

سال نهم، شماره ۳ (پیاپی: ۴۹)، پاییز ۱۴۰۳

بررسی اثر قرار گیری رابطهای ساختاری نیکل – منیزیم بر خواص کاتالیستی Ni/Al2O3 در واکنش متانسازی دی اکسید کربن

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۵ کد مقاله: ۷۹۷۹۱

حامد می میوند'، امید قیطولی۲، مهران رضایی۳

چک_یدہ

برهمکنش بین فازهای فعال فلزی و اکسیدها بر خواص کاتالیزوری اهمیت زیادی دارد، اما همچنان مبهم باقی مانده است. در این پژوهش، دو رابط معکوس NiO/MgO و MgO/NiO در کاتالیست NiO/Al2O3 با رسوب NiO و MgO در توالی های مخالف بر روی پایه Al2O3 ساخته شد. عملکرد پیشرفته در هر دو ساختار رابط یافت شد. با وجود MgO بین Ni و Al2O3، تشکیل فاز اسپینل غیر فعال NiAl2O4 کاهش می یابد و NiO بیشتری برای احیا در Currرس می باشد. هنگامی که MgO در بالای Ni اضافه می شود، رابط جدید MgO/Ni مکان های جذب افزایش یافت و واکنش پذیری بالایی در متان سازی دی اکسید کربن نشان داد. خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیستهای سنتز شده با استفاده از تحلیلهای TPD,TPR, , BET , XRD و FESEM مورد ارزیابی قرار گرفتند.

واژگان کلیدی: متان سازی دی اکسید کربن، سطح، رابط ساختاری، منیزیم اکسید، آلومینا

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران hamedmeymivand@gmail.com

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، دانشگاه علم و صنعت ایران ۳- استاد،گروه مهندسی شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران

۱– مقدمه

کاتالیزورهای فلزی پایه دار شده، متشکل از ذرات فلزی ریز پراکنده روی سطوح مواد با مساحت زیاد مانند اکسیدها، کربنها و زئولیتها، به طور گسترده در فرآیندهای کاتالیستی مورد استفاده قرار میگیرند [1,2]. این مواد با سطح بالا که به عنوان پایه شناخته میشوند، بستر مناسبی را برای پراکندگی یکنواخت نانوذرات فلزی فراهم کرده و پایداری آنها را افزایش میدهند [1,3]. در این پیکربندی، مراکز فعال کاتالیستی تشکیل میشوند که در برابر سنترینگ و از دست دادن فعالیت در طول واکنش مقاوم هستند. مطالعات نشان میدهد که برهم کنش بین فلز و پایه تأثیر قابل توجهی بر ساختار هندسی و خواص الکترونیکی نانوذرات فلزي دارد و در نتيجه بر عملكرد كاتاليستي آنها نيز تأثير ميگذارد [4]. فصل مشترك فلز و پايه به عنوان يک مركز فعال جديد عمل میکند که خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی نسبت به هر یک از اجزای تشکیلدهنده آن دارد. ساختار این رابط میتواند بسیار متنوع باشد [5]. در برخی موارد، اکسید تنها به عنوان یک پایه برای تثبیت ذرات فلزی عمل میکند؛ اما در بسیاری از موارد، اکسید نیز به عنوان یک اصلاح کننده عمل کرده و خواص کاتالیستی فلز را تغییر میدهد. برهم کنش بین نانوذرات فلزی و اکسید پایه میتواند منجر به پدیدههای مختلفی مانند انتقال بار، تغییر شکل نانوذرات، تشکیل فازهای جدید و ایجاد مراکز فعال جدید شود [6-8]. این برهمکنشها با عنوان "تعامل فلز-پایه" شناخته میشوند و دو نوع اصلی از أنها عبارتند از: تعامل قوی فلز-پایه و تعامل الكترونيكي فلز-پايه. تعامل قوى فلز-پايه به پديدهاي اشاره دارد كه در آن پايه، بخشي از سطح فلز را ميپوشاند و خواص كاتاليستي أن را تغيير ميدهد [9,10]. تعامل الكترونيكي فلز-پايه نيز به انتقال الكترون بين فلز و پايه و تأثير أن بر خواص الكترونيكي فلز اشاره دارد. ويژگيهاي رابط فلز⊣كسيد، مانند تركيب شيميايي، ساختار و خواص الكترونيكي، به طور مستقيم بر فعالیت و گزینشپذیری کاتالیزور تأثیر میگذارد. بنابراین، مهندسی این رابط یکی از راهکارهای مهم در طراحی کاتالیزورهای جدید با كارايي بالاتر است [13-11]. به عنوان مثال، در واكنش متانسازي دياكسيد كربن، نوع اكسيد حامل ميتواند به طور قابل توجهی بر گزینش پذیری کاتالیزور تأثیر بگذارد. تنظیم رابط فلز⊣کسید یک استراتژی حیاتی در طراحی و توسعه کاتالیزورهای جدید با راندمان کاتالیزوری افزایش یافته است. به عنوان مثال، نیکل همیشه به عنوان یک کاتالیزور متان سازی دی اکسید کربن خوب پیشنهاد می شود، اما نیکل خالص فلزی واکنش جابجایی معکوس آب-گاز را کاتالیز می کند که CO را به جای CH₄ تولید می کند. در همین راستا، در مواردی که برهمکنش ضعیفی از فلز و پایه داریم همانند Ni و SiO2 عمدتا نیکل فلزی در واکنش فعالیت دارد [14]. در مقابل، وقتی نیکل با اکسیدهایی مانند Al₂O₃ ،MgO یا CeO₂ برهمکنش میکند، برهمکنش قوی مشاهده می شود که خواص نیکل فلزی را اصلاح می کند و منجر به دستیابی به گزینش پذیری بالای CH4 می شود. برای بهبود عملکرد کاتالیستهای نیکل در تبدیل دیاکسید کربن به متان، درک عمیق از ساختار پیچیده کاتالیزور و برهمکنشهای سطحی أن ضروري است [15,16]. محققان به دنبال روشهايي براي كنترل دقيق اين برهم كنشها با هدف افزايش كارايي كاتاليستها هستند. یکی از راهکارهای موثر، ایجاد یا اصلاح رابطهای جدید بین اجزای کاتالیست با افزودن اکسیدهای دیگر است [17]. در این پژوهش، تأثیر أرایش فضایی رابط بین نیکل و منیزیم اکسید بر روی ألومینا به عنوان پایه، در فرأیند متان سازی دیاکسید کربن بررسی شده است. با تغییر ترتیب قرارگیری این اجزا، دو نوع رابط با ساختار فضایی متفاوت ایجاد شده است. نتایج نشان می دهد که ساختار فضایی رابط می تواند به طور قابل توجهی بر فعالیت کاتالیستی و گزینش پذیری واکنش تأثیر بگذارد. این پژوهش نشان میدهد که مهندسی دقیق ساختار رابط می تواند به عنوان یک راهکار موثر برای طراحی کاتالیستهای با کارایی بالا در فرایندهای کاتالیستی مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- روش آماده سازی

