

سنتز نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO به روش تلقیح برای تولید هیدروژن با استفاده از فرایند ریفرمینگ خشک متان

سید رضا یحیوی، محمد حقیقی*⁺، سیروس شفیعی، مظفر عبدالهی، فرهاد رحمانی

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

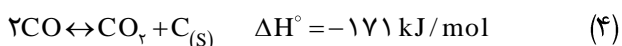
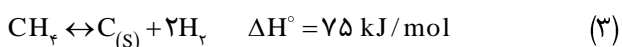
چکیده: در این پژوهش، نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO با دو نسبت (۵، ۰.۵) Al/Mg با استفاده از روش تلقیح سنتز و ویژگی‌های عملکردی آن‌ها در فرایند ریفرمینگ خشک متان مورد ارزیابی قرار گرفت. برای تعیین ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیزهای BET، XRD، FESEM و FT-IR استفاده شد. در میان نمونه‌های سنتزی، نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO (Al/Mg=۵) بیش‌ترین میزان فعالیت را از خود نشان داد. علت این مشاهده ویژگی‌های دلخواه نمونه سنتزی تشخیص داده شد. آنالیز XRD نشان داد که نانوکاتالیست یاد شده با نسبت Al/Mg بیش‌تر دارای اندازه بلورهای NiO ریزتر و پراکنده می‌باشد. همچنین، نتیجه‌های آنالیز BET نشان داد که این نانوکاتالیست دارای بیش‌ترین مساحت سطح می‌باشد. بر اساس تصویرهای آنالیز FESEM، نانوکاتالیست (Al/Mg=۵) Ni-Co/Al₂O₃-MgO دارای ذره‌های نانومتری با توزیع یکنواخت‌تری در سطح نمونه می‌باشد. آزمون پایداری نمونه برتر برای مدت ۶۰۰ دقیقه بیانگر ثابت ماندن میزان تبدیل خوراک و بازده H₂ و CO می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: تلقیح؛ Ni-Co/Al₂O₃-MgO؛ ریفرمینگ خشک متان؛ هیدروژن.

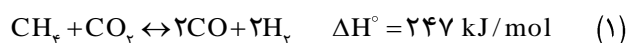
KEYWORDS: Impregnation; Ni-Co/Al₂O₃-MgO; Methane dry reforming; Hydrogen.

مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از هیدروژن به‌عنوان جایگزینی مناسب برای سوخت‌های فسیلی مطرح شده است [۱-۳]. روش‌های بسیاری برای تولید هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته است که در این میان، ریفرمینگ خشک متان به دلیل استفاده از دوگاز گلخانه‌ای متان و کربن دی اکسید، استفاده از منابع عظیم گاز طبیعی و تولید گاز سنتز با نسبت یک که پتانسیل بالایی در فرایندهای تبدیل گاز به مایع دارد، دارای اهمیت بالایی می‌باشد [۴-۶]. فرایند ریفرمینگ خشک متان دارای یک واکنش اصلی (۱) و واکنش‌های فرعی (۲-۴) به‌صورت زیر می‌باشد [۷-۹]:



همان‌گونه که دیده می‌شود واکنش ریفرمینگ خشک متان بسیار گرماگیر است و با افزایش دما بر میزان تبدیل CH₄ و CO₂ افزوده می‌شود. واکنش عکس گاز - آب نیز واکنشی گرماگیر می‌باشد که در دماهای بالا باعث مصرف CO₂ و H₂ می‌شود و CO و H₂O تولید می‌کند. انجام این واکنش باعث می‌شود تا میزان تبدیل کربن دی اکسید همواره از میزان تبدیل متان بالاتر باشد



