

بررسی اثر قرارگیری رابط‌های ساختاری نیکل - منیزیم بر خواص کاتالیستی Ni/Al₂O₃ در واکنش متان‌سازی دی‌اکسید کربن

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۰۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۱۵

کد مقاله: ۷۹۷۹۱

حامد می میوند^۱، امید قیطولی^۲، مهران رضایی^۳

چکیده

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 توالی‌های 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 می‌یابد و NiO بیشتری برای احیا در دسترس می‌باشد. هنگامی که MgO در بالای Ni اضافه می‌شود، رابط جدید MgO/Ni مکان‌های جذب افزایش یافت و واکنش پذیری بالایی در متان‌سازی دی‌اکسید کربن نشان داد. خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های سنتز شده با استفاده از تحلیل‌های XRD, BET, TPD, TPR, و FESEM مورد ارزیابی قرار گرفتند.

واژگان کلیدی: متان‌سازی دی‌اکسید 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

کاتالیزورهای فلزی پایه دار شده، متشکل از ذرات فلزی ریز پراکنده روی سطوح مواد با مساحت زیاد مانند اکسیدها، کربن ها و ژئولیت ها، به طور گسترده در فرآیندهای کاتالیستی مورد استفاده قرار می گیرند [1,2]. این مواد با سطح بالا که به عنوان پایه شناخته می شوند، بستر مناسبی را برای پراکندگی یکنواخت نانوذرات فلزی فراهم کرده و پایداری آن ها را افزایش می دهند [1,3]. در این پیکربندی، مراکز فعال کاتالیستی تشکیل می شوند که در برابر سنتزینگ و از دست دادن فعالیت در طول واکنش مقاوم هستند. مطالعات نشان می دهد که برهم کنش بین فلز و پایه تأثیر قابل توجهی بر ساختار هندسی و خواص الکترونیکی نانوذرات فلزی دارد و در نتیجه بر عملکرد کاتالیستی آن ها نیز تأثیر می گذارد [4]. فصل مشترک فلز و پایه به عنوان یک مرکز فعال جدید عمل می کند که خواص شیمیایی و فیزیکی متفاوتی نسبت به هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن دارد. ساختار این رابط می تواند بسیار متنوع باشد [5]. در برخی موارد، اکسید تنها به عنوان یک پایه برای تثبیت ذرات فلزی عمل می کند؛ اما در بسیاری از موارد، اکسید نیز به عنوان یک اصلاح کننده عمل کرده و خواص کاتالیستی فلز را تغییر می دهد. برهم کنش بین نانوذرات فلزی و اکسید پایه می تواند منجر به پدیده های مختلفی مانند انتقال بار، تغییر شکل نانوذرات، تشکیل فازهای جدید و ایجاد مراکز فعال جدید شود [6-8]. این برهم کنش ها با عنوان "تعامل فلز-پایه" شناخته می شوند و دو نوع اصلی از آن ها عبارتند از: تعامل قوی فلز-پایه و تعامل الکترونیکی فلز-پایه. تعامل قوی فلز-پایه به پدیده ای اشاره دارد که در آن پایه، بخشی از سطح فلز را می پوشاند و خواص کاتالیستی آن را تغییر می دهد [9,10]. تعامل الکترونیکی فلز-پایه نیز به انتقال الکترون بین فلز و پایه و تأثیر آن بر خواص الکترونیکی فلز اشاره دارد. ویژگی های رابط فلز-اکسید، مانند ترکیب شیمیایی، ساختار و خواص الکترونیکی، به طور مستقیم بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور تأثیر می گذارد. بنابراین، مهندسی این رابط یکی از راهکارهای مهم در طراحی کاتالیزورهای جدید با کارایی بالاتر است [11-13]. به عنوان مثال، در واکنش متان سازی دی اکسید کربن، نوع اکسید حامل می تواند به طور قابل توجهی بر گزینش پذیری کاتالیزور تأثیر بگذارد. تنظیم رابط فلز-اکسید 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 برهم کنش ضعیفی از فلز و پایه داریم همانند Ni و SiO₂ عمدتاً نیکل فلزی در واکنش فعالیت دارد [14]. در مقابل، وقتی نیکل با اکسیدهایی مانند MgO، Al₂O₃ یا CeO₂ برهم کنش می کند، برهم کنش 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 کاتالیست های نیکل در تبدیل دی اکسید کربن به متان، درک عمیق از ساختار پیچیده کاتالیزور و برهم کنش های سطحی آن ضروری است [15,16]. محققان به دنبال روش هایی برای کنترل دقیق این برهم کنش ها با هدف افزایش کارایی کاتالیست ها هستند. یکی از راهکارهای موثر، ایجاد یا اصلاح رابط های جدید بین اجزای کاتالیست با افزودن اکسیدهای دیگر است [17]. در این پژوهش، تأثیر آرایش فضایی رابط بین نیکل و منیزیم اکسید بر روی آلومینا به عنوان پایه، در فرآیند متان سازی دی اکسید 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 می دهد که مهندسی دقیق ساختار رابط می تواند به عنوان یک راهکار موثر برای طراحی کاتالیست های با کارایی بالا در فرآیندهای 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 ۵۱ 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 روسویی با استفاده از نیترات آلومینیوم و نیترات منیزیم و نسبت مولار ۲/۱ به همراه عامل رسوب دهنده NH₄OH با ثابت کردن pH=10 و دمای ۶۰ درجه سانتی گراد سنتز شد. پس از شستو محلول فیلتر شده در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت یک شبانه روز در آون خشک شدند و سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شدند.