تمامی کاتالیست ها به روش تلقیح مرطوب سنتز شدند. γ-Al2O3 به عنوان پایه و از نیترات منیزیم و نیترات نیکل به عنوان پیش ساز در سنتز این کاتالیست ها استفاده شد. در ابتدا نیکل بر روی گاما آلومینا تلقیح می شود و سپس در قدم بعدی منیزیم بر روی آن ها آغشته می شود. در این پژوهش از ۱۵ درصد وزنی برای نیکل (۴,۳۷ گرم) و از ۱و۵ درصد وزنی برای اکسید منیزیم (۰٫۵۳ گرم و ۲٫۷۷ گرم) انتخاب شد. نمونه ها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز در آون خشک شدند، سپس پس از پودر شدن به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شدند. در قدم بعدی همین مراحل را تکرار می کنیم با تفاوت در این که در ابتدا منیزیم بر روی گاما آلومینا تلقیح می شود و سپس در قدم بعدی نیکل بر روی آن ها آغشته می شود. برای مقایسه و کنترل شرایط از یک پایه اسپینل منیزیم آلومینات با روش سنتز هم روسوبی با استفاده از نیترات آلومینیوم و نیترات میزیم و نسبت مولار ۲/۱ به همراه عامل رسوب دهنده H40 با ثابت کردن 10= و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در با ثابت کردن 90 و درجه سانتی گراد سنتز شد. پس از شستتو محلول فیلتر شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز در آون خشک شدند می شود.

۲-۲-مشخصه یابی

دستگاه Belsorp mini II برای انجام آزمایشهای دفع/جذب N₂ در دمای S[°] – استفاده شد. لازم به ذکر است که ابتدا کاتالیزورها در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت گاززدایی شدند. فاز کریستالی نمونههای کلسینه شده با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) و با استفاده از بسته نرم افزاری PANalytical X'Pert-Pro مشخص شد. اندازه بلور NiO تمام کاتالیزورها با معادله ۱ تعیین شد.

