

# بررسی عملکرد و میزان پایداری لایه‌های کاتالیستی Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> تهیه شده به روش رسوب فیزیکی بخار در فرآیند رفرمینگ خشک متان

محمدجعفر مرادی<sup>۱</sup>، غلامرضا مرادی<sup>۲\*</sup>، امیر حیدری نسب<sup>۱</sup> و علیمراد رشیدی<sup>۲</sup>  
 ۱- دانشکده نفت و مهندسی شیمی، دانشگاه علوم تحقیقات تهران، ایران

۲- مرکز تحقیقات کاتالیست، دانشکده نفت و پتروشیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۳- مرکز توسعه علوم و فناوری‌های نانوکربن، پردیس پژوهش و توسعه صنایع پایین دستی نفت، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۸/۱۵

## چکیده

در این مطالعه عملکرد کاتالیستی لایه‌های نازک Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> در فرآیند رفرمینگ خشک متان با استفاده از یک رآکتور میکروکانال مورد بررسی قرار گرفت که برای تهیه نانو ساختارها از روش رسوب فیزیکی بخار استفاده گردید. بدین منظور در ابتدا لایه‌های نازک Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> جهت تشکیل پایه کاتالیست بر روی صفحات استیل ضد زنگ لایه نشانی شدند و در ادامه ترکیب دو فلزی Ni-Co با نسبت‌های وزنی ۲/۵٪، ۵٪ و ۷/۵٪ کبالت نسبت به نیکل در زمان‌های مختلف لایه نشانی ۲ min، ۳ min، ۴ min، بر روی پایه کاتالیست لایه نشانی شد. طراحی آزمایش‌ها به روش باکس-بنکن انجام و آزمایش‌های رآکتوری در دمای ۷۰۰ °C، ۷۵۰ °C، ۸۰۰ °C، فشار یک اتمسفر و میزان دبی خوراک ۱۰ mL/min به منظور بررسی اثر پارامترهای مختلف همچون (زمان لایه نشانی (t)، درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل (X) و دمای واکنش (T)) بر میزان فعالیت و پایداری کاتالیست مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در زمان لایه نشانی t= ۴ min و درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل برابر X= ۵٪ و دمای واکنش T= ۸۰۰ °C بیشترین میزان فعالیت و پایداری کاتالیست حاصل می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** رفرمینگ خشک متان، رآکتور میکروکانال، رسوب فیزیکی بخار، لایه‌های نازک Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>

## مقدمه

آن است [۱]. رفرمینگ خشک متان فرآیند اصلی تولید گاز سنتز با نسبت مولی یک است که از مهم‌ترین مزایای آن می‌توان به بالا بودن خلوص مونوکسید کربن تولیدی اشاره کرد [۲]. از مصارف عمده گاز سنتز تهیه شده با این روش می‌توان به فرآیندهای تولید متانول، دی‌متیل اتر، واکنش

تولید گاز سنتز با استفاده از گازهای گلخانه‌ای یک موضوع جذاب و چالش برانگیز در برخورد با مسائلی مانند گرم شدن زمین و آثار نامطلوب مربوط به

اغلب در رآکتورهای بستر ثابت انجام می‌شود. اندازه‌های متفاوت ذرات کاتالیزوری در این نوع راکتورها و پراکندگی تصادفی آنها در بستر، منجر به ایجاد الگوهای جریان ناهموار و تشکیل نقاط داغ و گرادیان حرارتی بالا در واکنش‌های گرمازا می‌شود. برای رفع مشکلات مربوط به رآکتورهای بستر ثابت، رآکتورهای ساختاری به‌عنوان جایگزین‌های ارزشمند در فرآیندهای مختلف معرفی شده است [۲۴]. رآکتورهای میکروکانال یک مورد از انواع مختلف رآکتورهای ساختار یافته می‌باشند. یکی از اصلی‌ترین مشخصات رآکتورهای میکروکانال نسبت سطح به حجم بالای آنها است. از این رو می‌توان عملکرد حرارتی بالایی را از آنها انتظار داشت. بنابراین، در واکنش‌های گرمازا از تشکیل نقاط گرم درون رآکتور و ایجاد گرادیان‌های حرارتی بالا جلوگیری می‌شود. مهم‌ترین نتیجه این موضوع می‌تواند افزایش دمای عملیاتی و افزایش تبدیل واکنش باشد. از آنجاکه کاتالیست داخل این‌گونه ساختارها به‌صورت یک لایه نازک، سطح فلزی را پوشش می‌دهد، رآکتور افت فشار بسیار کمتری را نسبت به هنگامی که از رآکتور بستر ثابت استفاده می‌شود، تجربه می‌کند [۲۵]. روش رسوب فیزیکی بخار روش نوینی برای لایه نشانی مواد مختلف به‌شمار می‌آید. با استفاده از این روش می‌توان به‌صورت فیزیکی بر روی سطح زیرلایه‌های متنوع، لایه‌های نازک ایجاد نمود و پوششی بسیار یکنواخت با چسبندگی مناسب فراهم کرد [۲۶]. رضایی و همکارانش [۲۷] فرآیند رفرمینگ خشک متان را با لایه نشانی کاتالیست  $Ni/Al_2O_3$  به‌روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی<sup>۳</sup> (که از روش‌های رسوب فیزیکی بخار است) در یک رآکتور میکروکانال مورد بررسی قرار دادند. نتایج مقایسه عملکرد رآکتور میکروکانال با رآکتور بستر ثابت نشان داد که رآکتور میکروکانال به‌دلیل کاهش در

فیشر- تراپش<sup>۱</sup> و کربنیل‌دار کردن<sup>۲</sup> اشاره کرد [۳]. مشکل اصلی در فرآیند رفرمینگ خشک متان، رسوب کربن است. هم دی اکسید کربن و هم متان به‌عنوان دو واکنش دهنده این فرآیند دارای عنصر کربن بوده که در اثر واکنش رسوب کرده و باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌گردند [۴ و ۵]. با وجود مقاومت بالای فلزات نجیب در برابر رسوب کربن، کاربردشان در مقیاس بزرگ به‌دلیل هزینه بالای آنها چندان مقرون‌به‌صرفه نیست. از طرف دیگر، فلزات غیرنجیب همانند نیکل فعالیت کاتالیستی بالا و مقرون‌به‌صرفه‌ای را از خود نشان می‌دهند در حالی که رسوب کربن در آنها بالاست [۶ و ۷]. این کاتالیست‌ها با توجه به تجزیه متان و واکنش بودوارد در رفرمینگ خشک متان مستعد تشکیل کک بوده که پایداری کاتالیست را تا حدی کاهش می‌دهد [۸-۱۰]. از آنجا که در فرآیند رفرمینگ خشک متان استفاده از پایه در افزایش فعالیت کاتالیستی و جلوگیری از رسوب کربن نقش کلیدی بازی می‌کند، لذا در بسیاری از موارد از گاما آلومینا به‌عنوان پایه در کاتالیست‌های نیکل بنیان استفاده شده است [۱۱-۱۳]. تاکنون مطالعات مختلفی به‌منظور بهبود عملکرد کاتالیست  $Ni/Al_2O_3$  انجام شده که یکی از اساسی‌ترین آنها اضافه نمودن تقویت‌کننده‌ها است [۱۴-۱۶]. در میان تقویت‌کننده‌های متفاوت مورد استفاده برای کاتالیست‌های نیکل بنیان، زیرکونیا و کبالت مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند [۱۷-۱۹]. اضافه کردن مقدار مناسب تقویت‌کننده کبالت به خاطر ایجاد برهم‌کنش قوی بین پایه و فلز، کنترل و کاهش اندازه ذرات و افزایش مقاومت در برابر تشکیل کک، سبب افزایش فعالیت کاتالیستی می‌گردد [۲۰ و ۲۱]. زیرکونیا نیز با توجه به خواص اکسایش-کاهش بالای خود و تحرک اکسیژن خوب، سبب افزایش پراکندگی و همچنین تسهیل درگازی شدن گونه‌های کربن و جلوگیری از رسوب آن می‌شود [۲۲ و ۲۳]. از طرف دیگر، رفرمینگ خشک متان

1. Fischer-Tropsch Reaction

2. Carboxylation

3. Radio Frequency (RF) Magnetron Sputtering

جلوگیری از نشت گاز در دماهای بالا، از یک واشر گرافیت کامل با ضخامت ۱ mm و یک واشر میکا به ضخامت ۰/۵ mm که به صورت داخلی مهروموم میشد استفاده شد که تصاویر مربوط به آن در شکل ۱ آورده شده است.