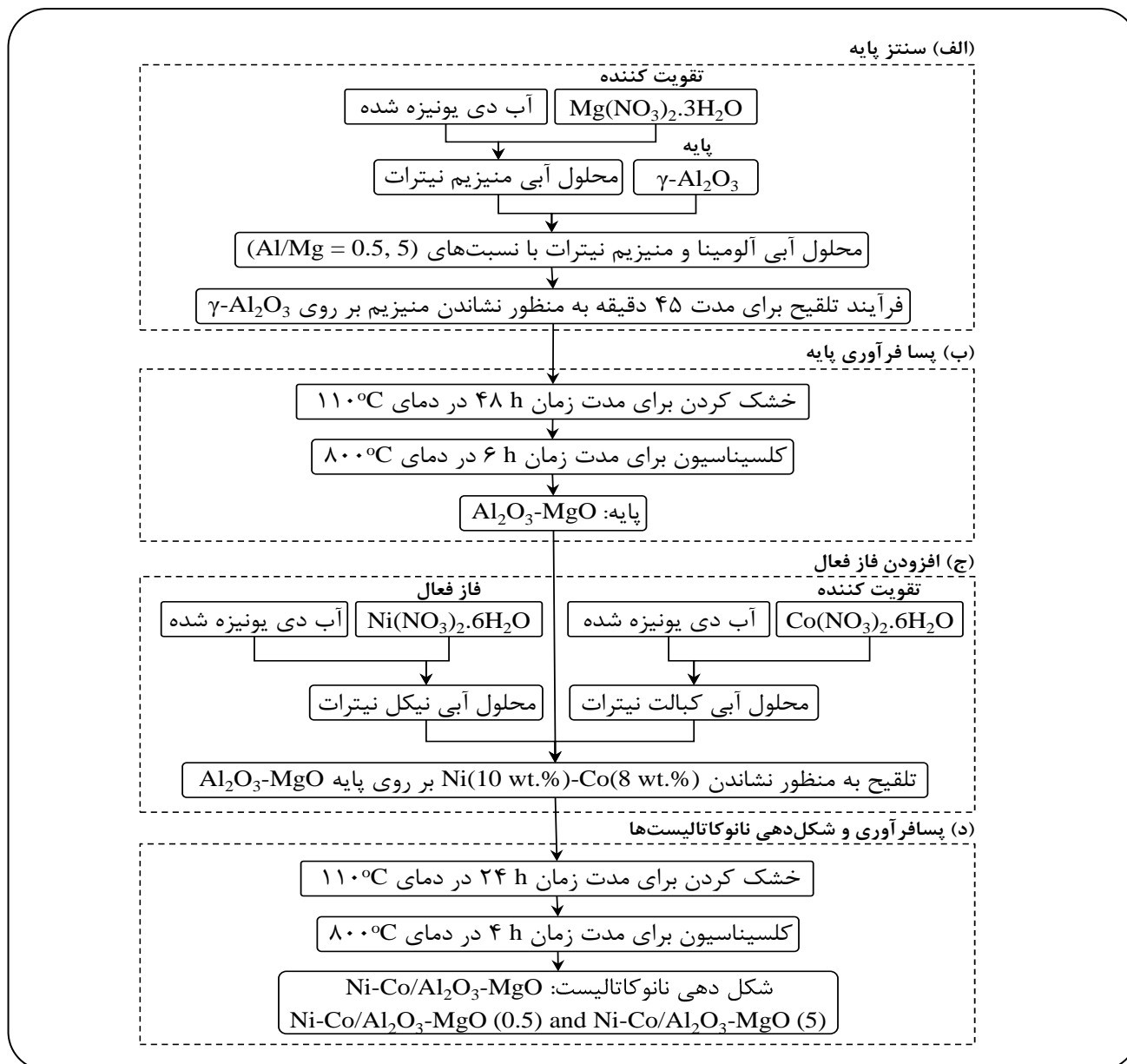
*عهده دار مکاتبات

+E-mail: haghghi@sut.ac.ir

کربن دی اکسید یک گاز اسیدی است، از این رو جذب، دفع و تبدیل آن با یک کاتالیست با خاصیت قلیایی بهتر انجام می‌شود که به این منظور، از اکسید فلزهای قلیایی همچون MgO به عنوان تقویت کننده پایه بیشتر استفاده می‌شود. منیزیم اکسید به عنوان یک تقویت کننده قلیایی در کاهش رسوب کربن مؤثر است، چرا که CO₂ جذب سطح کاتالیست با خاصیت بازی می‌شود و با انجام واکنش عکس بودووارد به عنوان یک واکنش گرماگیر، باعث کاهش کک گرفتگی می‌شود [۳۰، ۲۹]. نتیجه‌ها نشان داده است که افزودن MgO باعث بهبود سطح مؤثر فاز فعال می‌شود و باعث کاهش اندازه کریستال‌های NiO می‌شود. کاهش اندازه کریستال‌ها به دلیل برهمکنش قوی مابین فاز فعال و پایه می‌باشد. البته میزان MgO مصرفی دارای مقداری بهینه می‌باشد [۳۱]. برای داشتن پایه‌ای مقاوم در برابر کلوخه شدن MgO به دلیل داشتن دمای ذوب بسیار بالا (۳۰۷۳°C) بسیار مناسب می‌باشد. ولی MgO سطح ویژه کمی دارد. به همین دلیل Al₂O₃ با داشتن سطح مؤثر بالا برای افزایش سطح منیزیم اکسید توصیه می‌شود [۳۲]. از سویی دیگر با افزودن آلومینا به منیزیم اکسید، ترکیب‌های اسپینل منیزیم ایجاد می‌شود که هم مقاومت گرمایی MgO و هم سطح مؤثر آلومینا را دارا می‌باشد. تلقیح یکی از روش‌های مرسوم سنتز این نانوکاتالیست است که در مراجع به وفور بدان اشاره شده است. بر این اساس، در این پژوهش به بررسی تأثیر مقدار منیزیم اکسید در پایه کامپوزیتی Al₂O₃-MgO به کار گرفته شده در کاتالیست دو فلزی Ni-Co بر ویژگی‌های فیزیکی - شیمیایی و عملکردی کاتالیست در فرایند ریفرمینگ خشک متان پرداخته شد. بررسی پژوهش‌های گذشته نشان می‌دهد که تا به حال از نانوکاتالیست دو فلزی Ni-Co/Al₂O₃-MgO سنتزی به روش تلقیح در فرایند ریفرمینگ خشک متان استفاده نشده است. از این رو، در این پژوهش، نمونه‌ها با نسبت‌های ۵ و ۰/۵ Al/Mg توسط روش تلقیح سنتز شد و برای بررسی ویژگی‌های آن‌ها از آنالیزهای XRD، BET، FESEM و FT-IR بهره گرفته شد. سرانجام، ارزیابی عملکرد این نانوکاتالیست‌ها در فرایند ریفرمینگ خشک متان توسط سامانه آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر دما بر روی میزان تبدیل متان، کربن دی اکسید و نسبت مولی H₂/CO ارزیابی شد. در این مقاله نانوکاتالیست تهیه شده با نسبت Al/Mg=۵ به صورت Ni-Co/Al₂O₃-MgO (۵) و نانوکاتالیست تهیه شده با نسبت Al/Mg=۰/۵ به صورت Ni-Co/Al₂O₃-MgO (۰/۵) نشان داده می‌شود.

و نسبت گاز سنتز به دست آمده کم‌تر از یک باشد [۱۱، ۱۰]. واکنش‌های تجزیه‌ی متان (رابطه ۳) و بودووارد (رابطه ۴) با تولید کک یکی از اساسی‌ترین مشکل‌های فرایند ریفرمینگ خشک متان را موجب می‌شوند [۱۴ - ۱۲].

کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایند ریفرمینگ متان را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: ۱) کاتالیست‌های پایه‌دار نیکلی (۲) کاتالیست‌های پایه دار نجیب. متداول‌ترین کاتالیست مورد بررسی در این فرایند کاتالیست Ni/γ-Al₂O₃ می‌باشد [۱۷-۱۵]. وجود معایبی همچون تغییر فاز کریستالی آلومینا، کلوخه شدن فاز فعال و کک گرفتگی سریع کاتالیست، مانع از صنعتی شدن این کاتالیست شده است [۲۱-۱۸، ۱۳]. برای بهبود عملکرد این کاتالیست، افزودن تقویت کننده و استفاده از روش‌های نوین سنتز ارایه شده است [۲۴-۲۲]. یکی از راه‌حل‌های مطرح شده استفاده از کاتالیست‌های دو فلزی می‌باشد [۲۶، ۲۵]. در میان کاتالیست‌های دوفلزی مورد بررسی همچون Ni-Fe، Ni-Mn، Ni-Cu و Ni-Co، این کاتالیست دوفلزی نیکل - کبالت بوده است که دارای بیش‌ترین میزان فعالیت، سطح مؤثر، قطر و حجم حفره بوده است. در این میان، کاتالیست دو فلزی Ni-Co دارای کم‌ترین میزان کک گرفتگی بوده و فعالیت پایدار از خود به نمایش گذاشته است. این دو فلز از نظر هزینه و در دسترس بودن با محدودیتی رو به رو نیستند. استفاده همزمان این دو فلز باهم باعث می‌شود تا نانوکاتالیست دو فلزی پایدار بالایی داشته باشد و این امر به دلیل اثر مشترک دو فلزی Ni و Co می‌باشد. همچنین، استفاده از کبالت باعث بهبود پراکندگی فاز فعال و برهمکنش قوی پایه و فاز فعال می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که میزان کک گرفتگی کاتالیست Ni-Al₂O₃ نسبت به کاتالیست Co-Al₂O₃ بسیار کم‌تر است. اما میزان تبدیل کاتالیست Co-Al₂O₃ پایدار می‌ماند. پژوهشگران دلیل این موضوع را درشت بودن ذره‌های کاتالیست کبالت دانسته‌اند. اما استفاده همزمان Ni-Co در کنار هم باعث می‌شود تا میزان کک گرفتگی کاهش یابد. به‌طوری که می‌توان نتیجه گرفت که برای کاتالیست با مقدار کبالت بیش‌تر پایدار کاتالیست نیز بیش‌تر می‌باشد. با افزایش میزان کبالت بر میزان تبدیل متان و کربن دی اکسید افزوده می‌شود. در حالت کلی، کاتالیست با محتوای کبالت بیش‌تر عملکرد خوبی در فرایند ریفرمینگ خشک متان نشان می‌دهد ولی برای جلوگیری از رسوب کربن بیش‌تر روی سطح کاتالیست، ویژگی‌های آن با تنظیم نسبت Ni/Co بهبود می‌یابد [۲۸، ۲۷].



شکل ۱- مرحله‌های سنتز نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO با استفاده از روش تلقیح برای استفاده در فرایند ریفرمینگ خشک متان.