 $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{1}$

در این فرمول، θ، β، Λ و ۹, ۰ به ترتیب زاویه براگ، عرض کامل خط پراش در نصف حداکثر شدت (FWHM)، طول موج پرتو ایکس و ضریب شکل هستند. کاهش برنامه ریزی شده با دما (H2-TPR) برای تشخیص رفتارهای احیاپذیری نمونه ها با استفاده از دستگاه آنالیز برنامه ریزی شده دمایی Micromeritics AutoChem II مجهز به یک آشکار ساز هدایت حرارتی استفاده گردید. ابتدا ۳۰ میلی گرم از نمونه کلسینه شده تحت جریان گاز نیتروژن در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت گاز زدایی شد. سپس، کاتالیزورها تحت جریان گاز مشکل از ۵۸ H2 در تعادل با ۹۵ A ۲۰ قرار گرفتند و دما از دمای محیط به ۹۵۰ درجه سانتی گراد افزایش یافت، در حالی که جذب هیدروژن توسط TCD ثبت شد. به منظور ارزیابی مورفولوژی کاتالیزورها، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه ایت شد. به منظور ارزیابی مورفولوژی کاتالیزورها،

۲-۳-آزمون راکتوری

جهت بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه های تهیه شده، در ابتدا پودرهای تهیه شده با استفاده از یک دستگاه پرس پودر و تحت فشار ۲۵ اتمسفر به صورت قرص با قطر یک سانتی متر شکل دهی شدند و سپس قرص های کاتالیست های تهیه شده خرد و ذرات با اندازه مشخص و به میزان ۰٫۱ گرم در درون یک راکتور بستر ثابت با قطر داخلی۱۵ میلی متر بارگذاری شدند. راکتور موردنظر به طور عمودی در درون یک کوره الکتریکی قرار گرفت و یک ترموکوپل برای اندازه گیری دمای واکنش در میان بستر کاتالیستی به کار گرفته شد. قبل از انجام واکنش، نمونه ها در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت جریان هیدروژن با شدت جریان 100 امیا 30 احیا گردیدند. تست های راکتوری در فشار اتمسفری و محدوده دمایی ۲۰۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی گراد با فواصل دمایی ۵۰ درجه سانتی گراد و در هر دما سه طزریق اندازه گیری شدند. میزان تبدیل دی اکسید کربن و گزینش پذیری متان با استفاده از معادلات ۲ و ۳ محاسبه شدند.

$$X_{CO_2}(\%) = \left(1 - \frac{FCO_{2,out}}{FCH_{4,out} + FCO_{2,out}}\right) * 100$$
(Y)

$$S_{CH_4}(\%) = \left(\frac{FCH_{4,out}}{FCH_{4,out} + FCO_{out}}\right) * 100 \tag{(7)}$$

۳- نتايج

۳-۱-۳ بررسی خصوصیات ساختاری کاتالیست های NiO-MgO/Al2O3 و NiO-MgO/Al2O3

ساختار کاتالیزورهای ISNi/Al و ISNi/Al و ISNi/X مشخص شد. پیک پراش ISNi/Al و Al₂O³ بنان می دهد. این می تواند به ادغام کاتیون های بزرگتر ^{(۴۴۰}) برای ⁽¹Al-Al-ap در می شود. سپس ISNi/Al با استفاده از شرایط مشابه برای Ni⁺² Ni⁺² در شبکه P-Al₂O₃ شاره کند، که منجر به گسترش سلول واحد می شود. سپس ISNi/Al با استفاده از شرایط مشابه برای Ni⁺² آماده سازی قبل از واکنش، یعنی در ۶۰۰ درجه سانتی گراد (۱۵Ni/Al-red) کاهش یافت. برای ۱۵Ni/Al-red، قله های NiO (⁶۳,۳[°]) و ۶۲,۸[°]) ناپدید می شوند، در حالی که Ni فلزی در ⁶۸,۵[°] و ⁶۸,۱۵ ظاهر می شود. با این حال، تغییر قله پراش Al₂O₃ (⁶۳,۳[°]) و ۶۲,۳[°]) ناپدید می شوند، در حالی که Ni فلزی در ⁶۸,⁶[°] و ⁶۸,۱۵ ظاهر می شود. با این حال، تغییر قله پراش Al₂O₃ (⁶۴۰) و ON (⁶ C[•]) زوم می کند. هیچ پیک پراش مربوط به Mg0 تشخیص داده نمی شود. که نشان می دهد MgO یا آمورف (⁶۴۰) و ON (⁶ C[•]) زوم می کند. هیچ پیک پراش مربوط به Mg0 تشخیص داده نمی شود. که نشان می دهد ON یا آمورف (⁶۴۰) و ON کرستالی برای تشخیص بسیار کم است. با این حال، در مقایسه با Mg2O₃ میرا² (⁶ C⁺) ای که روی پراش (⁶ Al₂O₁) یک جابجایی کوچک به چپ برای IMgAl و IMgAl دنشان می دهد. با توجه به اینکه شعاع یونی ¹² Mg بزرگتر از ⁶ Al است، جابجایی کوچک به چپ برای IMgAl و IMgAl دنشان می دهد. با توجه به اینکه شعاع یونی ¹² Mg بزرگتر از ¹³ المورف جابجایی کوچک به چپ برای IMgAl و ISNi/Sigal می Mg⁴ به Al₂O₃ نسبت داد که در نتیجه MgAl₂O₁ سکر می جابجایی کوچک به چپ برای ISNi/All در MgO (⁶ C⁺) بیک های پراش NiO شناسایی می شوند. در حضور MgO، یک تغییر برد. در Roj MigAl و MgAl₂O₁, پیک های پراش NiO شناسایی می شوند. در حضور MgO، یک تغییر بزئی از راز NiO (⁶ C⁺) اصلی به سمت پراش MgO (⁶ C⁺) بیک های پراش NiO شناسایی می شوند. در حضور MgO، یک بزیر بررسی بیشتر تغییر در ساختار ناشی از تشکیل احتمالی یک لایه کریه MgAl₂O₄ در بالای Al₂O₁، نیکل پایه دار شده بر روی اسپینل

