

# تأثیر درصد فلز فعال نیکل بر پایه آلومینا در فرایند ریفرمینگ خشک

الهه امیر، فرشته مشکانی\*<sup>+</sup>، مهرا ن رضایی

آزمایشگاه کاتالیست و مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش، تأثیر درصدهای گوناگون فلز فعال نیکل (۵، ۱۰ و ۱۵) در ویژگی‌های ساختاری و عملکردی کاتالیست  $Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  که به روش تلقیح تهیه شدند در طی فرایند ریفرمینگ خشک متان مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تعیین ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌ها، از آزمون‌های  $TPO$ ،  $TPR$ ،  $BET$ ،  $XRD$  و  $SEM$  بهره گرفته شد. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون  $XRD$  بیانگر آن است که افزایش درصد فلز فعال نیکل منجر به کاهش پراکندگی  $NiO$  روی پایه شده است. نتیجه‌های به دست آمده از  $BET$  نشان می‌دهد که مساحت ویژه کاتالیست  $5\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  نسبت به دو کاتالیست دیگر بیش‌تر است و کاتالیست‌ها دارای ساختار مزوحفره هستند. همچنین درصد تبدیل متان و کربن دی‌اکسید کاتالیست  $5\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  در همه دماهای عملیاتی بیش‌تر است. از نتیجه‌های آزمون  $TPO$  می‌توان دریافت که با افزودن درصد فلز فعال نیکل از ۵ به ۱۵، کک تشکیل شده (کربن رشته‌ای) در زمان فرایند ریفرمینگ خشک روی سطح کاتالیست افزایش یافته است که منطبق با نتیجه‌های  $SEM$  می‌باشد. کاتالیست  $5\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  تبدیل متان پایداری در حدود ۷۰ درصد در ۱۳ ساعت و در دمای  $650^\circ C$  را نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** ریفرمینگ خشک متان؛ کاتالیست نیکل؛ گاز سنتز؛ بهبود دهنده استرانسیم، پایداری بالا.

**KEYWORDS:** Dry reforming of methane; Ni catalyst; Synthesis gas; Strontium promoter; High stability.

## مقدمه

$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$   $\Delta H = 247.4 \text{ kJ/mol}$  (۱)  
در دهه گذشته تلاش بر روی کاتالیست‌هایی که فعالیت و پایداری مناسبی برای ریفرمینگ خشک کربن دی‌اکسید با متان داشته باشند، متمرکز شده است. فعال‌ترین کاتالیست‌ها در فرایند ریفرمینگ خشک متان شامل فلزهای گروه‌های ۸، ۹ و ۱۰ جدول تناوبی به‌ویژه فلزهای  $Rh$ ،  $Ru$  و  $Pt$  می‌شوند که این فلزها گران و دور از دسترس هستند و در عمل از نظر صنعتی مناسب نیستند [۳]. بنابراین فلزهای ارزان‌تر مانند  $Co$ ،  $Fe$  و  $Ni$  با پایه‌هایی از اکسیدهای گوناگون مانند  $SiO_2$ ،  $Al_2O_3$ ،  $ZnO$ ،  $MgO$  و  $ZrO_2$

فرایند ریفرمینگ خشک متان (DRM)<sup>(۱)</sup> معادله واکنش (۱) در سال‌های اخیر به طور چشمگیری به عنوان یک روش برای تبدیل دو فراورده‌ی کم‌هزینه متان و کربن دی‌اکسید مورد توجه قرار گرفته است. همچنین از نقطه نظر صنعتی، ریفرمینگ خشک متان نیاز بسیاری از فرایندهای سنتز ترکیب‌های اکسیژن‌دار و هیدروکربن‌های مایع به‌دست آمده از سنتز فیشر - تروپش را برطرف می‌کند و یک روش موثر برای تولید گاز سنتز با نسبت  $H_2/CO$  نزدیک به ۱ است. با این وجود مشکل اصلی فرایند ریفرمینگ خشک متان تمایل بالای این واکنش برای تشکیل ککی است که روی پایه و همچنین فلز فعال انباشته می‌شود [۲، ۱].

\*عهدہ دار مکاتبات

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

(۱) Dry reforming of methane

است. همچنین این کاتالیست با ۱۰ درصد استرانسیم به عنوان بهبود دهنده نسبت به سایر درصدها فعال تر دیده شد [۲۱]. در این پژوهش نقش بارگذاری نیکل در فعالیت کاتالیستی و همچنین تشکیل کربن بر روی کاتالیست  $\text{Ni}/10\%\text{Sr}-\text{Al}_2\text{O}_3$  مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### بخش تجربی

#### تهیه کاتالیست ها

در این پژوهش به منظور تعیین درصد بهینه فلز فعال نیکل، درصدهای وزنی گوناگون ۵، ۱۰ و ۱۵ از نیکل در کاتالیست  $\text{Ni}/10\%\text{Sr}-\text{Al}_2\text{O}_3$  به روش تلقیح تر بارگذاری شده که طرز تهیه این کاتالیست‌ها در زیر بیان شده است:

در اینجا دو ماده نیکل نیترات  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O})$  و استرانسیم نیترات  $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  به ترتیب به عنوان پیش‌سازنده‌های Ni و Sr مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از بوهمیت  $(\text{Al}(\text{OH})_3)$  به عنوان ماده اولیه تولید پایه کاتالیست آلومینا استفاده شده است. برای تهیه این کاتالیست ابتدا بوهمیت در محلول آبی استرانسیم نیترات به مدت ۴ ساعت تلقیح و در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت یک شبانه روز خشک شد. برای تهیه پایه بهبود یافته این کاتالیست نخست بوهمیت در محلول آبی استرانسیم نیترات به مدت ۴ ساعت در دمای محیط و با هم زدن مداوم به روش تلقیح تر آمیخته شد. پس از انجام تلقیح، نمونه را در دمای  $80^\circ\text{C}$  در درون خشک‌کن به مدت یک شبانه روز خشک و پودر به‌دست آمده گرمایی  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  کلسینه شد. در ادامه، پودرهای کلسینه شده با محلول آبی نیکل نیترات تلقیح و پس از انجام خشک شدن، در دمای  $500^\circ\text{C}$  طبق شرایط پیشین کلسینه شد.

