

لایه نشانی کاتالیست $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ در راکتور میکروکانالی جهت استفاده در فرمینگ خشک متان

عاطفه قاضی، غلامرضا مرادی*

دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

چکیده: تا به حال پژوهش‌های زیادی روی عملکرد کاتالیست‌های گوناگون به صورت پودری یا شکل داده شده در فرمینگ خشک متان با استفاده از میکروراکتورهای بستر ثابت صورت گرفته است، ولی در راکتورهای میکروکانالی، از روش‌های لایه نشانی کاتالیست که محدودیت انتقال جرم و گرمای کمتری دارند گزارش‌های کمی ارائه شده است. اخیراً روش اسپاترینگ و تبخیر گرمایی در راکتورهای میکروکانالی برای لایه نشانی کاتالیست مورد بررسی قرار گرفته است اما این روش‌ها شامل مشکلاتی نظیر هزینه‌ی بالا و عدم کنترل در مقدار بارگذاری کاتالیست می‌باشند. در این پژوهش، کاتالیست روی دو طرف صفحه‌ی استیل سندبلاست شده، لایه نشانی می‌شود. کاتالیست‌ها بعد از لایه نشانی در راکتور میکروکانالی آزمایش و محصولات توسط دستگاه کروماتوگرافی شناسایی شدند. در این پژوهش کاتالیست‌های پروسکایتی LaNiO_3 در دو حالت با پایه‌ی آلومینا و بدون پایه، سنتز و لایه نشانی شدند و جهت شناسایی و بررسی کاتالیست‌ها از آنالیزهای EDX، SEM، XRD، FTIR استفاده شده است. نتایج عملکردی نشان داد که کاتالیست همراه با پایه Al_2O_3 پایداری و درصد تبدیل بهتری نسبت به کاتالیست بدون پایه دارد. همچنین پایداری کاتالیست در دمای 800°C به مدت ۲۸ ساعت مورد آزمایش قرار گرفت. در دمای 800°C برای کاتالیست LaNiO_3 نسبت متوسط $\text{H}_2/\text{CO} = 0/91$ و برای کاتالیست با پایه آلومینا نسبت متوسط $\text{H}_2/\text{CO} = 0/97$ حاصل شد. در نتیجه استفاده از راکتورهای میکروکانالی دارای مزایایی زیادی در قیاس با راکتورهای بستر ثابت، نظیر میزان کاتالیست مصرفی کمتر و انتقال جرم و حرارت بهتر است همچنین روش لایه نشانی این پژوهش از لحاظ عملکرد و پایداری، قابل رقابت با روش‌های پر هزینه لایه نشانی نظیر اسپاترینگ در فرمینگ خشک متان، می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: فرمینگ خشک، راکتور میکروکانالی، پروسکایت LaNiO_3 ، روش سندبلاست، لایه نشانی، زبری

KEYWORDS: Dry Reforming, Microchannel reactor, Perovskite LaNiO_3 , Sandblasting method, Wash coating

مقدمه

شیمیایی از جمله متانول، آمونیاک و انجام فرآیند هیدروژناسیون^۱ است. با توجه به اهمیت تولید گاز سنتز به عنوان یکی از مواد اولیه مهم در تولید مواد شیمیایی و سوخت‌ها در صنایع شیمیایی، پژوهش‌هایی بر روی روش‌های

فرمینگ خشک متان عبارتست از واکنش متان با دی اکسید کربن در حضور کاتالیست که محصول این واکنش گاز سنتز است [۱]. گاز سنتز یکی از مهم‌ترین گازهای صنعتی برای تولید بسیاری از مواد

*E-mail: Gmoradi@razi.ac.ir

*عهده‌دار مکاتبات

(۱) Hydrogenation

بنابراین رسوب کک باعث غیرفعال سازی کاتالیست‌های نیکل می‌شود [۱۱]. طبق پژوهش‌های صورت گرفته با افزودن ارتقادهنده‌ی روتینیوم^۷ که با روش شیمیایی رسوب فاز بخار به کاتالیست کبالت با پایه آلومینا اضافه شدند، احیاءپذیری کاتالیست بهبود درصد تبدیل CO افزایش یافت. از طرفی، در تمام دماها و نسبت‌های خوراک مشاهده می‌شود که افزایش ارتقادهنده باعث بهبود عملکرد کاتالیست می‌شود [۱۲].

ورنون^۸ و همکاران^۸ عناصر ایریدیوم، نیکل، رودیوم، روتینیوم و پالادیم را با همدیگر مقایسه کردند و به این نتیجه رسیدند که بر روی نیکل و پالادیم، کربن بیشتری در مقایسه با فلزات نجیب تشکیل می‌شود. ولی از طرف دیگر، نیکل به علت ارزان بودن نسبت به فلزات نجیب ارجحیت دارد [۱۳]. افزایش پایه به کاتالیست، باعث افزایش فعالیت کاتالیست، مانع رسوب کربن و همچنین جلوگیری از پدیده‌ی کلوخه‌ای شدن^۹ می‌شود. نیکل با پایه‌های گوناگونی از جمله آلومینا، سیلیس و همچنین سنگ‌های معدنی به کار برده می‌شود همچنین به کارگیری اکسیدهای فلزی مانند: MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 باعث افزایش فعالیت کاتالیستی می‌شود. از طرفی به نظر می‌رسد که کاتالیست‌های دوفلزی نظیر: Ni- Pt, Ni -Rh, Ni- Ce, Ni- Mo Ni- Co و تک‌فلزی مبتنی بر نیکل، جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های پر هزینه‌ای، شامل فلزات نجیب باشند [۱۴]. مارک و مایر^{۱۰} مکانیزم الی ریدل^{۱۱} را برای تشکیل گاز سنتز ارائه دادند. در مکانیزم اول، متان جذب و تجزیه می‌شود و کربن به صورت مستقیم با دی‌اکسیدکربن فاز گازی واکنش داده و مونواکسیدکربن تولید می‌شود. در مکانیزم دوم، متان روی فلز تجزیه می‌شود تا گونه‌های سطحی CH_x به دست آید و هیدروژن جذب شود. دی‌اکسیدکربن به محض جذب به مونواکسیدکربن و اکسیژن تفکیک شده و اکسیژن جذب شده با گونه‌های CH_x واکنش می‌دهد تا مونواکسید کربن و هیدروژن بدست آید [۱۵].

لیو و همکاران^{۱۲} برای بهبود شرایط عملکرد و پایداری کاتالیست، به بررسی کاتالیست‌های کبالت، سزیم، مس، مولیبدن، و کاتالیست‌ها متشکل از نیکل پرداختند، همچنین زیو و همکاران^{۱۳} به بررسی فعالیت کاتالیست، و پایداری بالای کاتالیست‌های حاوی نیکل در فرمینگ بخار آب پرداختند نتایج نشان می‌دهد که در کاتالیست‌های محتوی نیکل میزان تشکیل کک با گذشت زمان کم می‌شود.