از الگوی XRD آن، جابجایی پیک NiO (۲۰۰) در اینجا نیز مشاهده می شود، که نشان می دهد مقداری منیزیم از MgAl₂O4 به NiO مهاجرت می کند و یک محلول جامد Ni-MgO توليد مى كند. مطالعات پراش پرتو ايكس شكل (c-d) ۱ برای کاتالیزورهای xMg15Ni/Al، با معرفی لایه اضافی MgO، ساختار رابط جدیدی تشکیل شده را نشان می دهد. در الگوی XRD این کاتالیستها، جابهجایی قابل توجهی به سمت زوایای پایینتر در پیک مربوط به صفحه (۴۴۰) آلومینا مشاهده می شود که نشان دهنده برهم كنش بين لايه هاى مختلف و تشكيل فازهای جدید است. این جابهجایی در مقایسه با کاتالیستهایی که منیزیم اکسید به طور مستقیم بر روی آلومینا رسوب کرده است، به خصوص در ردصد وزنی ۵ برای اکسید منیزیم چشمگیرتر است. همچنین، جابهجایی جزئی به سمت زوایای پایین تر در پیک مربوط به صفحه (۲۰۰) نیکل اکسید نیز مشاهده می شود که نشان دهنده تشكيل فاز محلول جامد نيكل-منيزيم است [18].



شکل ۱ : الگوی XRD کاتالیست های کلسینه شده با میزان بارگذاری های متفاوت فلز و رابط های ساختاری متفاوت

57

15Ni/MgAl₂O₄

مساحت سطح ویژه به همراه اطلاعات مربوط به جذب شیمیایی نمونه های سنتز شده در جدول ۱ أورده شده است.

		- U		
كاتالىست	(m ² /g) سطح ویژه	(%) يراكندگې	نیکل در دسترس	سایز کریستالی نیکل
		6 74 4 7	$(10^{-5} \text{ mol Ni/g})$	(nm)
15Ni/Al	140	7.0	1.0	6.6 ± 0.2
15Ni/1MgAl	140	6.0	2.0	6.4 ± 0.1
15Ni/5MgAl	119	5.9	1.7	6.2 ± 0.1
1Mg15Ni/Al	157	6.5	0.9	6.3 ± 0.1
5Ma15NE/A1	117	6.0	07	6.1 ± 0.5

3.8

جدول ۱ : خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کاتالیستهای کلسینه شده با میزان بارگذاریهای متفاوت فلز