#### تعیین ویژگی‌های نمونه

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) با استفاده از یک دستگاه پراش‌سنج اشعه ایکس (PANalytical X'Pert-Pro) و به کارگیری یک منبع تشعشع  $\text{Cu-K}\alpha$  به همراه یک صافی Ni به‌دست آمد. مساحت ویژه سطحی (BET) نمونه‌ها با استفاده از جذب سطحی نیتروژن در دمای جوش نیتروژن ( $-196^\circ\text{C}$ ) و با استفاده از یک دستگاه آزمون‌کننده خودکار جذب سطحی گاز (Tristar 3000, Micromeritics) تعیین شد. آزمون اکسایش برنامه ریزی شده دمایی (TPO)، به منظور تعیین میزان و نوع کک تولید شده

مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۴، ۵]. این فلزها در برابر مسمومیت‌های ناشی از تشکیل کک در دماهای بالا بسیار حساس هستند. بنابراین روش‌های گوناگونی به منظور جلوگیری از تشکیل کربن روی کاتالیست‌های نیکل پایه دار مانند تغییر پایه کاتالیست و افزودن بهبود دهنده‌های مناسب بررسی شده اند [۶، ۷]. در میان این کاتالیست‌های  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  به علت قیمت پایین، پایداری گرمایی مناسب، سطح ویژه و فعالیت نسبی بالا به طور وسیعی به کار می‌روند [۸]. در کاتالیست‌های  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  گونه‌های NiO می‌توانند به دو شکل ظاهر شوند: گونه‌های NiO آزاد روی سطح  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و یا به صورت ترکیب داده شده با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به شکل  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . گونه‌های آزاد در طول فرایندهای شیمیایی به آسانی به ذره‌های Ni احیا می‌شود. بنابراین آن‌ها سریع‌تر از گونه‌های  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  کلوخه می‌شوند و در نتیجه کاتالیست غیرفعال می‌شود. میزان ترکیب پذیری  $\text{Ni}^{2+}$  با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  به ویژگی‌های شیمیایی پایه، شرایط آماده سازی کاتالیست و میزان بارگذاری نیکل روی سطح کاتالیست وابسته می‌باشد. به عبارت دیگر زمانی که ویژگی‌های شیمیایی پایه و شرایط آماده سازی کاتالیست مشخص شد آن‌گاه میزان ترکیب  $\text{Ni}^{2+}$  با  $\text{Al}_2\text{O}_3$  را می‌توان با تغییر در میزان بارگذاری نیکل روی پایه کنترل کرد [۴]. بهبود دهنده‌های قلیایی مانند فلزهای قلیایی و قلیایی خاکی به علت جذب زیاد کربن دی‌اکسید روی سطح کاتالیست می‌توانند ویژگی‌های پایه را تغییر دهند [۸]. در این نوع کاتالیست‌ها، سطح گسترده‌ای از کاتالیست در فشار جزئی پایینی از  $\text{CO}_2$  پوشیده می‌شود و در نتیجه منجر به کاهش رسوب کربن در سطح کاتالیست می‌شود [۹-۱۲]. در برخی از مطالعه‌ها از استرانسیم به عنوان یک بهبود دهنده قلیایی خاکی که عملکرد کاتالیست‌های گوناگون را بهبود داده، استفاده شده است [۱۳، ۱۶]. در مطالعه‌های گوناگونی که اثر بهبود دهنده SrO در کاتالیست‌های گوناگون را بررسی کرده‌اند، مهمترین نتیجه‌های به‌دست آمده حاکی از نقش آن در افزایش پراکندگی نیکل [۱۷] افزایش مقاومت در برابر تشکیل کربن [۱۸]، بهبود پایداری [۱۹] و نیز بهبود فعالیت و انتخاب‌پذیری کاتالیست می‌باشد [۲۰]. با این وجود، پژوهشی درمورد افزودن آن به پایه آلومینا و بررسی نقش بارگذاری فلز فعال صورت نگرفته است. در پژوهش پیشین نشان دادیم که استرانسیم اکسید منجر به افزایش عملکرد کاتالیست  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و کاهش میزان کک در فرایند ریفرمینگ خشک شده

پیک‌های موجود در  $43/5^\circ$ ،  $63/1$ ،  $75/6=2\theta$  مربوط به فاز NiO و پیک‌های موجود در  $37/4^\circ$ ،  $46/07$ ،  $66/9$  نیز مربوط به فاز آلومینا می‌باشد. همچنین  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  دارای ساختار شبه اسپینل است و ویژگی‌های شبکه‌ای نزدیک به آلومینات نیکل دارد [۲۲]. بنابراین تشخیص این فازها به علت همپوشانی آن‌ها مشکل می‌باشد. این سه کاتالیست دارای فازهای  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ، NiO و  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  بوده و همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش درصد وزنی نیکل از ۵ به ۱۵ ترتیب شدت پیک‌های مربوط به NiO افزایش یافته که نشان دهنده افزایش اندازه بلوری نیکل اکسید است. همچنین شدت پیک‌های مربوط به  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  با افزایش درصد نیکل تغییر چندانی نمی‌کند.

