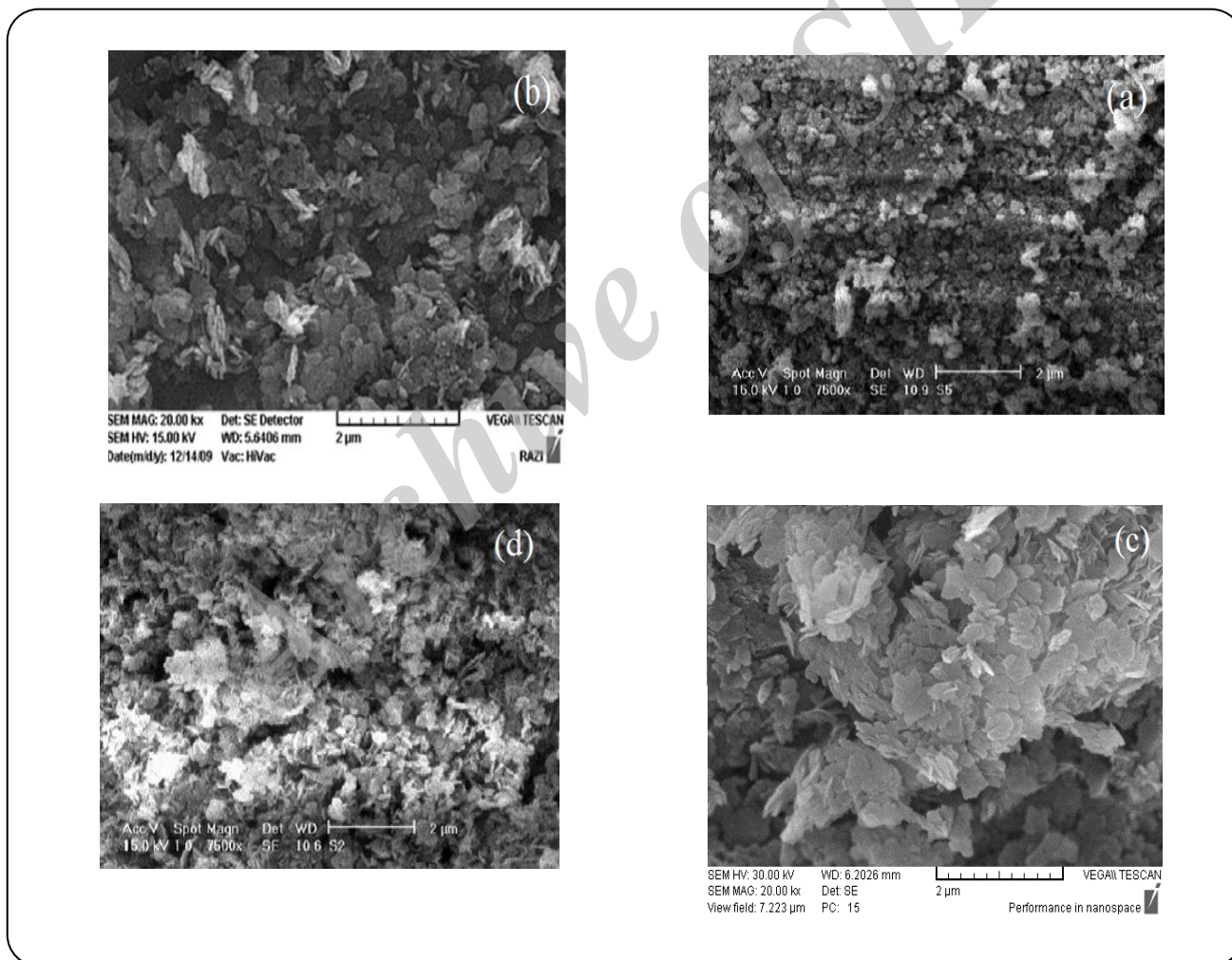
همه نمونه‌ها، ساختار مزو حفره را نشان داده‌اند. هم‌دماهای جذب / واجذب نیتروژن از نوع IV با حلقه پسماند^(۲) از نوع H3 هستند که مؤید وجود ساختار مزو در نمونه‌های تهیه شده است. شکل ۶-b نشان می‌دهد که با استفاده از ماده فعال سطحی P123 میزان جذب نیتروژن افزایش یافته و این مؤید افزایش در مساحت سطحی و نیز کاهش اندازه‌ی ذره‌ها می‌باشد (جدول ۲). تصویرهای آنالیز SEM از نمونه تهیه شده بدون ماده فعال سطحی و نمونه‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون در شکل ۷