تولید گاز سنتز با نسبت مناسب (H_2/CO) و همچنین بدست آوردن روش بهینه از لحاظ اقتصادی انجام شده است [۲]. از روش‌های فرمینگ می‌توان به فرمینگ خشک متان^۱، فرمینگ با استفاده از بخار آب^۲، فرمینگ با استفاده از اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها^۳، تبدیل متان با اکسیژن و بخار آب^۴ و همچنین ترکیب موارد فوق اشاره کرد [۳-۵]. امروزه عمده فرمینگ از طریق فرمینگ با بخار آب انجام می‌شود، اما برای برون‌رفت از گرمایش جهانی و تولید گاز سنتز با نسبت مناسب H_2/CO ، فرمینگ خشک ترجیح داده می‌شود [۶]. تشکیل کک و دوده از مهم‌ترین معایب فرمینگ خشک است، که پژوهش‌های زیادی برای به حداقل رساندن آن انجام شده است. عمده کاتالیست‌هایی که در فرمینگ خشک به کار می‌روند، نیکل، کبالت، آهن و فلزات نجیب (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) هستند [۷]. اما به علت بالا بودن قیمت فلزات نجیب و محدودیت دسترسی به آنها، استفاده از نیکل، آهن و کبالت ترجیح داده می‌شود. کاتالیست‌های بر پایه‌ی نیکل می‌توانند در مقابل تشکیل کک مقاومت کنند [۸، ۹]. جهت افزایش مقاومت کاتالیست در برابر تشکیل کک، از کاتالیست‌های چند فلزی (افزودن فلزات نجیب به نیکل)، پروسکایت‌ها و پروسکایت‌های ترکیبی (LaNiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Ca}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$) استفاده می‌شود. علاوه بر موارد فوق، به کار بردن پایه‌های بهبود یافته و مواد مزوپور^۵ (SBA-15, ZSM-5) و همچنین بهبود وضعیت بستر کاتالیست در ارتقای مقاومت کاتالیست در برابر تشکیل کک موثر است. اخیراً پژوهش‌هایی درباره نانو کاتالیست‌های اصلاح شده‌ی Ni/ZSM-5 در فرآیند فرمینگ خشک متان صورت گرفته است که اسیدشویی پایه‌ی زیبولیتی در دمای پایین‌تر، منجر به تبدیل بیشتر متان و دی‌اکسیدکربن و همچنین نسبت بالاتر (H_2/CO) می‌شود [۱۰].

همچنین پژوهش‌هایی در زمینه‌ی کاتالیست و پایه‌های مورد استفاده در فرآیند فرمینگ خشک متان انجام شده است که در ادامه به اختصار به برخی از نکات کاربردی در زمینه‌ی فرمینگ خشک متان، پرداخته می‌شود. هویو و همکاران^۶ فلزات فعال گوناگون (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir, Ni, Co) را بر روی آلومینا قرار دادند و مقاومت فلزات در برابر تشکیل کک را بررسی کردند. با مقایسه‌ی فلزات نجیب (Rh, Ru, Pt, Pd, Ir) و (Co و Ni) این نتیجه حاصل شد، که فلزات نیکل و کبالت فعالیت کاتالیزوری بالاتری را نشان می‌دهند، اما رسوب کک در آنها بیشتر است.

(۱) Dry reforming of methane

(۲) Partial oxidation of methane

(۳) Auto thermal reforming

(۴) Routinium

(۵) Sintering

(۶) Eli Riddle

(۷) Zeo et al

(۸) Steam reforming of methane

(۹) Auto thermal reforming

(۱۰) Hou et al.

(۱۱) Vernon et al.

(۱۲) March and Maier

(۱۳) Leo

راکتور میکروکانالی برای نشان دادن عملکرد کاتالیست LaNiO_3 با پایه آلومینا و بدون پایه و همچنین نحوه لایه‌نشانی کاتالیست جهت کاهش هزینه و زبرسازی سطح با استفاده از سندبلاست^۹ از جمله نوآوری‌های این پژوهش است. از این رو با سنتز کاتالیست و لایه‌نشانی آن بر روی صفحه‌ای که با تکنولوژی CNC برش داده شده بود در راکتور میکروکانالی با هزینه کمتر میزان کاتالیست لایه‌نشانی شده تنظیم و نسبت H_2/CO نزدیک به روش اسپاترینگ حاصل شد. برای بهبود توزیع کاتالیست و چسبندگی بهتر از پایه آلومینا که ۷۰٪ وزنی کاتالیست را تشکیل می‌دهد استفاده گردید. روش‌های گوناگون چسبندگی کاتالیست بررسی و نتایج نشان داد که روش زبرکردن سطح با استفاده از سندبلاست بهترین چسبندگی را نتیجه می‌دهد. بنابراین با سندبلاست در راکتور میکروکانالی، روشی اقتصادی و با نتایج عملکردی قابل رقابت و نزدیک به روش‌های پر هزینه‌ای نظیر اسپاترینگ، به دست آمد.

بخش تجربی

آماده سازی کاتالیست

کاتالیست LaNiO_3 با استفاده از نمک‌های نیترات لاتتان و نیترات نیکل ساخت شرکت مرک با خلوص ۹۹٪ به روش سل-ژل و استفاده از حلال اتانول و استیک اسید تهیه گردید. ابتدا مقداری اتانول تا دمای جوش آن حرارت می‌شود سپس نمک‌های نیترات لاتتان و نیترات نیکل که از قبل وزن شدند به همراه استیک اسید به عنوان عامل پیوندساز به محلول اضافه می‌شود و سیستم تحت رفلاکس قرار داده می‌شود. پس از تبخیر اتانول، کاتالیست در آون و کوره خشک و کلسینه می‌شود. برای ساخت کاتالیست به همراه پایه، از گاما آلومینای آماده شرکت مرک به نسبت ۷۰ درصد وزنی پایه و ۳۰ درصد وزنی کاتالیست پروسکایت LaNiO_3 استفاده شده است [۲۱].

روش زبر سازی سطح با استفاده از سند بلاست

از تکنولوژی سندبلاست شامل یک کمپرسور با مدل PDS655S strew compressor، محفظه دانه‌های شن، با اندازه ذرات شن ۲ تا ۲/۵ میلی‌متر و شلنگ محفظه، جهت پاشش دانه‌های شن استفاده شده است. پارامترهای قابل تنظیم شامل فشار باد، زاویه نازل، فاصله