#### هم‌دماهای جذب و دفع و توزیع اندازه حفره‌ها

نمودار جذب و دفع نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها برای این کاتالیست‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نمودار توزیع اندازه حفره‌های شکل (۳-الف) نشان می‌دهد که کاتالیست با ۵٪ وزنی نیکل دارای توزیع اندازه حفره‌های به مراتب باریک‌تری نسبت به دو کاتالیست دیگر با درصد‌های ۱۰ و ۱۵٪ از نیکل است که در بازه‌ی ۵ تا ۲۰ نانومتر می‌باشد و با افزایش درصد فلز فعال نیکل این توزیع به شدت پهن‌تر شده است. کاتالیست‌ها دارای حلقه‌های پسماند همانند هستند که نشان‌دهنده همانندی نوع حفره‌های درون ساختار است و همچنین با افزایش فلز فعال نیکل این حلقه‌ها کاهش یافته تا سرانجام در کاتالیست با ۱۵ درصد نیکل حلقه کوچکی ظاهر شده است. با توجه به شکل (۳-ب) هم‌دماهای جذب و دفع این سه کاتالیست را می‌توان طبق دسته‌بندی استاندارد جزء گروه IV با حلقه پسماند H3 طبقه‌بندی نمود که به طور معمول این دسته مربوط به مواد مزوحفره می‌باشد.

ویژگی‌های ساختاری این سه کاتالیست در جدول ۱ نشان داده شده است که شامل مساحت سطح ویژه، حجم حفره‌ها و قطر حفره‌ها می‌باشد.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش بارگذاری نیکل از ۵٪ به ۱۰٪، مساحت ویژه و حجم حفره‌ها کاهش یافته است زیرا افزایش بارگذاری نیکل منجر به افزایش اندازه ذره‌های نیکل شده است. اما با افزایش بارگذاری نیکل از ۱۰ به ۱۵ درصد وزنی تغییر زیادی دیده نشده است.

در کاتالیست‌های مستعمل مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون، مخلوط گازی ۵٪ حجمی اکسیژن در هلیوم با جریان ۲۰ mL/min روی ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست مستعمل عبور داده شده است و دما با شیب  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  افزایش یافت. به کمک آزمون احیای برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR)، ویژگی‌های احیاپذیری کاتالیست‌های تهیه شده را با استفاده از دستگاه Micrometrics chemisorb 2750 انجام شد. در اندازه‌گیری TPR، ۵۰ میلی‌گرم از کاتالیست کلسینه شده در عملیات گرمایی در جریان مخلوطی از ۱۰٪ حجمی هیدروژن در آرگون با جریان ۳۰ mL/min قرار گرفتند. سرانجام آزمون الکترونی روبشی (SEM) توسط VEGA TESCAN در ۳۰ kV انجام شد.