۲-۲-مشخصه یابی

دستگاه Belsorp mini II برای انجام آزمایش‌های دفع/جذب N_2 در دمای $196^\circ C$ - استفاده شد. لازم به ذکر است که ابتدا کاتالیزورها در دمای $250^\circ C$ 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.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

در این فرمول، θ ، β ، λ و 0.9 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 $250^\circ C$ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت گاز زدایی شد. سپس، کاتالیزورها تحت جریان گاز متشکل از ۵٪ H₂ در تعادل با ۹۵٪ Ar قرار گرفتند و دما از دمای محیط به $950^\circ C$ 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 MIRA3 TESCAN انجام شد.

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 داخلی ۱۵ 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 $650^\circ C$ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت تحت جریان هیدروژن با شدت جریان 30 ml/min احیا گردیدند. تست های راکتوری در فشار اتمسفری و محدوده دمایی ۲۰۰ تا $550^\circ C$ درجه سانتی گراد با فواصل دمایی ۵۰ درجه سانتی گراد و در هر دما سه طرزریق اندازه گیری شدند. میزان تبدیل دی اکسید کربن و گزینش پذیری متان با استفاده از معادلات ۲ و ۳ محاسبه شدند.

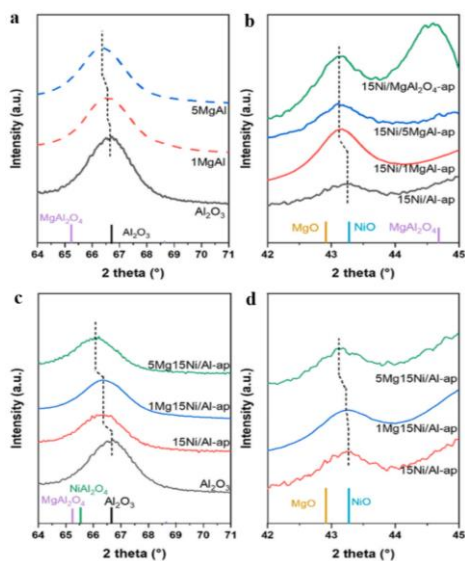
$$X_{CO_2} (\%) = \left(1 - \frac{FCO_{2,out}}{FCH_{4,out} + FCO_{out} + FCO_{2,out}}\right) * 100 \quad (2)$$

$$S_{CH_4} (\%) = \left(\frac{FCH_{4,out}}{FCH_{4,out} + FCO_{out}}\right) * 100 \quad (3)$$