مطالعات نشان داده با به کارگیری پایه Al_2O_3 در فرآیند رفرمینگ نتایج خوبی دیده می‌شود [۱۶]. با توجه به مطالعات صورت گرفته با به کارگیری کاتالیست به شکل لایه‌نشانی نازک^۱ به دلیل توزیع بهتر کاتالیست، محدودیت‌های انتقال حرارت و جرم در مقایسه با کاتالیست‌های پودری و شکل داده شده کمتر می‌شود و جریان سیال بیشتر و افت فشار کمتر می‌شود، از طرفی در راکتور میکروکانالی، کاتالیست به صورت لایه ای نازک قرار داده می‌شود و با بهبود وضعیت بستر، مشکل کک و دوده گرفتگی حداقل می‌شود [۱۷]. سنگسورنگ^۲ و همکاران کاتالیست‌های پودری و لایه‌نشانی شده در رفرمینگ خشک متان را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که کاتالیست‌های لایه‌نشانی شده به علت نداشتن محدودیت انتقال جرم، بسیار بهتر از کاتالیست‌های پودری هستند. انواع روش‌های به کارگیری شده برای نشان دادن کاتالیست‌های لایه‌نشانی شده بر روی پایه عبارت است از: سل ژل^۳، رسوب تبخیری^۴، رسوب گرمایی^۵، تفنگ الکتریکی^۶، غوطه وری^۷ اسپاترینگ (کندوپاش)^۸ و تلقیح است که در این حالت سطح تماس و نفوذ انتقال جرم مطرح نیست اما کنترل آن‌ها ضعیف و پرهزینه می‌باشند [۱۸]. با توجه به ارجحیت استفاده از کاتالیست به صورت لایه‌نشانی شده و به کارگیری آن در راکتور میکروکانالی در فرآیند رفرمینگ خشک متان به علت نتایج منتشر شده بهتر، در این پژوهش سعی شده است. از روش‌های لایه نشانی جدیدی برای کاتالیست و قرارگیری آن در داخل راکتور میکروکانالی، ساخت آزمایشگاه پژوهشی کاتالیست دانشگاه رازی است، استفاده شود که ضمن هزینه کمتر در تهیه کاتالیست، میزان بارگذاری و چسبندگی مناسبی داشته باشد. به علت نتایج خوب گزارش شده قبلی که در این آزمایشگاه از عملکرد کاتالیست‌های با ساختارهای پروسکایتی حاوی نیکل در رفرمینگ خشک متان در میکروراکتور بستر ثابت حاصل شده بود کاتالیست LaNiO_3 برای رفرمینگ خشک متان انتخاب شد [۱۹،۲۰]. از طرفی با توجه به هزینه بر بودن روش‌های لایه‌نشانی نظیر اسپاترینگ که گزارش آن را قبلاً برای کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در این نوع راکتورها منتشر کرده‌ایم [۲۰] برای لایه‌نشانی در این کار از سنتز کاتالیست و چسباندن آن بر روی صفحه استیل استفاده شده است همچنین برای چسبندگی بهتر از تکنولوژی سندبلاست جهت زبر سازی استفاده شد. استفاده از

(۱) Thin Layer

(۳) Sol-gel

(۵) Thermal evaporation

(۷) wash coating

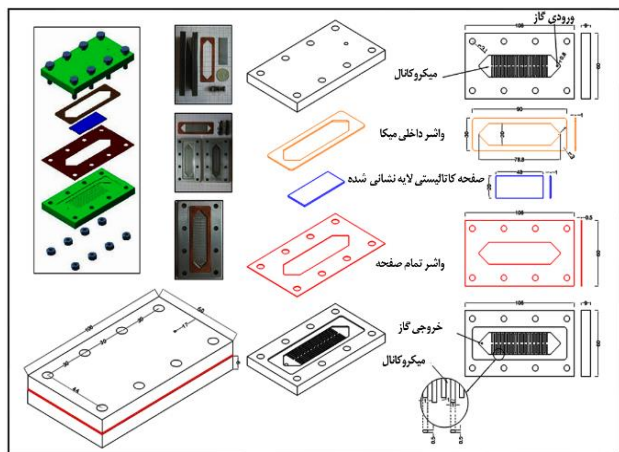
(۹) Sandblast

(۲) Sangsong

(۴) Vapor deposition

(۶) Electric Gun

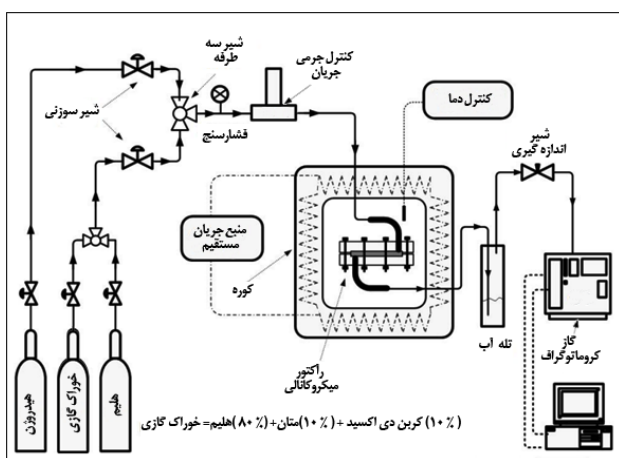
(۸) Sputtering



شکل ۲- نمایی از راکتور میکرو کانالی [۲۰]



شکل ۱- صفحه استیل صیقل زده شده (الف) قبل از سند بلاست، (ب) صفحه بعد از سند بلاست



شکل ۳- نمایی از سیستم آزمایشگاهی تولید گاز سنتز در فرآیند فرمینگ خشک متان [۲۰]

دوجداره راکتور توسط پیچ و مهره‌هایی از جنس استیل ضد زنگ آب‌بندی می‌شوند و به منظور افزایش کارایی از طریق افزایش زمان تماس، کانال‌های میکرو-راکتور به صورت یک جریان متقاطع طراحی شده است، برای به دست آوردن توزیع جریان یکنواخت، خوراک حاوی مخلوط CH_4-CO_2-He ابتدا به یک ورودی مثلی شکل در ورودی راکتور میکرو کانال وارد می‌شوند [۲۰].

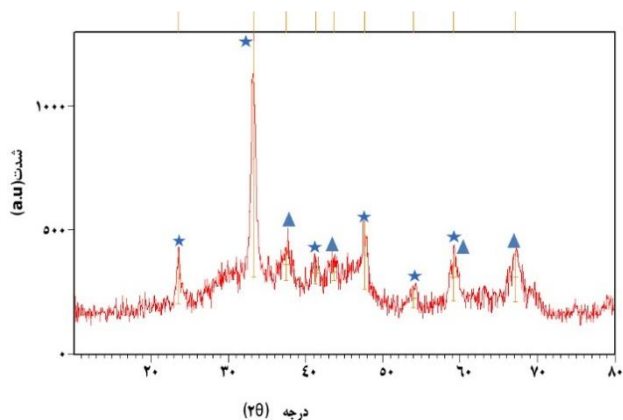
سیستم بررسی عملکرد کاتالیست

راکتور میکروکانال حاوی کاتالیست لایه‌نشانی شده در داخل کوره برای کنترل دما طبق شکل ۳ قرار می‌گیرد. گازهای خروجی با یک گاز کروماتوگراف دارای آشکار ساز TCD که شامل دو ستون Molecular Sieve, Propack Q است برای تشخیص (CH_4, CO, CO_2) مورد شناسایی قرار می‌گیرند. خوراک ورودی حاوی $CH_4/CO_2/He$

نازل از سطح، و اندازه‌های دانه‌های شن می‌باشد. پارامترهای قابل تغییر سندبلاست، براساس بهترین اعداد بهینه برای فشار و زاویه نازل و فاصله نازل از سطح تنظیم شدند سپس با استفاده از کمپرسور فشار تنظیم و سطح رویی و زیرین استیل زبر می‌شود. میزان زبری سطح صفحه استیل با استفاده از دستگاه زبری سنج با نام Elcometer 224 surface profile، بین ۵۳ تا ۱۱۴ میکرومتر، اندازه گیری گردید. در روش زبرسازی صفحه‌ها با استفاده از سندبلاست از آنجایی که میزان زبری کنترل می‌شود لایه‌نشانی و چسبندگی کاتالیست بهتر انجام می‌شود و بستر مناسبی برای عبور جریان گاز خوراک فراهم است که در نتیجه درصد تبدیل و بازده کاتالیست افزایش می‌یابد. شکل ۱، الف و ب تصویری از صفحه استیل قبل و بعد از سندبلاست را نشان می‌دهد [۲۲].