روش سنتز کاتالیست‌های نانو ساختار

نمودار روش سنتز نمونه‌ها در چهار قسمت: سنتز پایه، پسا فرآوری پایه، افزودن فاز فعال، پسا فرآوری و شکل‌دهی نانوکاتالیست، در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این نمودار جریانی دیده می‌شود برای سنتز نانوکاتالیست‌ها، ابتدا پایه‌ی نانوکاتالیست به روش تلقیح سنتز شده و سپس فاز فعال و تقویت کننده فاز فعال بدان افزوده شد. نخست محلول منیزیم نیترات تهیه شد. سپس مقدار محاسبه شده‌ی گاما آلومینا

بخش تجربی

مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست‌ها

برای سنتز نانوکاتالیست‌های Ni-Co/Al₂O₃-MgO به روش تلقیح از نمک نیترات نیکل شش آبه (Ni(NO₃)₂·6H₂O)، نمک نیترات کبالت شش آبه (Co(NO₃)₂·6H₂O)، نمک منیزیم نیترات (Mg(NO₃)₂·3H₂O) سه آبه و پودر گاما-آلومینا به‌عنوان مواد اولیه نانوکاتالیست‌ها استفاده شد. تمامی این مواد از شرکت Merck خریداری شده است.

خواهد شد. پیش از آغاز فرایند، نانوکاتالیست‌ها تحت جریان گاز دارای ۱۰٪ هیدروژن به مدت ۱ ساعت و در دمای ۷۰۰°C احیاء خواهند شد. نسبت مولی متان به کربن دی اکسید واحد برای خوراک در نظر گرفته شد. دمای فرایند بین ۵۰۰-۸۰۰°C و سرعت فضایی گاز (GHSV) مورد استفاده ۲۴ L/g.h تعیین شد. غلظت گازهای ورودی به راکتور و فراورده‌های خروجی آن در فرایند ریفورمینگ خشک متان از طریق دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC Chrom، ساخت شرکت طیف گستر ایران) مجهز به آشکارسازهای FID و TCD، سامانه تبدیل کاتالیستی CO و CO₂ به متان و ستون Carboxen-1000، تعیین می‌شود. برای محاسبه میزان تبدیل خوراک و بازده فراورده‌ها از رابطه‌های زیر استفاده شد:

$$X_{CH_4} \% = \frac{C_{CH_4, in} - C_{CH_4, out}}{C_{CH_4, in}}$$

$$X_{CO_2} \% = \frac{C_{CO_2, in} - C_{CO_2, out}}{C_{CO_2, in}}$$

$$Y_{H_2} \% = \frac{C_{H_2, out}}{2C_{CH_4, in}}$$

$$Y_{CO} \% = \frac{C_{CO, out}}{C_{CH_4, in} + C_{CO_2, in}}$$

در این رابطه معرف $C_{i, in}$ معرف غلظت اجزاء در خوراک و $C_{i, out}$ معرف غلظت اجزاء در جریان خروجی می‌باشد.

نتیجه‌ها و بحث

تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD کاتالیست‌های نانوساختار

برای بررسی میزان بلورینگی نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز XRD استفاده شد که نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۳ دیده می‌شود. در نمونه‌های (ج) و (د)، پیک‌های شاخص NiO (JCPDS 01-073-1519) در زاویه‌های ۷۹٫۶°، ۷۵٫۶°، ۶۳٫۰°، ۴۳٫۴°، ۳۷٫۳° = ۲θ تشکیل فاز بلوری مکعبی شکل نیکل اکسید را تأیید می‌کند. پیک‌های شاخص فاز مکعبی MgO (JCPDS 01-080-1268) در زوایای ۷۸٫۷°، ۷۴٫۸°، ۶۲٫۴°، ۴۳٫۰°، ۳۷٫۰° = ۲θ در هر چهار نمونه قابل دیدن است. پیک‌های شاخص اسپینل MgAl₂O₄ (JCPDS 00-001-1157) در زوایای ۷۸٫۳°، ۷۴٫۷°، ۶۶٫۲°، ۶۰٫۰°، ۴۵٫۳°، ۳۷٫۳°، ۳۱٫۶°، ۱۹٫۲° = ۲θ تشکیل این فاز را نشان می‌دهد. پیک‌های شاخص مربوط به فاز مکعبی شکل

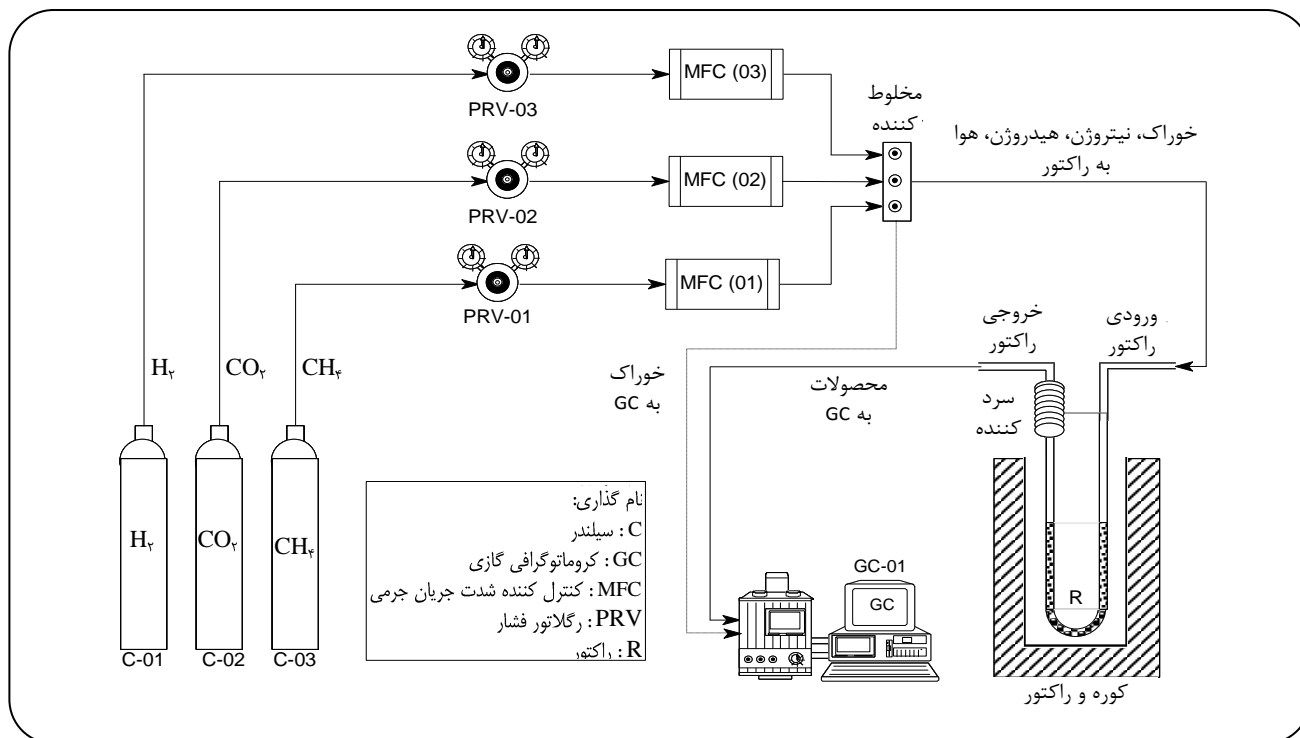
برای داشتن نسبت‌های Al/Mg برابر با ۰/۵ و ۵ به محلول اولیه افزوده و تا تبخیر به تقریب کامل سوسپانسیون به دست آمده در دمای ۷۰°C تحت اختلاط قرار گرفت. نمونه‌های پودری به دست آمده برای مدت ۴۸ ساعت و در دمای ۱۱۰°C خشک شد و سپس برای مدت ۶ ساعت و در دمای ۸۰۰°C کلسینه شد. در مرحله‌ی افزودن فاز فعال، ابتدا مقادیرهای مقتضی از نمک‌های نیترات نیکل و کبالت در مقداری آب یون‌زدایی شده حل شد. سپس، پایه‌ی تهیه شده از مرحله قبل به محلول آبی نمک‌های فلزی افزوده شده و تحت فرایند اختلاط در دمای ۷۰°C قرار داده شد تا زمانی که آب سوسپانسیون به تقریب به‌صورت کامل تبخیر شود. پودر به دست آمده برای مدت ۲۴ ساعت و در دمای ۱۱۰°C خشک شد و سپس برای مدت ۴ ساعت و در دمای ۸۰۰°C کلسینه شد. در پایان نمونه‌های به دست آمده شکل‌دهی شد.

