

بهینه‌سازی کاتالیست Ni/Al_2O_3 برای فرآیند ریفرمینگ خشک متان در راکتور میکروکانالی

سید رضا یحیوی و غلامرضا مرادی*

آزمایشگاه کاتالیست، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۲

چکیده

غیرفعال شدن کاتالیست‌های Ni/Al_2O_3 در فرآیند ریفرمینگ خشک متان همواره یکی از مشکلات این فرآیند می‌باشد که بسیار مورد توجه محققان بوده است. استفاده از کبالت به عنوان تقویت کننده‌های فاز فعال و اکسید منیزیم جهت بهبود پایداری کاتالیست در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین برای توزیع بهتر کاتالیست و انتقال حرارت بهتر از راکتور میکروکانالی استفاده شد. بنابراین کاتالیست‌های $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ تهیه و عملکرد آنها در راکتور میکروکانالی در دمای ۵۰۰ تا ۸۰۰ °C و فشار ۱ atm با نسبت مولی خوراک $CH_4/CO_2=1$ و سرعت فضایی ۲۴ L/g.h بررسی گردید. در این پژوهش، تأثیر افزودن بهبود دهنده‌ها بر کارایی کاتالیست‌های سنتز شده بررسی گردید و نسبت بهینه Ni/Co برابر ۵ در ساختار کاتالیست استفاده شده در میکروراکتور بدست آمد. مشخصات نمونه‌های سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، BET و FESEM بررسی گردید. استفاده همزمان از کبالت و اکسید منیزیم باعث بیشتر شدن فعالیت کاتالیست و پایداری آن در طی ۱۸ h آزمایش می‌گردد.

کلمات کلیدی: کاتالیست، ریفرمینگ، متان، هیدروژن، راکتور میکروکانالی.

مقدمه

بازارهای مصرف، تبدیل گاز طبیعی به یک سوخت مایع در سال‌های اخیر مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. تبدیل مستقیم گاز طبیعی به سوخت مایع یکی از فرآیندهایی است که به دلیل پیچیده بودن صنعتی نشده است. در کنار تبدیل مستقیم، روش تبدیل غیرمستقیم وجود دارد که در طی آن ابتدا گاز طبیعی به گاز سنتز (مخلوط هیدروژن و کربن مونوکسید) تبدیل می‌شود و در ادامه طی واکنش‌هایی نظیر فیشر تراپش، هیدروکربن‌های مایع تولید می‌شود [۲].

یافتن جایگزین یک منبع انرژی جدید به جای منابع سوخت‌های فسیلی با توجه به تجدید ناپذیر بودن این منابع انرژی، همواره یک چالش اساسی برای دانشمندان می‌باشد. از طرفی، رفع مشکلات زیست محیطی ناشی از فعالیت بشری از جمله حذف گازهای گلخانه‌ای همواره یک چالش بزرگ بوده است [۱]. به علاوه با توجه به نیاز

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی: gmoradi@razi.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI:10.22078/PR.2022.4782.3155)

[۷]. اما از آن جایی که فرآیند ریفرمینگ خشک متان گرماگیر است، انجام فرآیند در دمای بالا باعث رسوب کربن روی کاتالیست [۸، ۷] و کلوخه شدن [۹] و نهایتاً غیرفعال شدن کاتالیست و کاهش انتخاب پذیری می شود. از این رو، ساخت کاتالیست های دوفلزی به دلیل خواص مختلف شیمیایی تحت تأثیر اثر متقابل دو فلز می تواند امکان ساخت یک کاتالیست خوب را فراهم سازد [۱۰، ۱۱].

کبالت، پلاتین، مس، روتنیوم و رودیوم فلزاتی هستند که استفاده از آن ها به عنوان تقویت کننده فاز فعال، نتایج خوبی در کارایی کاتالیست از خود نشان داده اند [۱۲-۱۷].

افزودن تقویت کننده به پایه نیز با توجه به تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی پایه، بسیار گزارش شده است. افزودن MgO به دلیل مقاومت حرارتی بالا [۱۸]، CeO₂ به دلیل خاصیت اکسیژن رسانی به کاتالیست در طول فرآیند [۱۹] و ZrO₂ به دلیل مقاومت در برابر رسوب کربن [۲۰] به پایه باعث فعالیت پایدار کاتالیست در طول فرآیند می شوند. سنتز کاتالیست های نیکل، با روش هایی چون تلقیح، هم رسوبی و سل ژل گزارش شده است. در این مقاله سنتز کاتالیست های تقویت شده نیکل و استفاده از بهبود دهنده در پایه و فاز فعال را بررسی خواهیم کرد و پس از تعیین خصوصیات فیزیکی نمونه های سنتز شده، ارزیابی عملکرد این کاتالیست ها در میکروآکتور را گزارش خواهیم کرد.

مواد، تجهیزات و روش ها

مواد مورد استفاده برای سنتز کاتالیست ها

به منظور سنتز کاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO از مواد زیر استفاده شده است:
نیترات منیزیم (Ni(NO₃)₂·6H₂O) به عنوان پیش ماده فاز فعال.

1. Auto thermal

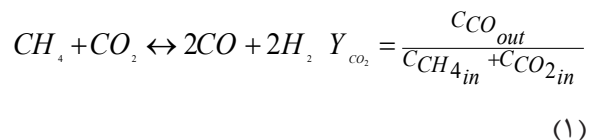
2. Dry Reforming of Methane (DRM)

3. Reverse Water – Gas Shift Reaction (RWGSR)

4. Methane Decomposition Reaction

5. Boudouard Reaction

روش های گوناگونی برای تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز وجود دارد که می توان به ریفرمینگ متان با بخار آب [۳]، ریفرمینگ خود گرمایی^۱ [۴]، اکسیداسیدن جزئی [۵] و ریفرمینگ متان با کربن دی اکسید (ریفرمینگ خشک) اشاره کرد. باید در نظر داشت که هر چه نسبت H₂/CO در مخلوط گاز سنتز مورد استفاده به ۱ نزدیک تر باشد، امکان تولید هیدروکربن مایع به طول زنجیر کربن بیشتر، بالاتر می رود. از این رو فرآیند ریفرمینگ خشک متان به دلیل تولید گاز سنتز با نسبت H₂/CO برابر با ۱، برای تولید گاز سنتز مورد نیاز برای فرآیندهای مایع سازی مورد توجه قرار گرفته است. همچنین با توجه به حذف دو گاز گلخانه ای متان و کربن دی اکسید طی فرآیند و تبدیل آنها به مواد با ارزش و نیز، عدم نیاز به فرآیندهای خالص سازی، ریفرمینگ خشک متان^۲ جایگاه ویژه ای دارد. واکنش ریفرمینگ خشک به صورت زیر است:



در کنار واکنش ریفرمینگ، واکنش های جانبی نیز انجام می شود که مهم ترین آنها عبارتند از:

واکنش معکوس گاز - آب^۳



واکنش تجزیه متان^۴



واکنش بودوارد^۵



فلزات نجیب پلاتین (Pt)، روتنیوم (Rh) و رودیوم (Ru) فعالیت بالایی در فرآیند ریفرمینگ خشک متان از خود در این نشان می دهند [۶]. اما به دلیل قیمت بالا و در دسترس نبودن از مرحله صنعتی استفاده چشمگیری ندارند. در مقابل، فلزات واسطه نظیر نیکل (Ni) و کبالت (Co) نیز فعالیت قابل قبولی در فرآیند ریفرمینگ متان با کربن دی اکسید از خود نشان می دهند و به دلیل دسترسی آسان تر و هزینه پایین تر برای این فرآیند مد نظر هستند

تهیه محلول آبی نیترات منیزیم و افزودن گاما آلومینا به آن که برای پخش کردن ذرات منیزیم روی پایه آلومینوم و انجام فرآیند تلقیح، از روش هم‌زدن مکانیکی استفاده شده است. پس از تهیه محلول پیش ماده پایه، خشک کردن در معرض جریان هوا و در دمای 110°C و سپس کلسیناسیون در دمای 800°C انجام گرفته است.