راکتور میکرو کانالی

راکتور میکرو کانالی که در شکل ۲ نشان داده شده است از دو جداره از جنس فولاد ضد زنگ (SUS4841) به شکل صفحه تخت ساخته شده است و شامل تعداد زیادی راکتور لوله‌ای موازی با قطر خیلی کم (در حد ده تا چند صد میکرومتر) در یک ساختار است که با تکنولوژی CNC میکروکانال‌های زیادی روی هر جداره حک شده است. تا مشکل نفوذ واکنشگرها، تشکیل نقاط داغ و تشکیل دوده با توزیع بهتر کاتالیست روی سطح این نوع راکتورها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا به حداقل رسانده شود. از ورق استیل با ضخامت ۱ میلی‌متر و ابعاد 53×20 میلی‌متر مربع برای لایه‌نشانی کاتالیست استفاده شده است. صفحه‌ای که دو طرف آن با کاتالیست پوشش داده شده بین دو جداره میکروراکتور قرار می‌گیرد و برای انجام واکنش بهتر و همچنین جلوگیری از نشت گاز در دمای بالا یک واشر گرافیتی و یک ورقه میکایی (مسی) بین صفحه‌های میکروراکتور قرار داده می‌شود.



شکل ۴ تصویر XRD کاتالیست $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
 LaNiO_3 (★), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (▲)

در شکل ۴ پیکی که مربوط به فاز $\text{Al}_2\text{La}_2\text{NiAl}_2\text{O}_4$ باشد، دیده نمی‌شود و این نشان دهنده برهم کنش بالای نیکل، آلومینیوم و لانتانیم است. با توجه به این نتایج شدت پیک XRD کاهش پیدا می‌کند و این نتیجه می‌تواند به تمایل ساختار همراه پایه به حالت آمورفی اشاره کند که کاتالیست LaNiO_3 به صورت یکنواخت روی آن توزیع شده است. به علاوه به علت این پخش شدگی، ذرات کاتالیست ریزتر می‌شود. با به کارگیری معادله دبای شرر اندازه ذرات حدود $32/80$ نانومتر بدست می‌آید در نتیجه با اضافه کردن پایه آلومینا، وضعیت پایداری و چسبندگی و فعالیت کاتالیست بهتر شده که این بهبود با نتایج آنالیزی گرفته شده سازگار می‌باشد. کاتالیست با پایه (شامل ۷۰ درصد وزنی Al_2O_3 و ۳۰ درصد وزنی LaNiO_3) بهترین فعالیت را دارد. آزمایش XRD کاتالیست LaNiO_3 با پایه Al_2O_3 به علت ساختار آمورفی آن و توزیع ذرات بلوری ریز پیک‌های بلوری پروسکایت LaNiO_3 با شماره کارت JCPDS(00-033-0711) که ساختار رمبوهدرال دارد منطبق می‌باشد.

آنالیز FTIR

از آنالیز FTIR برای شناسایی کاتالیست LaNiO_3 به همراه پایه آلومینا و بدون پایه استفاده شده است. آنالیز FTIR که طیفی کیفی است برای تشخیص نوع پیوند ها و گروه‌های عاملی و ناخالصی در ساختار کاتالیست استفاده می‌شود.

با بهره‌گیری از مراجع، پیک $618/5$ مربوط به پیوند Ni-O ، پیک‌های موجود از 2500 تا 3500 مربوط به O-H که ناشی از سیترات، اسید یا آب، پیک 1367 مربوط به کربوکسیلات و پیک‌های موجود از 1385 تا 1166 مربوط به کشیده شدن پیوند Ni-O می‌باشد. با توجه به مشاهده پیک‌ها و انطباق کامل آن با مراجع، از آنجایی که پیکی از مواد معدنی مشاهده نمی‌شود، ناخالصی در این کاتالیست دیده نشد [۲۳-۲۵].

به نسبت ۱:۱:۸ و دبی 10 ml/min است که با MFC کنترل می‌شود. فشار سیستم اتمسفریک و دما در 80°C کنترل شده است و قبل از آزمایش کاتالیست لایه‌نشانی شده با هیدروژن خالص در دمای 80°C احیا می‌شود.

لایه نشانی کاتالیست

با غوطه‌وری صفحه در محلول یا لایه‌نشانی کاتالیست بر روی صفحه قبل از خشک و کلسینه کردن، سطح یکنواختی ایجاد نمی‌شود مسئله مهم رسیدن به سطحی یکنواخت از کاتالیست لایه‌نشانی شده است. پس از سنتز کاتالیست، ژل باقیمانده به مدت ۴۸ ساعت در دمای 120°C قرار گرفته تا کاملاً خشک شود و به صورت تکه‌های پودری سبز رنگی تبدیل شود بعد از مرحله خشک کردن، کاتالیست با شیب 4°C/min به دمای 750°C رسانده شده و به مدت ۴ ساعت در این دما، داخل کوره کلسینه و به شکل تکه‌های سیاه رنگی تبدیل می‌شود، در مرحله‌ی بعد کاتالیست را کوبیده تا کاملاً به حالت پودری تبدیل شود سپس مقدار مورد نیاز از کاتالیست وزن شده در مقداری اتانول حل شده و لایه‌نشانی انجام می‌شود [۲۱].

شناسایی کاتالیست

در این پژوهش ابتدا کاتالیست LaNiO_3 به روش سل-ژل و با استفاده از حلال اتانول به همراه اسید استیک تهیه شده است و با استفاده از تکنولوژی سندبلاست کاتالیست پروسکایتی LaNiO_3 لایه‌نشانی گردید. با این روش میزان چسبندگی مناسبی مشاهده شد اما انجام آزمایش‌های راکتوری نشان داد پایداری کاتالیست پروسکایتی کم است که این می‌تواند ناشی از رسوب کربن کاتالیستی بر روی صفحه باشد. با هدف بهبود عملکرد کاتالیست مذکور و کاهش میزان رسوب کربن در طی فرایند فرمینگ خشک متان، کاتالیست پروسکایتی تهیه شده به روش سل-ژل ابتدا بر روی پایه اکسید آلومینیوم قرار داده شد و سپس لایه‌نشانی گردید و عملکرد آن بررسی شد.

آنالیز XRD

برای شناسایی کاتالیست از آنالیزهای EDX, XRD, FTIR استفاده شد و همچنین برای بررسی سطح صفحه‌ی لایه‌نشانی شده آنالیز SEM مورد استفاده قرار گرفت. نتایج آنالیز XRD در شکل ۴ آورده شده است.