۳- نتایج

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

ساختار کاتالیزورهای 15Ni/Al و 15Ni/xMgAl توسط XRD مشخص شد. پیک پراش Al₂O₃ (۴۴۰) برای ۱۵Ni/Al-ap یک تغییر به چپ را در مقایسه با پایه خالص γ -Al₂O₃ نشان می دهد. این می تواند به ادغام کاتیون های بزرگتر Ni²⁺ در شبکه γ -Al₂O₃ اشاره کند، که منجر به گسترش سلول واحد می شود. سپس 15Ni/Al با استفاده از شرایط مشابه برای آماده سازی قبل از واکنش، یعنی در $600^\circ C$ درجه سانتی گراد (۱۵Ni/Al-red) کاهش یافت. برای ۱۵Ni/Al-red، قله های NiO (43.3° و 62.8°) ناپدید می شوند، در حالی که Ni فلزی در 44.5° و 51.8° ظاهر می شود. با این حال، تغییر قله پراش Al₂O₃ (۴۴۰) بدون تغییر باقی می ماند، و نشان می دهد که Ni²⁺ گنجانیده شده پایدار می ماند. در شکل ۱ (a-b) که روی پراش Al₂O₃ (۴۴۰) و NiO (۲۰۰) زوم می کند. هیچ پیک پراش مربوط به MgO تشخیص داده نمی شود، که نشان می دهد MgO یا آمورف است یا مقدار MgO کریستالی برای تشخیص بسیار کم است. با این حال، در مقایسه با γ -Al₂O₃ (۴۴۰) یک جایجایی کوچک به چپ برای 1MgAl و 5MgAl نشان می دهد. با توجه به اینکه شعاع یونی Mg²⁺ بزرگتر از Al³⁺ است، جایجایی به چپ را می توان به انبساط شبکه ناشی از الحاق Mg²⁺ به Al₂O₃ نسبت داد که در نتیجه MgAl₂O₄ شکل می گیرد. در 15Ni/1MgAl-ap و 15Ni/5MgAl-ap، پیک های پراش NiO شناسایی می شوند. در حضور MgO، یک تغییر جزئی از NiO (۲۰۰) اصلی به سمت پراش MgO (۲۰۰) در 42.9° می تواند به محلول جامد Ni-MgO اشاره کند [۴۱]. برای بررسی بیشتر تغییر در ساختار ناشی از تشکیل احتمالی یک لایه MgAl₂O₄ در بالای Al₂O₃، نیکل پایه دار شده بر روی اسپینل MgAl₂O₄ به عنوان مرجع سنتز شد.



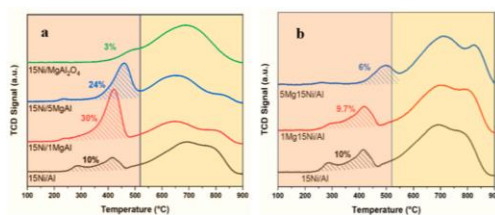
شکل ۱: الگوی XRD کاتالیست‌های کلسینه شده با میزان بارگذاری‌های متفاوت فلز و رابط‌های ساختاری متفاوت

مساحت سطح ویژه به همراه اطلاعات مربوط به جذب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است.

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

کاتالیست	سطح ویژه (m ² /g)	(%) پراکندگی	نیکل در دسترس (10 ⁻⁵ mol Ni/g)	سایز کریستالی نیکل (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
5Mg15Ni/Al	117	6.0	0.7	6.1 ± 0.5
15Ni/MgAl ₂ O ₄	57	3.8	2.8	5.9 ± 0.1

الگوهای احیا از ۱۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در شکل ۲ نمایش داده شده است. با توجه به ادبیات، احیا دو نوع Ni⁺² در پروفایل‌های TPR مشاهده شده است [19]. پیک‌ها در دمای پایین‌تر (زیر ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد) مربوط به احیا NiO است که به طور ضعیف با Al₂O₃ برهم‌کنش می‌کند و "نیکل آزاد" نامیده می‌شود. آنهایی که در دمای بالاتر (بیش از ۵۲۵ درجه سانتی‌گراد) هستند که به شدت با Al₂O₃ برهم‌کنش می‌کنند و نیکل آلومینات غیر استوکیومتری و یا استوکیومتری را تشکیل می‌دهند که "نیکل ثابت" نامیده می‌شود. احیا 15Ni/Al با نتیجه XRD مطابقت دارد، که در آن جابجایی پراش Al₂O₃ (۴۴۰) همچنان ادامه دارد، به این معنی که Ni⁺² (نیکل ثابت) در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد غیر قابل احیا باقی می‌ماند بنابراین به عنوان نیکل ثابت در پروفایل TPR در نظر گرفته شد. محلول‌های جامد NiO-MgO همچنین دمای احیا بالایی دارند، معمولاً بین ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد. با این حال، با توجه به حضور NiO در کنار محلول جامد NiO-MgO، همانطور که توسط XRD پیشنهاد شده است، این احتمال وجود دارد که در دمای پایین‌تر با احیا NiO آزاد فعال شود و به محلول جامد بریزد و تنها به سمت راست منتهی شود [20]. با ادغام پیک‌های مربوطه در پروفایل‌های TPR، کسر نیکل آزاد تعیین شده است (ناحیه سایه دار در شکل). نیکل آزاد تنها ۱۰٪ از تمام گونه‌های نیکل را در 15Ni/Al تشکیل می‌دهد، که نشان می‌دهد بیشتر Ni در تعامل قوی با Al₂O₃ است که منجر به تشکیل فاز جدید و کاهش احیاپذیری نیکل می‌شود.