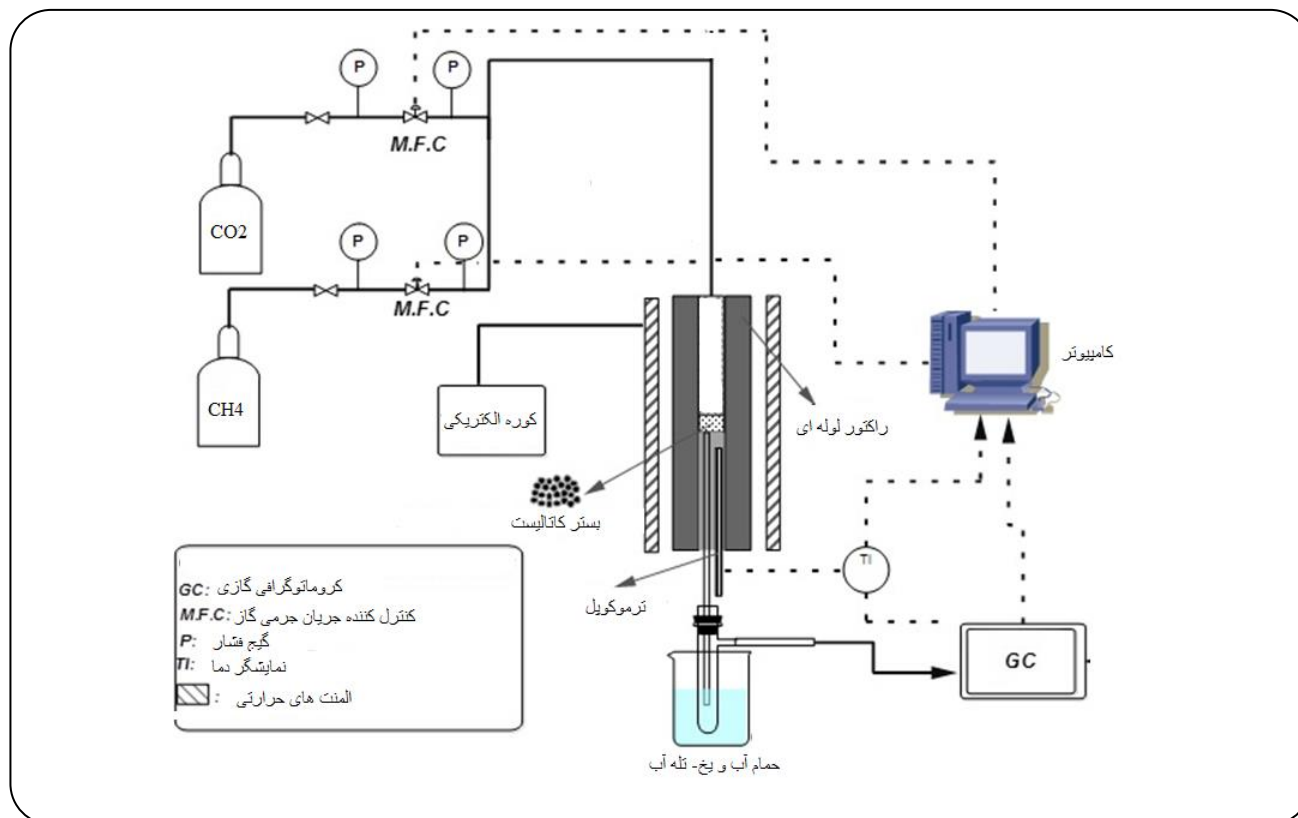
#### اندازه‌گیری فعالیت کاتالیستی

برای انجام آزمون‌های راکتوری و تعیین فعالیت کاتالیست‌های تهیه شده از یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر و طول ۷۰ cm در فشار اتمسفری استفاده شد. این عملیات در جریان پیوسته خوراک در فشار اتمسفری مورد بررسی قرار گرفت. راکتور با ۲۰۰ mg از کاتالیست خرد و مش‌بندی شده (مش بین ۳۵-۶۰) بارگذاری شد. قبل از ورود جریان خوراک، کاتالیست مورد نظر در دمای  $600^\circ\text{C}$  به مدت ۴ ساعت تحت جریان هیدروژن با شدت جریان ۲۰ mL/min قرار گرفت. سپس خوراک گازی واکنش‌دهنده‌ها که مخلوطی از  $\text{CO}_2$  و  $\text{CH}_4$  با نسبت مولی برابر می‌باشد و شدت جریان ۴۰ mL/min وارد راکتور شد. بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در دماهای گوناگون بین  $550^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$  با فاصله دمایی  $50^\circ\text{C}$  انجام گرفت. برای انجام فرایند در دماهای بالا از یک کوره الکتریکی با قطر درونی ۱۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر استفاده شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری دمای بستر کاتالیستی یک ترموکوپل پایین بستر تعبیه شد و برای کنترل دقیق دمای بستر کاتالیستی از یک سامانه کنترل دمایی مجهز به یک ترمومتر مدل PX9 استفاده شد. سرانجام ترکیب درصد فراورده‌های گازی با استفاده از یک کروماتوگراف گازی مجهز به TCD و ستون Carboxen-1000 اندازه‌گیری شد. شکل ۱ نمایی از سامانه اندازه‌گیری فعالیت راکتوری نشان داده شده است.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌ها

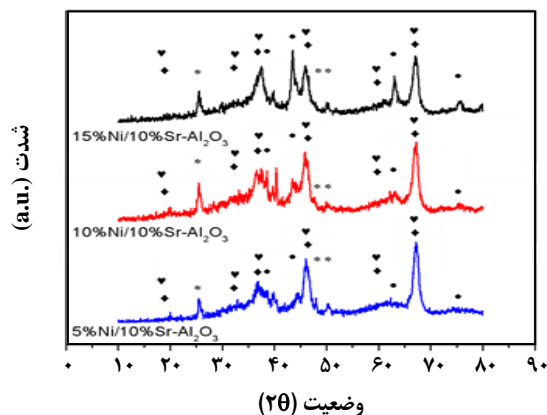
الگوهای XRD کاتالیست‌ها با درصد‌های گوناگون وزنی نیکل، در شکل ۲ نشان داده شده است. در همه کاتالیست‌ها



شکل ۱- نمایی از سامانه اندازه‌گیری فعالیت کاتالیستی.

پهن در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  و دو شانه در دماهای  $400^{\circ}\text{C}$  و  $850^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. پیک احیای ظاهر شده در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  را می‌توان به اکسیدهای نیکلی نسبت داد که با پایه آلومینا برهم‌کنش به نسبت خوبی داده‌اند و شانه به وجود آمده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  مربوط به NiO است که به صورت توده و آزاد روی پایه قرار گرفته است و شانه موجود در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  مربوط به NiO است که به شدت با پایه آلومینا واکنش و ترکیب  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  را تشکیل داده است [۲۳-۲۵].

به طور کلی همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش درصد نیکل میزان مصرف هیدروژن افزایش یافته است. با افزایش میزان بارگذاری فلز فعال نیکل از ۵ به ۱۵ درصد پیک‌های احیا به سمت دماهای پایین‌تر سوق پیدا می‌کنند. بدین معنا که با افزایش بارگذاری فلز فعال احیاپذیری افزایش می‌یابد. زیرا افزایش گونه‌های فلز نیکل منجر به تشکیل بیش‌تر گونه‌های نیکل که با پایه اتصال ضعیف‌تری دارد، می‌شود. همان‌گونه که دیده می‌شود پیک مربوط به گونه‌های  $\text{NiAl}_2\text{O}_3$  که در بازه‌ی دماهای  $800^{\circ}\text{C}$  ظاهر می‌شود، در کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی نیکل به تقریب