روش‌های تعیین ویژگی‌های کاتالیست‌های نانوساختار

برای اندازه‌گیری سطح مؤثر نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز BET استفاده شد. پیش از انجام آنالیز، نمونه‌ها برای مدت ۳۰ دقیقه و در دمای ۲۰۰°C گاز زدایی شدند. فرایند جذب دردمای ۷۷K و فرایند دفع در دمای اتاق توسط دستگاه CHEMBET-300 ساخت کشور آمریکا صورت گرفته است. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل‌شده از آنالیز XRD با دستگاه Siemens Diffraction D-5000 ساخت کشور آلمان در بازه‌ی ۲θ بین ۱۰ تا ۹۰ درجه و با سرعت روبشی ۰/۰۲°/s استفاده شد. ریخت شناسی و اندازه ذره‌ها با آنالیز FESEM به کمک دستگاه VEGA\\TESCAN, BSE ساخت کشور جمهوری چک بررسی شد. گروه‌های عاملی نمونه‌های سنتزی به‌روش طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و با استفاده از طیف‌سنج Unicam 4600 مدل Mattson1000 در بازه‌ی طیفی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ تعیین و شناسایی شدند.

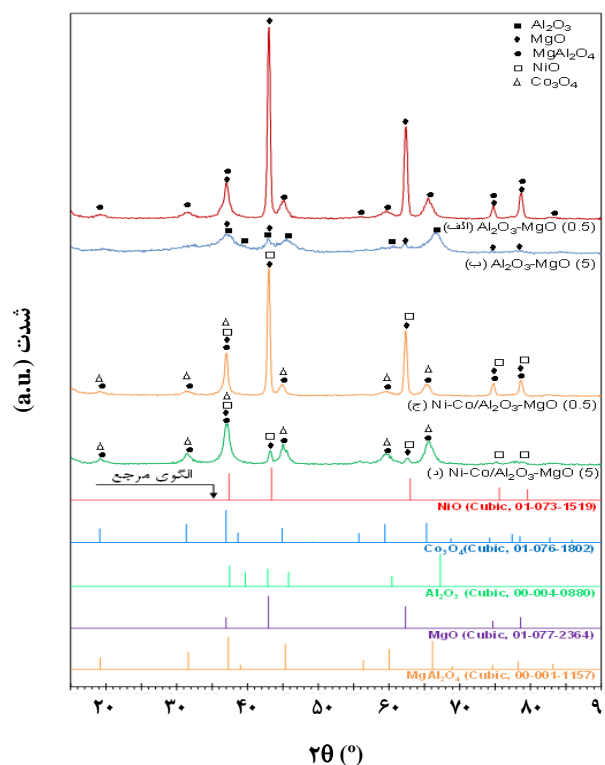
روش ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نانوساختار

شکل ۲ سامانه ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد. سامانه ارزیابی از سه بخش اصلی: تأمین خوراک، محل انجام واکنش (راکتور U شکل آزمایشگاهی و کوره) و دستگاه آنالیز فراورده و خوراک تشکیل شده است. فرایند ریفورمینگ خشک متان در فشار اتمسفری و در یک راکتور آزمایشگاهی U شکل (از جنس کوارتز) با قطر داخلی ۶ mm انجام



شکل ۲- سامانه آزمایشگاهی برای ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO برای استفاده در فرآیند ریفرمینگ خشک متان.

Co₃O₄ (JCPDS 01-076-1802) بسیار نزدیک به اسپینل منیزیم می‌باشد که به علت همپوشانی ایجاد شده، به صورت جداگانه مشخص نمی‌باشند. هیچ‌گونه پیکی برای Al₂O₃ در نمونه‌های (الف)، (ج) و (د) دیده نمی‌شود که این امر را می‌توان به تشکیل فاز اسپینل منیزیم و دمای بالای کلسیناسیون ارتباط داد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش نسبت Al/Mg از ۰٫۵ به ۵ شدت پیک‌های شاخص MgO و MgAl₂O₄ کاهش چشمگیری داشته است. همچنین در نمونه (ب) پیک‌های شاخص آلومینا دیده شده است. در نمونه‌های دارای فاز فعال به دلیل قرار گرفتن فاز فعال بر روی پایه نانوکاتالیست و همپوشانی به دست آمده، این میزان افت افزایش می‌یابد. نکته مهم و چشمگیر آن است که با افزایش میزان آلومینا به دلیل افزایش سطح مؤثر نانوکاتالیست سنتزی، میزان پراکندگی فاز فعال بهبود یافته است. همان‌گونه که دیده می‌شود شدت پیک‌های شاخص NiO در نمونه (د) بسیار کمتر از نمونه (ج) بوده و این امر بیانگر بهبود پراکندگی فاز فعال می‌باشد. بر اساس رابطه شرر اندازه کریستال با پهنای آن در نصف ارتفاع رابطه عکس دارد و همان‌گونه که دیده می‌شود پیک‌های NiO در نمونه (د) نسبت به نمونه (ج) پهن‌تر می‌باشد. پس با افزودن آلومینا اندازه کریستال‌های NiO



شکل ۳- آنالیز XRD پایه های سنتزی Al₂O₃-MgO و نانوکاتالیست‌های سنتزی Ni-Co/Al₂O₃-MgO.

آنالیز FT-IR کاتالیست های نانوساختار

شکل ۶ نتیجه‌های آنالیز FT-IR در بازه‌ی طول موجی $400-4000\text{ cm}^{-1}$ بر روی نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش تلقیح را نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی در طول موج‌های ۴۳۰، ۵۲۵، ۶۷۷، ۱۴۰۰، ۱۶۵۰، ۱۷۱۹، ۲۳۵۰ و 3450 cm^{-1} دیده شده‌اند. پیوندهای ترکیب‌های فلزی به صورت M-O در طول موج‌های $400-500\text{ cm}^{-1}$ می‌توانند وجود داشته باشند [۳۳]. بنابراین پیک‌های موجود در این بازه را می‌توان به اکسید فلزهای نیکل، کبالت و منیزیم مربوط دانست. با افزایش نسبت Al/Mg از شدت پیک دیده شده در 430 cm^{-1} کاسته می‌شود. از سوی پیوندهای دیده شده در بازه‌ی $500-1000\text{ cm}^{-1}$ نیز می‌تواند مربوط به گروه‌های آلومینات (Al-O) و یا ترکیب‌های معدنی باشد [۳۴]. واضح است که افزایش نسبت Al/Mg در ساختار پایه، باعث رشد پیک‌ها در طول موج‌های ۵۲۵ و 677 cm^{-1} می‌شود که می‌تواند مربوط به پیوندهای فاز اسپینل MgAl_2O_4 باشد. پیک‌های دیده شده در طول موج‌های 1400 cm^{-1} و 3450 cm^{-1} مربوط به فرکانس‌های ارتعاشی گروه‌های هیدروکسیلی (O-H) و پیک دیده شده در طول موج‌های ۱۶۵۰ و 2350 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های مولکول آب و CO_2 است [۳۵].