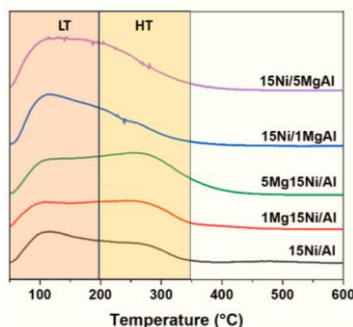
شکل ۲: پروفایل‌های TPR کاتالیست‌های کلسینه شده با میزان بارگذاری‌های متفاوت فلز و رابط‌های ساختاری متفاوت

از الگوی XRD آن، جابجایی پیک NiO (۲۰۰) در اینجا نیز مشاهده می‌شود، که نشان می‌دهد مقداری منیزیم از MgAl₂O₄ به NiO مهاجرت می‌کند و یک محلول جامد Ni-MgO تولید می‌کند. مطالعات پراش پرتو ایکس شکل ۱ (c-d) برای کاتالیزورهای xMg15Ni/Al، با معرفی لایه اضافی MgO، ساختار رابط جدیدی تشکیل شده را نشان می‌دهد. در الگوی XRD این کاتالیست‌ها، جابجایی قابل توجهی به سمت زوایای پایین‌تر در پیک مربوط به صفحه (۴۴۰) آلومینا مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده برهم‌کنش بین لایه‌های مختلف و تشکیل فازهای جدید است. این جابجایی در مقایسه با کاتالیست‌هایی که منیزیم اکسید به طور مستقیم بر روی آلومینا رسوب کرده است، به خصوص در درصد وزنی ۵ برای اکسید منیزیم چشمگیرتر است. همچنین، جابجایی جزئی به سمت زوایای پایین‌تر در پیک مربوط به صفحه (۲۰۰) نیکل اکسید نیز مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تشکیل فاز محلول جامد نیکل-منیزیم است [18].

نتایج اوج دفع شدید را برای 5MgAl نسبت به γ -Al₂O₃ نشان می‌دهد، که نشان می‌دهد MgO خود عمدتاً به مکان‌های جذب CO₂ قوی کمک می‌کند. برای مقایسه با TOF، مقدار سایت‌های جذب CO₂ را با مقدار Ni در معرض، نرمال می‌شود (شکل 4). هنگامی که MgO در بالای Ni رسوب می‌کند، مساحت پیک HT افزایش می‌یابد (جدول ۲). با افزایش بارگذاری MgO، افزایش پیک HT را می‌توان به CO₂ بیشتر جذب شده در Ni/MgO و یا در رابط MgO/Ni نسبت داد. با این حال، برای نمونه‌های 15Ni/xMgAl، پیک LT ابتدا شروع به افزایش می‌کند، در حالی که پیک HT تنها پس از افزودن بیشتر MgO افزایش پیدا می‌کند. در مقایسه با 15Ni/Al، 15Ni/xMgAl دارای ۲ برابر سایت‌های فلزی Ni و سایت‌های MgO اضافی است. با توجه به اینکه MgO به پیک HT کمک می‌کند، می‌توان استنباط کرد که افزایش پیک LT بیشتر با جذب CO₂ مربوط به نیکل مطابقت دارد. علاوه بر این، از آنجایی که افزایش LT برای 15Ni/xMgAl با پروفایل 15Ni/Al متفاوت است، به جای جذب خالص Ni یا Ni/Al باید به سایت‌های رابط Ni/MgO یا Ni/Mg_xAl₂O_{3+x} متصل شود. بنابراین، نتایج CO₂-TPD منعکس کننده میل سطوح رابط‌های مختلف به CO₂ است. جالب توجه است که یک همبستگی مثبت بین TOF برای متان سازی CO₂ و مقدار نرمال شده محل‌های جذب CO₂ قوی ($5Mg15Ni/Al > 1Mg15Ni/Al > 15Ni/Al$) مشاهده می‌شود، که حاکی از اهمیت این مکان‌های جذب برای فعال سازی و تبدیل CO₂ است [18].