### طراحی آزمایش

در جدول ۱ متغیرهای واکنش و سطوح هر یک از آن‌ها نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود طرح آزمایش شامل سه سطح است. مقادیر سطوح بالا، پایین و میانی هر متغیر به ترتیب با کدهای +۱، ۰ و -۱ نشان داده شده است. آزمایش رآکتوری لایه‌های کاتالیستی برای بررسی عملکرد کاتالیست

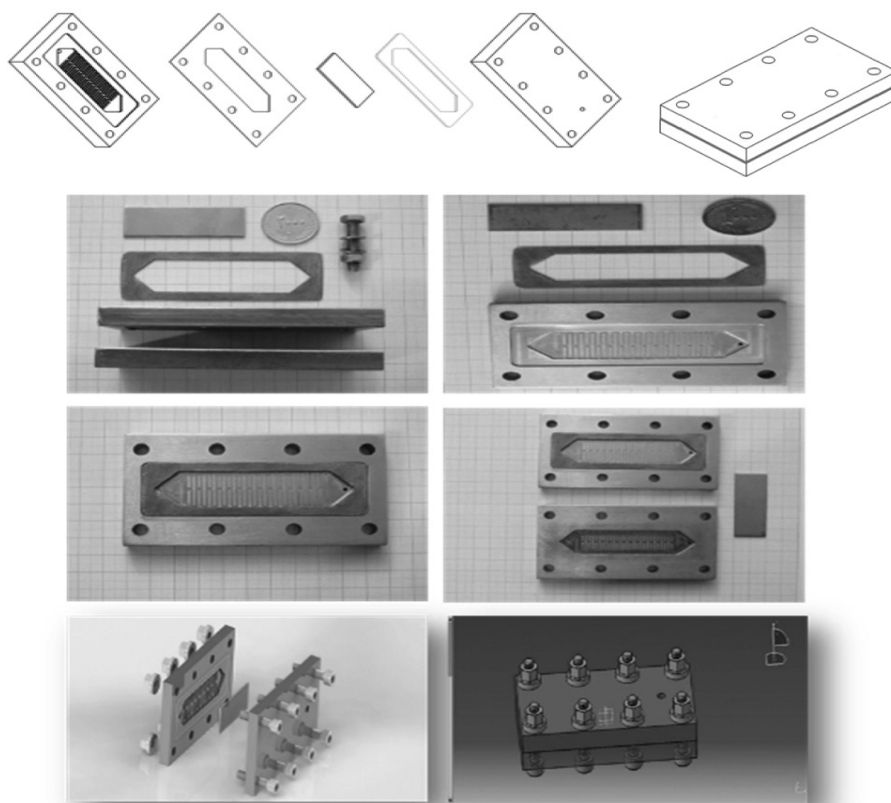
سیستم آزمایشگاهی بررسی واکنش رفرمینگ خشک متان به سه بخش اصلی: بخش خوراک‌دهی، بخش رآکتور (واکنش) و بخش آنالیز تقسیم‌بندی می‌شود که تمامی این بخش‌ها در شکل ۲ قابل مشاهده هستند. در این سیستم ابتدا با به کارگیری دستگاه کنترل جریان گرمی گازها، جریان کنترل شده‌ای از مخلوط گازهای خوراک شامل: هلیوم، دی اکسید کربن و متان برای ورود به رآکتور میکروکانال مورد استفاده قرار گرفت. همچنین به منظور تجزیه و تحلیل جریان خروجی محصولات از دستگاه کروماتوگراف گازی<sup>۶</sup> استفاده شد که این دستگاه شامل مجموعه‌ای از ستون‌های پر شده از دو نوع (MS) Molecular Sieve و Propack Q به همراه یک شناساگر از نوع TCD<sup>۷</sup> بود. به دلیل تنوع محصولات واکنش، ستون‌ها طوری قرار گرفتند که هر کدام از آنها بتوانند محصولات واکنش را تفکیک و شناسایی کنند.

مصرف کاتالیست، کاهش زمان ماند و افزایش سرعت فضایی می‌تواند به یک جایگزین خوب برای رآکتورهای بستر ثابت در جهت بهبود فرآیند تبدیل شود. از طرفی با استفاده از روش لایه نشانی کاتالیست می‌توان به پراکندگی بالایی از فلزات بر روی زیر لایه دست یافت. در نهایت و در این مطالعه سعی بر آن شد تا برای اولین بار عملکرد کاتالیست  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  را در واکنش رفرمینگ خشک متان<sup>۱</sup> با به کارگیری یک رآکتور میکروکانال و استفاده از روش نوین رسوب فیزیکی بخار برای لایه نشانی کاتالیست مورد بررسی قرار دهیم. بدین منظور طراحی آزمایش‌ها<sup>۲</sup> با روش طراحی باکس-بنکن<sup>۳</sup> انجام شد و اثر پارامترهای مختلف همچون (زمان لایه نشانی، درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل و دمای واکنش) در سه سطح بر میزان غیرفعال شدن کاتالیست مورد بررسی و شرایط بهینه مشخص گردید.

### رآکتور میکروکانال

رآکتور میکروکانال مورد استفاده در این فرآیند به شکل صفحه‌ای تخت بوده که برای ساخت آن از ورق استیل 4841SUS استفاده شده است. هر دو طرف جداره داخلی میکرو رآکتور به منظور کاهش افت فشار و افزایش کارایی از طریق افزایش زمان تماس، ۲۶ میکروکانال هر یک با عرض ۱ mm و عمق ۰/۵ mm و قطر هیدرولیکی ۰/۶۶ mm به صورت جریان متقاطع با استفاده از روش سی سی ان سی<sup>۴</sup> ماشین کاری شده است، که در داخل آن و برای به دست آوردن توزیع جریان یکنواخت، خوراک ابتدا به یک ورودی مثلثی شکل در ورودی رآکتور میکروکانال وارد می‌شود. همچنین به منظور تسهیل در جایگزینی کاتالیست بعد از انجام فرآیند، از ورق استیل ۴۸۴۱ با ضخامت ۱ mm و ابعاد  $۵۳ \times ۲۰ \text{ mm}^2$  که هر دو طرف آن با لایه‌های نازک کاتالیست پوشش داده شده بود و بین دو جداره میکرو رآکتور قرار می‌گرفت استفاده گردید. از طرفی به منظور

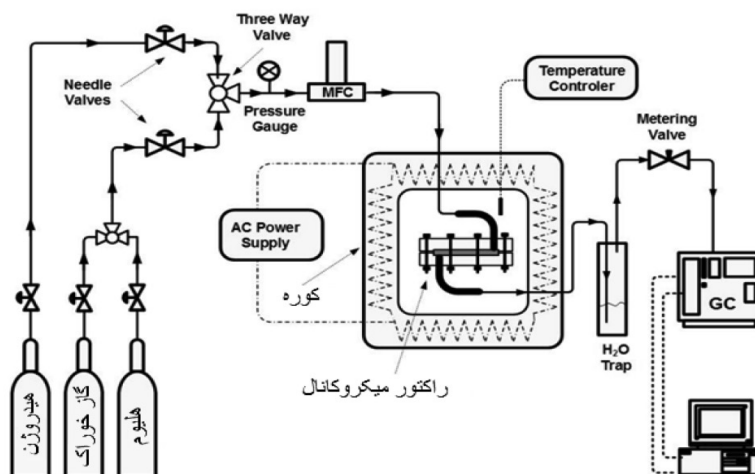
1. Dry reforming of Methane (DRM)
2. Design Of Experiment (DOE)
3. Box-Behnken Designe (BBD)
4. Computer Numerical Control (CNC)
5. Mass Flow Controller (MFC)
6. Gas Chromatograph(GC)
7. Thermal Conductivity Detector (TCD)



شکل ۱ نمایی از میکرو راکتور مورد استفاده

جدول ۱ متغیرهای واکنش و سطوح آنها در طراحی آزمایش باکس-بنکن

متغیرها	واحد	نماد	سطوح		
			-۱	۰	+۱
زمان لایه نشانی	min	t	۲	۳	۴
Co/Ni درصد وزنی	%	X	۲/۵	۵/۰	۷/۵
دمای واکنش	(°C)	T	۷۰۰	۷۵۰	۸۰۰