پس از تهیه پایه کاتالیست، پیش ماده‌های نیکل و کبالت به صورت محلول آبی به محلول آبی پایه افزوده شده و مجدداً عمل تلقیح انجام می‌شود. سپس فرآیند خشک کردن نمونه‌ها در معرض جریان هوا و در دمای 110°C انجام می‌گیرد. کلسیناسیون نهایی نمونه‌ها نیز در دمای 500°C تکمیل شده و نهایتاً نمونه‌ها به صورت پودری شکل تهیه شدند.

نیترات کبالت ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش ماده تقویت کننده فاز فعال.

گاما آلومینا ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) به عنوان پایه کاتالیست.

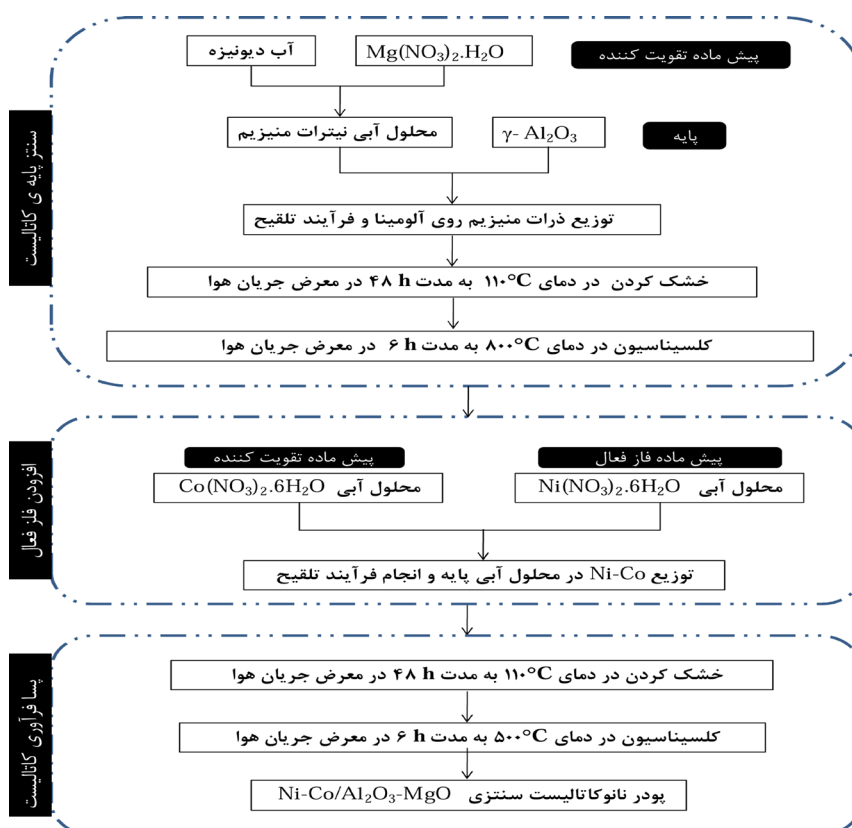
نیترات منیزیم ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) به عنوان پیش ماده تقویت کننده پایه.

آب دیونیزه، متانول و استون به عنوان حلال.

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده، از محصولات شرکت "مرک" می‌باشند. آب دیونیزه مورد استفاده، از مرکز آزمایشگاهی دانشگاه رازی کرمانشاه تهیه شده است.

روش سنتز کاتالیست

سنتز نمونه‌ها همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است در سه مرحله آماده‌سازی پایه و افزودن فاز فعال و پس‌افزوری کاتالیست دنبال می‌شود که به طور کامل به شرح زیر است:



شکل ۱ نمودار جریانی سنتز کاتالیست $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ به روش تلقیح.

متانول به حالت یک دوغاب در آمده و روی صفحه فولادی پوشش داده شده است. صفحه پوشش داده شده به مدت ۸ h در یک آون با دمای °C ۱۰۰ در معرض جریان هوا خشک شده است و برای اطمینان از چسبیدن پودر کاتالیست به صفحه به مدت ۳ h در یک کوره با دمای °C ۵۰۰ قرار گرفته است.

سیستم ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی از سه بخش ورود خوراک، واکنش و قسمت آنالیز گازهای خروجی تشکیل شده است. خوراک با نسبت ۱ =CH₄/CO₂ وارد راکتور می‌شود. محدوده دمای واکنش °C ۵۰۰-۸۰۰ می‌باشد. برای فعال کردن کاتالیست‌های سنتزی، عملیات احیا نمونه‌های سنتزی با هیدروژن به مدت ۱ h در دمای °C ۷۰۰ انجام شده است. فشار واکنش ۱ bar و سرعت فضایی گاز^۴ برابر با ۲۴ L/g.h در نظر گرفته شده است. برای محاسبات میزان تبدیل و همچنین بازدهی فرآیند از روابط زیر استفاده شده است:

$$X_i = \frac{C_{i in} - C_{i out}}{C_{i in}}, i: CH_4 \text{ \& } CO_2 \quad (5)$$

$$Y_{H_2} = \frac{C_{H_2 out}}{2C_{CH_4 in}} \quad (6)$$

$$Y_{CO_2} = \frac{C_{CO out}}{C_{CH_4 in} + C_{CO_2 in}} \quad (7)$$

برای تنظیم دبی گاز ورودی به راکتور (خوراک) از کنترل کننده‌های جرمی جریان استفاده شده است که قبل از اندازه‌گیری دبی، بر اساس گازهای تزریقی، کالیبره شده‌اند. برای آنالیز خوراک و محصولات واکنش نیز از دستگاه کروماتوگرافی گازی با شناساگرهای FID و TCD استفاده شده است که بر اساس گازهای متان، هیدروژن، کربن دی اکسید و کربن مونو اکسید کالیبره می‌باشد.

همچنین مقادیر نسبی فاز فعال و پایه در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ مقادیر نسبی فاز فعال و پایه در نمونه‌های سنتزی.

نسبت Ni/Co	نسبت Al/Mg	نام کاتالیست
---	---	Ni/Al ₂ O ₃
۵	---	Ni-Co/Al ₂ O ₃
---	۵	Ni/Al ₂ O ₃ -MgO
۵	۵	Ni-Co/Al ₂ O ₃ -MgO
۳	۵	Ni-Co/Al ₂ O ₃ -MgO

تعیین خصوصیات نمونه‌های سنتزی

برای مطالعه ساختار کریستالی نمونه‌های سنتز شده از آنالیز پراش اشعه ایکس^۱ انجام شده است. اندازه‌گیری سطح مخصوص و حجم کلی حفره‌های نمونه‌ها از طریق آنالیز جذب و دفع نیتروژن^۲ صورت گرفت و برای بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها نیز آنالیز تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ به خدمت گرفته شده است.

سیستم ارزیابی کاتالیست‌ها

در این تحقیق از راکتور میکرو کانالی طراحی و ساخته شده در آزمایشگاه کاتالیست دانشگاه رازی استفاده شده است [۲۱]. بدین ترتیب که روی دو صفحه از جنس فولاد ضد زنگ، میکرو کانال‌ها ایجاد شده‌اند و یک صفحه از جنس فولاد ضد زنگ که در هر دو سمت آن پوشش کاتالیستی ایجاد شده است بین دو صفحه کانالیزه شده، به صورت ساندویچی قرار می‌گیرد. شکل کلی راکتور میکرو کانالی در پیوست الف نشان داده شده است.