(۱) Osmotic

(۲) Hysteresis



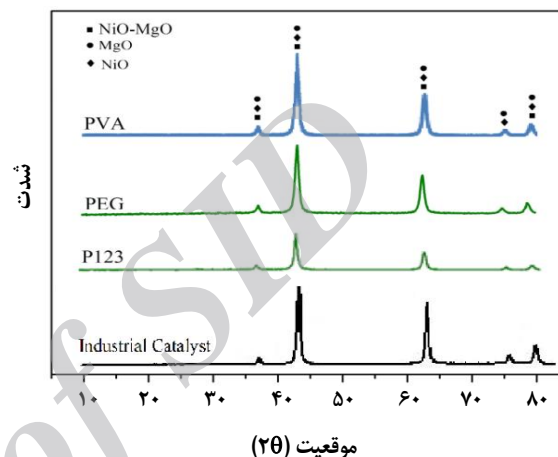
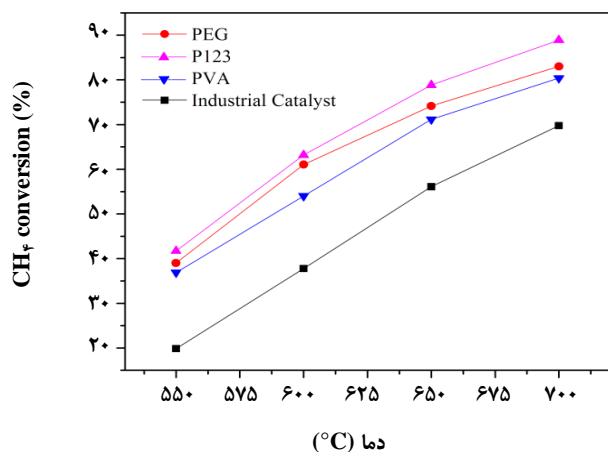
شکل ۶- (a) توزیع اندازه حفره‌ها و (b) هم‌دماهای جذب/واجذب نیتروژن نمونه‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون [۳، ۶، ۱۴].



شکل ۷- تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) منبذیم اکسید تهیه شده (a) بدون ماده فعال سطحی [۱۴]، (b) با ماده فعال سطحی PVA [۳]، (c) PEG [۶] و (d) P123 [۱۴].

جدول ۳- نتیجه‌های آنالیز BET کاتالیست 10%Ni/MgO تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون.

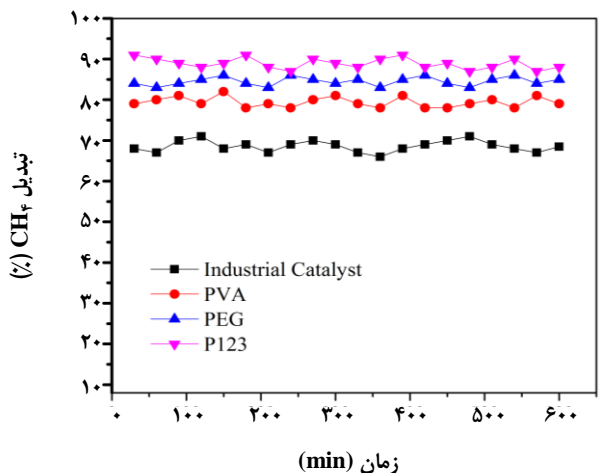
اندازه حفره‌ها (nm)	حجم حفره‌ها (cm ³ /g)	مساحت سطح (m ² /g)	پایه‌های کلسینه شده
۱۷,۱۲	۰,۲۶	۳۱,۳۰	کاتالیست صنعتی
۲۳,۸۳	۰,۵۱	۶۶,۱۱	کاتالیست با ماده P123
۱۹,۱۱	۰,۳۲	۷۸,۴۱	کاتالیست با ماده PEG
۳۲,۶۰	۰,۴۲	۴۶,۹۰	کاتالیست با ماده PVA

شکل ۹- تبدیل متان در دماهای گوناگون، $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ ، $\text{GHSV}=1/8 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$.