شکل ۲ نمایی از سیستم آزمایشگاهی تولید گاز سنتز در فرآیند فرمینگ خشک متان

حاوی  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$  و  $\text{He}$  با نسبت مولی ۱:۱:۸ و دبی  $10 \text{ mL/min}$  جایگزین جریان هیدروژن شده که در آن از گاز هلیوم به عنوان رقیق کننده استفاده شده است. تمامی واکنش ها تحت فشار  $1 \text{ atm}$  در مدت زمان حدود  $360 \text{ min}$  انجام و هر  $20 \text{ min}$  یک بار نمونه برداری انجام شد که نتایج مربوط به ۱۳ آزمایش طراحی شده (با دو بار تکرار در سطح میانی) در جدول ۲ ارائه شده است. همان طور که مشخص است افزایش دما منجر به افزایش میزان تبدیل اولیه متان و دی اکسید کربن در تمامی نمونه ها شده است که دلیل این امر را می توان به ماهیت گرماگیر بودن واکنش رفرمینگ خشک متان نسبت داد، که در تمام بازه دمایی مورد بررسی میزان تبدیل واکنش دهنده ها کمتر از مقادیر تعادلی محاسبه شده ( $X_{\text{eq}} \text{CO}_2 = 98/2\%$  و  $X_{\text{eq}} \text{CH}_4 = 96/4\%$ ) در مطالعه حقیقی و همکاران [۲۸] به دست آمده است.

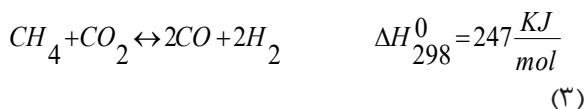
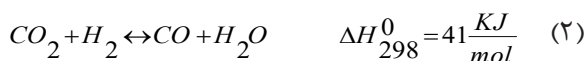
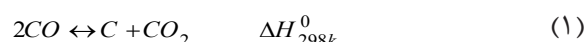
به منظور بهینه سازی عملکرد واکنش رفرمینگ خشک متان با حضور لایه های کاتالیستی  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  در رآکتور میکرو کانال، سه متغیر زمان لایه نشانی (t)، درصد وزنی Co نسبت به Ni (X) و دمای واکنش (T) به عنوان متغیرهای موثر بر تبدیل اولیه خوراک، غیر فعال شدن کاتالیست و نسبت مولی  $\text{H}_2/\text{CO}$  در نظر گرفته شدند. با در نظر گرفتن محدوده مناسب برای هر متغیر، طراحی آزمایشات به روش باکس-بنکن انجام، و سپس آزمایش های تجربی در آزمایشگاه به منظور حصول پاسخ اجرا شدند. نحوه انجام آزمایشات نیز بدین صورت بود که در ابتدای هر آزمایش، با استفاده از جریان هیدروژن عملیات احیا برای تمام نمونه های کاتالیستی صورت پذیرفت. بدین منظور نمونه مورد نظر تحت جریان هیدروژن با دبی  $30 \text{ mL/min}$  تا دمای  $300^\circ\text{C}$  گرم شده و پس از آن کاتالیست به مدت  $3 \text{ h}$  تحت دمای  $700^\circ\text{C}$  قرار گرفته تا عمل احیا انجام شود. پس از اتمام عملیات احیا، جریان خوراک

جدول ۲ طراحی آزمایشات برای سه متغیر مستقل و پاسخها

شماره آزمایش	دما (C°) T	نسبت وزنی تقویت کننده (X)	زمان لایه نشانی (s)	تبدیل اولیه متان (%)	تبدیل نهایی $\text{CH}_4$ (%)	تبدیل اولیه $\text{CO}_2$ (%)	غیرفعال شدن کاتالیست (%)	نسبت مولی $\text{H}_2:\text{CO}$
۱	۷۵۰	۲/۵	۴	۸۵/۶	۸۱	۹۱/۳	۵/۴	۰/۸۳
۲	۷۰۰	۵	۲	۳۱/۶	۲۹/۴	۳۶/۴	۷	۰/۱۶
۳	۷۵۰	۵	۳	۸۰/۵	۷۷/۴	۸۳/۲	۳/۹	۰/۷۸
۴	۸۰۰	۷/۵	۳	۷۹/۶	۷۷/۳	۸۸/۲	۲/۹	۰/۹۲
۵	۷۵۰	۲/۵	۲	۵۴/۳	۵۰/۱	۶۲/۵	۷/۹	۰/۶۹
۶	۷۰۰	۵	۴	۷۰/۱	۶۶/۵	۷۶/۶	۵/۲	۰/۶۷
۷	۷۰۰	۷/۵	۳	۳۶/۴	۳۳/۹	۴۰/۸	۶/۹	۰/۵۹
۸	۷۵۰	۷/۵	۲	۴۵/۹	۴۳/۲	۵۳/۷	۵/۸	۰/۷۱
۹	۷۵۰	۷/۵	۴	۶۵/۷	۶۲/۵	۷۵	۴/۹	۰/۷۸
۱۰	۸۰۰	۲/۵	۳	۸۷	۸۳/۲	۸۹/۱	۴/۳	۰/۹۴
۱۱	۷۰۰	۲/۵	۳	۵۱/۲	۴۶/۹	۵۷/۳	۸/۴	۰/۵۶
۱۲	۸۰۰	۵	۲	۹۰/۱	۸۷/۷	۹۳/۴	۲/۷	۰/۸۹
۱۳	۸۰۰	۵	۴	۹۲/۴	۹۰/۵	۹۶/۳	۲/۱	۰/۹۴

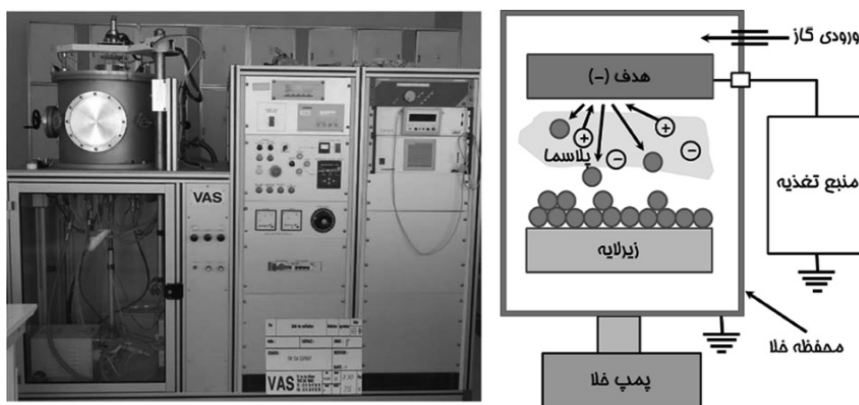
استفاده در این فرآیند را نشان می‌دهد، که در آن از روش رسوب فیزیکی بخار<sup>۱</sup> برای پوشش لایه‌های کاتالیستی Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> بر روی صفحاتی از جنس استیل ضد زنگ استفاده شده است. مراحل اصلی این روش شامل: تبخیر ماده منبع، انتقال بخار از ماده منبع به زیرلایه و تشکیل لایه نازک بر روی زیر لایه با انباشت بخار حاصل از ماده منبع است. حرکت بخار آزاد شده از ماده منبع به سمت زیرلایه به دلیل وجود اختلاف فشار صورت می‌گیرد. هنگامی که بخار حاصل از ماده به مجاورت زیرلایه می‌رسد، چگالش یافته و با انتقال گرمای خود به زیرلایه از فاز بخار به فاز جامد تبدیل می‌شود. پوشش حاصل از این روش، طی فرآیند جوانه زنی و رشد بر روی زیرلایه نشانده می‌شود. اتم‌ها یا مولکول‌های گازی که از ماده منبع جدا می‌شوند، انرژی گرمایی خود را به زیرلایه منتقل کرده و روی زیرلایه حرکت می‌کنند تا در نهایت انرژی گرمایی آن‌ها به طور کامل از بین برود. این اتم‌ها با انتقال تمام انرژی گرمایی خود، رفته رفته به زیرلایه چسبیده و مجموعه‌ای از هسته‌های اتمی روی زیرلایه تشکیل می‌شود. با ادامه این فرآیند و افزایش تعداد هسته‌ها روی زیرلایه، این هسته‌ها به یکدیگر چسبیده و رشد می‌کنند و به صورت فیلم نازکی سطح زیرلایه را می‌پوشانند.