هر صفحه کانالیزه شده دارای ۲۶ میکروکانال به عرض و عمق ۱ mm و ۰/۵ mm به ترتیب است. قبل از پوشش‌دهی کاتالیست روی صفحه استیل، سطح آن کاملاً سمباده زنی شده و درون محلول استون قرار گرفته است. سپس تحت امواج اولتراسوند، به مدت ۱۰ min قرار داده شده است تا هیچ گونه آلودگی روی آن نباشد. پودر کاتالیست سنتز شده، توسط

1. X-ray Diffraction (XRD)

2. BET analysis

3. FESEM

4. Gas Hourly Space Velocity (GHSV)

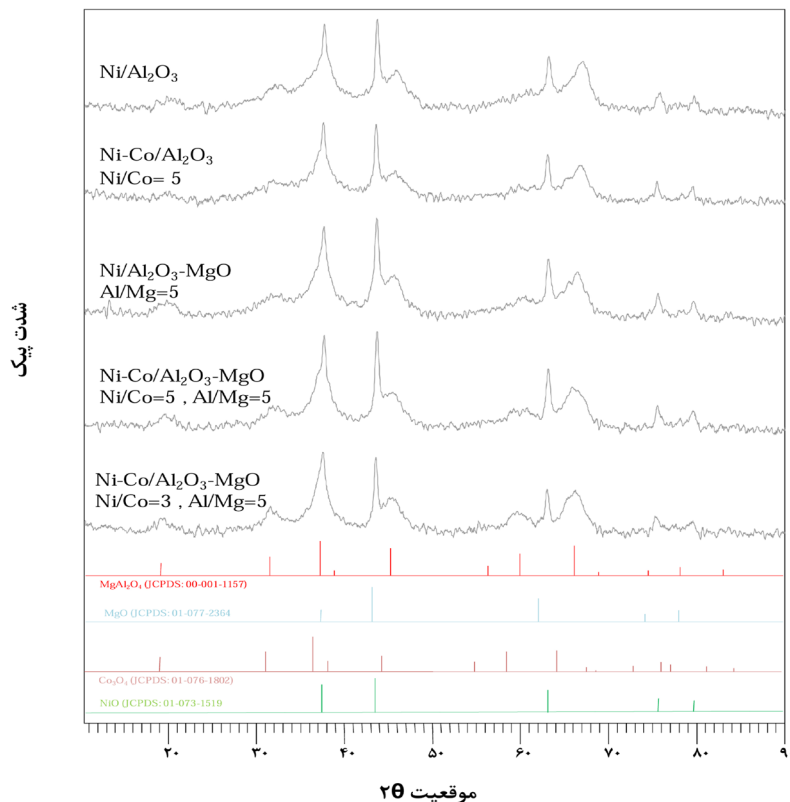
نتایج و بحث‌ها

تعیین مشخصات فیزیکی کاتالیست‌های سنتزی

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس، برای نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های شاخص طبق استاندارد JCPDS 01-073-1519، در زاویه‌های متناظر $37/3^\circ$ ، $43/4^\circ$ ، $63/0^\circ$ ، $75/6^\circ$ و $79/6^\circ$ تشکیل ساختار کریستالی اکسید نیکل را نشان می‌دهند. ساختار کریستالی اکسید کبالت نیز با پیک‌های مشخص شده در زوایای $9/0^\circ$ ، $31/3^\circ$ ، $36/9^\circ$ ، $44/9^\circ$ ، $59/5^\circ$ و $65/3^\circ$ طبق استاندارد JCPDS 01-076-1802 مطابقت دارد. ساختار کریستالی اسپینل $MgAl_2O_4$ طبق استاندارد JCPD 00-001-1157 در زوایای $19/2^\circ$ ، $31/6^\circ$ ، $37/3^\circ$ ، $45/3^\circ$ ، $60/0^\circ$ و $66/2^\circ$ مشاهده شده است. پیک‌های مشخص شده در زاویه‌های $37/0^\circ$ ، $43/0^\circ$ ، $62/4^\circ$ ، $74/8^\circ$ و $78/7^\circ$ نیز تشکیل ساختار کریستالی اکسید منیزیم را طبق استاندارد JCPDS 01-077-2364 اثبات می‌کنند.

از مقایسه نمودارها مشخص است که با افزودن منیزیم اکسید و کبالت یه عنوان تقویت کننده به ساختار کاتالیست، بلورینگی ساختار کاتالیست بهبود پیدا می‌کند که این امر با افزایش ارتفاع پیک‌های متناظر مشخص است. تغییر ساختار فاز فعال با تغییر نسبت Ni/Co از ۳ به ۵ نشان می‌دهد که با کاهش کبالت در ساختار فاز فعال، میزان بلورینگی کاهش یافته و کاتالیست به سمت آمورف شدن بیشتر می‌رود که این امر می‌تواند موجب بالارفتن میزان پخش شونده‌گی فاز فعال گردد که انتظار می‌رود این امر باعث دسترسی بهتر واکنش دهنده‌ها به فاز فعال شود.

تشکیل فاز اسپینل $MgAl_2O_4$ در طی فرآیند کلسیناسیون نیز می‌تواند با تغییر در ماهیت اسیدیته کاتالیست، کارایی آن را در طول فرآیند بهبود بخشد زیرا کربن دی اکسید یک گاز اسیدی است و جذب و تبدیل آن روی کاتالیستی با خاصیت قلیایی تر، بهتر صورت می‌گیرد.



شکل ۲ آنالیز پراش اشعه ایکس برای کاتالیست‌های سنتزی Ni/Al_2O_3 بنیان.

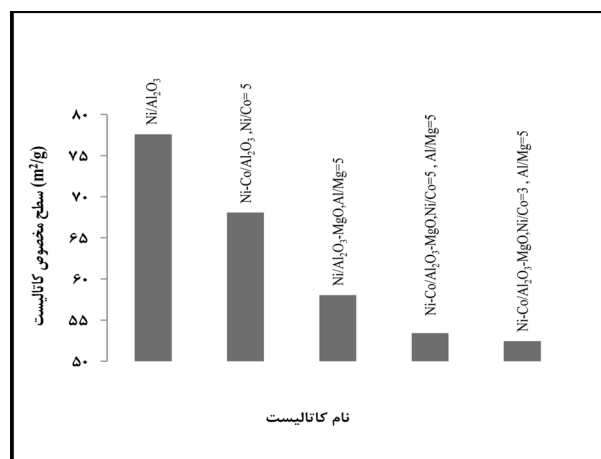
است. واضح است که افزودن کبالت، باعث شده تا یک بی‌نظمی در نوع چینش ذرات سطح بوجود آید و ساختار سطح کاتالیست تحت تأثیر قرار گیرد.

با مقایسه تصاویر مربوط به کاتالیست Ni/Al_2O_3 و کاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3$ با نسبت Al/Mg برابر با ۵ مشاهده می‌شود که افزودن منیزیم اکسید به ساختار پایه، باعث شده است که از حجم خلل و فرج سطح کاسته شود که این امر به دلیل اشغال قسمتی از سطح آلومینا توسط منیزیم اکسید می‌باشد.

اثر استفاده از تقویت‌کننده فاز فعال و پایه به صورت همزمان در ساختار کاتالیست‌ها، در تصاویر مربوط به کاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ با نسبت Ni/Co و Al/Mg برابر با ۵ و کاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ با نسبت Ni/Co برابر با ۳ و Al/Mg برابر با ۵ قابل مشاهده است. همان‌گونه که قبلاً نیز اشاره شد افزودن منیزیم اکسید به پایه کاتالیست باعث کم شدن سطح حفره‌ها به دلیل اشغال آنها توسط ذرات منیزیم می‌گردد. از طرفی مشاهده می‌شود که با افزودن کبالت اکسید به ساختار کاتالیست، ساختار سطح تغییر کرده و نوع چینش فلز در سطح متفاوت می‌باشد. افزایش نسبت کبالت به نیکل در ساختار کاتالیست موجب می‌شود که اندازه ی ذرات در سطح کاتالیست درشت‌تر گردد و یکنواختی توزیع اندازه ذرات، به هم بخورد.