شکل ۸- نمودار XRD کاتالیست 10%Ni/MgO تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون.

توسط منیزیم اکسید منزوی شده و به راحتی نمی‌تواند احیا شود ولی هنگامی که درصد نیکل اکسید بالا است مقداری از نیکل اکسید به صورت گونه دوم است که می‌تواند احیا شده و در حین احیا به ذره‌های نیکل با اندازه بزرگ تبدیل شده و در نتیجه واکنش تشکیل کربن را تسریع نماید [۲۲]. نتیجه‌های آنالیز BET پایه کاتالیست 10%Ni/MgO با مواد فعال سطحی گوناگون در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که دیده می‌شود کاتالیست تهیه شده با ماده فعال سطحی P123 سطح به نسبت بالایی دارد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست کلسینه و احیا شده دارای ساختار مزوحفره است. افزون بر این، نتیجه‌ها بیانگر آن است که اندازه بلوری نیکل با افزودن ماده فعال سطحی P123 کاهش می‌یابد که باعث افزایش پراکندگی نیکل می‌شود (جدول ۳). افزایش مساحت سطح منیزیم اکسید باعث توزیع مناسب شده و احتمال سینترینگ کاهش می‌یابد. افزون بر آن همان‌گونه که در جدول ۳ دیده می‌شود کاتالیست صنعتی از سطح ویژه کمتری نسبت به سایر نمونه‌های تهیه شده برخوردار است.

از افزایش در اندازه بلوری نیکل اکسید می‌باشد و بزرگ‌ترین اندازه بلوری در کاتالیست تهیه شده با ماده فعال سطحی PVA دیده می‌شود. افزایش اندازه بلوری سبب کاهش پراکندگی نیکل می‌شود. احتمال تشکیل کامل محلول جامد در کاتالیست با ماده فعال سطحی P123 بیش‌تر می‌باشد و همچنین احتمال اینکه کسری از نیکل اکسید به صورت آزاد باقی بماند وجود دارد. افزون بر آن همان‌گونه که دیده می‌شود الگوی XRD کاتالیست صنعتی نیز بیانگر همانندی آن با الگوی XRD کاتالیست‌های تهیه شده است. Yoshida و همکاران [۲۱] نشان دادند که نیکل اکسید و منیزیم اکسید در محدوده هر ترکیب درصدی می‌تواند حتی در دمای ۵۰۰ °C محلول جامد تشکیل دهد. وجود دو گونه نیکل اکسید در محلول جامد NiO-MgO، (۱) نیکل اکسید احاطه شده به وسیله منیزیم اکسید و (۲) نیکل اکسید احاطه شده با نیکل اکسید وجود دارد [۲۲]. هنگامی که میزان NiO در محلول جامد NiO-MgO کم است نیکل اکسید به‌طور کامل

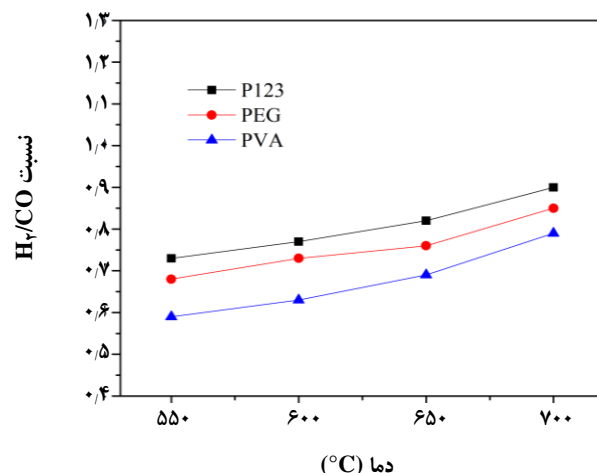


شکل ۱۱- عملکرد راکتوری کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون در دمای ۷۰۰°C، $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ ، $\text{GHSV}=1,8 \times 10^4 \text{ mL}(\text{h.g}_{\text{cat}})$.

پایداری کوتاه مدت کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون بعد از رسیدن دمای واکنش به ۷۰۰°C و ثابت نگه داشتن آن در این دما در مدت زمان ۱۰ ساعت بررسی شد (شکل ۱۱). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون پایداری بالایی در این واکنش در مدت زمان بررسی دارا می‌باشند.