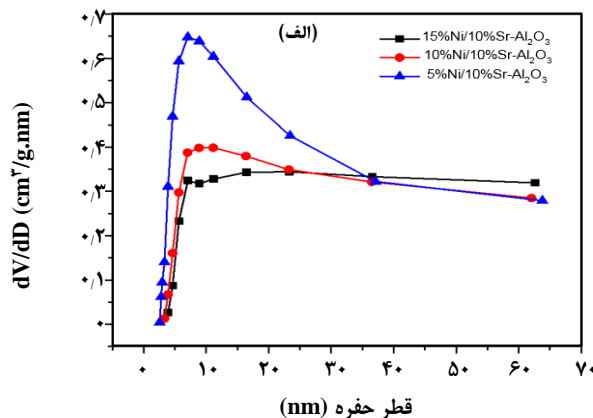
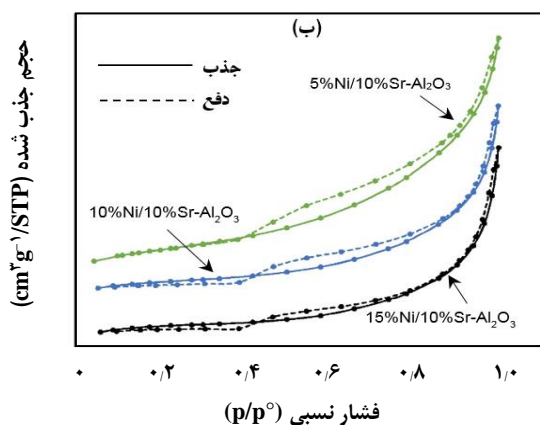
شکل ۲- الگوهای XRD کاتالیست‌های  $\text{Ni}/10\%\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  با درصد‌های گوناگون نیکل (●:  $\text{NiO}$ ; ◆:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ♥:  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; ※:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ).

### آزمون TPR

نتیجه‌های آزمون احیا برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های  $\text{Ni}/10\%\text{Sr}-\text{Al}_2\text{O}_3$  با مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی نیکل در شکل ۴ نشان داده شده است. این کاتالیست‌ها دارای یک پیک

جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌ها با درصدهای گوناگون نیکل.

کاتالیست	مساحت سطحی ویژه (m <sup>2</sup> /g)	حجم حفره (cm <sup>3</sup> /g)	قطر حفره (nm)
5%Ni/10%Sr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۶٫۷۵	۰٫۰۸	۸٫۵
10%Ni/10%Sr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۰٫۳۳	۰٫۰۵۳	۱۴٫۲۸
15%Ni/10%Sr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۲٫۶۹	۰٫۰۵۳	۱۶٫۷۹

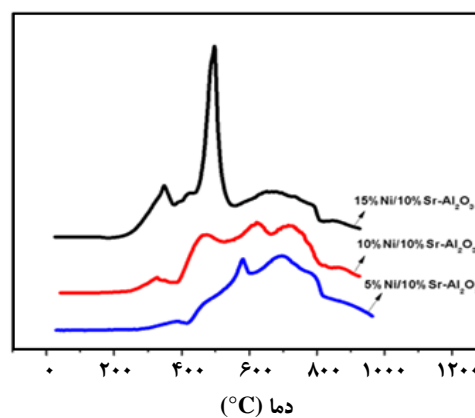


شکل ۳- الف) ایزوترم‌های جذب و دفع و ب) توزیع اندازه حفرات کاتالیست با درصد‌های گوناگون نیکل.

۱۰ و ۱۵ درصد وزنی در شکل ۵ مورد بررسی قرار گرفته است. در این شکل فعالیت کاتالیستی به صورت میزان تبدیل متان و کربن دی‌اکسید نمایش داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود با افزایش دما درصد تبدیل متان و دی‌اکسید کربن به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. همچنین دیده می‌شود که به دلیل وقوع واکنش معکوس جابه‌جایی آب - گاز میزان تبدیل متان از کربن دی‌اکسید کم‌تر است. با توجه به نمودارها کاتالیست 5%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به طور چشمگیری دارای فعالیت بالاتری نسبت به دو کاتالیست دیگر می‌باشد. در نتیجه در این کاتالیست‌ها با افزایش فلز فعال نیکل، فعالیت کاتالیستی کاهش یافته است. همان‌گونه که از آزمون XRD به دست آمد با افزایش فلز فعال نیکل، اندازه ذره‌ها افزایش می‌یابد که می‌تواند دلیلی برای کاهش فعالیت کاتالیست‌ها با افزایش بارگذاری بیش‌تر از ۵ درصد وزنی باشد.

#### آزمون TPO

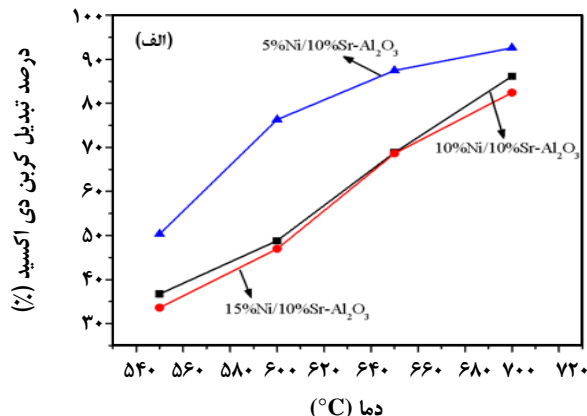
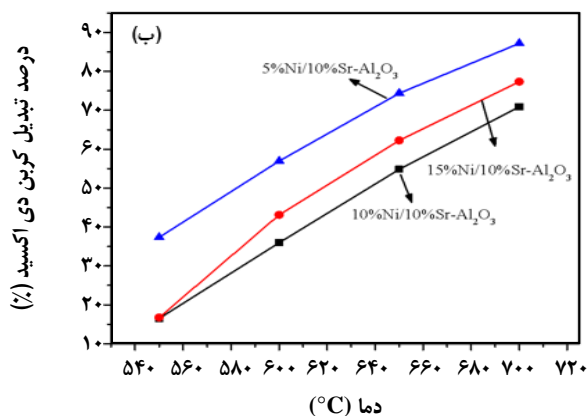
به منظور بررسی میزان و نوع کک تشکیل شده در کاتالیست‌های مستعمل، بر روی کاتالیست Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با مقادیرهای متفاوت نیکل و مقدار ثابت ارتقادهنده استرانسیم آزمون

شکل ۴- آزمون TPR کاتالیست‌های Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با درصد‌های گوناگون نیکل.