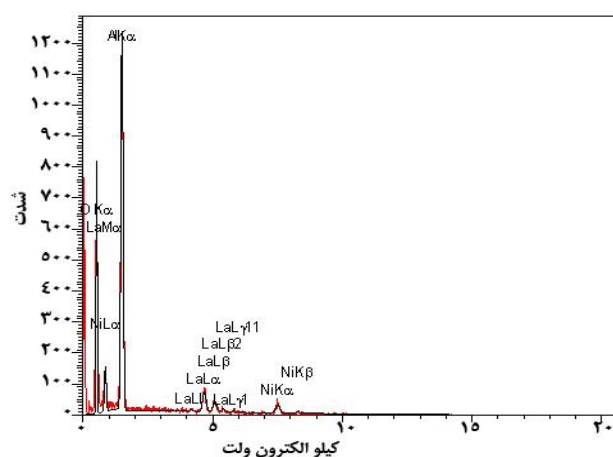
باتوجه به نتایج XRD در شکل ۴ در این حالت فاز پروسکایتی LaNiO_3 و پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ گاما آلومینیوم اکسیدی تشکیل شده است.

جدول ۱- نتایج عنصری آنالیز EDX

عنصر	Al	O	Ni	La
درصد وزنی	۲۶/۴۲	۵۰/۲۲	۱۰/۵۸	۱۲/۷۸

جدول ۲ - مقایسه داده‌های راکتوری کاتالیستی LaNiO_3 با پایه و بدون پایه در فرآیند فرمینگ خشک متان در دمای 800°C

کاتالیست	X_{CH_4}	X_{CO_2}	H_2/CO
LaNiO_3	۸۸/۵	۸۴/۷۷	۰/۹۱
$\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	۹۳/۷۵	۹۴/۰۶	۰/۹۷



شکل ۶ - نتایج آزمایش EDX کاتالیست $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ و شناسایی عناصر $\text{Al}, \text{O}, \text{La}, \text{Ni}$

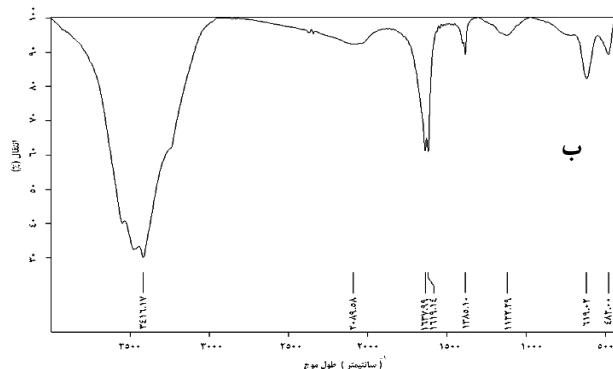
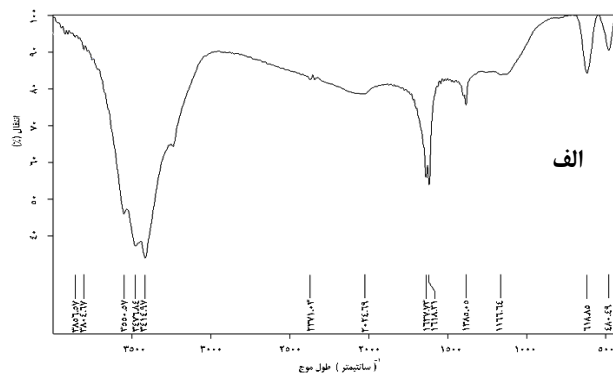
در صد تبدیل به صورت کلی به صورت زیر، محاسبه شده است:

$$X_A = \frac{\text{مول خروجی } A - \text{مول ورودی } A}{\text{مول ورودی } A} \quad (1)$$

در دمای 800°C کاتالیست $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ بهترین نتایج فرمینگ خشک متان را نشان می‌دهد که در ادامه درصد تبدیل و نسبت H_2/CO آن در جدول ۲ با کارهای قبلی مقایسه شده است.

مقایسه راکتور میکروکانالی و بستر ثابت

پارامتر دیگری که باعث مقاومت در برابر تشکیل کک می‌شود، اصلاح وضعیت بستر کاتالیزور است. در راکتورهای بستر ثابت امکان توزیع نامناسب جریان وجود دارد و همچنین به صورت همزمان کنترل نفوذ در حفره‌ها و افت فشار حداقل نمی‌شود زیرا هر دوی آن‌ها به اندازه ذرات بستگی دارند کاتالیست‌های شکل داده شده متداول‌ترین کاتالیست‌ها در فرآیند فرمینگ خشک متان هستند که برخلاف کاتالیست‌های لایه‌نشانی شده محدودیت انتقال جرم و گرما دارند [۱۷]. در نتیجه استفاده از راکتورهای میکروکانالی نسبت به



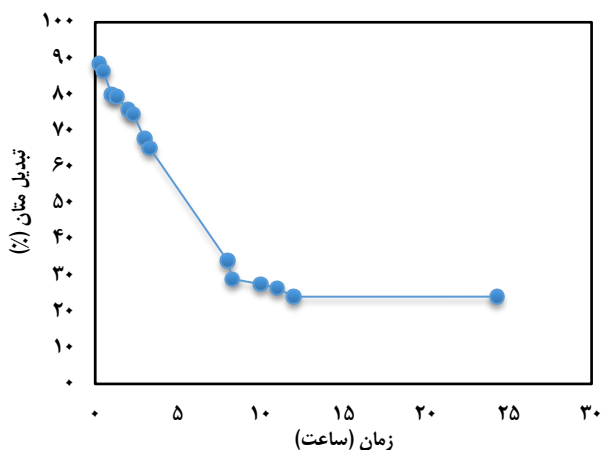
شکل ۵- نمودار آنالیز FTIR برای کاتالیست LaNiO_3 و کاتالیست $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

آنالیز EDX

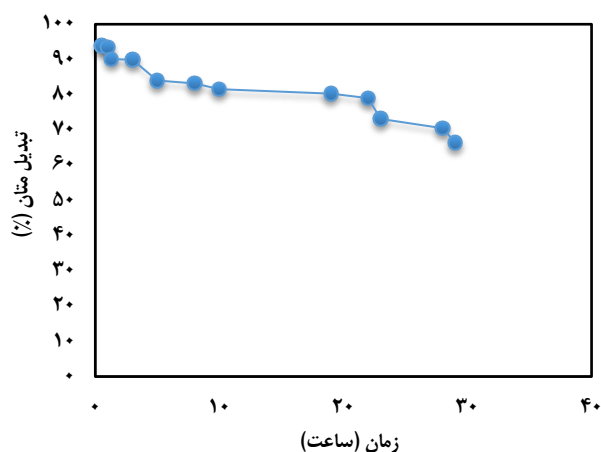
شناسایی فازهای موجود در ریز ساختارهای ماده از طریق ترکیب شیمیایی نقش بسزایی در شناخت و تعیین فازهای مجهول ایفا می‌کند. EDX آنالیز مناسبی برای تجزیه و تحلیل ساختاری و آنالیز عناصر موجود در نمونه می‌باشد که در شکل ۶ آورده شده است در این شکل عناصر لاتان، نیکل و آلومینیم شناسایی شده و عدم وجود ناخالصی را نشان می‌دهد. آنالیز EDX یک آنالیز نقطه‌ای می‌باشد و با نمونه‌برداری از نقاط گوناگون سطح و آنالیز آنها درصد عنصری اجزا روی سطح بدست می‌آید. همچنین نتایج آنالیز عنصری متوسط در جدول ۱ داده شده است. نتایج عنصری آنالیز EDX جدول ۱ وجود تمامی عناصر $\text{Ni}, \text{La}, \text{O}$ و Al را نشان می‌دهد که نشان دهنده صحت شکل ۶ است و همچنین مقادیر متوسط آنالیز عنصری سطحی گزارش شده است.

