

# مطالعه اثر بهبود دهنده‌ها بر عملکرد کاتالیست مبتنی بر نیکل در تجزیه ترموکاتالیستی متان

نیما بیات، مهران رضایی\*<sup>+</sup>، فرشته مشکانی

آزمایشگاه کاتالیست و مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه کاشان، صندوق پستی ۸۷۳۱۷۵۱۱۶۷ کاشان، ایران

**چکیده:** در این پژوهش کاتالیست  $5.0\%Ni$  و کاتالیست‌های بهبود یافته  $1.0\%Ni-5.0\%M$  که  $(M=Ce, Mn, Mo, Pd)$  بر پایه گاما آلومینای نانو بلوری تهیه شده به روش سل-ژل برای فرایند تجزیه ترموکاتالیستی متان به هیدروژن بدون اکسیدهای کربن و نانو رشته‌های کربنی به کار گرفته شدند. کاتالیست‌ها به روش تلقیح تر آماده شده و با روش‌های آنالیز پراش پرتوی  $X(XRD)$ ، احیای برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) و BET تعیین ویژگی‌ها شدند. نتیجه‌ها نشان داد که نمونه‌های تهیه شده دارای ساختار نانو حفره‌ای با مساحت سطح ویژه بالا هستند. مساحت سطح گاما آلومینا به عنوان پایه کاتالیست  $188.2 m^2/g$  و کاتالیست‌های بهبود یافته بسته به نوع بهبود دهنده در بازه  $89.0-45.8 m^2/g$  می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده از نمودارهای TPR نشان می‌دهد که افزودن پالادیوم احیا پذیری کاتالیست را بهبود می‌دهد. به منظور بررسی عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها، واکنش تجزیه ترموکاتالیستی متان در دماهای گوناگون انجام شد و نتیجه‌ها بیانگر آن بود که افزودن پالادیوم، در مقایسه با سایر بهبوددهنده‌ها عملکرد کاتالیستی را به طور چشمگیری بهبود می‌دهد. از سویی نتیجه‌های آزمون پایداری نشان داد که معرفی پالادیوم به کاتالیست مبتنی بر نیکل طول عمر کاتالیست را به طور چشمگیری بهبود می‌دهد. همچنین تصویرهای SEM تأیید کرد که کربن به صورت رشته‌ای تولید می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** هیدروژن؛ نانو رشته‌های کربنی؛ تجزیه ترموکاتالیستی؛ بهبود دهنده؛ نیکل-آلومینا؛ سل ژل.

**KEYWORDS:** Hydrogen; Carbon nanofiber; Thermocatalytic decomposition; Promoter; Nickel-alumina; Sol-gel.

## مقدمه

تشکیل می‌دهد بنابراین برای تولید هیدروژن باید این ترکیب‌ها تجزیه شوند. در حال حاضر ریفرمینگ‌های متان مهم‌ترین فرایندهای تولید هیدروژن در مقیاس صنعتی می‌باشد [۳]. اگرچه این فرایندها فناوری‌های تجاری هستند، اما افزون بر مصرف انرژی بالا مقادیر زیادی اکسیدهای کربن به عنوان یک فرآورده‌ی جانبی تولید می‌کنند که برای حذف آن‌ها از جریان

هیدروژن ساده‌ترین و فراوان‌ترین عنصر در جهان است که می‌تواند به عنوان یک سوخت پاک و جایگزین مناسب برای سوخت‌های فسیلی باشد [۱]. همچنین هیدروژن خالص سوخت مناسب برای پیل‌های سوختی می‌باشد [۲]. با این حال هیدروژن به صورت خالص در طبیعت موجود نیست و با عنصرهای دیگر مانند اکسیژن و کربن ترکیب‌هایی همچون آب و هیدروکربن‌ها را

\*عهده دار مکاتبات

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

واکنش شده اما کاتالیست نیکل به افزایش دما حساس است و با افزایش دما به بیش از  $650^{\circ}\text{C}$  به سرعت غیر فعال می‌شود. برای بهبود قابلیت کاتالیست در این فرایند در دماهای بالا می‌توان از بهبود دهنده‌ها برای کاهش حساسیت به دما و افزایش پایداری و فعالیت کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل استفاده کرد. بهبود دهنده‌ها می‌توانند با جلوگیری از ایجاد کربن پوشش دهنده (که عامل اصلی غیرفعال شدن کاتالیست است)، پایداری کاتالیست را بهبود دهند و همچنین باعث حفظ فعالیت کاتالیست در دماهای بالاتر می‌شوند و با توجه به گرماگیر بودن واکنش میزان تبدیل را بهبود دهند.

### بخش تجربی

#### روش تهیه نمونه

در این پژوهش از روش سل-ژل برای ساخت پایه‌ی آلومینا برای تهیه کاتالیست‌های نیکل پایه‌دار استفاده شد. برای این منظور، آلومینیوم تری ایزوپروپیلات با خلوص ۹۸٪ به مدت ۱ ساعت در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  -  $80^{\circ}\text{C}$  تحت هم‌زدن مداوم در آب مقطر هیدرولیز شد. در این مرحله نیتریک اسید با نسبت مولی  $\text{HNO}_3:\text{Al}=1:1$  به صورت قطره قطره به مخلوط مایع افزوده شد و سل تهیه شده در دمای  $98^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت تحت فرایند بازچرخانی قرار گرفت. سپس سل آماده شده در دمای  $98^{\circ}\text{C}$  تحت اتمسفر هوا به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. پس از این مرحله، ژل بسیار گرانبه برای مدت یک شبانه‌روز در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  برای تبخیر کامل حلال خشک شد و سپس در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  (شیب گرمایی:  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) و به مدت ۴ ساعت تحت اتمسفر هوا کلسینه شد.