نتیجه‌گیری

افزودن ماده فعال سطحی در زمان رسوب‌گیری منجر به تهیه منیزیم اکسید با ساختار صفحه‌ای می‌شود که می‌تواند در هنگام تهیه کاتالیست باعث افزایش تعداد سایت‌های فعال کاتالیستی شود. افزون بر این افزودن ماده فعال سطحی سبب افزایش مساحت سطح ویژه و افزایش پایداری نمونه‌ها شده است که می‌تواند در مرحله تهیه کاتالیست منجر به افزایش میزان پراکندگی جز فعال کاتالیستی شود. علت کم‌تر بودن میزان تبدیل در کاتالیست صنعتی، پایین‌تر بودن مساحت سطح ویژه منیزیم اکسید صنعتی در مقایسه با منیزیم اکسید تهیه شده به روش رسوب‌گیری همراه با افزودن مواد فعال سطحی می‌باشد. افزایش در میزان مساحت سطح ویژه پایه کاتالیست منجر به افزایش در میزان پراکندگی جزء فعال کاتالیستی و سرانجام افزایش در میزان فعالیت کاتالیست می‌شود. پایه تهیه شده با ماده فعال سطحی PVA بیش‌ترین سطح ویژه را داشته است. همچنین کاتالیست تهیه شده با ماده



شکل ۱۰- تأثیر دمای واکنش بر نسبت H_2/CO کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون در $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ ، $\text{GHSV}=1,8 \times 10^4 \text{ mL}(\text{h.g}_{\text{cat}})$.

شکل ۹ تبدیل متان برای کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون را نشان می‌دهد. واکنش ریفرمینگ متان با کربن دی‌اکسید، یک واکنش حساب به ساختار است و تبدیل متان با کاهش پراکندگی نیکل کاهش می‌یابد. شکل ۹ نشان می‌دهد که تبدیل متان برای کاتالیست تهیه شده با ماده فعال سطحی P123 به دلیل افزایش پراکندگی نیکل روی پایه، افزایش می‌یابد. میزان تبدیل متان در کاتالیست نیکل بر روی منیزیم اکسید صنعتی در تمامی دماها کمتر از میزان تبدیل متان با میزان بارگذاری همانند نیکل بر روی منیزیم اکسید تهیه شده با روش رسوب‌گیری همراه با افزودن مواد فعال سطحی است. علت کم‌تر بودن میزان تبدیل در این کاتالیست پایین‌تر بودن مساحت سطح ویژه منیزیم اکسید صنعتی در مقایسه با منیزیم اکسید تهیه شده به روش رسوب‌گیری همراه با افزودن مواد فعال سطحی می‌باشد. افزایش در میزان مساحت سطح ویژه پایه کاتالیست منجر به افزایش در میزان پراکندگی جزء فعال کاتالیستی و سرانجام افزایش در میزان فعالیت کاتالیست می‌شود.

شکل ۱۰ نشان می‌دهد که نسبت مولی H_2/CO برای کاتالیست‌های ساخته شده به دلیل واکنش معکوس جابه‌جایی آب - گاز کمتر از یک می‌باشد. همچنین کاتالیست ساخته شده با ماده فعال سطحی P123 بیش‌ترین مقدار H_2/CO را نشان می‌دهد. همچنین با افزایش دما، مقدار H_2/CO برای کاتالیست‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون به تدریج افزایش می‌یابد.

قردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه کاشان برای حمایت از این کار پژوهشی با شماره ۱۵۸۴۲۶/۶۰ تقدیر و تشکر به عمل می‌آورند.

فعال سطحی P123 بیش‌ترین فعالیت کاتالیستی را به علت افزایش پراکندگی نیکل روی پایه در میان نمونه‌های تهیه شده با مواد فعال سطحی گوناگون نشان داده است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱/۳۰ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۷/۲۰