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی در فرایند ریفرمینگ خشک متان

عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی در تبدیل CH_4 و CO_2

میزان تبدیل متان و دی اکسید کربن بر روی نانوکاتالیست‌های سنتزی به روش تلقیح، در بازه دمایی $500-800^\circ\text{C}$ و $\text{GHSV} = 24\text{ l/g.h}$ ، به ترتیب در شکل ۷ و شکل ۸ نشان داده است. میزان تبدیل متان برای نانوکاتالیست $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (Al/Mg = ۰/۵) در دمای 500°C برابر با ۸٪ می‌باشد. در حالی که برای نانوکاتالیست $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (Al/Mg = ۵) به تقریب ۱۱٪ می‌باشد. به علت گرماگیر بودن واکنش ریفرمینگ و بنا بر اصل لوشاتلیه با افزایش دما میزان تبدیل متان برای هر دو نمونه افزایش می‌یابد. اما در دمای 800°C دیده می‌شود که هر دو نانوکاتالیست میزان تبدیل یکسانی از خود نشان می‌دهند و علت آن نزدیک شدن به تبدیل تعادلی می‌باشد. در مورد تبدیل تعادلی باید گفت که مهمترین عامل در میزان تبدیل تعادلی دما است که در اینجا ترمودینامیک واکنش نقش بیش‌تری بازی می‌کند و نقش کاتالیست در فرایند کم رنگ‌تر می‌شود. بالاتر بودن میزان

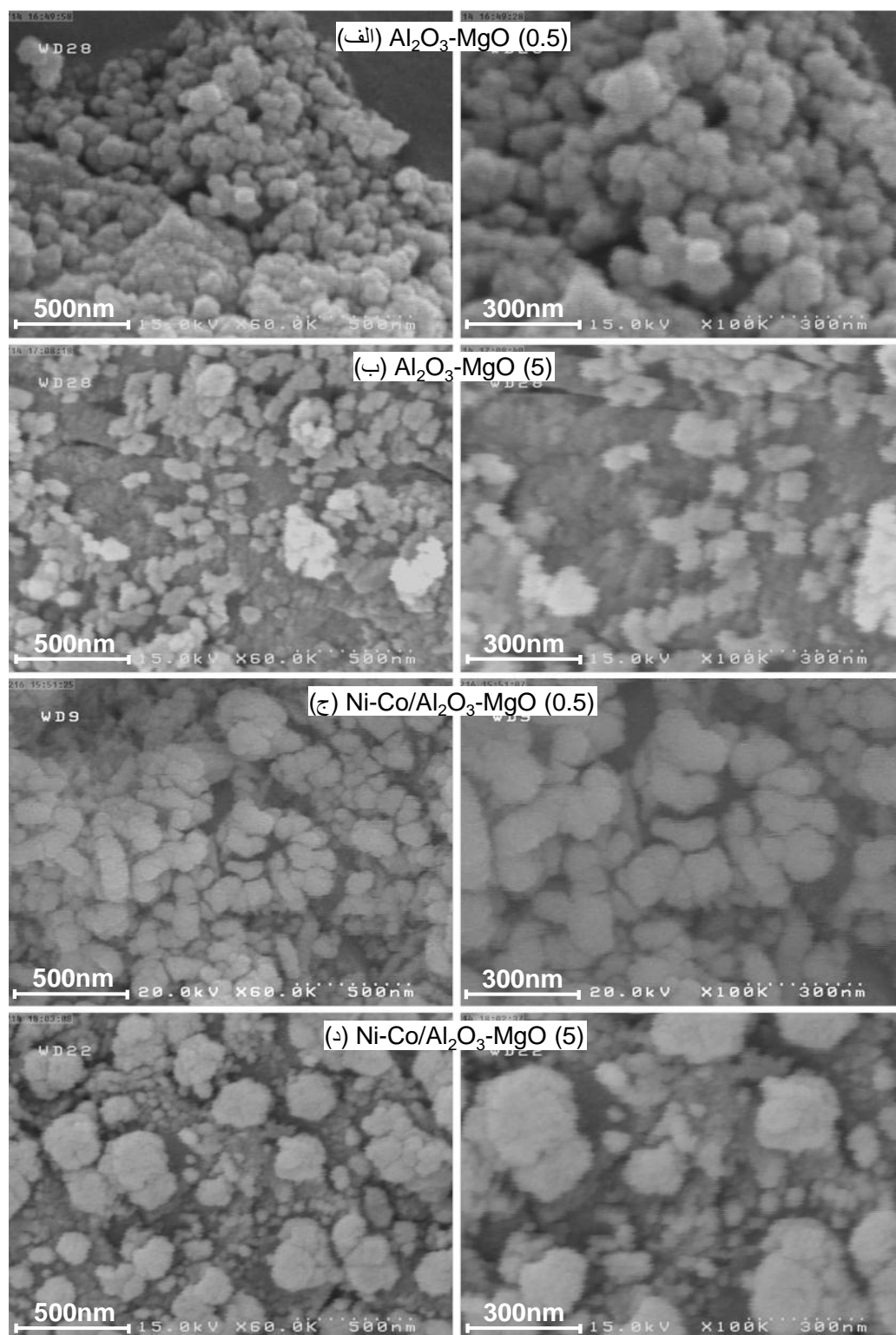
کاهش یافته است. کاهش اندازه کریستال‌های اکسید نیکل به معنای بهبود سطح مؤثر قابل دسترس و عملکرد نانوکاتالیست سنتزی می‌باشد.

آنالیز FESEM کاتالیست های نانوساختار

شکل ۴ تصویرهای FESEM مربوط به نانوکاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، تصویرهای (الف) و (ب) مربوط به پایه‌های سنتزی و نمونه‌های (ج) و (د) تصویری نانوکاتالیست‌های سنتزی می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش میزان آلومینا، سطح پایه و نانوکاتالیست سنتزی صاف‌تر و یکنواخت شده است. به طوری که از تعداد ذره‌های کلوخه شده کاسته و بر تعداد ذره‌های ریز افزوده شده است. با افزایش میزان بزرگنمایی از 500 nm به 300 nm یکنواخت‌تر شدن سطح و ریزتر شدن ذره‌های راحت‌تر قابل دیدن است. ریزتر شدن ذره‌ها به معنای افزایش سطح مؤثر نانوکاتالیست سنتزی می‌باشد. درستی این افزایش سطح را می‌توان به کمک آنالیز BET تأیید نمود. همچنین این افزایش سطح باعث ریزتر شدن بلورها و بهبود پراکندگی فاز فعال می‌شود. نتیجه‌های آنالیز XRD مؤید این تأثیر می‌باشد. ریز تر شدن ذره‌ها و افزایش سطح مؤثر باعث افزایش دسترسی مولکول‌های متان و کربن دی اکسید به فاز فعال و در نتیجه بهبود فعالیت نانوکاتالیست سنتزی خواهد شد.