پس از آماده‌سازی پایه‌ی اکسید آلومینیوم، کاتالیست‌های ۵۰ درصد وزنی نیکل روی پایه‌ی آلومینا به همراه ۱۰ درصد وزنی از بهبود دهنده‌های پالادیوم (پالادیوم کلرید)، سریم (سریم نیترات)، منگنز (منگنز نیترات) و مولیبیدن (آمونیم هپتا مولیدات) با استفاده از روش تلقیح همزمان پایه با محلول دارای پیش‌سازنده‌های نیکل و بهبود دهنده‌ها تهیه شدند. در این روش پایه پودری شکل در ابتدا برای حذف رطوبت سطحی جذب شده از محیط در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  خشک شد و سپس پایه خشک شده با محلول آبی دارای مقدارهای مشخص نیکل نیترات و بهبود دهنده‌ها برای مدت ۴ ساعت در دمای اتاق و تحت هم‌زدن مداوم تلقیح شد. بعد از انجام

هیدروژن فرایندهای جداسازی گران و پیچیده نیاز است [۴، ۵]. تجزیه گرمایی متان می‌تواند روشی مناسب برای جلوگیری از انتشار اکسیدهای کربن در فرایند تولید هیدروژن باشد ولی این فرایند در دماهای متوسط عملی نیست و برای رسیدن به بازده معقول دمای بالاتر از  $1200^{\circ}\text{C}$  مورد نیاز است [۶]. برای حل این مشکل می‌توان از کاتالیست‌های فلزی پایه‌دار شده برای تجزیه کاتالیستی هیدروکربن‌ها برای تولید هیدروژن در دماهای پایین‌تر استفاده کرد. این دلیل‌ها سبب شده است فرایند تجزیه ترموکاتالیستی متان به یک روش جذاب برای تولید هیدروژن بدل شود. تجزیه ترموکاتالیستی متان فرایندی است که، طی آن متان به کمک گرما و در حضور کاتالیست‌های مناسب به هیدروژن بدون اکسیدهای کربن و نانومواد کربنی تبدیل می‌شود [۷ - ۱۰].



هیدروژن تولید شده توسط این فرایند، بدون اکسیدهای کربن می‌باشد و می‌تواند به‌عنوان سوخت مستقیم، توسط پیل سوختی غشا تبادلی پروتون<sup>(۱)</sup> و یا به‌عنوان ماده اولیه صنایع گوناگون همچون تولید آمونیاک و متانول و غیره مصرف شود. درحالی‌که فرآورده‌ی کربن می‌تواند به‌عنوان سوخت پیل سوختی کربن مستقیم<sup>(۲)</sup> و ترکیب مواد پیشرفته، پلیمرهای رسانا، کاتالیست و پایه کاتالیست و جاذب به کار رود.

برخلاف فرایند ریفرمینگ با بخار، تجزیه کاتالیستی متان شامل فرایند انتقال آب - گاز و اکسیداسیون ترجیحی منواکسید کربن نیست که به‌طور چشمگیری فرایند را ساده می‌کند و می‌تواند هزینه تولید هیدروژن را کاهش دهد. انرژی مورد نیاز برای شکست کاتالیستی متان نزدیک به نصف انرژی مورد نیاز برای ریفرمینگ با بخار آب به ازای هر مول متان تجزیه شده است [۱۱]. از برتری‌های دیگر این واکنش آن است که فرآورده‌های این فرایند می‌توانند به‌سادگی از هم جدا شوند چراکه کربن تولید شده درحالت جامد است و هیدروژن به‌دست آمده می‌تواند به‌طور مستقیم و بدون خالص‌سازی در دسترس باشد. همچنین نانو رشته‌های کربن تولید شده به علت داشتن ویژگی‌های سطحی عالی، مقاومت در برابر اسید و باز و رسانایی الکتریکی بالا کاربردهای فراوانی همچون استفاده به‌عنوان جاذب، کاتالیست، پایه کاتالیست و ... دارد [۱۰].

به‌علت گرماگیر بودن فرایند افزایش دما باعث پیشرفت بهتر

(۱) Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)

(۲) Direct Carbon Fuel Cell (DCFC)

### ارزیابی کاتالیست (آزمون راکتوری)

برای بررسی فعالیت کاتالیستی، در ابتدا پودرهای تهیه شده با استفاده از یک دستگاه پرس پودر و تحت فشار ۵۰ اتمسفر به صورت قرص با قطر یک سانتی‌متر شکل‌دهی شدند و سپس قرص‌های کاتالیست‌های تهیه شده خرد و ذره‌هایی با مش بین ۳۵ تا ۶۰ (معادل ۰٫۵ تا ۰٫۲۵ میلی‌متر) با وزن ۵۰ میلی‌گرم در درون یک راکتور بستر ثابت به قطر داخلی ۱۰ میلی‌متر بارگذاری شدند. راکتور مورد نظر به طور عمودی در درون یک کوره قرار گرفت و یک ترموکوپل برای اندازه‌گیری دمای واکنش در میان بستر کاتالیستی به کار گرفته شد. قبل از انجام واکنش، نمونه‌ها در دمای ۷۰۰°C (شیب گرمایی: ۵°C/min) و به مدت ۳ ساعت تحت جریان هیدروژن با شدت جریان ۲۵ mL/min احیا شدند. آزمون‌های راکتوری در فشار اتمسفری و بازه‌ی دمای ۸۰۰-۵۷۵°C با فاصله‌های دمایی ۲۵°C در هر دو چهار اندازه‌گیری و با فاصله‌های زمانی ۱۰ دقیقه انجام شد. همچنین پایداری کاتالیست پهنه در دمای ۷۵۰°C بررسی شد. برای تعیین میزان تبدیل خوراک و همچنین میزان درصد فرآورده‌ها از دستگاه کروماتوگرافی گاز مدل واریان ۳۴۰۰ استفاده شد. این دستگاه مجهز به ثبت‌کننده TCD و یک ستون پر شده Carboxen 1000 ساخت شرکت Supelco می‌باشد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### ویژگی‌های ساختاری