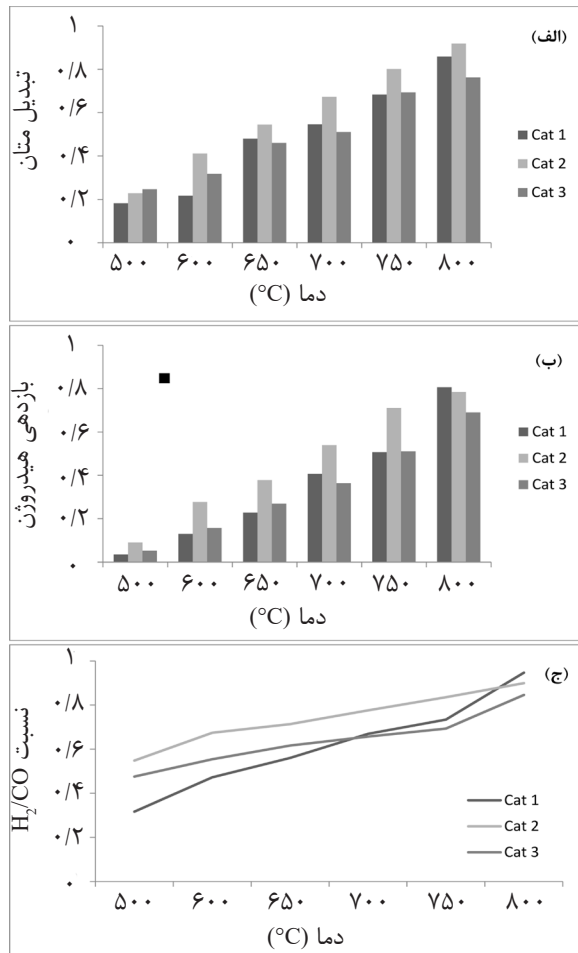
برای تعیین سطح ویژه نمونه‌های سنتزی، آنالیز جذب و دفع نیتروژن مورد استفاده قرار گرفته است. گاما آلومینای مورد استفاده به عنوان پایه، سطح مخصوصی برابر با $116 \text{ m}^2/\text{g}$ دارد. با افزودن منیزیم اکسید به عنوان تقویت‌کننده به پایه، سطح مخصوص پایه به $72/6 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌رسد. این کاهش سطح مخصوص به علت این است که ذرات منیزیم اکسید سطح آلومینا را پوشش داده و قسمتی از خلل و فرج سطحی را اشغال می‌کنند. نتیجه آنالیز تعیین سطح مخصوص برای کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. کاتالیست Ni/Al_2O_3 سطح مخصوصی برابر با $77/58 \text{ m}^2/\text{g}$ دارد. افزودن کبالت و منیزیم اکسید به عنوان تقویت‌کننده موجب کاهش چشمگیر سطح مخصوص کاتالیست‌ها می‌شود که این امر به دلیل اشغال سطح و همچنین خلل و فرج ساختار کاتالیست می‌باشد. همچنین، با تغییر نسبت Ni/Co از ۵ به ۳ سطح مخصوص به میزان محسوسی کاهش می‌یابد که مطابق انتظار، به دلیل پوشانده شدن سطح نمونه‌ها با Co می‌باشد.

نتایج تصویربرداری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های سنتزی در شکل ۴ نشان داده شده است. در تصویر مربوط به کاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3$ با نسبت Ni/Co برابر با ۵، تأثیر افزودن کبالت به عنوان تقویت‌کننده فاز فعال مشهود

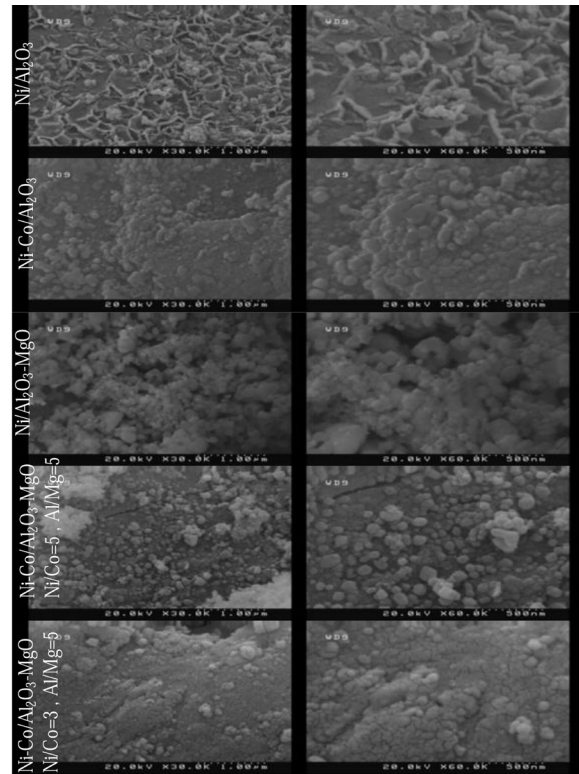


شکل ۳ اندازه‌گیری سطح مخصوص کاتالیست‌های سنتزی Ni/Al_2O_3 بنیان.

همچنین مشاهده می‌شود که نسبت H_2/CO با افزایش دما افزایش می‌یابد که به علت گرما گیر بودن فرآیند می‌باشد و علت این که در دماهای بالاتر، فعالیت کاتالیست‌ها مشابه هم می‌شوند به علت نزدیک شدن به حالت تعادل است.



شکل ۵ ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی Ni/Al_2O_3-MgO (Cat 3) و Ni/Al_2O_3 (Cat 1)، $Ni-Co/Al_2O_3$ (Cat 2) الف: تبدیل متان، ب: بازدهی هیدروژن، ج: نسبت H_2/CO . در **شکل ۶** نتایج بررسی تاثیر استفاده همزمان از تقویت‌های فاز فعال و پایه نشان داده شده است. با توجه به ترمودینامیک واکنش و گرماگیر بودن آن، با افزایش دما میزان درصد تبدیل افزایش می‌یابد و در دمای $800^\circ C$ ، به دلیل نزدیک شدن به تعادل، کاتالیست‌ها رفتار مشابهی از هم نشان می‌دهند. کاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ با نسبت $Ni/Co = 5$ فعالیت بالاتری نسبت به کاتالیست سنتزی با نسبت $Ni/Co = 3$ از خود نشان می‌دهد که میتواند به دلیل مورفولوژی خاص سطح باشد.



شکل ۴ آنالیز FESEM کاتالیست‌های سنتزی Ni/Al_2O_3 بنیان.