همچنین با توجه به حضور واکنش‌های جانبی همچون واکنش بودوارد (واکنش ۱) و معکوس واکنش جابه‌جایی آب-گاز (واکنش ۲) نسبت مقدار تبدیل اولیه خوراک با آنچه از استوکیومتری واکنش ریفرمینگ خشک انتظار می‌رود متفاوت بوده و در تمامی دماها، CO<sub>2</sub> تبدیل بالاتری نسبت به متان از خود نشان داده است. در خصوص نسبت مولی H<sub>2</sub>:CO نیز نتایج حاکی از آن است که در تمامی موارد، مقادیر به دست آمده کمتر از ۱ هستند، که دلیل این امر انجام معکوس واکنش جابه‌جایی آب-گاز است. از طرفی با افزایش دما، نسبت گاز سنتز به نسبت استوکیومتری یک نزدیک‌تر شده، که مهم‌ترین عامل آن تأمین بهتر شرایط انجام واکنش اصلی رفرمینگ خشک متان (واکنش ۳) و اثر به شدت غالب آن نسبت به عکس واکنش جابه‌جایی آب-گاز در دماهای بالا است.



#### لایه نشانی کاتالیست

در این مطالعه عملیات لایه نشانی کاتالیست با استفاده از دستگاه vas ساخت کشور فرانسه انجام پذیرفت. شکل ۳ نمایی از دستگاه لایه نشانی مورد



شکل ۳ نمایی از سیستم لایه نشانی مورد استفاده در این مطالعه

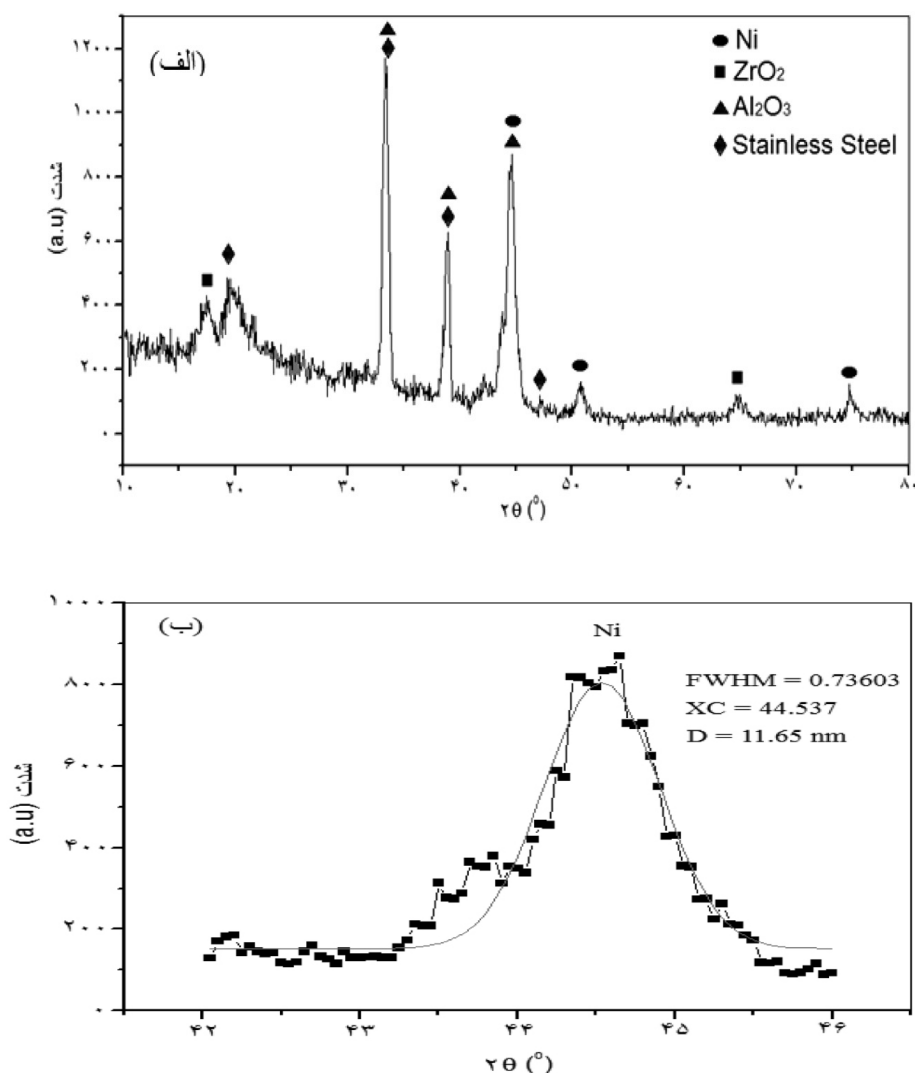
خلوص ۹۹/۹۹٪، با قطر و ضخامت به ترتیب ۱۰۰ mm و ۳ mm و تعدادی قطعه نازک و کوچک Co با خلوص ۹۹/۹۹٪، با ابعاد  $5 \times 3 \text{ mm}^2$  استفاده شد. سپس با قرار دادن تعداد مشخصی قطعه نازک و کوچک Co بر روی ورقه نیکل، درصد‌های مختلفی از Co (۲/۵٪، ۵٪ و ۷/۵٪) بر روی زیرلایه مورد نظر لایه نشانی شدند. این لایه‌ها با توان ۱۰۰ W در مدت زمان‌های مختلف ۲ min، ۳ min، ۴ min، لایه نشانی شدند. فرآیند کندوپاش در دمای اتاق اجرا شد و پلاسمایی متشکل از آرگون در فشار  $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  به دست آمد. زیرلایه مورد نظر در فاصله ۱۰ cm از کاتد قرار داشت.

#### آزمایش پراش اشعه ایکس به طور خراشان GIXRD:

در شکل ۴ (الف) منحنی مربوط به آزمایش GIXRD لایه کاتالیستی Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> تحت زمان لایه نشانی ۴ min در محدوده  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود منحنی GIXRD تعدادی پیک را در زوایای  $2\theta$  برابر ۴۴/۶۲، ۳۸/۹۲، ۳۳/۴۸ نشان می‌دهند که می‌تواند به لایه‌های نازک (JCPDS ۰۰-۰۱۶-۰۳۹۴) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> نسبت داده شود. علاوه بر وجود آلومینا، به دلیل حضور زیرکونیای مونوکلینیک (۰۰-۰۰۷-۰۳۴۳) ZrO<sub>2</sub> (JCPDS) می‌توان پیک‌های مختصری را در زوایای  $2\theta$  برابر ۱۷/۵۴، ۴۲/۲، ۶۴/۸ مشاهده کرد که سنتز کامپوزیت Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> را به عنوان پایه کاتالیست تأیید می‌کند. همچنین فاز مکعبی نیکل (JCPDS ۰۱-۰۸۷-۰۷۱۲) Ni نیز در زوایای  $2\theta$  برابر ۴۴/۵، ۵۱/۸۷، ۷۶/۴۱ قابل مشاهده است. در میان پیک‌های مشاهده شده برای Ni، پیک مربوط به زاویه  $44/5^\circ$  می‌تواند به پیک اصلی آن نسبت داده شود. از طرفی با توجه به اینکه ضخامت لایه کاتالیست به اندازه‌ای نیست که مانع نفوذ پرتو ایکس گردد، پیک‌های مربوط به استیل ضد زنگ نیز قابل مشاهده است.