شکل ۱ همدماهای جذب/اجذب و توزیع اندازه حفره‌های پایه آلومینا را نشان می‌دهند. همدماهای جذب/اجذب نیتروژن، بر طبق استاندارد IUPAC<sup>(۴)</sup> از نوع IV در نظر گرفته می‌شود. همچنین همدمها دارای حلقه‌ی پس‌ماندا<sup>(۵)</sup> از نوع H<sub>2</sub> می‌باشند که نشان‌دهنده‌ی وجود ساختار مزو حفره<sup>(۶)</sup> در آلومینای تهیه شده به روش سل - ژل است. حلقه پسماند H<sub>2</sub> به طور معمول در جامدهای کروی دارای ذره‌های کلوخه شده و به هم پیوسته با اندازه و شکل غیر یکنواخت دیده می‌شود که تشکیل حفره‌های لبه‌دار را می‌نمایند [۱۲، ۱۳]. افزون بر این همان‌گونه که دیده می‌شود پایه آلومینیوم اکسید تهیه شده توزیع اندازه حفره‌های باریکی را در بازه‌ی ۵ تا ۲۰ نانومتر نشان داده است.

عمل تلقیح، نمونه‌ها در دمای ۸۰°C تحت اتمسفر هوا خشک شدند و سپس در دمای ۴۵۰°C (شیب گرمایی: ۵°C/min) و به مدت ۵ ساعت تحت اتمسفر هوا کلسینه شدند [۱۲].

#### تجهیزهای تعیین ویژگی‌ها

در این پژوهش آنالیز پراش پرتوی X (XRD) با استفاده از یک دستگاه پراش اشعه ایکس (PANalytical X'Pert-Pro) و با به‌کارگیری یک منبع تابش Cu-K<sub>α</sub> و یک فیلتر Ni در بازه‌ی ۲θ=۱۰-۸۰° تعیین شد. همچنین روش BET در دمای جوش نیتروژن (۱۹۶°C-) با استفاده از یک تحلیل‌کننده خودکار جذب گاز (Tristar 3020, Micromeritics) برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه به کار برده شد. قبل از انجام آنالیز ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰°C با استفاده از گاز نیتروژن و توسط دستگاه گاززدا VacPrep 061 گازدایی شدند. افزون بر این توزیع اندازه حفره‌ها نیز از منحنی دفع همدمها به روش Barrett, Joyner and Halenda (BJH) محاسبه شد. به منظور بررسی و مطالعه قابلیت احیای کاتالیست‌های تهیه شده، آنالیز احیای برنامه‌ریزی شده دمایی<sup>(۱)</sup> TPR با استفاده از یک دستگاه (Micromeritics Chemisorb 2750) انجام شد. ۱۰۰ میلی‌گرم کاتالیست کلسینه شده تحت عملیات گرمایی (با شیب ۱۰°C/min) در جریان مخلوطی از ۱۰ درصد حجمی هیدروژن در آرگون با جریان ۳۰ mL/min قرار گرفتند. پیش از انجام این آنالیز نمونه‌ها در یک اتمسفر بی‌اثر آرگون (Ar) در ۲۰۰°C به مدت یک ساعت تحت عملیات گرمایی قرار گرفتند. میزان هیدروژن مصرفی در طول احیا با استفاده از آشکارساز هدایت گرمایی (Thermal conductivity detector) اندازه‌گیری شد. آنالیز اکسایش برنامه‌ریزی شده دمایی<sup>(۲)</sup> TPO کاتالیست‌های استفاده شده در دستگاهی همانند با دستگاه مورد استفاده در آنالیز احیای برنامه‌ریزی شده دمایی انجام شد. در این آنالیز مخلوط گازی ۵٪ حجمی اکسیژن در هلیوم با جریان ۳۰ mL/min روی ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست استفاده شده عبور داده شد و دما با شیب ۱۰°C/min افزایش یافت. ریخت‌شناسی کاتالیست‌ها با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>(۳)</sup> با مدل VEGA TESCAN صورت گرفت.