الگو های احیا از ۱۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۲ نمایش داده شده است. با توجه به آدبیات، احیا دو نوع ²⁺NI در پروفایل های TPR مشاهده شده است [19]. پیک ها در دمای پایین تر (زیر ۵۲۵ درجه سانتی گراد) مربوط به احیا NiO است که به طور ضعیف با Al₂O₃ برهمکنش می کند و "نیکل آزاد" نامیده می شود. آنهایی که در دمای بالاتر (بیش از ۵۲۵ درجه سانتی گراد) همتند که به شدت با Al₂O₃ برهمکنش می کنند و نیکل آزاد" نامیده می شود. آنهایی که در دمای بالاتر (بیش از ۵۲۵ درجه سانتی گراد) همتند که به شدت با Al₂O₃ برهمکنش می کنند و نیکل آلومینات غیر استوکیومتری و یا استوکیومتری را تشکیل می دهند که "نیکل ثابت" نامیده می شود. احیا 15Ni/Al با نتیجه XRD مطابقت دارد، که در آن جابجایی پراش Al₂O₃ می دهند که "نیکل ثابت" نامیده می شود. احیا 15Ni/Al با نتیجه XRD مطابقت دارد، که در آن جابجایی پراش Al₂O₃ می دهند که "نیکل ثابت" نامیده می شود. احیا 15Ni/Al با نتیجه XRD مطابقت دارد، که در آن جابجایی پراش 6(۰۴۰۰) همچنان ادامه دارد، به این معنی که ³¹/₂ (بیکل ثابت) در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد غیر قابل احیا باقی می ماند بنابراین می دهند که "نیکل ثابت" نامیده می شود. احیا ماند بنابراین در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد غیر قابل احیا باقی می ماند بنابراین معوان نیکل ثابت در پروفایل TPR در نظر گرفته شد. محلول های جامد OgO همچنین دمای احیا بالایی دارند، معمولاً بین ۲۰۰ تر باره استی گراد نی دامی احیا بالایی دارند، معمولاً بین ۲۰۰ درجه سانتی گراد. با این حال، با توجه به حضور NiO در کنار محلول جامد NgO، همانطور که معمولاً بین ۲۰۰ درجه سانتی گراد. با این احمال وجود دارد که در دمای پایین تر با احیا Mi آزاد فعال شود و به محلول جامد بریزد و تو معمولاً بین ۲۰۰ درست مانتهی شود [20]. با ادغام پیک های مربوطه در پروفیل های TPR، کسر نیکل آزاد تیین شده است (ناحیه می های در TISNi/Al شکر) می شود. محلول جامد این دارد ای دارد مای پایین تر با احیا AI می دهد، که نشان می دهد بیشتر NiO در در مکل). نیکل آزاد تنها ۱۰۰٪ از تمام گونه های مربوطه در پروفیل های TPR، کسر نیکل آزاد تین شده است (ناحیه تها به در در مکل). نیکل آزاد تنها ۱۰۰٪ از تمام پیک های مربوطه در پروفیل های TPR، کسر نیکل آزاد تین داد است می مود بیشتن می در در TPR می می در در مکل). نیکل آزاد تنها ۱۰٪ از

آنالیز دفع برنامه ریزی شده دمایی با استفاده از دستگاه آنالیز برنامه ریزی شده دمایی Micromeritics AutoChem گردید. II مجهز به یک آشکار ساز هدایت حرارتی استفاده گردید. تست CO₂-TPD بر روی نمونه های از پیش احیا یافته برای ارزیابی توانایی جذب CO₂ نمونه ها انجام شد (شکل 3). تقریباً، دو پیک دفع شناسایی شد، در دمای پایین (TT زیر To درجه سانتی گراد) و دمای بالا (HT، بین ۲۰۰ تا ۲۵۰ درجه سانتی گراد)، که مربوط به مکانهای مختلفی است که CO₂ ضعیف تر و قوی تر جذب می شود.

2.8

 5.9 ± 0.1



شکل 2: پروفایل TPR کاتالیست های کلسینه شده با میزان بارگذاری های متفاوت فلز و رابط های ساختاری متفاوت

نتایج اوج دفع شدید را برای SMgAl نسبت به γAl₂O3 مقدار سایت های جذب CO₂ را با مقدار Ni در معرض، نرمال می شود جذب CO2 قوی کمک می کند. برای مقایسه با TOF، مقدار سایت های جذب CO₂ را با مقدار Ni در معرض، نرمال می شود (شکل4). هنگامی که MgO در بالای Ni رسوب می کند، مساحت پیک HT افزایش می یابد (جدول ۲). با افزایش بارگذاری MgO، افزایش پیک HT را می توان به CO2 بیشتر جذب شده در MgO و یا در رابط MgO/Ni نسبت داد. با این حال، برای نمونههای HT را می توان به CO2 بیشتر جذب شده در MgO و یا در رابط MgO/Ni نسبت داد. با این حال، MgO افزایش پیک HT را می توان به CO2 بیشتر جذب شده در MgO و یا در رابط MgO/Ni نسبت داد. با این حال، MgO افزایش پیک HT را می توان به CO2 بیشتر جذب شده در MgO و یا در رابط MgO/Ni نسبت داد. با این حال، MgO افزایش پیدا می کند. در مقایسه با LT ابتدا شروع به افزایش می کند، در حالی که پیک HT تنها پس از افزودن بیشتر MgO افزایش پیدا می کند. در مقایسه با LT استا شروع به افزایش می کند، در حالی که پیک HT تنها پس از افزودن بیشتر MgO مربوط به نیکل مطابقت دارد. علاوه بر این، از آنجایی که افزایش TL برای Ni/XMgAI با پروفایل ISNi/AI متفاوت است. با توجه به اینکه MgO به پیک HT کمک می کند، می توان استنباط کرد که افزایش پیک LT بیشتر با جذب CO2 مربوط به نیکل مطابقت دارد. علاوه بر این، از آنجایی که افزایش TL برای Ni/MgAI یا SNi/AI بابراین، نتایج CO2-TPD به SMgI5Ni/AI باید به سایت های رابط Ni/MgO یا یا SMgI5Ni/AI متصل شود. SMg15Ni/AI = IMg15Ni/AI یا دو CO2 است. های رابط Si می توجه است که یک همبستگی مثبت بین TOF برای متان سازی CO₂ و مقدار نرمال شده محل های مختلف به CO₂ است. جالب توجه است که یک همبستگی مثبت بین TOF برای متان سازی SMgI5N/AI = SNi/SMgAI می مند CO2 قوی (ISNi/AI = SNi/SMgAI = SNi/SMgAI مثبت بین TOF برای متان سازی SMgI5N/AI = SNi/SMgAI حاکی از اهمیت این مکان های جذب برای فعال مربری و تبدیل CO2 است [18].