آنالیز سطح ویژه BET کاتالیست های نانوساختار

برای اندازه گیری سطح ویژه نانوکاتالیست‌های سنتزی از آنالیز BET استفاده شد. شکل ۵ نتیجه‌های آنالیز BET را نشان می‌دهد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که آلومینا تهیه شده از شرکت مرک دارای سطح مؤثری معادل با $116\text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. با افزایش نسبت Al/Mg از ۰/۵ به ۵ بر میزان سطح مؤثر افزوده شده است. بدیهی است که با افزودن فاز فعال به دلیل پر شدن حفره‌های نانوکاتالیست سنتزی از میزان سطح مؤثر آن کاسته شود. همان‌گونه که نتیجه‌های آنالیز XRD نشان داد نمونه (د) به دلیل داشتن سطح مؤثر بالا دارای پراکندگی بهتری از فعال می‌باشد. سطح مؤثر بالا به عنوان پارامتری مؤثر بر عملکرد کاتالیست‌های سنتزی مؤثر است. چرا که سطح مؤثر بالا امکان دسترسی مولکول‌های واکنش دهنده به سایت‌های فعال کاتالیست را افزایش می‌دهد. این افزایش دسترسی بر عملکرد کاتالیست سنتزی تأثیر مثبتی خواهد داشت.



شکل ۴- آنالیز FESEM پایه های سنتزی Al₂O₃-MgO و نانوکاتالیست های سنتزی Ni-Co/Al₂O₃-MgO

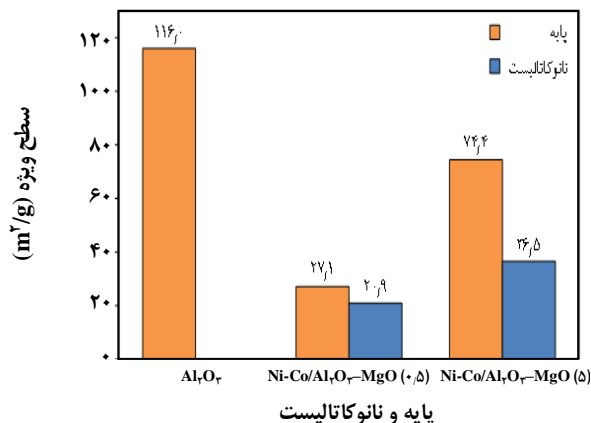
میزان تبدیل کربن دی اکسید به شدت به ساختار کاتالیست حساس می‌باشد. روشن است که نانوکاتالیست ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ به دلیل داشتن مورفولوژی صاف، سطح مؤثر بالا، اندازه ریز کریستال‌ها و پراکندگی خوب فاز فعال باعث شده است تا میزان تبدیل در این نانوکاتالیست نسبت به نانوکاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ ($Al/Mg = 0.5$) همواره بیش تر باشد.

عملکرد نانوکاتالیست‌های سنتزی در نسبت مولی H_2/CO در گاز سنتز تولیدی

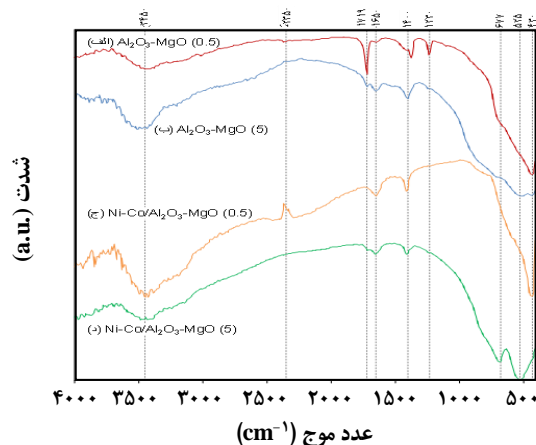
فراورده‌ی ریفورمینگ خشک متان گاز سنتز می‌باشد، که به مخلوط هیدروژن و کربن مونو اکسید اطلاق می‌شود نسبت مولی این دو گاز به‌عنوان پارامتری مهم در ریفورمینگ خشک متان مطرح می‌باشد. شکل ۹ تغییرهای این نسبت را در بازه دمایی دمایی $500-800^\circ C$ نشان می‌دهد. مقدار این نسبت برای نمونه $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ ($Al/Mg = 5$) به تقریب در تمامی دماها بیش تر از نمونه $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ ($Al/Mg = 0.5$) می‌باشد. علت این موضوع ویژگی‌های ساختاری مطلوب نانوکاتالیست ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ می‌باشد. دلیل کم‌تر از یک بودن مقدار H_2/CO واکنش گرماگیر عکس گاز - آب می‌باشد. در این واکنش، H_2 و CO_2 مصرف می‌شود و کربن مونو اکسید و آب تولید می‌شود.

بررسی پایداری نانوکاتالیست‌های سنتزی

نتیجه‌های تست پایداری نانوکاتالیست برتر ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ در شکل ۱۰ آورده شده است. دمایی عملیاتی $800^\circ C$ ، $GHSV = 24$ l/g.h، $CH_4/CO_2 = 1$ و مدت زمان انجام واکنش ۶۰۰ دقیقه می‌باشد. فعالیت نمونه ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ در زمینه تبدیل متان و کربن دی اکسید در تمام مدت زمان واکنش به تقریب ثابت می‌ماند، به‌طوری که مقدار متوسط تبدیل متان و کربن دی اکسید روی این نانوکاتالیست به ترتیب ۹۳٪ و ۹۶٪ می‌باشد. همچنین نتیجه‌های پایداری نانوکاتالیست مذکور در زمینه نسبت گاز سنتز آورده شده است. مقدار این نسبت نیز در تمامی طول واکنش به تقریب ثابت باقی مانده است. پراکندگی خوب فاز فعال و ذره‌های نانومتری نانوکاتالیست ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ باعث کاهش کک‌گرفتگی می‌شود این کاهش کک‌گرفتگی باعث بهبود عملکرد نانوکاتالیست سنتزی می‌شود.

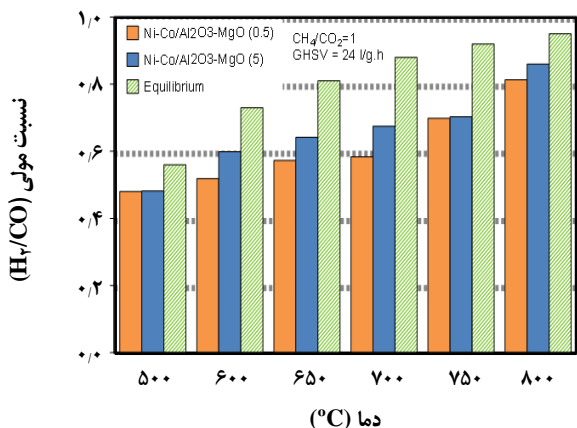


شکل ۵ - آنالیز سطح ویژه BET پایه‌های سنتزی Al_2O_3-MgO و نانوکاتالیست‌های سنتزی $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$.