عملکرد کاتالیست

در جدول ۲ نتایج آزمایش کاتالیست لایه‌ی نازک پروسکایت LaNiO_3 با پایه Al_2O_3 و بدون پایه در راکتور میکروکانالی آورده شده است. همانطوری که از جدول ۲ مشخص است پروسکایت LaNiO_3 با پایه در مقایسه با حالت بدون پایه عملکرد بهتری نشان می‌دهد.



شکل ۷- درصد تبدیل متان بر حسب زمان واکنش برای نمونه LaNiO_3 در دمای 800°C و فشار یک اتمسفر در فرآیند رفرمینگ خشک متان



شکل ۸- درصد تبدیل متان بر حسب زمان واکنش برای نمونه $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در دمای 800°C و فشار یک اتمسفر در فرآیند رفرمینگ خشک متان

شکل ۹ میزان H_2/CO تولیدی را بر حسب دمای واکنش در نمونه LaNiO_3 نشان می‌دهد. خط نزولی واقع در نمودار نشانگر تمایل بیشتر کاتالیست به غیرفعال شدن می‌باشد. و این نشانگر تشکیل دوده و کنده شدن میزانی از کاتالیست و حمل آن به وسیله جریان‌های گازی می‌باشد در نتیجه در کاتالیست پایداری کمی دیده می‌شود. برای رفع این مشکل کاتالیست LaNiO_3 روی پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ آلمینیا قرار داده می‌شود. در شکل ۱۰ نتایج مربوط به کاتالیست به همراه پایه آورده شده است. خط نسبتاً افقی نمودار نشان دهنده این است که پایداری این کاتالیست بر حسب زمان با اضافه کردن پایه آلمینیا بیشتر می‌شود. بنابراین افزودن پایه، علاوه بر فعالیت بیشتر کاتالیست، پایداری بیشتر کاتالیست را به همراه دارد.

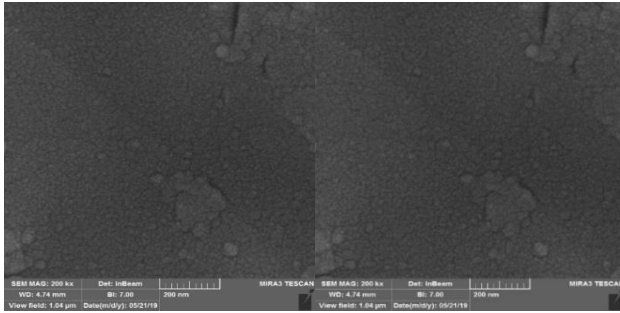
جدول ۳- مقایسه عملکرد کاتالیست این پژوهش با کارهای قبلی در شرایط عملیاتی مشابه

درصد تبدیل (%)		H_2/CO	نوع راکتور و روش لایه‌نشانی کاتالیست
CH_4	CO_2		
۹۳/۷۵	۹۴/۰۶	۰/۹۷	راکتور میکروکانالی به همراه روش سندبلاست پژوهش جاری
۹۴/۸۵	۹۷/۰۲	۰/۹۷	راکتور میکروکانالی و روش اسپاترینگ [۲۰]
۹۴/۳۵	۹۶/۴۳	۰/۹۸	راکتور بستر ثابت [۲۰]

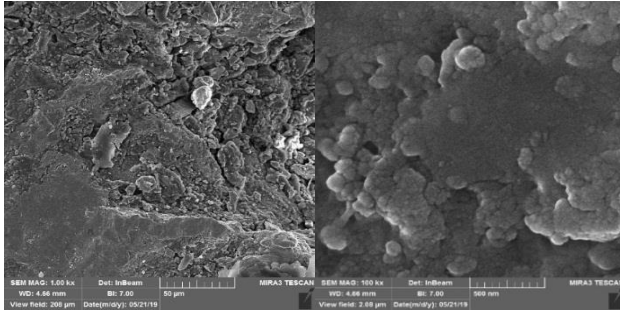
راکتورهای بستر ثابت و مزیت به کارگیری کاتالیست‌ها به صورت لایه‌ی نازک، باعث می‌شود که نسبت سطح به حجم بالا رود و سرانجام منجر به افزایش نرخ انتقال جرم و حرارت نسبت به راکتورهای بستر ثابت می‌شود. از این رو انتخاب بستر مناسب و بهینه‌سازی کاتالیست در جهت‌ی که محدودیت‌های انتقال جرم کمتر باشد مورد توجه قرار گرفته است. و همچنین میزان تشکیل کک در آن به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد همانطور که از جدول (۲) مشخص است میزان H_2/CO در روش سندبلاست بسیار نزدیک به روش اسپاترینگ در راکتور میکروکانالی و راکتور بستر ثابت است که قبلاً پژوهشگران بر روی آن پژوهش‌هایی راه انجام داده‌اند. این نشان دهنده‌ی عملکرد مناسب روش سندبلاست نسبت به روش‌های پیشین می‌باشد. که در پژوهش جاری با بهره‌گیری از روش سندبلاست و تنظیم پارامترهای موجود، کاتالیست مصرفی کاهش می‌یابد و این از لحاظ اقتصادی به صرفه‌تر می‌باشد. همچنین، بازده و درصد تبدیل قابل قبولی و نزدیک به روش اسپاترینگ در راکتور میکروکانالی و راکتور بستر ثابت دیده می‌شود.

پایداری کاتالیست

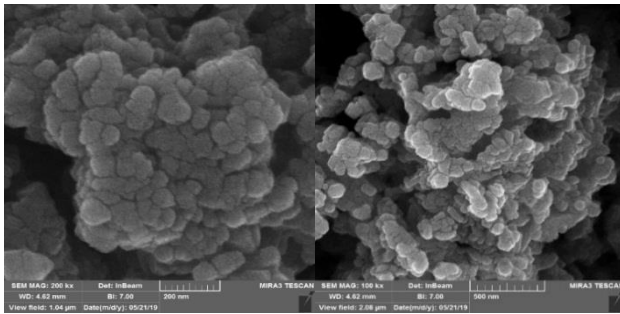
شکل ۷ میزان درصد تبدیل متان بر حسب زمان انجام واکنش برای کاتالیست LaNiO_3 بدون پایه را نشان می‌دهد. در شکل ۷ کاتالیست تا ۱۲ ساعت عملکرد قابل قبولی داشته است اما بعد از ۱۲ ساعت میزان تبدیل متان کم و سپس ثابت می‌شود تا جایی که به خطی افقی تبدیل می‌شود، که این می‌تواند نشانگر غیرفعال شدن موثر کاتالیست پروسکایتی باشد. شکل ۸ منحنی درصد تبدیل متان کاتالیست LaNiO_3 روی پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ را بر حسب زمان واکنشی نشان می‌دهد، در ساعات اولیه میزان درصد تبدیل افت کمی داشته است و با گذشت ۲۸ ساعت میزان درصد تبدیل افت چشمگیری نداشته است. از این رو با افزودن پایه‌ی آلمینا تا بازه‌ی زمانی ۲۸ ساعت، تغییرات بازه‌ی زمانی اندک می‌باشد که این عملکرد مناسب کاتالیست به همراه پایه را تأیید می‌کند.