(۱) Temperature programmed reduction

(۲) Temperature-programmed oxidation

(۳) Scanning electron microscopy

(۴) International Union of Pure and Applied Chemistry

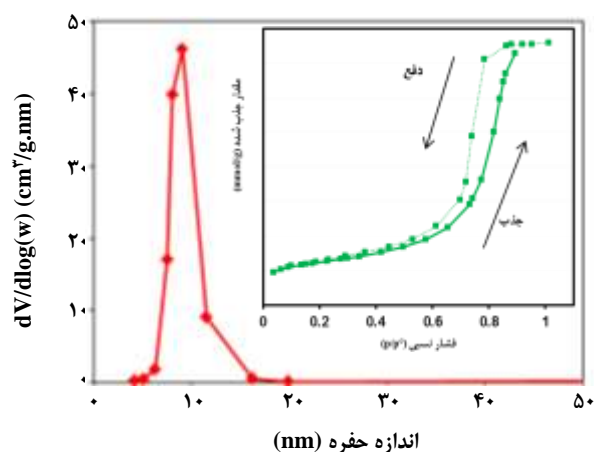
(۵) hysteresis

(۶) mesopores

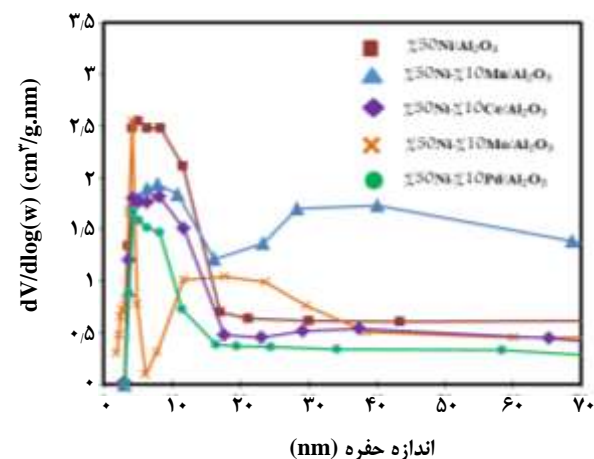
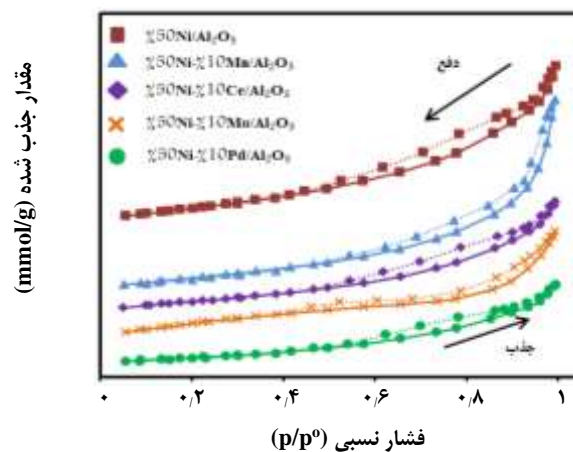
شکل ۲ (الف و ب) به ترتیب همدمای جذب/واجذب و توزیع اندازه حفره‌های کاتالیست‌های  $5\%Ni/Al_2O_3$  و  $5\%Ni-1\%M/Al_2O_3$  (M=Mn,Ce,Pd,Mo) را نشان می‌دهد. همدماهای جذب/واجذب نیتروژن، بر طبق استاندارد IUPAC می‌تواند از نوع V در نظر گرفته شود که مربوط به مواد با ساختار مزوحفره می‌باشد و همچنین همدمها دارای حلقه‌ی پس‌ماند از نوع  $H_3$  می‌باشند که نشان‌دهنده‌ی وجود ساختار مزو حفره در نمونه‌های تهیه شده است [۱۴]. با مقایسه نمودار همدماهای جذب/واجذب نیتروژن در شکل دیده می‌شود که حلقه پس‌ماند نمودار مربوط به کاتالیست بهبودیافته با پالادیوم که دارای کم‌ترین مساحت سطح ویژه است در فشار جزئی بالاتری نسبت به سایر نمونه‌ها شروع می‌شود. از طرفی حلقه پس‌ماند کاتالیست بهبودیافته با منگنز که بیش‌ترین مساحت سطح ویژه را دارد در فشار جزئی پایین‌تری شروع می‌شود [۸، ۱۰].

نکته دیگری که می‌توان بیان کرد این است که حلقه پس‌ماند مربوط به نمونه‌های ارتقایافته با منگنز و مولیبیدن از دو بخش تشکیل شده است که نشان‌دهنده توزیع اندازه حفره‌ها در دو بازه می‌باشد. حلقه موجود در فشار جزئی بیش‌تر نماینده توزیع اندازه حفره‌ها در بازه‌ای با اندازه حفره‌های بزرگ‌تر است و در برابر حلقه موجود در فشار جزئی کمتر نماینده توزیع اندازه حفره‌ها در بازه‌ای با اندازه حفره‌های کوچک‌تر می‌باشد.

مساحت سطح ویژه، اندازه ذره‌ها، حجم و قطر حفره‌ها و همچنین اندازه متوسط بلوری پایه‌ی آلومینا و کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای  $450^\circ C$  در جدول ۱ گزارش شده‌اند [۱۴]. اندازه ذره‌ها با معادله‌ی  $DBET = 6000/\rho * S$  به دست می‌آید که در آن  $\rho$  چگالی نمونه و  $S$  مساحت سطح ویژه به دست آمده از آنالیز BET است. نتیجه‌ها بیانگر آن است که پایه آلومینوم اکسید تهیه شده دارای مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌ها بالا و اندازه حفره‌ها و ذره‌های کوچکی می‌باشد. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزودن فلزها به پایه، مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌های کاتالیست‌ها کاهش یافته است. کاهش مساحت سطح ویژه و حجم حفره‌ها به دلیل پوشش جزئی و بسته شدن حفره‌های آلومینا توسط اکسیدهای فلزی و یا تخریب جزئی ساختار مزوحفره می‌باشد. همچنین نتیجه‌ها گزارش شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که نمونه دارای منگنز بیش‌ترین مساحت سطح ویژه و نمونه دارای پالادیوم کم‌ترین سطح را دارا می‌باشند.



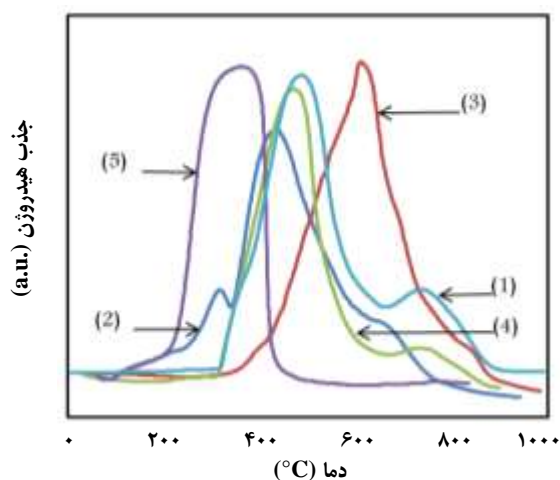
شکل ۱- همدماهای جذب/واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفره‌ها برای پایه آلومینا تهیه شده به روش سل - ژل.