جدول ۲: نتایج کمی آنالیز دفع برنامه ریزی شده دمایی

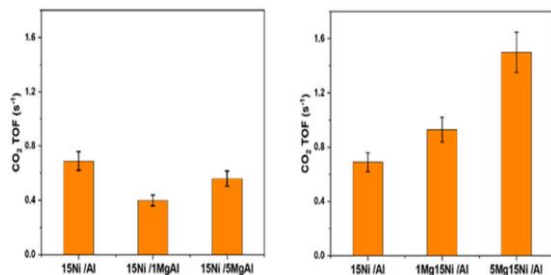
کاتالیست	LT peak		HT peak		Total	
	Peak area (a.u.)	Normalized peak area (a.u.)	Peak area (a.u.)	Normalized peak area (a.u.)	Peak area (a.u.)	Normalized peak area (a.u.)
15Ni/Al	1.1	1.1	2.1	2.1	3.2	3.2
1Mg15Ni/Al	0.9	1.0	3.1	3.4	4.0	4.4
5Mg15Ni/Al	1.2	1.7	4.7	6.7	5.9	8.4
15Ni/1MgAl	2.5	1.3	2.5	1.3	5.0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



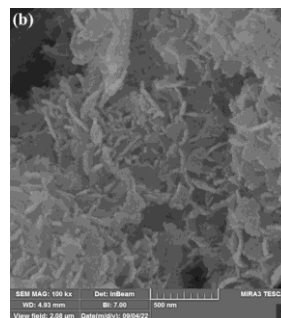
شکل ۳: پروفایل TPD کاتالیست‌های کلسینه شده با میزان

بارگذاری‌های متفاوت فلز و رابط‌های ساختاری متفاوت

با توجه به شکل ۵، ذرات دارای الگو و نظم مشخصی نیستند و به صورت تلیقی 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.



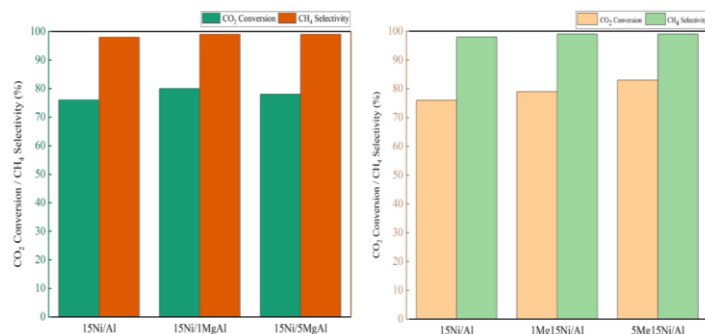
شکل ۴: فرکانس در گردش کاتالیست‌های کلسینه شده با میزان بارگذاری‌های متفاوت فلز و رابط‌های ساختاری متفاوت