به‌طور کلی در این مطالعه فرآیند لایه نشانی به دو مرحله اصلی تقسیم می‌شود که در ادامه به آن پرداخته می‌شود. مرحله اول پایه کاتالیست: در این مرحله برای لایه نشانی لایه‌های نازک Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی صفحات استیل از یک ورقه آلومینیومی با خلوص ۹۹/۹۹٪ با قطر و ضخامت به ترتیب ۱۰۰ mm و ۳ mm استفاده شده است. ورقه آلومینیومی به ولتاژ منفی متصل و نقش کاتد را داشته و زیرلایه (صفحه استیل) به ولتاژ مثبت متصل شد و در واقع نقش آن را بر عهده داشت. زیرلایه مورد نظر در فاصله ۱۰ cm از کاتد قرار گرفت. برای تشکیل پلاσμα در فرآیند کندوپاش، ابتدا فشار اولیه محفظه کندوپاش به  $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  رسید. سپس با ورود گاز آرگون و اکسیژن به محفظه با فشار جزئی اکسیژن برابر ۳۰٪، فشار به  $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  افزایش یافت. فرآیند کندوپاش در دمای اتاق اجرا شد و لایه‌های کاتالیستی Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با توان ۵۰۰ W در مدت زمان ۱۰ min لایه نشانی شدند. در ادامه فرآیند و به‌منظور پوشش لایه‌های نازک ZrO<sub>2</sub>، از گرانول‌های بسیار خالص ۹۹/۹۹٪، به‌روش تبخیر حرارتی مبتنی بر مقاومت الکتریکی تحت فشار  $3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$  استفاده شد که پس از قرار دادن منبع تبخیر در داخل بوتله تنگستنی با اعمال ولتاژ ۱۰ V و شدت جریان ۱۰۰ A دمای بوتله را که بر سر راه جریان الکتریکی قرار گرفته بود افزایش دادیم. هر زمان که داخل محفظه به دلیل افزایش حرارت به رنگ سفید (به دلیل وجود تنگستن) درآمد، آنگاه برحسب مدت زمان تعیین شده جهت فرآیند تبخیر (این زمان برای لایه‌های ZrO<sub>2</sub> دو دقیقه در نظر گرفته شده بود) عملیات تبخیر را به اتمام رساندیم.

مرحله دوم: شرایط عملیاتی مرحله قبل برای تمامی لایه‌های کاتالیستی یکسان در نظر گرفته شده بود. در مرحله دوم و به‌منظور لایه نشانی لایه‌های نازک Ni با درصد‌های مختلف Co (۲/۵٪، ۵٪ و ۷/۵٪) بر روی پایه کاتالیست، از یک ورقه نیکل با



شکل ۴ الف) نتایج حاصل از آزمایش GIXRD لایه کاتالیستی  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  تهیه شده تحت زمان لایه نشانی ۴ min، ب) اندازه ذرات لایه‌های کاتالیستی به روش گوسین فیت تحت زمان لایه نشانی ۴ min

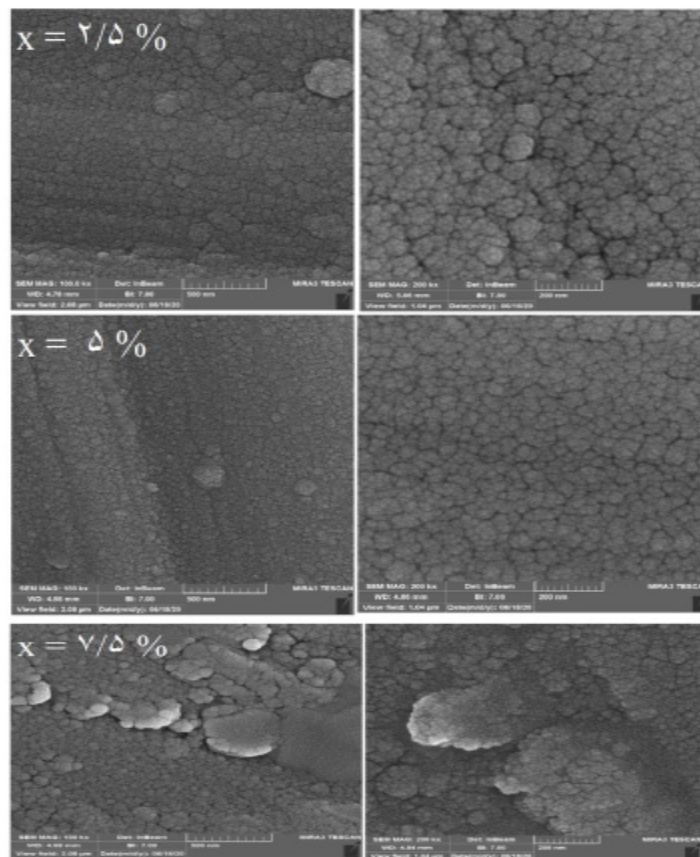
شده است. طبق محاسبات از فرمول رابطه دبای شرر  $\lambda/\text{WCOS}\theta$  و با استفاده از روش گوسین فیت شکل ۴ ب) اندازه ذرات لایه‌های کاتالیستی در زمان ۴ min برابر  $11/65$  nm به دست آمد.

#### میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

تصاویر FESEM برای درصدهای وزنی ۰/۵، ۲/۵ و ۷/۵ کبالت نسبت به نیکل در مقیاس‌های ۲۰۰ nm و ۵۰۰ nm به ترتیب از بالا به پایین در شکل ۵ نشان داده شده است. یافته‌ها نشان می‌دهد که مورفولوژی سطح با تغییر در درصد وزنی Co/Ni تغییر می‌کند.

عدم وجود پیک قابل شناسایی برای ترکیب اسپینل  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  را نیز می‌توان با توجه به پراکندگی مناسب فازها، به‌ویژه ممانعت کننده  $\text{ZrO}_2$  که از ورود نیکل به ساختار آلومینا جلوگیری می‌کند، توضیح داد. تحقیقات قبلی بیشتر از این ایده حمایت می‌کند که حضور  $\text{ZrO}_2$  مانع از رشد فازهای کریستالی و تولید ترکیبات اسپینل می‌شود [۲۹]. علاوه بر این، هیچ پیک اختصاصی مربوط به فاز  $\text{CoO}$ ،  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  در منحنی GIXRD نمونه مشاهده نشد. این بدان معنی است که یا مقدار Co بسیار اندک است که بتوان آن را شناسایی کرد و یا فاز آمورف آن تشکیل





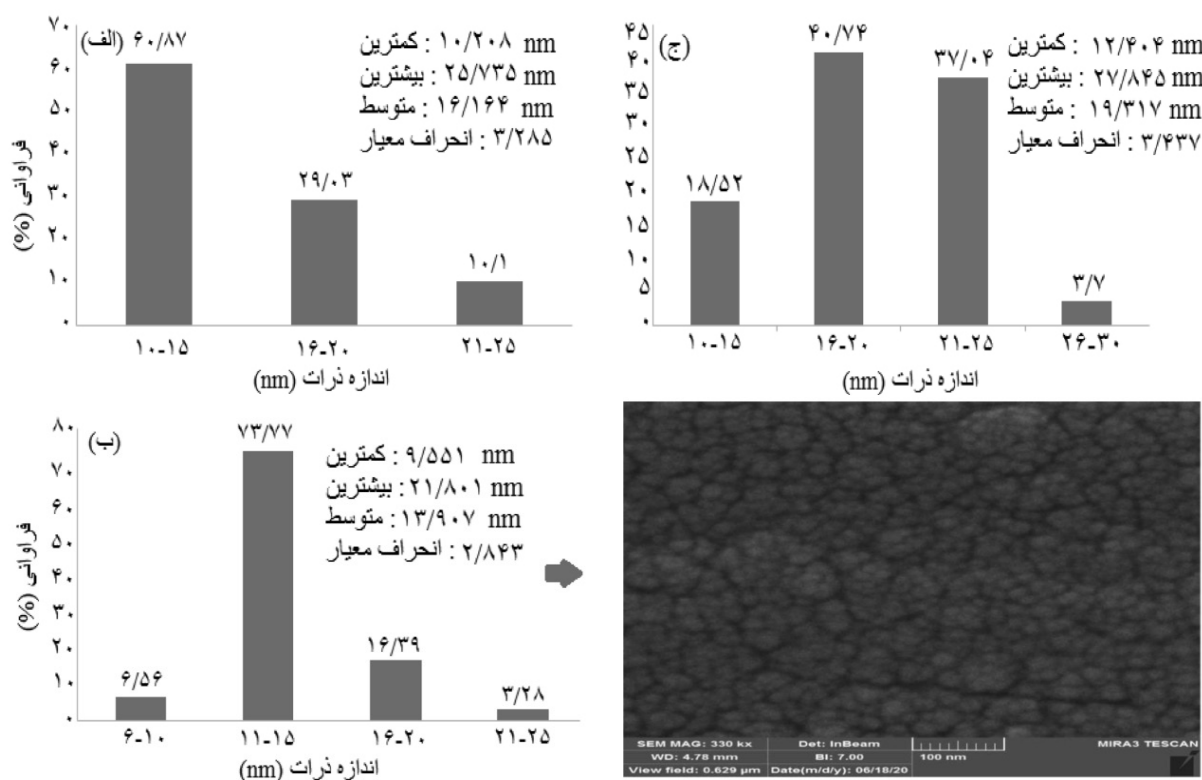
شکل ۵ تصاویر FESEM-surface مربوط به لایه‌های کاتالیستی  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  تهیه شده در درصدهای وزنی الف) ۲/۵، ب) ۵، ج) ۷/۵ کبالت نسبت به نیکل

وزنی مختلف  $\text{Co/Ni}$  تخمین زده شده است را نشان می‌دهد. مقایسه این سه کاتالیست نشان می‌دهد که افزایش درصد وزنی  $\text{Co/Ni}$  تا ۵٪، محدوده توزیع را محدود کرده، به طوری که بیش از ۹۵٪ ذرات در محدوده کمتر از ۲۰ nm قرار دارند، در حالی که ذرات نمونه حاوی ۷/۵٪ وزنی  $\text{Co/Ni}$  در محدوده ۱۰ تا ۳۰ nm بوده و اندازه ۴۰٪ ذرات بیش از ۲۰ nm است. از سوی دیگر، میانگین اندازه ذرات نمونه حاوی ۵٪ وزنی  $\text{Co/Ni}$  ۱۳/۹ است، در حالی که ذرات حاوی ۷/۵٪ درصد وزنی  $\text{Co/Ni}$ ، ۱۹/۳۱۷ nm بود.