	LT peak		HT peak		Total	
كاتاليست	Peak	Normalize	Peak	Normalized	Peak	Normalized
	area	d peak	area	peak area	area	peak area
	(a.u.)	area (a.u.)	(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)	(a.u.)
15Ni/Al	1.1	1.1	2.1	2.1	3.2	3.2
1Mg15Ni/Al	0.9	1.0	3.1	3.4	4.0	4.4
5Mg15Ni/Al	1.2	1.7	4.7	6.7	5.9	8.4
15Ni/1MgAl	2.5	1.3	2.5	1.3	5.0	2.6
15Ni/5MgAl	2.5	1.5	3.5	2.1	6.0	3.6

جدول ۲ : نتایج کمی آنالیز دفع برنامه ریزی شده دمایی



شکل ۳: پروفایل TPD کاتالیست های کلسینه شده با میزان



با توجه به شکل ۵، ذرات دارای الگو و نظم مشخصی نیستند و به صورت تلفیقی از شکاف، پوسته و لایه هستند. همچنین ذرات به صورت تصادفی و نامنظم بهم چسبیده اند و مورفولوژی غیریکنواختی دارند. این تصویر بیانگر این است که تمامی اجزاء به خوبی در سطح کاتالیست پراکنده شده است.



شکل ۵ : أناليز FESEM کاتاليست Mg15Ni/Al۵ تازه



میران بارگذاری های متفاوت فلز و رابط های ساختاری متفاوت

۳-۲-ارزیابی عملکرد کاتالیست

نتايج نشان داد كه وجود رابط MgO/Ni در سرى دوم منجر به افزايش قابل توجه فعاليت كاتاليستي ميشود. افزودن منيزيم اكسيد به كاتاليستها منجر به كاهش سطح ويژه أنها شد. اين كاهش به دليل مسدود شدن منافذ ألومينا توسط ذرات منيزيم اکسید است. اندازه ذرات نیکل در تمام نمونهها تقریباً یکسان بود و با افزودن منیزیم اکسید تغییرات قابل توجهی مشاهده نشد. کاتالیستهای دارای رابط MgO/Ni فعالیت کاتالیستی بسیار بالاتری نسبت به کاتالیستهای بدون این رابط یا کاتالیستهایی که منيزيم اكسيد قبل از نيكل بر روى آلومينا قرار گرفته بودند، از خود نشان دادند. افزايش فعاليت كاتاليست.هاى داراى رابط MgO/Ni به دلیل ایجاد سایتهای فعال جدید در محل تماس بین نیکل و منیزیم اکسید است [21]. این سایتها به عنوان مراکز جذب و فعالسازی دیاکسید کربن عمل کرده و منجر به افزایش سرعت واکنش می شوند. تمامی نمونه ها گزینش پذیری بالای ۹۰ درصد از خود نشان دادند. عامل اصلی متمایز کننده عملکرد ۱۵۸۱/۸۱ و 15Ni/xMgAl (صرف نظر از بارگذاری MgO) تفاوت در فلز نیکل در معرض قرار گرفته است که با افزودن منیزیم از ۱۰mol Ni/g −×۱ به ~ ۱۰mol Ni/g −×۲ می رسد. برای مشخص کردن تاثیر بارگذاری فلز بر عملکرد کاتالیستی نمونه های مختلف در فرآیند متانسازی دی اکسیدکربن، میزان تبدیل دی اکسیدکربن و انتخاب پذیری متان در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می گردد، برای نمونه های سری اول (15Ni/xMgAl) با افزایش بارگذاری فلز از ۰ به ۱ و سپس به ۵ درصد وزنی،میزان تبدیل دی اکسیدکربن و انتخاب پذیری متان ابتدا افزایش و سپس کاهش مییابد، زیرا تعداد سایت های فعال قابل احیا طبق جدول ۱ ابتدا افزایش و سپس کاهش مییابد و حداکثر فعالیت برای نمونه 15Ni/1MgA1 می باشد. برای نمونه های سری دوم (xMg15Ni/Al) با افزایش بارگذاری فلز از ۰ به ۱ و سپس به ۵ درصد وزنی،میزان تبدیل دی اکسیدکربن و انتخابپذیری متان افزایش می یابد، زیرا تعداد سایت های فعال جذب دی اکسید کربن طبق جدول ۲ افزایش می یابد و حداکثر فعالیت برای نمونه 5Mg15Ni/Al می باشد. همانطور که مشاهده می گردد، میزان تبدیل دی اکسیدکربن و انتخاب پذیری متان با افزایش دمای واکنش از ۲۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی گراد افزایش مییابد. در مقابل، عملکرد کاتالیستها در دماهای بالاتر از ۴۰۰ سانتی گراد ضعیف تر شده است که این به دلیل حضور واکنش 'RWGS است که همزمان با واکنش اصلی در فرآیند متانسازی دی کسید کربن رخ می دهد [22].