شکل ۵: آنالیز FESEM کاتالیست تازه Mg15Ni/Al

۳-۲- ارزیابی عملکرد کاتالیست

نتایج نشان داد که وجود رابط MgO/Ni در سری دوم منجر به افزایش قابل توجه فعالیت کاتالیستی می‌شود. افزودن منیزیم اکسید به کاتالیست‌ها منجر به کاهش سطح ویژه آن‌ها شد. این کاهش به دلیل مسدود شدن منافذ آلومینا توسط ذرات منیزیم 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 منیزیم اکسید قبل از نیکل بر روی آلومینا قرار گرفته بودند، از خود نشان دادند. افزایش فعالیت کاتالیست‌های دارای 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 می‌شوند. تمامی نمونه‌ها گزینش پذیری بالای ۹۰ درصد از خود نشان دادند. عامل اصلی متمایز کننده عملکرد $15Ni/Al$ و $15Ni/xMgAl$ (صرف نظر از بارگذاری MgO) تفاوت در فلز نیکل در معرض قرار گرفته است که با افزودن منیزیم از $1 \times 10^{-5} mol Ni/g$ به $2 \times 10^{-5} mol Ni/g$ می‌رسد. برای مشخص کردن تاثیر بارگذاری فلز بر عملکرد کاتالیستی نمونه‌های مختلف در فرآیند متان‌سازی دی‌اکسید کربن، میزان تبدیل دی‌اکسید کربن و انتخاب‌پذیری 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 می‌گردد، برای نمونه‌های سری اول ($15Ni/xMgAl$) با افزایش بارگذاری فلز از ۰ به ۱ و سپس به ۵ درصد وزنی، میزان تبدیل دی‌اکسید کربن و انتخاب‌پذیری متان ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد، زیرا تعداد سایت‌های فعال قابل احیا طبق جدول ۱ ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و حداکثر فعالیت برای نمونه $15Ni/1MgAl$ می‌باشد. برای نمونه‌های سری دوم ($xMg15Ni/Al$) با افزایش بارگذاری فلز از ۰ به ۱ و سپس به ۵ درصد وزنی، میزان تبدیل دی‌اکسید کربن و انتخاب‌پذیری متان افزایش می‌یابد، زیرا تعداد سایت‌های فعال جذب دی‌اکسید کربن طبق جدول ۲ افزایش می‌یابد و حداکثر فعالیت برای نمونه $5Mg15Ni/Al$ می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌گردد، میزان تبدیل دی‌اکسید کربن و انتخاب‌پذیری متان با افزایش دمای واکنش از ۲۰۰ به ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. در مقابل، عملکرد کاتالیست‌ها در دماهای بالاتر از ۴۰۰ سانتی‌گراد ضعیف‌تر شده است که این به دلیل حضور واکنش $RWGS^1$ است که همزمان با واکنش اصلی در فرآیند متان‌سازی دی‌اکسید کربن رخ می‌دهد [22].



شکل ۶: عملکرد کاتالیستی $15Ni/xMgAl$ (a) و $xMg15Ni/Al$ (b) در واکنش متان‌سازی دی‌اکسید کربن در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و در شرایط $H_2/CO_2 = 4$ 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.

- کاتالیست‌های $Ni/MgO-Al_2O_3$: در این نوع کاتالیست‌ها، لایه نازکی از ترکیب غیر استوکیومتری $Mg_xAl_{2-x}O_{3+x}$ 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 پایین‌تر قابل دسترس بوده و فعالیت

¹ Reverse water gas shift

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

• کاتالیست‌های $\text{MgO-Ni/Al}_2\text{O}_3$: در این نوع کاتالیست‌ها، لایه نازکی 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 فعال‌سازی بهتر مولکول‌های دی‌اکسید کربن می‌شود. همچنین، مطالعات نشان می‌دهد که در این نوع کاتالیست‌ها، فرآیند اکسیداسیون و احیای نیکل به صورت چرخه‌ای رخ می‌دهد که منجر به افزایش فعالیت کاتالیست می‌شود.

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
2. 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.
3. 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
4. B. Zhang, Y. Qin, Interface tailoring of heterogeneous catalysts by atomic layer deposition, *ACS Catal.* 8 (2018) 10064–10081
5. 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
6. 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
7. 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
9. 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
10. 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
11. 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 CO_x in the presence of light hydrocarbons over Ni/Al₂O₃: an experimental and computational study, *ACS Catal.* 10 (2019) 1535–1547
12. W.L. Vrijburg, E. Moioli, W. Chen, M. Zhang, B.J.P. Terlingen, B. Zijlstra, I.A. W. Pilot, A. Züttel, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, Efficient base-metal NiMn/TiO₂ catalyst for CO₂ methanation, *ACS Catal.* 9 (2019) 7823–7839
13. 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
14. 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
16. Z. Luo, G. Zhao, H. Pan, W. Sun, Strong metal–support interaction in heterogeneous catalysts, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2201395

17. 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
18. H. Tian, C. Pei, S. Chen, Y. Wu, Z. Zhao, J. Gong, Regulation of oxygen activity by lattice confinement over Ni_xMg_{1-x}O catalysts for renewable hydrogen production, *Engineering* 12 (2022) 62–69
19. 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
20. M.-M. Millet, A.V. Tarasov, F. Girgsdies, G. Algara-Siller, R. Schlogl, E. Frei, Highly dispersed Ni₀/Ni_xMg_{1-x}O catalysts derived from solid solutions: how metal and support control the CO₂ hydrogenation, *ACS Catal.* 9 (2019) 8534–8546
21. 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
22. 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