الف



ب

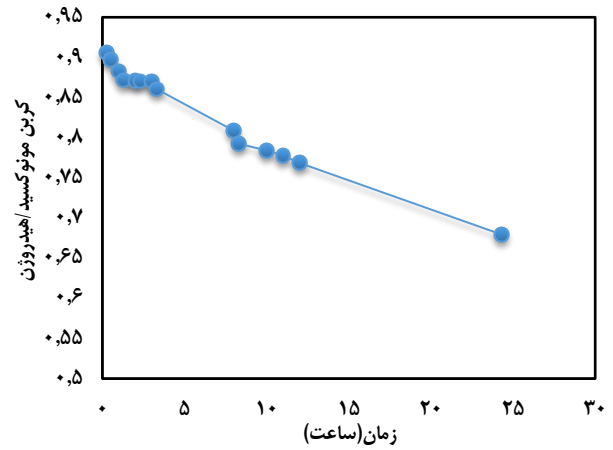


ج

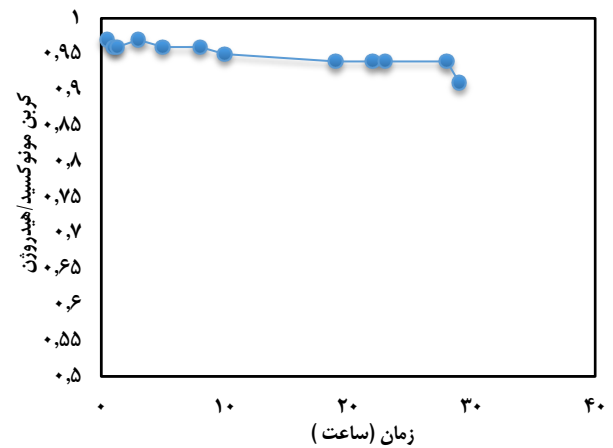
شکل (۱۱) - الف مربوط به صفحه صیقل زده شده با بزرگنمایی ۲۰۰ kx و اندازه خط کش ۲۰۰ nm، شکل ب صفحه زبر شده سمت راستی با بزرگنمایی ۱۰۰ kx و اندازه خط کش ۱۰۰ nm و سمت چپ با خط کش ۵۰ nm، شکل ج صفحه لایه نشانی شده سمت راست با بزرگنمایی ۱۰۰ kx و اندازه خط کش ۱۰۰ nm و سمت چپ با بزرگنمایی ۲۰۰ kx و اندازه خط کش ۲۰۰ nm

نتیجه گیری

به طور کلی راکتورهای میکروکانالی را می‌توان به صورت موازی به هر تعدادی استفاده کرد و نیازی به افزایش مقیاس ندارند. از آنجایی که در این نوع راکتورها کاتالیست به صورت لایه‌ای قرار می‌گیرد انتقال حرارت و جرم در آنها به دلیل توزیع بهتر کاتالیست به سهولت انجام می‌شود و محدودیت‌های راکتور بستر ثابت را ندارند. با قراردادن پروسکایت‌های LaNiO_3 و LaNiO_3 به همراه پایه Al_2O_3 ، بر روی دو طرف صفحه استیل و بستن میکروراکتور به صورت ساندویچی،



شکل ۹ - منحنی میزان H_2/CO تولیدی بر حسب دمای واکنش برای نمونه LaNiO_3 محتوی ۲۰ درصد وزنی نیکل در 800°C و یک اتمسفر در فرآیند رفرمینگ خشک متان



شکل ۱۰ - منحنی میزان H_2/CO تولیدی بر حسب دمای واکنش برای نمونه $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ محتوی ۲۰ درصد وزنی نیکل در 800°C و یک اتمسفر در فرآیند رفرمینگ خشک متان

آنالیز SEM

با توجه به نتایج آنالیزی مناسب کاتالیست به همراه پایه، جهت اطمینان از چسبندگی و لایه‌نشانی مناسب، از سطح صفحه، آنالیز SEM گرفته شد. به این صورت که تعدادی از صفحه‌های ضدزنگ ۴۸۴۱ که با تکنولوژی CNC به ابعاد 1×1 سانتی متر برش داده شده و توسط روش سندبلاست زبر شده است. سطح صفحه با کاتالیست $\text{LaNiO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ که نتایج آزمایشی خوبی دیده شده بود لایه‌نشانی شد. برای مقایسه‌ی بهتر صفحه‌ها و اطمینان از لایه‌نشانی انجام شده، از سه صفحه صیقل زده شده، سند بلاست شده و صفحه‌ی زبرشده‌ی به همراه کاتالیست، آنالیز SEM گرفته شد. باتوجه به شکل ۱۱ قسمت ج، کاتالیست به میزان قابل توجهی لایه‌نشانی شده است.

هزینه‌ی بسیار کمتری نسبت به روش‌های پیشین دارد. بنابراین به کاربردن روش سندبلاست راه جدیدی برای آزمایش انواع کاتالیست‌ها و پایه‌های مناسب با بازده و درصد تبدیلی نزدیک به روش‌های لایه‌نشانی نظیر اسپاترینگ و تبخیر گرمایی در فرایند رفرمینگ خشک متان، مطرح کرده است، که با هزینه‌ای کمتر لایه نشانی انجام می‌شود. استفاده از کاتالیست پروسکایتی LaNiO_3 به همراه پایه Al_2O_3 ، گزینه‌ی مناسبی برای استفاده در راکتورهای میکروکانالی است که می‌توان با اصلاح پایه و کاتالیست، و همچنین با اضافه کردن پیش برنده‌های مناسب، به نتایج بهتری در راکتور میکروکانالی در فرایند رفرمینگ خشک متان دست یافت. استفاده از روش سندبلاست می‌تواند جایگزینی اقتصادی مناسبی برای لایه‌نشانی در راکتور میکروکانالی، نسبت به روش‌هایی نظیر اسپاترینگ و تبخیر گرمایی باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۴/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۰۸