دیده نشده است یا اندک می‌باشد. همچنین با افزایش مقدار بارگذاری نیکل شدت پیک‌ها در دماهای پایین‌تر افزایش می‌یابد.

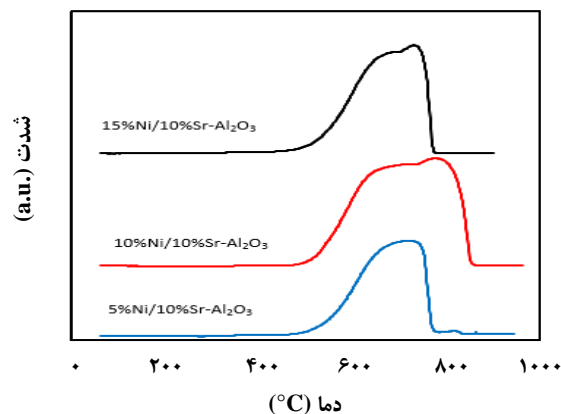
#### فعالیت کاتالیستی

تأثیر میزان بارگذاری اکسید نیکل به عنوان فلز فعال بر فعالیت کاتالیستی کاتالیست Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با مقادیرهای ۵،



شکل ۵ - الف) میزان تبدیل کربن دی اکسید، ب) میزان تبدیل متان. شرایط واکنش:  $CH_4:CO_2=1:1$  و  $GHSV=12000$  (ml/g.h).

میزان کربن تشکیل شده مربوط به کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی از فلز فعال نیکل می باشد. همچنین افزایش مقدار بارگذاری نیکل در کاتالیست منجر به افزایش اندازه ذره های نیکل و بهم چسبیدن آن ها می شود. روشن است که ذره های بزرگ تر نیکل سطح ویژه ی پایینی دارند که همین امر عاملی برای غیر فعال شدن سریع کاتالیست به واسطه ی رسوب کربن روی ذره های نیکل می باشد [۲۶]. شایان ذکر است که کاتالیست های  $5\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  و  $10\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  به ترتیب دارای بیشترین و کمترین درصد تبدیل متان است که در شکل ۵ نشان داده شد و منطبق با نتیجه های TPO نیز می باشد. پیک هایی که در دماهای بالا در آزمون TPO ظاهر می شوند را می توان مربوط به اکسیداسیون کربن رشته ای دانست [۲۷].

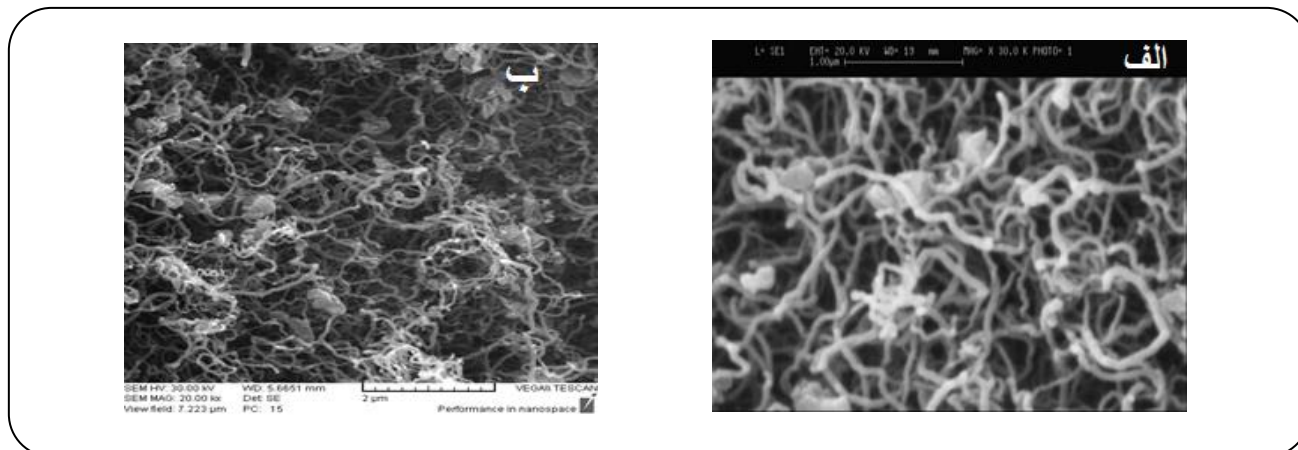


شکل ۶ - آزمون TPO کاتالیست های مستعمل پس از ۵ ساعت تست پایداری واکنش ریفرمینگ خشک. تحت شرایط:  $GHSV=12000$  (ml/g.h),  $CH_4/CO_2=1$

#### آزمون SEM

در شکل ۷ تصویرهای SEM دو کاتالیست  $5\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  و  $15\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  نشان داده شده است. همان گونه که در شکل دیده می شود کربن های تشکیل شده روی کاتالیست ها از نوع رشته ای هستند. کربن رشته ای تشکیل شده در کاتالیست  $5\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  نسبت به کاتالیست  $15\%Ni/10\%Sr-Al_2O_3$  کمتر می باشد که این نتیجه با آزمون TPO مطابقت دارد. همچنین این نوع کربن منجر به کاهش فعالیت کاتالیست نمی شود زیرا منجر به پوشیده شدن و مسدود شدن جزء فعال کاتالیست نمی شود. با این وجود این نوع کربن ممکن است منجر به شکست کاتالیست ها شود.