شکل ۲- (الف): همدماهای جذب/واجذب نیتروژن (ب): توزیع اندازه حفره‌ها برای کاتالیست  $5\%Ni/Al_2O_3$  و کاتالیست‌های ارتقا یافته  $5\%Ni-1\%M/Al_2O_3$  کلسینه شده در دمای  $450^\circ C$  (M=Mn, Mo, Ce, Pd)

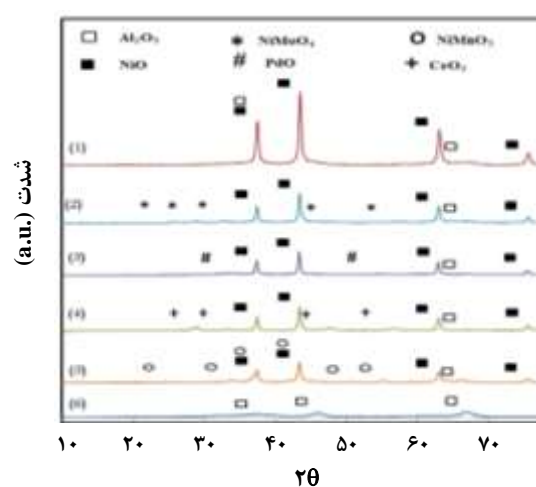
جدول ۱- ویژگی‌های ساختاری پایه آلومینا و کاتالیست‌های  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ni}-\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (M=Mn,Ce,Pd,Mo) کلسینه شده در دمای  $450^\circ\text{C}$ .

کاتالیست‌ها	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	اندازه ذرات ( $D_{\text{BET}}$ (nm))	حجم حفره ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	قطر حفره (nm)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{support})$	۱۸۸,۲۴	۸,۰۶	۰,۶۵	۸,۰۵
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	۸۹,۲۸	۱۲,۲۷	۰,۲۰	۷,۹۳
$\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	۸۹,۰۵	۱۱,۷۸	۰,۱۳	۶,۸۷
$\text{Ni}-\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$	۷۸,۶۸	۱۲,۵۱	۰,۲۳	۱۰,۸۷
$\text{Ni}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$	۶۲,۹۷	۱۶,۴۵	۰,۱۴	۷,۷۳
$\text{Ni}-\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	۴۵,۸۱	۲۲,۴۷	۰,۱۱	۸,۳۷



شکل ۴- نمودار TPR کاتالیست (۱):  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و کاتالیست‌های با ۱۰ درصد وزنی (۲): منگنز، (۳): مولیبدن، (۴): سریم، (۵): پالادیوم کلسینه شده در دمای  $450^\circ\text{C}$ .

را نشان می‌دهد. نمودار (۱) مربوط به کاتالیست بدون بهبوددهنده است و معیار مقایسه می‌باشد. برای کاتالیست  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  سه پیک در منحنی TPR مشخص می‌باشد. یک شانه که در دمای  $345^\circ\text{C}$  دیده می‌شود مربوط به نیکل اکسید بوده که به صورت توده‌ای موجود است و یا بر هم‌کنش ضعیفی با پایه آلومینا دارد. پیک احیا در دمای  $460^\circ\text{C}$  مربوط به برهم‌کنش قوی‌تر بین نیکل اکسید و پایه است. همچنین پیک کوچک ایجاد شده در دمای بالا ( $700^\circ\text{C}$ ) مرتبط با احیای نیکل آلومینات است. همان‌گونه که دیده می‌شود، در نمودار TPR کاتالیست‌های بهبود یافته با پالادیوم تک پیک احیا در بازه دمایی  $300-400^\circ\text{C}$  وجود دارد که نشان می‌دهد افزودن پالادیوم به‌طور چشمگیری احیاپذیری کاتالیست را آسان‌تر می‌کند [۱۴]. در حالی که

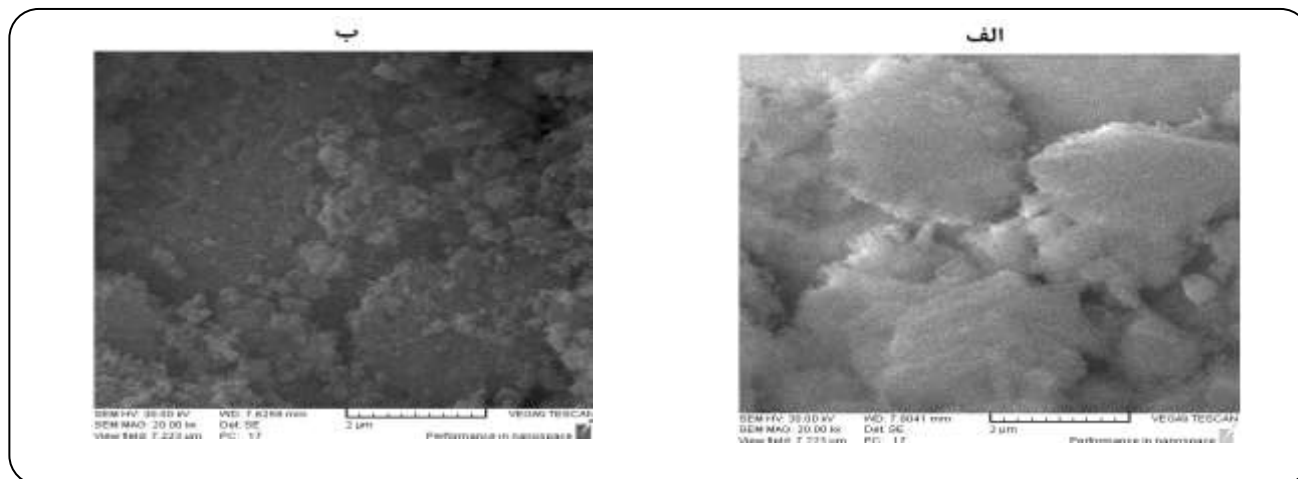


شکل ۳- الگوهای XRD (۱): کاتالیست  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و کاتالیست‌های نیکل بهبود یافته با ۱۰ درصد وزنی (۲): مولیبدن، (۳): پالادیوم، (۴): سریم، (۵): منگنز کلسینه شده در دمای  $450^\circ\text{C}$ : پایه آلومینا.