تست‌های ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی

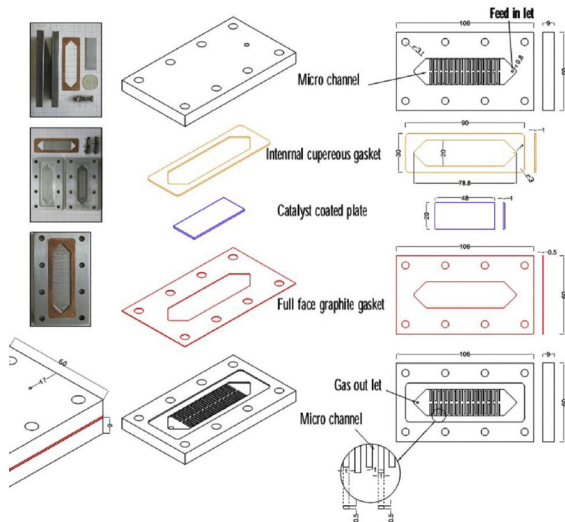
همان‌طور که قبلاً اشاره شده است، آزمایش‌های ارزیابی فعالیت کاتالیست‌ها در بازه دمایی $800^\circ C$ - $500^\circ C$ و با نسبت خوراک $CH_4/CO_2 = 1$ و سرعت فضایی گاز برابر با $24 L/g.h$ انجام شده است. تأثیر تقویت‌کننده‌ها روی عملکرد کاتالیست Ni/Al_2O_3 در **شکل ۵** نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که افزودن اکسید منیزیم به ساختار کاتالیست باعث شده است تا از فعالیت کاتالیست کم شود، که این مورد به دلیل کاهش سطح ویژه کاتالیست در اثر افزودن اکسید منیزیم می‌باشد. همچنین کاهش حجم حفره‌های سطح کاتالیست سنتزی نیز، این موضوع را تأیید می‌نماید. از سوی دیگر، افزودن کبالت به عنوان تقویت‌کننده فعال، باعث بهبود فعالیت کاتالیست می‌شود. با مقایسه عملکرد کاتالیست Ni/Al_2O_3 و کاتالیست $Ni-Co/Al_2O_3$ با نسبت Al/Mg برابر با ۵ مشاهده شده است که افزودن تقویت‌کننده به پایه کاتالیست در دماهای پایین، موجب بهبود عملکرد آن می‌شود.

نتیجه گیری

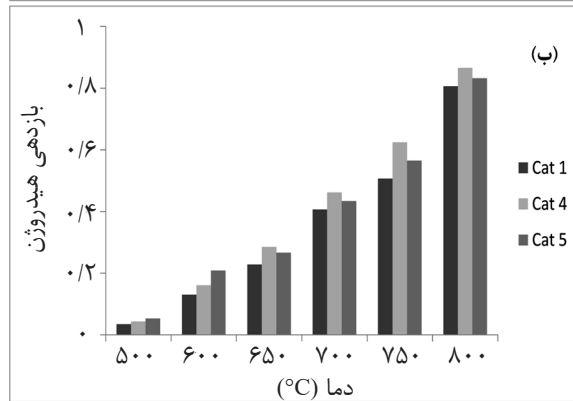
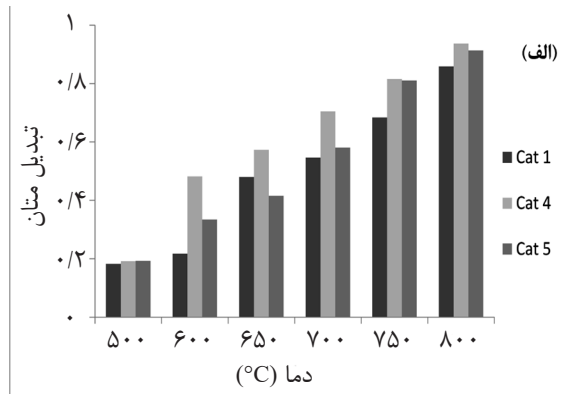
کاتالیست Ni/Co فعالیت قابل قبولی در فرآیند ریفرمینگ خشک متان از خود نشان می‌دهد، اما غیرفعال شدن در طول فرآیند، یکی از چالش‌های آن می‌باشد. استفاده از کبالت به عنوان تقویت کننده فاز فعال و همچنین استفاده از اکسید منیزیم برای تقویت فاز فعال، باعث بهبود فعالیت و پایداری شدن آن می‌گردد. همچنین استفاده همزمان از تقویت کننده‌های فاز فعال و پایه، عملکرد کالیست سنتزی Ni-Co/Al₂O₃-MgO به طور چشمگیری بهبود پیدا می‌کند. که این امر را می‌توان به دلیل تاثیر کبالت در اصلاح ساختار سطح و تاثیر اکسید منیزیم در مقاومت حرارتی کاتالیست دانست.

تشکر و قدردانی

نویسندگان بر خود لازم میدانند از دانشگاه رازی کرمانشاه به دلیل حمایت‌های مالی و در اختیار قرار دادن تجهیزات آزمایشگاهی صمیمانه تشکر و قدردانی نمایند.

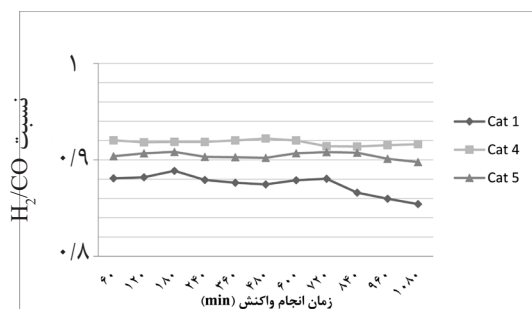


شکل پیوست الف نمای کلی میکروراکتور مورد استفاده [۲۷].



شکل ۶ ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های سنتزی Ni / (Cat 1) و Al₂O₃ (Cat 4) و Ni-Co/Al₂O₃-MgO با ترکیب درصد Ni/Co = ۵ و Ni/Co = ۳ و کاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO (Cat 5) با ترکیب درصد Ni/Co = ۵ و Ni/Co = ۳. الف: تبدیل متان، ب: بازدهی هیدروژن

نتیجه آزمایش پایداری برای کاتالیست‌های سنتزی نیز در شکل ۷ نمایش داده شده است. واضح است که بعد از ۱۰۸۰ min انجام واکنش، که کاتالیست‌های تقویت شده فعالیت پایداری از خود نشان داده‌اند. علاوه بر تاثیر منیزیم اکسید روی مقاومت حرارتی کاتالیست، اصلاح مورفولوژی سطح کاتالیست به دلیل حضور کبالت و گسترده شدن تابع توزیع اندازه ذرات تاثیر زیادی روی پایداری کاتالیست دارد.



شکل ۷ تست پایداری کاتالیست‌های سنتزی Ni / Al₂O₃ (Cat 1) و Ni-Co/Al₂O₃-MgO با ترکیب درصد Ni/Co = ۵ و Ni/Co = ۳ و کاتالیست Ni-Co/Al₂O₃-MgO (Cat 5) با ترکیب درصد Ni/Co = ۵ و Ni/Co = ۳.