اکسیداسیون برنامه ریزی شده دمایی انجام شد و نتیجه های آن در شکل ۶ آورده شده است. همان گونه که در شکل دیده می شود، برای دو کاتالیست با درصد های ۵ و ۱۵ نیکل یک پیک در بازه ی  $500^\circ C - 680^\circ C$  و برای کاتالیست با ۱۰ درصد وزنی نیکل یک پیک پهن در بازه ی  $500^\circ C - 880^\circ C$  دیده می شود. تعداد پیک های نمودار TPO نشان دهنده تعداد نوع کربن تشکیل شده و همچنین سطح زیر نمودار TPO مربوط به میزان کربن تشکیل شده است که هرچه سطح زیر نمودار بیشتر باشد میزان کک تشکیل شده نیز بیشتر است. با توجه به نمودار کمترین میزان کک تشکیل شده روی کاتالیست طی فرایند ریفرمینگ خشک مربوط به کاتالیست با ۵ درصد وزنی نیکل و بیشترین



شکل ۷ - آزمون SEM کاتالیست‌های مستعمل (الف) 5%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، (ب) 15%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. شرایط واکنش: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1 و GHSV=12000 (ml/g.h)

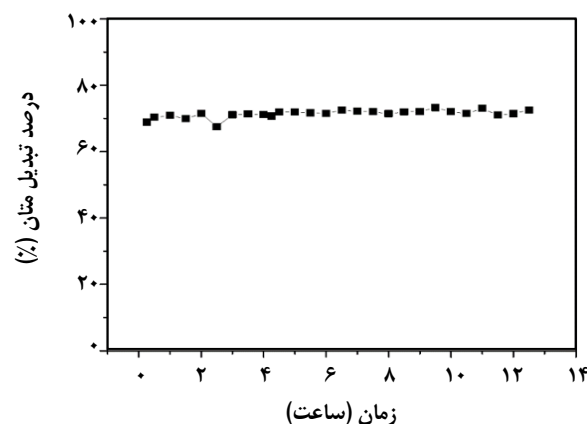
### نتیجه گیری

در این پژوهش، فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌های Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با درصدهای گوناگون وزنی نیکل (۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪) در فرایند ریفرمینگ خشک متان مقایسه شدند. نتیجه‌ها نشان دادند که با افزایش درصد وزنی نیکل در کاتالیست، اندازه بلوری نیکل اکسید افزایش و مساحت سطح به‌طور کلی کاهش یافت. آزمون‌های SEM و TPO نشان دادند که میزان کربن تشکیل شده در کاتالیست 5%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از دو کاتالیست دیگر کمتر است. همچنین با مقایسه فعالیت‌های سه کاتالیست، دیده شد که کاتالیست 5%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به‌طور چشمگیری دارای فعالیت بیش‌تری نسبت به کاتالیست‌های دیگر می‌باشد. سرانجام بررسی پایداری بلند مدت این کاتالیست نشان داد که این کاتالیست در مدت ۱۳ ساعت در دمای 650°C دارای پایداری مناسبی بدون کاهش تبدیل متان بوده است.

### قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه کاشان برای حمایت از این کار پژوهشی با شماره ۱۵۸۴۲۶/۱۶۲ تقدیر و تشکر به عمل می‌آورند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۱



شکل ۸ - تبدیل متان در پایداری بلند مدت کاتالیست 5%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در فرایند ریفرمینگ خشک. شرایط واکنش: CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>=1:1 و T=650°C، GHSV=12000(ml/g.h)

### پایداری بلند مدت کاتالیست 5%Ni/10%Sr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

به منظور بررسی پایداری بلند مدت، پایداری کاتالیست 5%Ni/10%SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در مدت زمان ۱۳ ساعت و در دمای 650°C مورد بررسی قرار گرفت که نتیجه به صورت تبدیل متان در شکل‌های ۸ نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود این کاتالیست در این شرایط فرایندی و در مدت ۱۳ ساعت از پایداری مناسبی بدون کاهش در تبدیل متان برخوردار است. افزون بر این مقدار نسبت هیدروژن تولید شده به کربن مونوکسید در طی مدت زمان بررسی ۱۳ ساعت ثابت و در حدود حدود ۰/۹۱ دیده شد.