مراجع

- [1] Díaz K., García V., Matos J., **Activated Carbon Supported Ni-Ca: Influence of Reaction Parameters on Activity and Stability of Catalyst on Methane Reforming**, *Fuel*, **86**: 1337-1344 (2007).
- [۲] بهزاد وافری، حمید رضا کرمی و غلامرضا کریمی، مدل سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم-نقره برای تولید هیدروژن خاص، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳) ۳۰: ۲۵ تا ۳۷ (۱۳۹۰).
- [3] Meshkani F., Rezaei M., **Nano Crystalline MgO Supported Nickel-Based Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane**, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 10295-10301 (2010).
- [4] Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., Salami Kalajahi M., **in situ Controlled Radical Polymerization: A Review on Synthesis of Well-Defined Nano Composites**, *Polymer Reviews*, **52**: 142-188 (2012).
- [5] Patel D., Ein-Mozaffari F., Mehrvar M., **Using Tomography to Visualize the Continuous-Flow Mixing of Biopolymer Solutions Inside a Stirred Tank Reactor**, *Chemical Engineering Journal*, **239**: 257273 (2014).
- [6] Khajenoori M., Rezaei M., Meshkani F., **Dry reforming over CeO₂-Promoted Ni/MgO Nano-Catalyst: Effect of Ni Loading and CH₄/CO₂ Molar Ratio**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**: 717-722 (2015).
- [7] Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T., **Conversion of Methane and Carbon Dioxide Into Synthesis Gas Over Alumina-Supported Nickel Catalysts**, *Catal. Lett.*, **29**: 39-48 (1995).
- [8] Goff S.P., Wang S.I., **Syngas Production by Reforming**, *Chemical Engineering Progress*, **83**: 46-53 (1987).
- [9] Nielsen J.R., **New Aspects of Syngas Production and Use**, *Catal. Today*, **63**: 159-164 (2000).
- [10] Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., Rahimi-Razin S., Behboodi-Sadabad F., Najafi M., Roghani Mamaqani H., **A Study on the Properties of PMMA/Silica Nanocomposites Prepared via RAFT Polymerization**, *Journal of Polymer Research*, **19**: 1-11 (2012).

- [11] Zhiming C., Xuezhe L., [An Adaptive Perfectly Matched Layer Technique for Time-Harmonic Scattering Problems](#), *SIAM J. Numer. Anal.*, **43**: 645-671 (2006).
- [12] Nor Aishah Saidina A., Tung Chun Y., [Thermodynamic Equilibrium Analysis of Combined Carbon Dioxide Reforming with Partial Oxidation of Methane to Syngas](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**: 1789-1798 (2007).
- [13] Khajenoori M., Rezaei M., Meshkani F., [Characterization of CeO₂ Promoter of a Nanocrystalline Ni/MgO Catalyst in Dry Reforming of Methane](#), *Chemical Engineering & Technology*, **37**: 957-963 (2014).
- [14] Rezaei M., Khajenoori M., Nematollahi B., [Synthesis of High Surface Area Nanocrystalline MgO by Pluronic P123 Triblockcopolymer Surfactant](#), *Powder Technology*, **205**: 112-116 (2011).
- [15] Mohandes F., Davar F., Salavati-Niasari M., [Magnesium Oxide Nanocrystals via Thermal Decomposition of Magnesium Oxalate](#), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **71**: 1623-1628 (2010).
- [16] Wei-Hsin C., Bo-Jhih L., [Hydrogen and Synthesis Gas Production from Activated Carbon and Steam Via Reusing Carbon Dioxide](#), *Applied Energy*, **101**: 551-559 (2013).
- [17] Yan H., Zhang X., Wu J., Wei L., Liu X., Xu B., [The Use of CTAB to Improve the Crystallinity and Dispensability of Ultrafine Magnesium Hydroxide by Hydro Thermal Route](#), *Powder Technology*, **188**: 128-132 (2008).
- [18] Mortensen K., [PEO-Related Block Copolymer Surfactants](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **277**: 277-292 (2001).
- [19] Wang W., Qiao X., Chen J., Li H., [Facile Synthesis of Magnesium Oxide Nano Plates via Chemical Precipitation](#), *Mater. Lett.*, **61**: 3218-3220 (2007).
- [20] Meshkani F., Rezaei M., [Facile synthesis of Nano Crystalline Magnesium Oxide with High Surface Area](#), *Powder Technology*, **196**: 85-88 (2009).
- [21] Yoshida T., Tanaka T., Yoshida H., Funabiki T., Yoshida S., [Study on the Dispersion of Nickel Ions in the NiO-MgO System by X-ray Absorption Fine Structure](#), *J. Phys. Chem.*, **100**: 2302-2309 (1996).
- [22] Hang Hu Y., [Solid-Solution Catalysts for CO₂ Reforming of Methane](#), *Catalysis Today*, **148**: 206-211 (2009).