شکل ۳ الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. در طیف پراش پرتوی اشعه ایکس در این نمونه‌ها پیک‌های موجود در زاویه‌های  $37.4^\circ$ ،  $43.4^\circ$ ،  $63.2^\circ$  و  $75.3^\circ$  مربوط به فاز نیکل اکسید و پیک‌های موجود در  $37.4^\circ$  و  $66.9^\circ$  مرتبط با فاز آلومینا هستند [۱۴]. همچنین پیک‌های مربوط به گونه‌های  $\text{NiMoO}_4$ ،  $\text{PdO}$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{NiMnO}_4$  به ترتیب در کاتالیست‌های بهبود یافته با  $\text{Ce}$ ،  $\text{Mn}$ ،  $\text{Pd}$  و  $\text{Mo}$  دیده شدند که موقعیت آن‌ها در شکل ۳ مشخص شد.

#### احیای برنامه‌ریزی شده دمایی TPR

شکل ۴ آنالیز احیای برنامه‌ریزی شده دمایی کاتالیست‌های  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Ni}-\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (M=Mn,Ce,Pd,Mo)



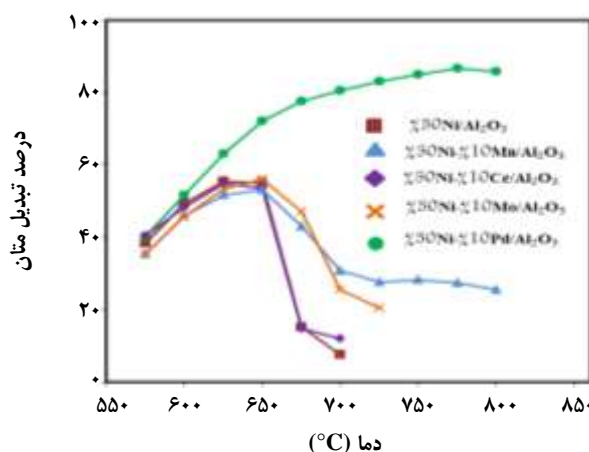
شکل ۵ - تصویرهای SEM مربوط به الف: آلومینای تهیه شده با روش سل-ژل، ب: نمونه کلسینه شده  $5\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [۱۲].

کاتالیست تازه  $5\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  آورده شده است که پوشش سطح پایه توسط ذره‌های نیکل را نشان می‌دهد.

#### عملکرد کاتالیستی

برای بررسی تأثیر بارگذاری نیکل و همچنین اثرهای دمای عملیاتی بر میزان تبدیل متان، واکنش تجزیه ترموکاتالیستی متان روی نمونه‌های تهیه شده، انجام گرفت و نتیجه‌ها در شکل ۶ نمایش داده شده است. واکنش تجزیه ترموکاتالیستی متان واکنشی گرماگیر است و طبق اصول ترمودینامیکی با افزایش دما میزان تبدیل افزایش می‌یابد [۴]. این روند برای کاتالیست نیکل-آلومینا تا دماهای  $650^\circ\text{C}$  صادق است. اما در دماهای بالاتر میزان تبدیل متان به شدت افت می‌کند. این افت ناگهانی به علت تشکیل کربن پوشش دهنده می‌باشد که با پوشش سطح سایت‌های فعال، راه دسترسی به آن‌ها را مسدود می‌کند. دلیل تشکیل کربن پوشش‌دهنده عدم توازن بین میزان کربن تولیدی در سطح مشترک فلز-گاز و مقدار کربن عبوری از طریق ذره نیکل و هسته‌زایی و نشست آن در سمت نیکل - گرافیت است [۸، ۱۱]. با هدف بهبود عملکرد کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل به ویژه در دماهای بالا، نقش فلزهای گوناگون به‌عنوان ارتقا دهنده بررسی شد.

همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، حضور سریم تأثیری بر فعالیت کاتالیست نداشته است و افزودن مولیبیدن و منگنز نیز باعث افت کمتر فعالیت کاتالیست (در مقایسه با کاتالیست‌های نیکل - آلومینا و نیکل - سریم - آلومینا) در دمای بالاتر از  $650^\circ\text{C}$  شده است. اما نتوانسته از افت فعالیت کاتالیست جلوگیری کند. در صورتی که افزودن پالادیوم عملکرد کاتالیست مبتنی بر نیکل را

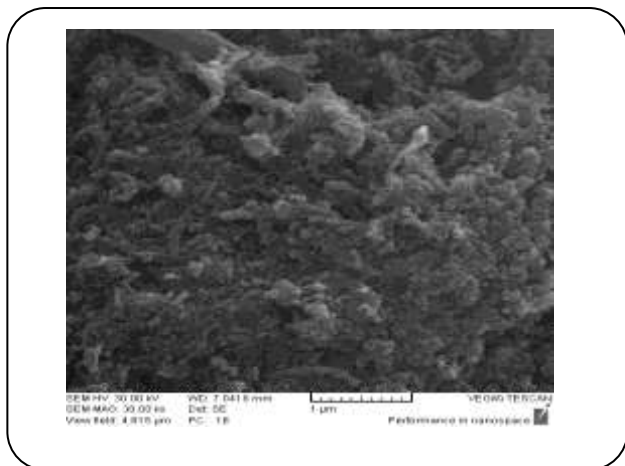


شکل ۶ - میزان تبدیل متان در دماهای گوناگون با استفاده از کاتالیست  $5\% \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و کاتالیست‌های بهبود یافته با ۱۰ درصد وزنی پالادیوم، سریم، مولیبیدن و منگنز در دماهای گوناگون،  $\text{GHSV} = 24000 \text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g}_{\text{cat}})$   $\text{CH}_4:\text{N}_2 = 3:7$

افزودن مولیبیدن دمای احیا را افزایش داده است. افزودن منگنز و سریم نیز اندکی در بهبود احیاءپذیری نمونه موثر می‌باشد.