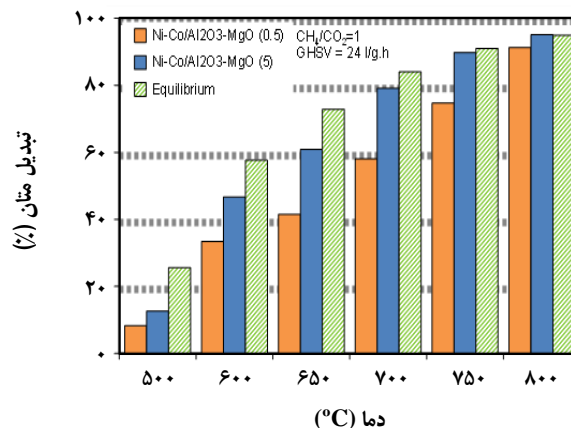


شکل ۶ - آنالیز FT-IR پایه‌های سنتزی Al_2O_3-MgO و نانوکاتالیست‌های سنتزی $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$.

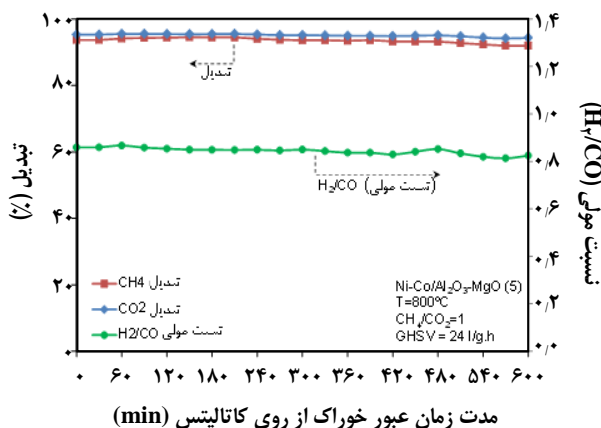
تبدیل برای نانوکاتالیست ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ به علت سطح ویژه بالای آن، پراکندگی خوب فاز فعال و کریستال‌های ریز NiO و مورفولوژی سطحی صاف نانوکاتالیست یاد شده می‌باشد. شکل ۹ میزان تبدیل کربن دی اکسید روی نمونه‌های سنتزی به روش تلقیح را در بازه دمایی $500-800^\circ C$ را نشان می‌دهد. با افزایش دما به دلیل گرماگیر بودن واکنش ریفورمینگ بر میزان تبدیل کربن دی اکسید افزوده می‌شود. با افزایش دما اختلاف میزان تبدیل دو نمونه کاهش می‌یابد. اما در همه‌ی دماها نانوکاتالیست ($Al/Mg = 5$) $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ دارای بیش‌ترین میزان تبدیل می‌باشد. به دلیل انجام واکنش عکس گاز - آب به‌عنوان واکنشی گرماگیر، میزان تبدیل کربن دی اکسید همواره بیش‌تر از میزان تبدیل متان می‌باشد. نتیجه‌ها نشان داده است که



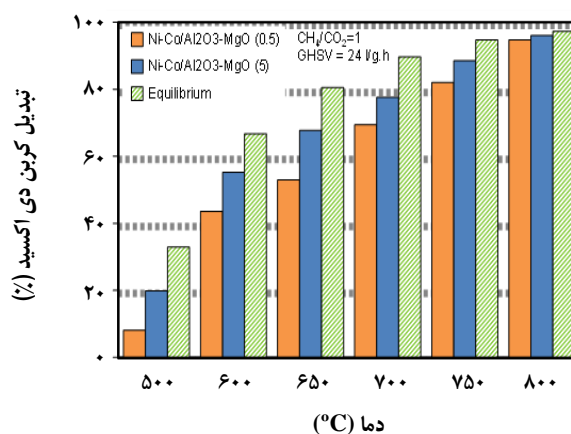
شکل ۹ - عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی در نسبت مولی H₂/CO در گاز سنتز تولیدی.



شکل ۷ - عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی در تبدیل CH₄ در دماهای گوناگون.



شکل ۱۰ - پایداری نانوکاتالیست سنتزی (۵) Ni-Co/Al₂O₃-MgO در ریفرمینگ خشک متان.



شکل ۸ - عملکرد نانوکاتالیست های سنتزی در تبدیل CO₂ در دماهای گوناگون.

مناسبی نسبت به نانوکاتالیست با نسبت Al/Mg=۰/۵ برخوردار است. نتیجه های آنالیز BET نشان داد که نانوکاتالیست با نسبت Al/Mg=۵ دارای سطح مؤثر بالاتری می باشد.

قدردانی

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۲۴

نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO با نسبت های گوناگون Al₂O₃/MgO (۵، Al/Mg=۰/۵) با استفاده از روش تلقیح سنتز شد و در فرایند تولید هیدروژن با استفاده از ریفرمینگ خشک متان مورد ارزیابی قرار گرفت. نانوکاتالیست با نسبت Al/Mg=۵ دارای بالاترین میزان تبدیل متان، کربن دی اکسید و نسبت گاز سنتز نسبت به نانوکاتالیست با نسبت Al/Mg=۰/۵ می باشد. نتیجه های آنالیز XRD نشان داد که بلورینگی نیکل اکسید در نانوکاتالیست با نسبت Al/Mg=۵ کاهش می یابد و پراکندگی فاز فعال در این نمونه بیشتر می باشد. همچنین آنالیز FESEM نشان داد که ذره های نانوکاتالیست با نسبت Al/Mg=۵ از توزیع

مراجع

- [1] Speder J., Zana A., Arenz M., [The Colloidal Tool-Box Approach for Fuel Cell Catalysts: Systematic Study of Perfluorosulfonate-Ionomer Impregnation and Pt Loading](#), *Catal. Today*, **262**: 82-89 (2016).
- [2] Hosseini S.E., Wahid M.A., [Hydrogen Production from Renewable and Sustainable Energy Resources: Promising Green Energy Carrier for Clean Development](#), *Ren. Sus. Energy Rev.*, **57**: 850-866 (2016).
- [3] Han S.J., Song J.H., Bang Y., Yoo J., Park S., Kang K.H., Song I.K., [Hydrogen Production by Steam Reforming of Ethanol over Mesoporous Cu-Ni-Al₂O₃-ZrO₂ Xerogel Catalysts](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(4): 2554-2563 (2016).
- [4] Wei Q., Gao X., Liu G., Yang R., Zhang H., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N., [Facile One-Step Synthesis of Mesoporous Ni-Mg-Al Catalyst for Syngas Production using Coupled Methane Reforming Process](#), *Fuel*, **211**: 1-10 (2018).
- [5] Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N., [Catalyst Design for Dry Reforming of Methane: Analysis Review](#), *Ren. Sus. Energy Rev.*, **82**: 2570-2585 (2018).
- [6] Gronchi P., Centola P., Rosso R.D., [Dry Reforming of CH₄ with Ni and Rh Metal Catalysts Supported on SiO₂ and La₂O₃](#), *Appl. Catal., A*, **152**(1): 83-92 (1997).
- [7] Akbari E., Alavi S.M., Rezaei M., [CeO₂ Promoted Ni-MgO-Al₂O₃ Nanocatalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane](#), *J. CO₂ Util.*, **24**: 128-138 (2018).
- [8] Portugal Jr U.L., Marques C.M.P., Araujo E.C.C., Morales E.V., Giotto M.V., Bueno J.M.C., [CO₂ Reforming of Methane over Zeolite-Y Supported Ruthenium Catalysts](#), *Appl. Catal., A*, **193**(1-2): 173-183 (2000).
- [9] Shishido T., Sukenobu M., Morioka H., Furukawa R., Shirahase H., Takehira K., [CO₂ Reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al Oxide Catalysts Prepared by Solid Phase Crystallization Method from Mg-Al Hydrotalcite-Like Precursors](#), *Catal. Lett.*, **73**: 21-26 (2001).
- [10] Jeong H., Kim K.I., Kim D., Song I.K., [Effect of Promoters in the Methane Reforming with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Ni/HY Catalysts](#), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **246**(1-2): 43-48 (2006).
- [11] Kaengsilalai A., Luengnaruemitchai A., Jitkarnka S., Wongkasemjit S., [Potential of Ni Supported on KH Zeolite Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane](#), *J. Power Sources*, **165**(1): 347-352 (2007).
- [12] Rahbar Shamskar F., Meshkani F., Rezaei M., [Preparation and Characterization of Ultrasound-Assisted Co-precipitated Nanocrystalline La-, Ce-, Zr-Promoted Ni-Al₂O₃ Catalysts for Dry Reforming Reaction](#), *J. CO₂ Util.*, **22**: 124-134 (2017).
- [13] Fakeeha A.H., Khan W.U., Al-Fatesh A.S., Abasaheed A.E., [Stabilities of Zeolite Supported Ni Catalysts for Dry Reforming of Methane](#), *Chin. J. Catal.*, **34**(4): 764-768 (2013).