مراجع

- [1]. Bhattar S, Abedin M A, Kanitkar S, Spivey J J (2020) A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts, *Catalysis Today*, 365, 2-23.
- [2]. Jurković D L, Liu J L, Pohar A, Likozar B (2021) Methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in spark plasma reactor: linking computational fluid dynamics (CFD) with reaction kinetic modelling, *Catalysis Today* 36: 11-21.
- [3]. Shi X, Zhang X, Wang F, Yang L, Dong Y, Shuai Y (2021) Thermochemical analysis of dry methane reforming hydrogen production in biomimetic venous hierarchical porous structure solar reactor for improving energy storage, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 46: 7733-7744.
- [4]. Carapellucci R, Giordano L (2020) Steam, dry and auto thermal methane re forming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis, *Journal of Power Sources*, 469: 228-391.
- [5]. Ma Q, Guo L, Fang Y, Li H, Zhang J, Zhao T S, Tsubaki N (2019) Combined methane dry reforming and methane partial oxidization for syngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst, *Fuel Processing Technology*, 188: 98-104.
- [6]. Pérez J M M, Carlos J Lucio-Ortiz, Javier R de la R, Carolina S M, David A. De H Del Río, Ladislao Sandoval-Rangel, M. A. Garza-Navarro, Daniela X. M-V, and Francisco J M-L (2021) Dry reforming of methane for hydrogen production using bimetallic catalysts of pt-fe supported on γ -alumina, *The Journal of Chemistry Select*, 45: 12685-12695.
- [7]. Wei Q, Yang G, Gao X, Yamane N, Zhang P, Liu G, Tsubaki N (2017) Ni/Silicalite-1 coating being coated on SiC foam: A tailor-made monolith catalyst for syngas production using a combined methane reforming process, *Chemical Engineering Journal*, 327: 465-473.
- [8]. Dou J, Zhang R, Hao X, Bao Z, Wu T, Wang B, Yu F (2019) Sandwiched SiO₂@Ni@ZrO₂ as a coke resistant nanocatalyst for dryreforming of methane, *Applied Catalysis B: Environmental*, 254: 612-623.
- [9]. Li L, Chen J, Zhang Q, Yang Z, Sun Y, Zou G (2020) Methane dry reforming over activated carbon supported Ni-catalysts prepared by solid phase synthesis, *Journal of Cleaner Production*, 274: 122-126.
- [10]. Bawornruttanaboonya K, Devahaştin S, Mujumdar A S, Laosiripojana N (2018) Comparative evaluation of auto thermal reforming of biogas into synthesis gas over bimetallic Ni-Re/Al₂O₃ catalyst in fixed-bed and coated-wall micro reactors: A computational study, *International journal of hydrogen energy*, 43: 13237-13255.
- [11]. Yahyavi S R, Haghighi M, Shafiei S, Abdollahifar M, Rahmani F (2015) Ultrasound-assisted synthesis and physicochemical characterization of Ni-Co/Al₂O₃-MgONano catalysts enhanced by different amounts of MgO used for CH₄/CO₂ reforming, *Energy Conversion and Management*, 97: 273-281.
- [12]. Abdollahifar M, Haghighi M, Sharifi M (2015) Dry reforming of methane over nanostructured Co/Y catalyst for hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation and Co-loading on catalyst properties and performance, *Energy Conversion and Management*, 103: 1101-1112.
- [13]. Estephane J, Aouad S, Hany S, El Khoury B, Gennequin C, El Zakhem H, Abi Aad E (2015) CO₂ reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts, Aging and carbon deposition study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 9201-9208.
- [14]. Jurković D L, Liu J L, Pohar A, Likozar B (2020) Methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in spark plasma reactor: linking computational fluid dynamics (CFD) with reaction kinetic modelling, *Catalysis Today*, 362, 11-21.
- [15]. Horváth A, Németh M, Beck A, Maróti B, Sáfrán G, Pantaleo G, La Parola V (2021) Strong impact of indium promoter on Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts used in dry reforming of methane, *Applied Catalysis A, General*, 621: 118-124.
- [16]. Neuberg S, Pennemann H, Shanmugam V, Zapf R, Kolb G (2021) Promoting effect of Rh on the activity and stability of Pt-based methanecombustion catalyst in micro reactors, *Catalysis Communications*, 149: 106-112.
- [17]. Xie T, Zheng H Y, Xu K D, Zhang Z Y, Yang B L, Yu B (2021) High performance Ni-based porous catalytically activated absorbers and establishment of kinetic model for complex solar methane dry reforming reaction system, *Chemical Engineering Science*, 239: 116-125.
- [18]. Wang F, Wang Y, Zhang L, Zhu J, Han B, Fan W, Shi W (2021) Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-nanorods catalysts, *Catalysis Today*, 355: 502-511.
- [19]. Chen J, Yan L, Song W, Xu D (2017) Methane steam reforming thermally coupled with catalytic combustion in catalytic microreactors for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy* 45: 1-17.
- [20]. Sangsong S, Phongaksorn M, Tungkamani S, Sornchamni T, Chuvaree R (2015) Dry methane reforming performance of Ni-based catalyst coated onto stainless steel substrate, *Energy Procedia*, 79: 137 - 142.
- Rezaei R, Moradi G (2018) Study of the performance of dry methane reforming in a microchannel reactor using-sputtered Ni/Al₂O₃ coating on stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 52: 1-12.



Optimization of Ni/Al₂O₃ Catalyst for Dry Methane Reforming Process in Microchannel Reactor

Seyed Reza Yahyavi and Gholamreza Moradi

Catalyst Laboratory, Faculty of Petroleum and Petrochemical, Razi University, Kermanshah, Iran

gmoradi@razi.ac.ir

DOI: 10.22078/PR.2022.4782.3155

Received: May/16/2022

Accepted: July/13/2022

Introduction

Fossil fuels as the most important energy source in the world are coming to an end, and replacing a new energy source is always a major issue for scientists. On the other hand, solving environmental problems caused by human activity, including the elimination of greenhouse gases, has always been a great challenge [1]. Also, due to the needs of consumer markets, the conversion of natural gas into a liquid fuel has been considered by scientists in recent years. The direct conversion of natural gas to liquid fuel is one of the processes that has not been complicated due to the constraints of the industrial process. In addition to direct conversion, there is an indirect conversion method in which natural gas is first converted to synthesis gas (a mixture of hydrogen and carbon monoxide). And then during reactions such as Fisher Tropsch, liquid hydrocarbons are produced [2]. There are various methods for converting natural gas to synthesis gas, including steam reforming of methane [3], auto thermal reforming [4], partial oxidation [5], and methane reforming with carbon dioxide (dry reforming). Since the H₂/CO ratio of 1 in the synthesis gas mixture used is better for achieving longer chain length liquid hydrocarbons, dry reforming of methane can be used to produce the synthesis gas required for liquefaction processes. Also, due to the removal of two greenhouse gases, methane and carbon dioxide during the process and their conversion into valuable materials, as well as the lack of need for purification processes, dry methane reforming (DRM) has a special place. The noble metals as platinum (Pt), ruthenium (Rh) and rhodium (Ru) [6] show high activity in the

dry methane reforming process. However, due to their high price and unavailability, has not been widely used in industrial process. In contrast, transition metals such as nickel (Ni) and cobalt (Co) [7] also show acceptable activity in the process of reforming methane with carbon dioxide and due to easier access and lower cost for this process are used. However, since the dry reforming of methane process is an endothermic reaction, performing the process at high temperatures causes carbon deposition on the catalyst [8,7], sintering [9], and ultimately deactivation of the catalyst and reduced selectivity. Bimetallic catalysts due to different chemical properties under the influence of the synergic effect of two metals can give a chance to make an active and stable catalyst [11,10]. Cobalt, platinum, copper, ruthenium and rhodium are metals whose use as active phase promoters has shown good results in catalyst performance [12-17]. The addition of a promoter to the support of the catalyst has also been widely reported due to changes in the physical and chemical properties of the support. Addition of MgO due to high thermal resistance [18], CeO₂ due to oxygen delivery to the catalyst [19], ZrO₂ due to resistance to carbon deposition [20] to the support cause stable activity of the catalyst during the process. In this paper, we will study the synthesis of promoted nickel catalysts and the effect of use of promoters in the active phase and support of the synthesized samples. After determining the physical properties of the synthesized samples, we will report the evaluation of the synthesized catalysts performance in wall-coated microchannel reactors.

Material and Methods

Catalyst Synthesis Method

The synthesis of the samples, as shown in Figure 1, is followed by three steps: (1) preparation of the support, (2) addition of the active phase and (3) catalyst post-processing.