شکل ۶ : عملکرد کاتالیستی 15Ni/xMgAl (a و xMg15Ni/Al (در واکنش متان سازی دی اکسید کربن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد و در شرایط ۴ =H2/CO2 و GHSV=18000 ml/(h.gcat)

۴– نتیجه گیری

در این پژوهش، اهمیت ساختار رابط در تعیین فعالیت کاتالیستی نیکل در واکنش متانسازی دیاکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. با تغییر ترتیب رسوبگذاری اجزای کاتالیست، دو ساختار رابط متفاوت Ni/MgO و MgO/Ni بر روی پایه آلومینا ایجاد شد. نتایج نشان داد که هر دو ساختار رابط نسبت به کاتالیست بدون پوشش منیزیم، عملکرد بهتری در واکنش متانسازی از خود نشان میدهند.

• کاتالیستهایNi/MgO-Al₂O_{3+x} : در این نوع کاتالیستها، لایه ناز کی از ترکیب غیر استوکیومتری Mg_xAl₂O_{3+x} : در این نوع کاتالیستها، لایه ناز کی از ترکیب غیر استوکیومتری کرده و منجر به بین ذرات نیکل و آلومینا تشکیل میشود. این لایه از برهمکنش مستقیم بین نیکل و آلومینا جلوگیری کرده و منجر به کاهش دمای احیای نیکل میشود. در نتیجه، سایتهای فعال نیکل در دمای پایین تر قابل دسترس بوده و فعالیت

¹ Reverse water gas shift

کاتالیست افزایش مییابد. با این حال، افزایش بیش از حد مقدار منیزیم می تواند منجر به تشکیل ترکیب پایدار نیکل-منیزیم شده و در نتیجه فعالیت کاتالیست کاهش یابد.

 کاتالیستهای MgO-Ni/Al₂O₃ : در این نوع کاتالیستها، لایه ناز کی از منیزیم اکسید بر روی ذرات نیکل قرار گرفته است. این لایه به عنوان یک سایت جذب قوی برای دیاکسید کربن عمل کرده و منجر به فعال سازی بهتر مولکولهای دیاکسید کربن می شود. همچنین، مطالعات نشان می دهد که در این نوع کاتالیستها، فرآیند اکسیداسیون و احیای نیکل به صورت چرخه ای رخ می دهد که منجر به افزایش فعالیت کاتالیست می شود.