- [14] Koo K.Y., Roh H.-S., Seo Y.T., Seo D.J., Yoon W.L., Park S.B., [Coke Study on MgO-Promoted Ni/Al₂O₃ Catalyst in Combined H₂O and CO₂ Reforming of Methane for Gas to Liquid \(GTL\) Process](#), *Appl. Catal., A*, **340**: 183-190 (2008).
- [15] Jin L., Xie T., Ma B., Li Y., Hu H., [Preparation of Carbon-Ni/MgO-Al₂O₃ Composite Catalysts for CO₂ Reforming of Methane](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(8): 5047-5055 (2017).
- [16] Horváth É., Baán K., Varga E., Oszkó A., Vágó Á., Törő M., Erdőhelyi A., [Dry Reforming of CH₄ on Co/Al₂O₃ Catalysts Reduced at Different Temperatures](#), *Catal. Today*, **281**: 233-240 (2017).
- [17] Sharifi M., Haghghi M., Abdollahifar M., [Sono-Dispersion of Bimetallic Ni-Co over Zeolite Y Used in Conversion of Greenhouse Gases CH₄/CO₂ to High Valued Syngas](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **23**: 547-558 (2015).
- [18] Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G., [Ni-Based Catalysts for Reforming of Methane with CO₂](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**: 15-75 (2012).
- [19] Nimwattanukul W., Luengnaruemitchai A., Jitkarnka S., [Potential of Ni Supported on Clinoptilolite Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**: 93-100 (2006).
- [20] Luengnaruemitchai A., Kaengsilalai A., [Activity of Different Zeolite-Supported Ni Catalysts for Methane Reforming with Carbon Dioxide](#) *Chem. Eng. J.*, **144**(1): 96-102 (2008).
- [21] Frontera P., Aloise A., Macario A., Crea F., Antonucci P., Giordano G., Nagy J., [Zeolite-Supported Ni Catalyst for Methane Reforming with Carbon Dioxide](#), *Res. Chem. Intermed.*, **37**: 267-279 (2011).
- [22] Zou H., Chen S., Huang J., Zhao Z., [Effect of Impregnation Sequence on the Catalytic Performance of NiMo Carbides for the Tri-reforming of Methane](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(32): 20401-20409 (2017).
- [23] Luisetto I., Sarno C., De Felicis D., Basoli F., Battocchio C., Tuti S., Licocchia S., Di Bartolomeo E., [Ni Supported on \$\gamma\$ -Al₂O₃ Promoted by Ru for the Dry Reforming of Methane in Packed and Monolithic Reactors](#), *Fuel Process. Technol.*, **158**: 130-140 (2017).
- [24] Estifae P., Haghghi M., Babaluo A.A., Rahemi N., Fallah Jafari M., [The Beneficial Use of Non-thermal Plasma in Synthesis of Ni/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst Used in Hydrogen Production from Reforming of CH₄/CO₂ Greenhouse Gases](#), *J. Power Sources*, **257**: 364-373 (2014).
- [25] Sajjadi S.M., Haghghi M., Rahmani F., [Syngas Production from CO₂-Reforming of CH₄ over Sol-Gel Synthesized Ni-Co/Al₂O₃-MgO-ZrO₂ Nanocatalyst: Effect of ZrO₂ Precursor on Catalyst Properties and Performance](#), *Quim. Nova*, **38**(4): 459-465 (2015).
- [26] Sharifi M., Haghghi M., Rahmani F., Karimipour S., [Syngas Production via Dry Reforming of CH₄ over Co- and Cu-Promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Nanocatalysts Synthesized via Sequential Impregnation and Sol-Gel Methods](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **21**: 993-1004 (2014).

- [27] Zhang J., Wang H., Dalai A.K., [Development of Stable Bimetallic Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane](#), *J. Catal.*, **249**(2): 300-310 (2007).
- [28] San-José-Alonso D., Juan-Juan J., Illán-Gómez M., Román-Martínez M., [Ni, Co and Bimetallic Ni-Co Catalysts for the Dry Reforming of Methane](#), *Appl. Catal., A*, **371**(1): 54-59 (2009).
- [29] Pompeo F., Nichio N.N., González M.G., Montes M., [Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ Catalysts for Methane Dry Reforming](#), *Catal. Today*, **107-108**: 856-862 (2005).
- [30] Perego C., Villa P., [Catalyst Preparation Methods](#), *Catal. Today*, **34**: 281-305 (1997).
- [31] Gac W., Denis A., Borowiecki T., Kępiński L., [Methane Decomposition over Ni-MgO-Al₂O₃ Catalysts](#), *Appl. Catal., A*, **357**(2): 236-243 (2009).
- [32] Abdollahifar M., Haghghi M., Babaluo A.A., [Syngas Production via Dry Reforming of Methane over Ni/Al₂O₃-MgO Nanocatalyst Synthesized Using Ultrasound Energy](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(4): 1845-1851 (2014).
- [33] Polovka M., Polovková J., Vizárová K., Kirschnerová S., Bieliková L., Vrška M., [The Application of FTIR Spectroscopy on Characterization of Paper Samples, Modified by Bookkeeper Process](#), *Vib. Spectrosc.*, **41**(1): 112-117 (2006).
- [34] de Sousa F.F., de Sousa H.S., Oliveira A.C., Junior M.C., Ayala A.P., Barros E.B., Viana B.C., Oliveira A.C., [Nanostructured Ni-Containing Spinel Oxides for the Dry Reforming of Methane: Effect of the Presence of Cobalt and Nickel on the Deactivation Behaviour of Catalysts](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(4): 3201-3212 (2012).
- [35] Estifae P., Haghghi M., Mohammadi N., Rahmani F., [CO Oxidation over Sonochemically Synthesized Pd-Cu/Al₂O₃ Nanocatalyst Used in Hydrogen Purification: Effect of Pd Loading and Ultrasound Irradiation Time](#), *Ultrason. Sonochem.*, **21**(3): 1155-1165 (2014).