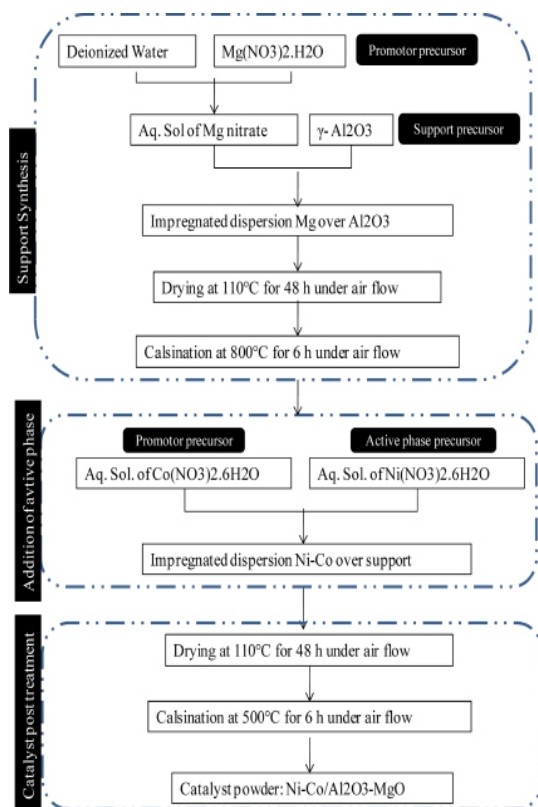


Fig. 1 Schematic flow chart for the preparation steps of impregnation synthesis of Ni-Co/Al₂O₃-MgO catalysts.

Also, the relative values of the active and support phases are shown in Table 1.

Table 1 Synthesized catalyst and active phase, support and promoters amount in the catalyst structure.

Catalyst name	Ni/CO	Al/Mg
1. Ni/Al ₂ O ₃	---	---
2. Ni-Co/Al ₂ O ₃	5	---
3. Ni/Al ₂ O ₃ -MgO	---	5
4. Ni-Co/Al ₂ O ₃ -MgO	5	5
Ni-Co/Al ₂ O ₃ -MgO .5	3	5

Results and Discussion

The results of X-ray analysis of the synthesized samples are shown in Figure 2.

Index peaks according to JCPDS standard 01-073-1519, at corresponding angles show the formation of NiO crystal structure. The crystal structure of Co₃O₄ corresponds to the peaks specified in the index angles according to JCPDS 01-076-1802. The crystal structure

of Mg Al₂O₄ spinel according to JCPD standard 00-001-1157 is observed. The peaks marked at an angle also prove the formation of MgO crystal structure according to JCPDS standard 01-077-2364.

Comparing the graphs, it is clear that by adding magnesium oxide and cobalt as promoters to the catalyst structure, the crystallinity of the catalyst structure is improved, which is evident by increasing the height of the corresponding peaks. Alteration of the active phase structure by changing the Ni/Co ratio from 3 to 5 shows that with the reduction of cobalt in the active phase structure, the amount of crystallinity decreases and the catalyst tends to become more amorphous, which it can increase the active phase dispersion. This is expected to give the reactants better access to the active phase.

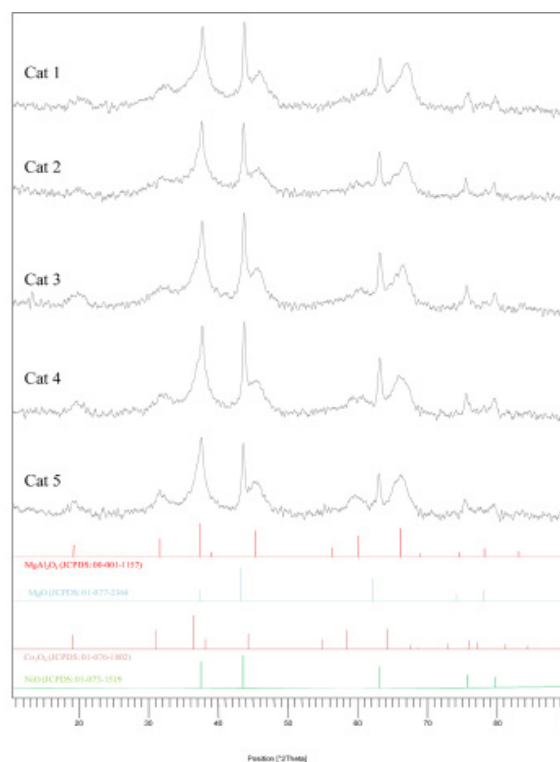


Fig. 2 XRD patterns of impregnation synthesized Ni-Co/Al₂O₃-MgO catalysts.

The formation of the MgAl₂O₄ spinel phase during the calcination process can also improve its efficiency during the process by changing the nature of the catalytic acidity. Because CO₂ is an acidic gas, it is better absorbed and converted to a more alkaline catalyst.

BET analysis was used to determine the specific surface area of synthetic samples. The γ-Al₂O₃ used as the base has a specific surface area of 116 m²/g. By adding MgO as a promoter to the support, the specific surface area of the support is 72.6 m²/g. This decrease in specific surface area is due to the fact that MgO particles cover the alumina surface and occupy part

of the surface pores. Ni/Al₂O₃ catalyst has a specific surface area of 77.58 m²/g. Addition of cobalt and magnesium oxide as enhancers significantly reduces the specific surface area of catalysts, which it is due to the surface occupation as well as the pores of the catalyst structure. Also, by changing the Ni/Co ratio from 5 to 3 the specific surface area decreases significantly, which is due to the fact that the surface of the samples is covered with Co, as expected.

The first point that is very clear in the general view of the FESEM images is shown in Figure 3 is that the scale of the structure of synthesized samples is in scale, and the structure of synthesized catalysts is proved.

It is clear that the addition of cobalt has caused an irregularity in the arrangement of surface particles, and

the surface structure of the catalyst has been affected. Comparing the images related to catalysts, it is clear that the addition of MgO to the base structure has reduced the volume of the surface pores, which it is due to the occupation of part of the alumina surface by magnesium oxide. As mentioned earlier, the addition of magnesium oxide to the catalyst base reduces the surface area of the pores due to their occupation by magnesium particles. On the other hand, it is observed that by adding cobalt oxide to the structure of the catalyst, the surface structure changes, and the type of metal arrangement on the surface is different. Increasing the ratio of Co to Ni in the catalyst structure causes the particle size at the catalyst surface to become larger and the uniformity of the particle size distribution to be disturbed.

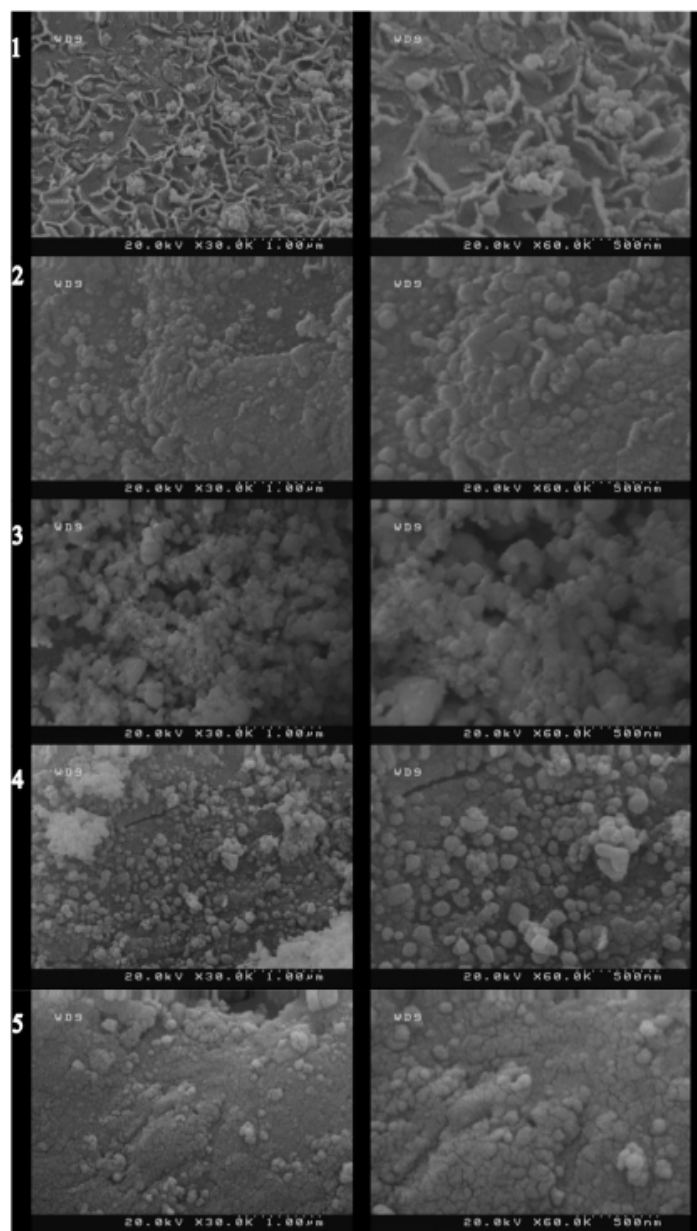


Fig. 3 FESEM images of synthesis Ni-Co/Al₂O₃-MgO catalysts.