#### آنالیز SEM

تصویر SEM مربوط به آلومینای تهیه شده به روش سل-ژل در شکل ۵-الف ارائه شده که تأیید کننده ساختار نانومتری پایه با ذره‌هایی در اندازه و شکل غیر یکنواخت است که تشکیل حفره‌های لبه‌دار می‌دهند که با نتیجه‌های به دست آمده از بررسی هم‌دماهای جذب و دفع در توافق است. در شکل ۵-ب تصویر SEM



شکل ۸ - تصویر SEM کاتالیست استفاده شده  $\text{Ni-}1\%/\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در دمای عملیاتی  $750^\circ\text{C}$ ،  $\text{CH}_4:\text{N}_2=3:7$ ،  $12000 \text{ mL}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$ ،  $\text{GHSV}=12000 \text{ mL}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$ .

این موضوع می‌تواند دلیل بهبود پایداری با حضور پالادیوم باشد.

#### تعیین ویژگی‌های کاتالیست استفاده شده

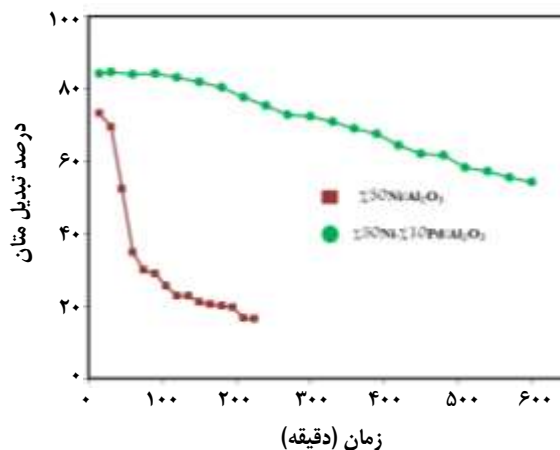
شکل ۸ تصویر SEM کاتالیست استفاده شده نیکل - پالادیوم - آلومینا را نشان می‌دهد. سطح کاتالیست به‌طور کامل پوشیده شده و مجموعه در هم تنیده رشته‌ها در این تصویرها مشاهده می‌شود که رسوب کربن رشته‌ای به دست آمده از تجزیه متان را تأیید می‌کند. قطر این رشته‌ها چند نانومتر و طول آن‌ها به چند میکرون می‌رسد. با دقت در تصویرها می‌توان دید که قطر خارجی رشته‌های به اندازه ذره‌های نیکل موجود در نوک رشته‌ها به تقریب همانند هستند.

نمودار TPO کاتالیست استفاده شده بهبود یافته با پالادیوم در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود این نمودار شامل دو پیک است که پیک موجود در دمای پایین را می‌توان به کربن پوشش‌دهنده نسبت داد و پیک دما بالا مربوط به رشته‌های کربنی با ساختار بلوری است [۱۴].

#### نتیجه‌گیری

۱- نتیجه‌های آنالیز BET نشان داد که نمونه‌های تهیه شده دارای مساحت سطح ویژه به نسبت بالا و ساختار نانو بلوری می‌باشند.

۲- نتیجه‌های آنالیز TPR آشکار کرد که می‌دهد افزودن پالادیوم به‌طور چشمگیری احیاپذیری کاتالیست را آسان‌تر می‌کند. در حالی که افزودن مولیبیدن دمای احیا را افزایش داده است.



شکل ۷ - نمودار پایداری کاتالیست‌های  $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $10\text{Ni-}1\%/\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در دمای عملیاتی  $750^\circ\text{C}$ ،  $\text{CH}_4:\text{N}_2=3:7$ ،  $12000 \text{ mL}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$ ،  $\text{GHSV}=12000 \text{ mL}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$ .

به‌طور چشمگیری بهبود می‌دهد. افزون بر این که کاتالیست را در دماهای بالا فعال نگه می‌دارد، فعالیت آن را نیز در دماهای پایین‌تر بهبود داده است که نشان می‌دهد پالادیوم در تجزیه متان فعالیت بالایی دارد. با توجه به عملکرد پالادیوم و هم‌گروه بودن آن با نیکل می‌توان از پالادیوم به‌عنوان یک فلز با فعالیت بالا و یک بهبوددهنده مناسب برای کاتالیست‌های مبتنی بر نیکل در فرایند تجزیه ترمو کاتالیستی متان نام برد [۱۴].

در فرایند تجزیه ترمو کاتالیستی متان، پایداری کاتالیست نقش مهمی در مقدار فرآورده‌ی تولید شده از ابتدای واکنش تا زمان غیرفعال شدن کامل دارند. بنابراین در این قسمت به بررسی پایداری کاتالیست‌های نیکل - آلومینا و کاتالیست بهبود یافته با پالادیوم پرداخته می‌شود.

همان‌گونه که در شکل ۷ دیده می‌شود افزودن پالادیوم پایداری کاتالیست را به‌طور چشمگیری افزایش داده است که می‌تواند به‌علت توانایی بالای پالادیوم در انتقال کربن در مقایسه با نیکل باشد. از طرف دیگر تعدادی از پژوهشگران افزایش طول عمر کاتالیست ارتقا یافته با پالادیوم را به این دلیل دانسته‌اند که در طی تجزیه متان با این نوع کاتالیست، رشته‌های کربن از چند صفحه رشد می‌کنند و ساختار شاخه‌ای تشکیل داده که موجب افزایش در سرعت مهاجرت کربن و در دسترس ماندن سطح فلزهای فعال می‌شود [۱۴]. همچنین پالادیوم دارای دمای ذوب بالاتر از نیکل است که موجب می‌شود ایجاد حالت شبه مایع که باعث تکه تکه شدن ذره‌های فعال و پوشیده شدن آن‌ها درون رشته‌های کربنی می‌شود، در دماهای بالاتر رخ دهد که