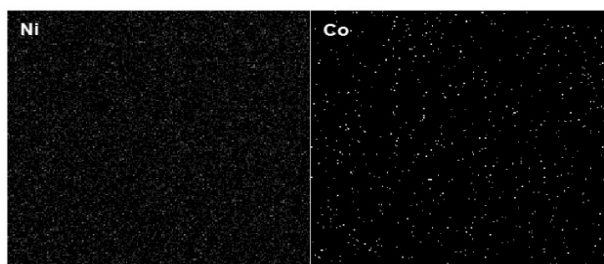
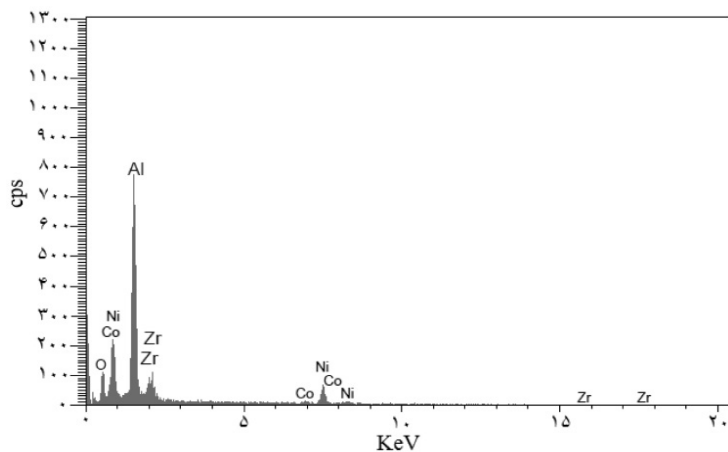
#### آزمایش طیف‌سنجی پراش انرژی برتو ایکس

شکل ۷ نتایج آنالیز صفحه‌ای طیف پراش انرژی برتو ایکس، مربوط به لایه‌های کاتالیستی  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  که در زمان لایه نشانی ۴ min و درصد وزنی  $\text{Co/Ni}$  برابر ۵٪ تهیه شده است را نشان می‌دهد.

به طور خاص با افزایش درصد وزنی  $\text{Co/Ni}$  تا ۵٪، مورفولوژی متراکم تر، یکنواخت تر با پراکندگی بیشتر ذرات کوچکتر را می‌توان مشاهده کرد، که به خوبی سطح زیر لایه را پوشش داده است. از طرفی در نمونه حاوی ۷/۵٪ وزنی کبالت نسبت به نیکل، مورفولوژی غیر یکنواخت با تجمع آشکار ذرات بزرگتر مشاهده می‌شود. تجمع ذرات یکی از دلایل اصلی غیرفعال‌سازی کاتالیست است که می‌توان با افزودن مقدار مناسب تقویت کننده آن را مهار کرد. اثر هم افزایی افزایش درصد وزنی  $\text{Co/Ni}$  تا ۵٪، محیطی یکنواخت برای هسته‌زایی و رشد ذرات فلزی فراهم می‌کند و به طور هم‌زمان از تجمع ذرات فلزی روی سطح  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{ZrO}_2$  جلوگیری می‌کند. همچنین شکل ۶ توزیع اندازه نانو ذرات  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  تهیه شده با روش رسوب فیزیکی بخار را که از طریق نرم‌افزار Image-J (در مقیاس ۱۰۰ nm) برای درصدهای



شکل ۶ آنالیز توزیع اندازه ذرات مربوط به لایه‌های کاتالیستی Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> تهیه شده در درصدهای وزنی: الف) ۲/۵، ب) ۵، ج) ۵٪ کبالت نسبت به نیکل



شکل ۷ آنالیز نقطه ای طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس مربوط به لایه کاتالیستی Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> در زمان لایه نشانی ۴ min با درصد وزنی Co نسبت به Ni برابر ۵٪

معیار تصمیم‌گیری درخصوص بهترین مدل برازش، مقدار کمیت F و کمیت P متناظر با آن است. هر چه مقدار کمیت F بیشتر و در نتیجه میزان کمیت P کمتر باشد، مدل اهمیت بیشتری دارد. در این تحلیل سطح اطمینان ۹۵٪ برای انجام تحلیل واریانس در نظر گرفته شده است. بدین معنی که اگر مقدار P کمتر از ۵٪ باشد مدل معنی دار خواهد بود [۳۰]. در ادامه، خلاصه آماری مدل برازش غیر فعال شدن کاتالیست در جدول ۳ ارائه شده است که در آن مدل درجه دو به دلیل داشتن حداقل انحراف معیار و PRESS و بیشترین مقدار ضریب تعیین  $R^2$  و ضریب تعیین اصلاح شده  $R^2$  (adj) و ضریب تعیین پیش‌بینی  $R^2$  (pred) به‌عنوان بهترین مدل برازش توسط نرم‌افزار پیشنهاد شده است. هر چه میزان PRESS کمتر باشد مقدار مجموع مربعات باقی‌مانده به‌منظور پیش‌بینی پاسخ در فضای طراحی کاهش یافته، در نتیجه میزان دقت مدل در پیش‌بینی تغییرات پاسخ  $R^2$  (pred) در فضای طراحی افزایش می‌یابد. همچنین اختلاف ناچیز بین  $R^2$  (adj) و  $R^2$  نشان‌دهنده مناسب بودن مدل پیشنهادی، و مقدار ضریب تعیین  $R^2$  نزدیک به ۱، همبستگی بالای نتایج تجربی با مدل پیشنهادی را نشان می‌دهد. **بررسی اهمیت جملات مدل برازش درجه دو برای غیر فعال شدن کاتالیست**

در جدول ۴ آنالیز ANOVA برای مدل درجه دوم غیر فعال شدن کاتالیست ارائه شده است.

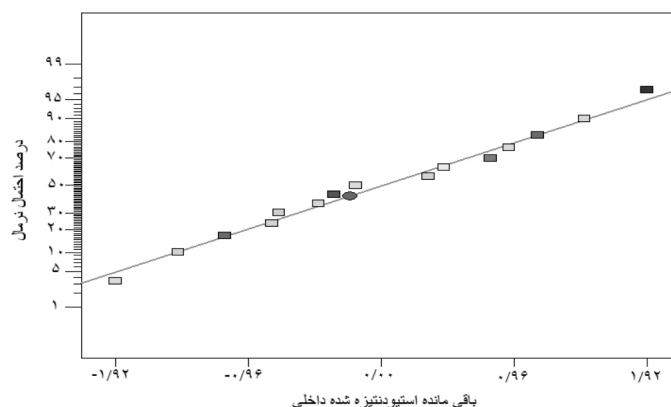
همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود عناصر به‌طور یکنواخت بر روی زیر لایه پراکنده شده‌اند. علاوه‌بر این، تمام عناصر مورد استفاده در فرآیند لایه نشانی، در آنالیز نقطه‌ای طیف پراش انرژی پرتو ایکس قابل مشاهده هستند.