The result of the stability test for synthetic catalysts is also shown in Figure 4.

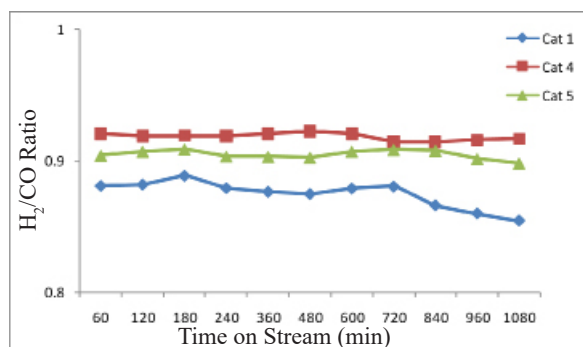


Fig. 4 Stability test of synthesis Ni-Co/Al₂O₃-MgO catalysts at 800 °C.

It is clear that after 1080 minutes of reaction, the promoted catalysts showed more stable activity. In addition to the effect of magnesium oxide on the thermal resistance of the catalyst, modification of the catalyst surface morphology due to the presence of cobalt and expansion of the particle size distribution function has a great effect on the catalyst stability.

Conclusions

Ni / Co catalysts show acceptable activity in the dry reforming of methane process, but inactivation during the process is one of its challenges. The use of cobalt as an active phase promotor as well as the use of magnesium oxide to enhance the support, improves its activity and stabilizes it. Simultaneous use of active and base phase promotors also dramatically improves the performance of Ni-Co/ Al₂O₃-MgO synthetic catalysts. This can be attributed to the effect of cobalt in modifying the surface structure and the effect of magnesium oxide on the thermal resistance of the catalyst.

References

- Bhattar S, Abedin MA, Kanitkar S, Spivey JJ (2020). A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts, *Catalysis Today*.
- DamjanLasic Jurkovich, Jing-Lin Liu, Andrej Pohar (2021). Methane Dry Reforming over Ni/Al₂O₃ Catalyst in Spark Plasma Reactor: Linking Computational Fluid Dynamics (CFD) with Reaction Kinetic Modelling. *Catalysis Today* 36: 11-21.
- Shi X, Zhang X, Wang F, Yang L, Dong Y, Shuai Y(2021) Thermochemical analysis of dry methane reforming hydrogen production in biomimetic venous hierarchical porous structure solar reactor for improving energy storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46: 7733-7744.
- Roberto Carapellucci, Lorena Giordano (2020) Steam, dry and autothermal methane reforming

for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis, *Journal of Power Sources* 469: 228-391.

- Ma Q, GuoL, Fang Y, Li H, Zhang J, Zhao T Sh, Yang G, Yoneyama Y, TsubakN (2019) Combined methane dry reforming and methane partial oxidization forsyngas production over high dispersion Ni based mesoporous catalyst, *Fuel Processing Technology*, 188: 98–104.
- Ranjekar A M, Yadav G D (2021) Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy, *Journal of the Indian Chemical Society*, 98: 1000-1002.
- Wei Q, Yang G, Gao X, Yamane N, Zhang P, Liu G, Tsubaki N (2017) Ni/Silicalite-1 coating being coated on SiC foam: A tailor-made monolith catalyst for syngas production using a combined methane reforming process, *Chemical Engineering Journal*, 327: 465–473.
- Dou J, Zhang R, Hao X, Bao Z, Wu T, Wang B, Yu F (2019) Sandwiched SiO₂@Ni@ZrO₂ as a coke resistant nanocatalyst for dryreforming of methane, *Applied Catalysis B: Environmental* 254: 612–623.
- Li L, Chen J, Zhang Q, Yang Z, Sun Y, Zou G (2020) Methane dry reforming over activated carbon supported Ni-catalysts prepared by solid phase synthesis, *Journal of Cleaner Production* 274: 122-126.
- Bawornruttanaboonya K, Laosiripojana N, Mujumdar A S, Devahastin S (2018) Comparative evaluation of auto thermal reforming of biogas into synthesis gas over bimetallic Ni-Re/Al₂O₃ catalyst in fixed-bed and coated-wall micro reactors: A computational study, *International journal of hydrogen energy*, 43: 13237-13255.
- Yahyavi S R, Haghghi M, Shafiei S, Abdollahifar M, Rahmani F (2015) Ultrasound-assisted synthesis and physicochemical characterization of Ni-Co/Al₂O₃-MgO nanocatalysts enhanced by different amounts of MgO used for CH₄/CO₂ reforming, *Energy Conversion and Management*, 97: 273–281.
- Abdollahifar M, Haghghi M, Sharifi M (2015) Dry reforming of methane over nanostructured Co/Y catalyst for hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation and Co-loading on catalyst properties and performance, *Energy Conversion and Management*, 103: 1101–1112.
- Estephane J, Aouad S, Hany S, El Khoury B, Gennequin C, El Zakhem H, Abi Aad E (2015). CO₂ reforming of methane over Ni-Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 9201-9208.
- urković D L, Liu J L, Pohar A, Likozar B (2020)

- Methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in spark plasma reactor: linking computational fluid dynamics (CFD) with reaction kinetic modelling, *Catalysis Today*.
15. Horváth A, Németh M, Beck A, Maróti B, Sáfrán G, Pantaleo G, La Parola V (2021). Strong impact of indium promoter on Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts used in dry reforming of methane. *Applied Catalysis A, General* 621: 118-124.
 16. Neuberg S, Pennemann H, Shanmugam V, Zapf R, Kolb G (2021) Promoting effect of Rh on the activity and stability of Pt-based methane combustion catalyst in micro reactors, *Catalysis Communications*, 149: 106-112.
 17. Xie T, Zheng H Y, Xu K D, Zhang Z Y, Yang B L, Yu B (2021) High performance Ni-based porous catalytically activated absorbers and establishment of kinetic model for complex solar methane dry reforming reaction system, *Chemical Engineering Science*, 239: 116-125.
 18. Wang F, Wang Y, Zhang L, Zhu J, Han B, Fan W, Shi W (2021) Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-nanorods catalysts. *Catalysis Today*.
 19. Chen J, Yan L, Song W, Xu D (2017) Methane steam reforming thermally coupled with catalytic combustion in catalytic micro reactors for hydrogen production, *International journal of hydrogen energy*, 45: 1-17.
 20. Sangsorn S, Phongaksorn M, Tungkamani S, Sornchamni T, Chuvaree R (2015) Dry methane reforming performance of Ni-based catalyst coated onto stainless steel substrate, *Energy Procedia*, 79: 137 – 142.
 21. Rezaei R, Moradi G (2018). Study of the performance of dry methane reforming in a microchannel reactor using sputtered Ni/Al₂O₃ coating on stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 52: 1-12.