## مراجع

- [1] Alves H.J., Junior C.B., Niklevicz R.R., Frigo E.P., Frigo M.S., Coimbra-Araújo C.H., Overview of Hydrogen Production Technologies from Biogas and the Applications in Fuel Cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**(13): 5215-5225 (2013).
- [2] Moradi G., Hemmati H., Abbasi G. Investigation and Comparison of Modified Catalyst Supported Zeolite ZSM-5 in Dry Reforming of Methane, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**(2): 53-62 (2016).
- [3] Sousa H., Silva N., Castro A., Campos A., Filho J., Oliveira A., Mesoporous Catalysts for Dry Reforming of Methane: Correlation between Structure and Deactivation Behavior of Ni-Containing Catalysts, *International Journal Hydrogen Energy*, **37**(17): 12281-12291 (2012).
- [4] Zangouei M., Moghaddam A.Z., Arasteh. M., The Influence of Nickel Loading on Reducibility of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Synthesized by Sol-Gel Method, *Chemical Engineering Research Bulletin*, **14**(2): 97-102 (2010).
- [5] خواجه نوری مجید، رضایی مهران، مشکانی فرشته، بررسی تأثیر مواد فعال سطحی بر ساختار و فعالیت کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ریفرمینگ خشک متان، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۱) ۳۵: ۷۱ تا ۸۱ (۱۳۹۵).
- [6] Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E., Catalytic Activity and Effect of Mdfiers on Ni-Based Ctalysts for the Dry Reforming of Methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(11): 6052-6056 (2010).
- [7] Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G., Ni-Based Catalysts for Reforming of Methane with CO<sub>2</sub>, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**(21): 15966-15975 (2012).
- [8] Li G., Hu L., Hill J.M., Comparison of Reducibility and Stability of Alumina-Supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation and co-Precipitation, *Applied Catalysis A: General*, **301**(1): 16-24 (2006).
- [9] Alipour Z., Rezaei M., Meshkani F., Effect of Alkaline Earth Promoters (MgO, CaO, and BaO) on the Activity and Coke Formation of Ni Catalysts Supported on Nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Dry Reforming of Methane, *J. Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(5): 28582863 (2014).
- [10] Al-Fatesh A.S., Naeem M.A., Fakeeha A.H., Abasaheed A.E., CO<sub>2</sub> Reforming of Methane to Produce Syngas over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Supported Ni-Sr Catalysts, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **86**(6): 742-748 (2013).
- [11] San José-Alonso D., Illán-Gómez M.J., Román-Martínez M.C., K and Sr Promoted Co Alumina Supported Catalysts for the CO<sub>2</sub> Reforming of Methane, *Catalysis today*, **176**(1): 187-190 (2011)
- [12] Jiao Y., Zhan, J., Du Y., Li F., Li C., Lu, J., Wang J. and Chen Y. ,Hydrogen Production by Catalytic Steam Reforming of Hydrocarbon Fuels over Ni/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bifunctional Catalysts: Effects of SrO Addition , *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**(31): 13436-13447 (2016).



- [13] Jing Q., Lou H., Fei J., Hou Z. and Zheng X., Syngas Production from Reforming of Methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ni/SrO–SiO<sub>2</sub> Catalysts in a Fluidized Bed Reactor, *Int. J. hydrogen energy*, **29**(12): 1245-1251 (2004).
- [14] Al-Fatesh A., Suppression of Carbon Formation in CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> Reforming by Addition of Sr into Bimetallic Ni–Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, **27**(1): 101-107 (2015).
- [15] San José-Alonso D., Illán-Gómez M.J., Román-Martínez M.C., K and Sr Promoted Co Alumina Supported Catalysts for the CO<sub>2</sub>, Reforming of Methane. *Catalysis Today*, **176**(1): 187-190 (2011).
- [16] 4
- [17] Jing Q, Lou H, Fei J, Hou Z, Zheng X., Syngas Production from Reforming of Methane with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Ni/SrO/SiO<sub>2</sub> Catalysts in a Fluidized Bed Reactor, *Int J Hydrogen Energy*, **29**: 1245-1251 (2004).
- [18] Sutthiumporn K, Kawi S., Promotional Effect of Alkaline Earth over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub>: Role of Surface Oxygen Species on H<sub>2</sub> Production and Carbon Suppression, *Int J Hydrogen Energy*, **36**: 14435-14446 (2011).
- [19] Ryu J-H., Lee K-Y., Kim H-J., Yang J-I., Jung H., Promotion of Palladium-Based Catalysts on Metal Nolith for Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Appl Catal B*, **80**: 306-312 (2008).
- [20] Ma D., Mei D., Li X., Gong M., Chen Y., Partial Oxidation of Methane to Syngas over Monolithic Ni/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Effects of Rare Earths and other Basic Promoters, *J Rare Earths*, **24**: 451-452 (2006).
- [21] Amir E., Rezaei M., Meshkani F., Investigation of the Catalytic Performance and Coke Formation of Nanocrystalline Ni/SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in Dry Reforming of Methane, *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, **3**(4): 315-322 (2017).
- [22] Shekhawat D., Spivey J.J. Berry D.A. (eds.), “Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing”, Elsevier (2011).
- [23] Ranjbar A., Rezaei M., Preparation of Nickel Catalysts Supported on CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Methane Reforming with Carbon Dioxide, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 6356-6362 (2012).
- [24] Amin M. H., Tardio J., Bhargava S. K., An investigation on the Role of Ytterbium in Ytterbium Promoted γ-alumina-supported Nickel Catalysts for Dry Reforming of Methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 14223-14231 (2013).
- [25] Rahmani S., Rezaei M., Meshkani F., Preparation of Highly Active Nickel Catalysts Supported on Mesoporous Nanocrystalline γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Methanation, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(4): 1346-1352 (2013).
- [26] Ding R.G., Yan Z.F., Characterization of the Structure Features of Nickel Catalysts for Carbon Dioxide Reforming of Methane, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **47**: 108-110 (2002).

- [27] Meshkani F., Rezaei M., Andache M., [Investigation of the Catalytic Performance of Ni/MgO Catalysts in Partial Oxidation, Dry Reforming and Combined Reforming of Methane](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(4): 1251-1260 (2014).