منابع

- 1. S. Kattel, P. Liu, J.G. Chen, Tuning selectivity of CO2 hydrogenation reactions at the metal/oxide interface, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 9739–9754
- Y. Li, Y. Zhang, K. Qian, W. Huang, Metal-support interactions in metal/oxide catalysts and oxide-metal interactions in oxide/metal inverse catalysts, ACS Catal. 12 (2022) 1268–1287.
- T.W. van Deelen, C. Hernandez ' Mejía, K.P. de Jong, Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity, Nat. Catal. 2 (2019) 955–970
- B. Zhang, Y. Qin, Interface tailoring of heterogeneous catalysts by atomic layer deposition, ACS Catal. 8 (2018) 10064–10081
- Y. Zhao, V. Girelli, O. Ersen, D.P. Debecker, CO2 methanation with high-loading mesoporous Ni/SiO2 catalysts: toward high specific activity and new mechanistic insights, J. Catal. 426 (2023) 283–293
- J. Li, E. Croiset, L. Ricardez-Sandoval, Effect of metal-support interface during CH4 and H2 dissociation on Ni/γ-Al2O3: a density functional theory study, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 16907–16920
- S. Chen, A.M. Abdel-Mageed, M. Li, S. Cisneros, J. Bansmann, J. Rabeah, A. Brückner, A. Groß, R.J. Behm, Electronic metal-support interactions and their promotional effect on CO2 methanation on Ru/ZrO2 catalysts, J. Catal. 400 (2021) 407–420
- 8. S. Li, Y. Xu, H. Wang, B. Teng, Q. Liu, Q. Li, L. Xu, X. Liu, J. Lu, Tuning the CO2 hydrogenation selectivity of rhodium single-atom catalysts on zirconium dioxide with alkali ions, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 62 (2023) e202218167
- M.-C. Silaghi, A. Comas-Vives, C. Cop'eret, CO2 activation on Ni/γ-Al2O3 catalysts by first-principles calculations: from ideal surfaces to supported nanoparticles, ACS Catal. 6 (2016) 4501–4505
- W. Liao, C. Tang, H. Zheng, J. Ding, K. Zhang, H. Wang, J. Lu, W. Huang, Z. Zhang, Tuning activity and selectivity of CO2 hydrogenation via metal-oxide interfaces over ZnO-supported metal catalysts, J. Catal. 407 (2022) 126–140
- V. Shadravan, V.J. Bukas, G.T.K.K. Gunasooriya, J. Waleson, M. Drewery, J. Karibika, J. Jones, E. Kennedy, A. Adesina, J.K. Nørskov, M. Stockenhuber, Effect of manganese on the selective catalytic hydrogenation of COx in the presence of light hydrocarbons over Ni/Al2O3: an experimental and computational study, ACS Catal. 10 (2019) 1535–1547
- W.L. Vrijburg, E. Moioli, W. Chen, M. Zhang, B.J.P. Terlingen, B. Zijlstra, I.A. W. Filot, A. Züttel, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Efficient base-metal NiMn/TiO2 catalyst for CO2 methanation, ACS Catal. 9 (2019) 7823–7839
- W.L. Vrijburg, G. Garbarino, W. Chen, A. Parastaev, A. Longo, E.A. Pidko, E.J. M. Hensen, Ni-Mn catalysts on silica-modified alumina for CO2 methanation, J. Catal. 382 (2020) 358–371
- T.-y Chen, C. Cao, T.-b Chen, X. Ding, H. Huang, L. Shen, X. Cao, M. Zhu, J. Xu, J. Gao, Y.-F. Han, Unraveling highly tunable selectivity in CO2 hydrogenation over bimetallic In-Zr oxide catalysts, ACS Catal. 9 (2019) 8785–8797
- 15. S.J. Tauster, Strong metal-support interactions, Acc. Chem. Res. 20 (1987) 389–394
- Z. Luo, G. Zhao, H. Pan, W. Sun, Strong metal-support interaction in heterogeneous catalysts, Adv. Energy Mater. 12 (2022) 2201395

۲٩

- Y. Xie, V. De Coster, L. Buelens, H. Poelman, B. Tunca, J.-W. Seo, C. Detavernier, V. Galvita, Tuning CO2 methanation selectivity via MgO/Ni interfacial sites, J. Catal. 426 (2023) 162–172
- H. Tian, C. Pei, S. Chen, Y. Wu, Z. Zhao, J. Gong, Regulation of oxygen activity by lattice confinement over NixMg1- xO catalysts for renewable hydrogen production, Engineering 12 (2022) 62–69
- J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, On the nature of oxidic nickel phases in NiO/γ-Al2O3 catalysts, Appl. Catal. A: Gen. 106 (1993) 73–82
- M.-M. Millet, A.V. Tarasov, F. Girgsdies, G. Algara-Siller, R. Schlogl, " E. Frei, Highly dispersed Ni0/NixMg1-xO catalysts derived from solid solutions: how metal and support control the CO2 hydrogenation, ACS Catal. 9 (2019) 8534–8546
- K. Feng, J. Tian, M. Guo, Y. Wang, S. Wang, Z. Wu, J. Zhang, L. He, B. Yan, Experimentally unveiling the origin of tunable selectivity for CO2 hydrogenation over Ni-based catalysts, Appl. Catal. B: Environ. 292 (2021) 120191
- C.-S. Chen, C.S. Budi, H.-C. Wu, D. Saikia, H.-M. Kao, Size-tunable Ni nanoparticles supported on surface-modified, Cage-type mesoporous silica as highly active catalysts for CO2 hydrogenation, ACS Catal. 7 (2017) 8367–8381