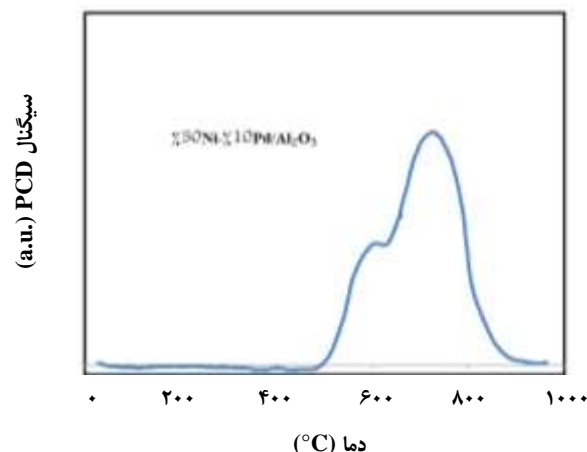
۳- بررسی فعالیت کاتالیست‌ها در دماهای گوناگون نشان داد که افزودن پالادیم فعالیت کاتالیست را به ویژه در دماهای بالا به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد.

۴- داده‌های آزمون پایداری کاتالیست بهبود یافته با پالادیوم بیانگر از افزایش چشمگیر پایداری کاتالیست است.

۵- تصاویرهای SEM از کاتالیست استفاده شده نشان داد که کربن تولید شده در فرایند تجزیه ترموکاتالیستی متان، به‌صورت رشته‌ای است.

۶- به‌منظور بررسی عملکرد کاتالیستی نمونه‌ها، واکنش تجزیه ترموکاتالیستی متان در دماهای گوناگون انجام شد و نتیجه‌ها بیانگر آن بود که افزودن پالادیوم، در مقایسه با سایر بهبود دهنده‌ها عملکرد کاتالیستی را به‌طور چشمگیری بهبود می‌دهد.

۷- نتیجه‌های آزمون پایداری نشان داد که معرفی پالادیوم به کاتالیست مبتنی بر نیکل طول عمر کاتالیست را به‌طور چشمگیری بهبود می‌دهد.



شکل ۹- نمودار TPO کاتالیست استفاده شده  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -۱٪-۵۰٪Ni (دمای عملیاتی  $750^\circ\text{C}$ ،  $\text{CH}_4:\text{N}_2=3:7$ ،  $\text{GHSV}=12000\text{ ml}/(\text{h.gcat})$ ).

افزودن منگنز و سریم نیز اندکی در بهبود احیاءپذیری نمونه مؤثر است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۶/۲۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۹/۱

## مراجع

- [1] Amin A.M., Croiset E., Constantinou C., **Methane Cracking Using Ni Supported on Porous and Non-Porous Alumina Catalysts**, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(11): 9038-9048 (2012).
- [2] Fazeli A., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Manafi H., **Cyclic Regeneration of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Crystalline Catalyst of Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production in a Micro-Fixed-Bed Reactor**, *Iran. Chem. Chem. Eng., (IJCCE)*, **32**(3): 45-59 (2013).
- [۳] وافری، بهزاد؛ کرمی، حمیدرضا؛ کرمی، غلامرضا، مدل‌سازی فرایند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب در راکتور غشایی پالادیم - نقره برای تولید هیدروژن خالص، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳): ۳۰ تا ۳۷ (۱۳۹۰).
- [4] Li Y., Li D. and Wang G., **Methane Decomposition to CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen and Nano-Carbon Material on Group 8-10 Base Metal Catalysts: A Review**, *Catal. Today*, **162**(1): 1-48 (2011).
- [5] Arandiyani H., Peng Y., Liu C., Chang H., Li J., **Effects of Noble Metals Doped on Mesoporous LaAlNi Mixed Oxide Catalyst and Identification of Carbon Deposit for Reforming CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub>**, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**(3): 372-381. (2014).
- [6] Abbas H.F., Wan Daud W.M.A., **Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review**, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(3): 1160-1190 (2010).



- [7] Wang W., Wang H., Yang Y., Jiang S., Ni-SiO<sub>2</sub> and Ni-Fe-SiO<sub>2</sub> Catalysts for Methane Decomposition to Prepare Hydrogen and Carbon Filaments, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(11): 9058-9066 (2012).
- [8] Awadallah A.E., Aboul-Enein A.A., Aboul-Gheit A.K., Various Nickel Doping in Commercial Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Catalysts for Natural gas Decomposition to CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen Production, *Renewable Energy*, **57**(0): 671-678 (2013).
- [9] Saraswat S.K., Pant K.K., Ni-Cu-Zn/MCM-22 Catalysts for Simultaneous Production of Hydrogen and Multiwall Carbon Nanotubes via Thermo-Catalytic Decomposition of Methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(21): 13352-13360 (2011).
- [10] Saraswat S.K., Pant K.K., Synthesis of Hydrogen and Carbon Nanotubes over Copper Promoted Ni/SiO<sub>2</sub> Catalyst by Thermocatalytic Decomposition of Methane, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **13**(0): 52-59 (2013).
- [11] Amin A.M., Croiset E., Epling W., Review of Methane Catalytic Cracking for Hydrogen Production, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(4): 2904-2935 (2011).
- [12] Bayat N., Rezaei M., Meshkani F., CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen and Carbon Nanofibers Production by Methane Decomposition over Nickel-Alumina Catalysts, *Korean J. Chem. Eng.*, 1-10 (2015).
- [13] Rahmani S., Rezaei M., Meshkani F., Preparation of Highly Active Nickel Catalysts Supported on Mesoporous Nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Methanation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(4): 1346-1352 (2014).
- [14] Bayat N., Rezaei M., Meshkani F., Hydrogen and Carbon Nanofibers Synthesis by Methane Decomposition over Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(12): 5494-5503 (2016).