## عملکرد کاتالیست در رفرمینگ خشک متان

### آنالیز داده‌ها

در تحلیل واریانس، کلیه کمیت‌های آماری با فرض توزیع نرمال مقادیر باقی‌مانده به‌دست می‌آیند. در صورتی که فرض توزیع نرمال برقرار نباشد، نتایج تحلیل واریانس و در نتیجه مدل به‌دست آمده معتبر نخواهند بود. مهم‌ترین نمودار در بررسی فرض نرمال بودن داده‌ها، نمودار نرمال مقادیر باقی‌مانده است که در شکل ۸ ارائه شده است و در آن منظور از باقی‌مانده استیودنتیزه شده، حاصل تقسیم مقدار باقی‌مانده بر انحراف معیار متناظر در هر نقطه است. در صورتی که مقادیر داده‌ها به‌طور تقریبی بر روی یک خط قرار بگیرند در این صورت می‌توان گفت که فرض توزیع نرمال برقرار است. در شکل زیر نمودار توزیع نرمال مقادیر باقی‌مانده داده‌های حاصل از این مطالعه نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است نقاط داده‌ها حالت خطی دارند و الگوی غیر خطی مشاهده نمی‌شود. لذا فرض توزیع نرمال داده‌ها برقرار است.

### بررسی کفایت مدل برازش



شکل ۸ نمودار توزیع نرمال باقی‌مانده برای غیرفعال شدن کاتالیست

جدول ۳ خلاصه مدل آماری

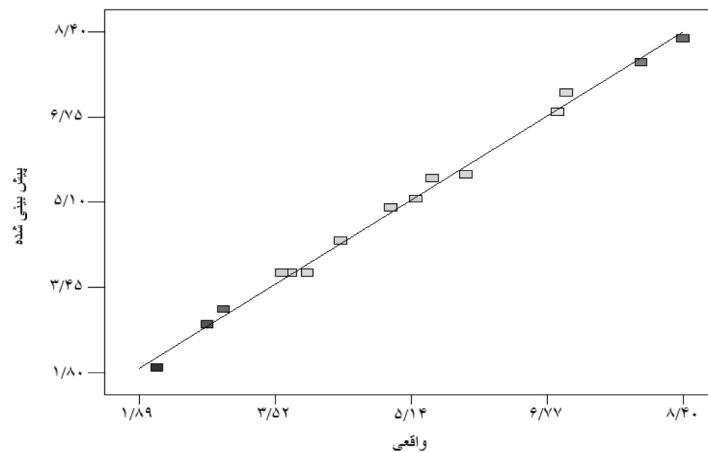
مدل	استاندارد دیورژانس	ضریب تعیین R <sup>2</sup>	ضریب تعیین اصلاح شده R <sup>2</sup> (adj)	ضریب تعیین پیش‌بینی R <sup>2</sup> (pred)	PRESS	
خطی	۱/۱۲	۰/۷۳۲۷	۰/۶۵۹۹	۰/۵۱۷۸	۲۵/۰۲	
2 FI (درجه ۲ اصلاح شده)	۱/۲۷	۰/۷۵۲۱	۰/۵۶۶۱	۰/۰۵۸۸	۴۸/۸۳	
درجه ۲	۰/۲۲	۰/۹۹۵۳	۰/۹۸۶۸	۰/۹۳۷۱	۳/۲۷	پیشنهادی
درجه ۳	۰/۱۵	۰/۹۹۹۱	۰/۹۹۳۷		+	

جدول ۴ تحلیل واریانس برای مدل سطح پاسخ درجه دو برای تبدیل اولیه CH<sub>4</sub>

خطای استاندارد	ضرائب تخمینی	مقدار P	مقدار F	میانگین مربعات	مجموع مربعات	مدل
		<۰/۰۰۰۱	۱۱۷/۵۰	۵/۷۴	۵۱/۶۴	
	-۱/۹۴	<۰/۰۰۰۱	۶۱۴/۹۷	۳۰/۰۳	۳۰/۰۳	A-T
	-۰/۶۹	۰/۰۰۰۳	۷۷/۴۳	۳/۷۸	۳/۷۸	B-X
	-۰/۷۳	۰/۰۰۰۲	۸۶/۱۱	۴/۲۰	۴/۲۰	C-t
	۰/۰۲۵	۰/۸۳	۰/۰۵۱	۰/۰۰۳	۰/۰۰۳	AB
	۰/۳	۰/۰۴۲	۷/۳۷	۰/۳۶	۰/۳۶	AC
	۰/۴	۰/۰۱۵۲	۱۳/۱۱	۰/۶۴	۰/۶۴	BC
	۰/۰۷۱	۰/۵۶۴۹	۰/۳۸	۰/۰۲	۰/۰۲	A <sup>2</sup>
	۱/۸۲	<۰/۰۰۰۱	۲۵۰/۶۸	۱۲/۲۴	۱۲/۲۴	B <sup>2</sup>
	۰/۴۵	۰/۰۱۱۷	۱۵/۰۳	۰/۷۳	۰/۷۳	C <sup>2</sup>

نشانی (t) تأثیر نسبتاً کمتری را نشان می‌دهد. همان‌طور که در **جدول ۴** نشان داده شده است، ضریب تعیین پیش‌بینی R<sup>2</sup> (pred) برابر ۰/۹۳۷۱ در توافق خوب با ضریب تعیین اصلاح شده (adj) R<sup>2</sup> برابر ۰/۹۸۶۸ است که نشان‌دهنده مناسب بودن مدل به دست آمده است. همچنین ضریب تعیین R<sup>2</sup> برابر ۰/۹۹۵۳ می‌تواند دقت مدل را در پیش‌بینی پاسخ نشان دهد. **شکل ۹** نزدیکی مدل پیش‌بینی شده با داده‌های تجربی را نشان می‌دهد که اعتبار مدل برآزش به دست آمده را مشخص می‌کند. در نهایت مدل درجه دو برای غیرفعال شدن کاتالیست برحسب مقادیر کد شده و مقادیر واقعی متغیرهای مستقل در روابط ۴ و ۵ بیان شده است. هر چه ضرایب یک جمله در رابطه کد شده بزرگ‌تر باشد، تأثیر آن متغیر نیز در غیر فعال شدن کاتالیست بیش‌تر است.

با توجه به اینکه مقدار P برای مدل کمتر از ۵٪ است، کفایت مدل درجه دو برای توصیف تغییرات تأیید می‌شود. مقدار P، توانایی مدل را در پیش‌بینی میزان غیر فعال شدن کاتالیست نشان می‌دهد و P < ۰/۰۰۰۱ نشان‌دهنده مناسب بودن مدل به دست آمده برای نشان دادن رابطه واقعی بین متغیرهای مستقل مورد بررسی است. مقادیر P < ۰/۰۵ برای جملات C<sup>2</sup>، B<sup>2</sup>، BC، AC، C، B، A نیز نشان می‌دهد که تمامی جملات فوق در مدل درجه دو دارای اهمیت هستند. از طرفی با توجه به مقادیر F می‌توان میزان حساسیت مدل ارائه شده برای غیر فعال شدن کاتالیست را نسبت به متغیرهای مستقل تفسیر نمود. همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای واکنش (T) با توجه به مقدار F آن مؤثرترین متغیر و درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل (X) در مقایسه با زمان لایه



شکل ۹ مقایسه مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده برای غیرفعال شدن کاتالیست

۱)، تجزیه متان (واکنش ۶)، هیدروژن دهی  $\text{CO}_2$  (واکنش ۷)، و هیدروژن دهی  $\text{CO}$  (واکنش ۸) تشکیل شود [۳۲]. از دیدگاه ترمودینامیکی، تجزیه متان مسیر اصلی برای تشکیل کک در دماهای بالاتر است، در حالی که، سه واکنش دیگر تمایل به تشکیل کک در دمای پایین‌تر دارند. با توجه به شکل ۱۰ (الف و ب)، غیرفعال شدن کاتالیست با افزایش دمای واکنش کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت که دمای بالا مانع انجام سه واکنش گرمازا برای تشکیل کک می‌گردد. علاوه بر این، در دمای بالاتر، امکان مصرف متان در واکنش اصلی رفرمینگ خشک متان (با توجه به گرماگیر بودن واکنش) بیشتر است. بنابراین مقدار کمی از  $\text{CH}_4$  برای تجزیه باقی می‌ماند. همچنین کک شکل گرفته در دمای بالاتر می‌تواند توسط معکوس واکنش بودوارد حذف شود [۳۳]. شکل ۱۰ (ب و ج)، نشان می‌دهد که افزایش زمان رسوب‌گذاری ( $t$ ) منجر به کاهش غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود زیرا منجر به یکنواختی و پراکندگی بیشتر فاز فعال می‌شود (همان‌طور که در تجزیه و تحلیل GIXRD فیلم‌های کاتالیست مشاهده شد). براساس شکل ۱۰ (الف و ج)، افزایش درصد وزنی  $\text{Co/Ni}$  تا ۵٪ منجر به کاهش قابل توجهی در غیرفعال شدن کاتالیست می‌گردد زیرا با توجه به تجزیه و تحلیل FESEM که در شکل ۳ نشان داده شده است.