عملکرد آنها بررسی شد. پایه‌ی آلومینا باعث بهبود عملکرد و پایداری بهتر کاتالیست می‌شود و علت آن توزیع بیشتر کاتالیست بر روی پایه است. همچنین با توجه به اینکه میزان تغییر رنگ صفحه برای کاتالیست با پایه بعد از آزمایش‌های راکتوری مقدار ناچیزی بود، و شاخصه‌های عملکردی افت ناچیزی بعد از ۲۸ ساعت نشان داد نتیجه گرفتیم میزان تشکیل کک در کاتالیست با پایه به میزان زیادی کاهش پیدا کرده است. و همچنین با موازنه کربن این ادعا اثبات می‌شود. در این پژوهش از روش سندبلاست جهت زبر سازی صفحه‌ی استیل استفاده شده است. بهره‌گیری از روش سندبلاست برای زبر کردن سطح باعث ایجاد زبری یکنواخت سطح صفحه می‌شود که این امر منجر به چسبندگی بهتر کاتالیست بر روی صفحه می‌شود. میزان زبری صفحه با تغییر پارامترهای سندبلاست قابل تنظیم است که این مهم می‌تواند در بارگذاری کاتالیست موثر باشد در نتیجه با بیشتر شدن میزان زبری صفحه، چسبندگی کاتالیست به سطح صفحه استیل و میزان بارگذاری آن، افزایش می‌یابد و این امر منتج به افزایش درصد تبدیل و پایداری بیشتر کاتالیست می‌شود به علاوه تهیه‌ی کاتالیست با این روش

مراجع

- [1] Cormier J.M., Rusu I., *Syngas Production Via Methane Steam Reforming with Oxygen: Plasma Reactors Versus Chemical Reactors*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34(18)**: 2798 (2001).
- [2] Rostrup-Nielsen J.R., *New aspects of Syngas Production and Use*, *Catal.Today.*, **63(2-4)**: 159-164 (2000).
- [3] Xu J., Yeung.C. M.Y., Ni J., Meunier F., Acerbi N., Fowles M., Tsang S. C., *Methane Steam Reforming for Hydrogen Production Using Low Water-Ratios Without Carbon Formation Over Ceria Coated Ni Catalysts*, *Appl. Catal A: Gen*, **345(2)**: 119-121 (2008).
- [4] Prettre M., Eichner C., Perrin M., *The Catalytic Oxidation of Methane to Carbon Monoxide and Hydrogen*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **42**: 335-339 (1946).
- [5] Richardson J.T., Paripatyadar.S.A., *Carbon Dioxide Reforming of Methane with Supported Rhodium*, *Appl. Catal*, **61(1)**: 293-309 (1990).
- [6] 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).
- [7] Barroso-Quiroga M.M., Castro-Luna A.E., *Catalytic Activity and Effect of Modifiers on Ni-Based Catalysts for the Dry Reforming of Methane*, *Int. J. Hydrog*, **35(11)**: 6052-6056 (2010).
- [8] Curry-Hyde H. E., Howe R. F. (Eds.), *"Natural Gas Conversion II"*, *Elsevier* (1994).

- [9] Chen Y. Hu C., Gong M., Zhu X., Chen Y., Tian A., Chemisorption of Methane Over Ni/Al₂O₃ Catalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem*, **152(1-2)**: 237-244 (2000).
- [۱۰] فیروزی، محمد؛ بقالها، مرتضی؛ اسدی، موسی، سنتز زئولیت ZSM-5 به عنوان کاتالیست فرایند تبدیل متانول به پروپیلن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران **۳۱(۲)**: ۲۱ تا ۲۶ (۱۳۹۱).
- [11] Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T., Production of Synthesis Gas Via Methane Reforming with CO₂ on Noble Metals and Small Amount of Noble-(Rh-) Promoted Ni Catalysts, *Int. J. Hydrog.* **31(5)**: 555-561 (2006).
- [۱۲] پرنیان، محمدجواد؛ مرتضوی، یداله؛ طاهری نجف آبادی، علی؛ خدادادی، عباسعلی، استفاده از روش ترسیب شیمیایی فاز بخار برای لایه نشانی روتنیوم از پیش ماده Ru₃(CO)₁₂ بر روی کاتالیست Co/Al₂O₃ و بررسی عملکرد کاتالیست در واکنش فیشر تروپش، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران **۳۲(۴)**: ۱۷ تا ۳۲ (۱۳۹۲).
- [13] Rostrupnielsen J.R., Hansen J.B., CO₂-Reforming of Methane Over Transition Metals, *J. Catal*, **144(1)**: 38-49 (1993).
- [14] Zhou Y., "Platinum Group Metals Catalyzed Steam Methane Reforming Via Micro-Channel Reactor " (Master's thesis, University of Cape Town) (2014).
- [15] Ruckenstein E., Wang H.Y., Carbon Deposition and Catalytic Deactivation During CO₂ Reforming of CH₄ Over Co/γ-Al₂O₃ Catalysts, *J. Catal*, **205(2)**: 289-293 (2002).
- [16] Amin R., Liu B., Ullah S., Biao H. Z., Study of Coking and Catalyst Stability Over CaO Promoted Ni-Based MCF Synthesized by Different Methods for CH₄/CO₂ Reforming Reaction, *Int. J. Hydrog,s* **42(34)**: 21607-21616 (2017).
- [17] Gandia L. M., Arzamedi G., Dieguez. P. M.(Eds)., "Renewable Hydrogen Technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety", Newnes (2013).
- [18] Sangsong S., Phongaksorn M., Tungkamani S., Sornchamni T., Chuvaree R., Dry Methane Reforming Performance of Ni-Based Catalyst Coated Onto Stainless Steel Substrate, *Energy Procedia*, **79**: 137-142 (2015).
- [19] Moradi G. R., Rahmanzadeh M., Sharifnia S., Kinetic Investigation of CO₂ Reforming of CH₄ Over La-Ni Based Perovskite, *Chem. Eng. Sci*, **162(2)**: 787-791 (2010).
- [20] Rezaei R., Moradi G., Study of the Performance of Dry Methane Reforming in a Microchannel Reactor Using Sputtered Ni/Al₂O₃ Coating on Stainless Steel, *Int. J. Hydrog*, **43(46)**: 21374-21385 (2018).
- [21] Moradi G., Hemmati H., Rahmanzadeh M., Preparation of a LaNiO₃/γ-Al₂O₃ Catalyst and Its Performance in Dry Reforming of Methane, *Chem. Eng. Technol*, **36(4)**: 575-580 (2013).
- [22] Fang C.K., Chuang T.H, Surface Morphologies and Erosion Rates of Metallic Building Materials After Sandblasting, *Wear*, **230(2)**: 156-164(1999).
- [23] Irvine J. T., Neagu D., Verbraeken M. C., Chatzichristodoulou C., Graves. C., Mogensen M. B., Evolution of the Electrochemical Interface in High-Temperature Fuel Cells and Electrolysers, *Nat. Energy*, **1(1)**: 1-13 (2016).

- [24] Khettab M., Omeiri S., Sellam D., Ladjouzi M. A., Trari. M., [Characterization of \$\text{LaNiO}_3\$ Prepared by Sol–Gel: Application to Hydrogen Evolution Under Visible Light](#), *Mater. Chem. Phys.*, **132(2-3)**: 625-630 (2012).
- [25] Fernandes J. D., Melo D. M. D. A., Zinner L. B., Salustiano C. D. M., Silva Z. R., Martinelli A. E., Bernardi M. I. B., [Low-Temperature Synthesis of Single-Phase Crystalline \$\text{LaNiO}_3\$ Perovskite Via Pechini Method](#), *Mater. Lett.*, **53(1-2)**: 122-125 (2002).