همچنین با توجه به علامت ضرایب مدل، علامت مثبت نشان‌دهنده رابطه مستقیم و علامت منفی نشان‌دهنده رابطه معکوس این ضرایب با غیرفعال شدن کاتالیست است.

مدل برحسب مقادیر کد شده متغیرهای مستقل:

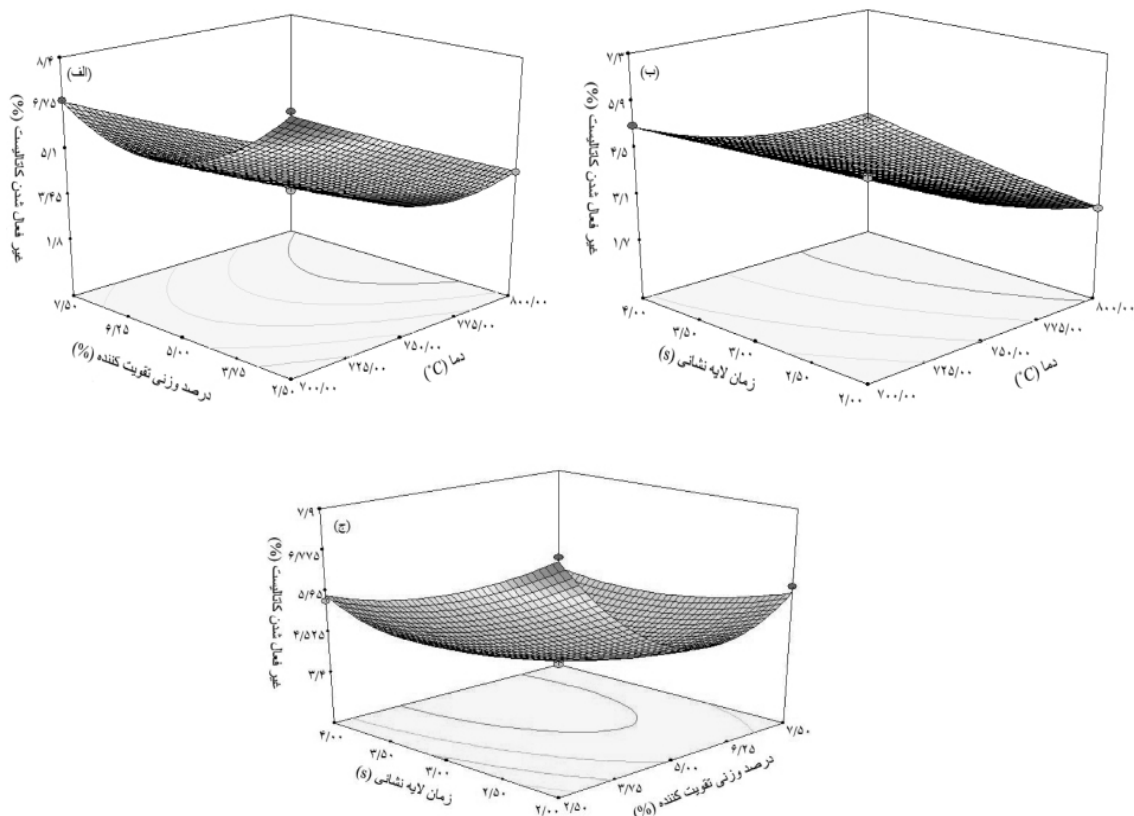
$$(۴) \text{ غیرفعال شدن کاتالیست} = +3/73-1/94 A-0/69B-0/73C+0/025AB+0/3 AC+0/4 BC+0/071A^2 +1/82B^2+0/45C^2$$

مدل برحسب مقادیر واقعی متغیرهای مستقل:

$$(۵) \text{ غیرفعال شدن کاتالیست} = +80/22917-0/1 T- 3/81833 X-8/70 t +0/0002 TX +0/006 Tt +16/0 X t + 000028/0T^2 + 0/29133X^2+ 0/44583 t^2$$

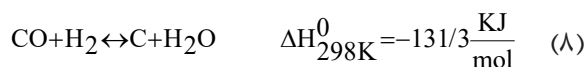
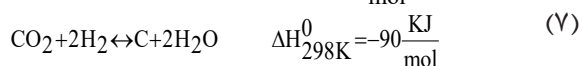
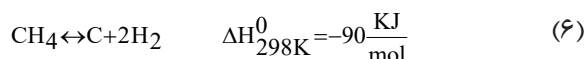
تأثیر متغیرهای فرآیند بر غیرفعال شدن کاتالیست

تأثیر متغیرهای مختلف مورد بررسی از جمله زمان لایه نشانی ( $t$ )، درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل ( $X$ ) و دمای واکنش ( $T$ ) بر روی غیرفعال شدن کاتالیست به صورت نمودارهای سه بعدی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. یک عامل مهم در توسعه یک کاتالیست، پایداری آن در شرایط واکنش است. رسوب کربن و کلوخه شدن سایت‌های فعال از دلایل اصلی غیرفعال شدن کاتالیست در فرآیند رفرمینگ خشک متان به حساب می‌آیند [۳۱]. کربن می‌تواند از طریق واکنش بودوارد (واکنش



شکل ۱۰ نمودار سه بعدی و کانتور برای مدل پیش‌بینی غیر فعال شدن کاتالیست به‌عنوان تابعی از الف) زمان لایه نشانی (t) و دمای واکنش (T) در درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل برابر ۵٪ (ب) زمان لایه نشانی (t) و درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل (X) در دمای واکنش ۷۵۰ °C (ج) درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل (X) و دمای واکنش (T) در زمان لایه نشانی ۳ min

مناسب‌تر است [۳۵].



### بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند با استفاده از روش

#### سطح پاسخ (RSM)

در این مطالعه به‌منظور تعیین شرایط عملیاتی بهینه فرآیند از روش سطح پاسخ (RSM) استفاده شد که در برنامه آنالیز برازش نرم‌افزار دیزاین اکسپرت تعبیه شده است. بدین منظور حدود بالا و پایین برای هر یک از سه متغیر فرآیندی یعنی زمان لایه نشانی (t)، درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل (X) و دمای واکنش (T) که به‌طور پیش فرض همیشه در محدوده طراحی خود قرار می‌گیرند.

با کاهش اندازه ذرات، گونه‌های کربن به‌عنوان سایت‌های بازی جدید، بیشتر در دسترس بوده و با افزایش جذب گاز اسیدی CO<sub>2</sub> و تولید Co، میزان تولید گاز سنتز را افزایش می‌دهند. این پدیده علاوه‌بر پیشبرد واکنش اصلی فرآیند (واکنش ۳)، بر کاهش کک از طریق عکس واکنش بودوارد و پایدار ماندن فعالیت کاتالیست نیز مؤثر است. این یافته‌ها با نتایج به‌دست آمده از مطالعات ژانگ و همکاران [۳۴] نیز هم‌خوانی دارد. نتایج آنها نشان داد که پایداری کاتالیست دو فلزی Co-Ni با افزودن محتوی Co (بین ۳-۵٪ وزنی) به‌سبب تشکیل فاز فعال با اندازه کوچکتر و پراکندگی مناسب‌تر افزایش می‌یابد. از طرفی افزایش بیشتر در میزان درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل تا ۷/۵٪، سبب کاهش نسبی فعالیت کاتالیستی می‌گردد. زیرا در DRM، اندازه ذرات بزرگتر برای واکنش تشکیل کک

با رآکتور بستر ثابت نیز منجر به کاهش مصرف انرژی و کاهش هزینه‌های عملیاتی می‌شود. با این حال به واسطه وجود برخی تفاوت‌ها در شرایط آزمایش کاتالیزوری، مقایسه نتایج تحقیقات مختلف به راحتی امکان‌پذیر نیست.

$$(9) \times 100 = \frac{\text{مقادیر تجربی} - \text{مقادیر پیش بینی شده توسط مدل}}{\text{مقادیر تجربی}} (\%) \text{خطا}$$

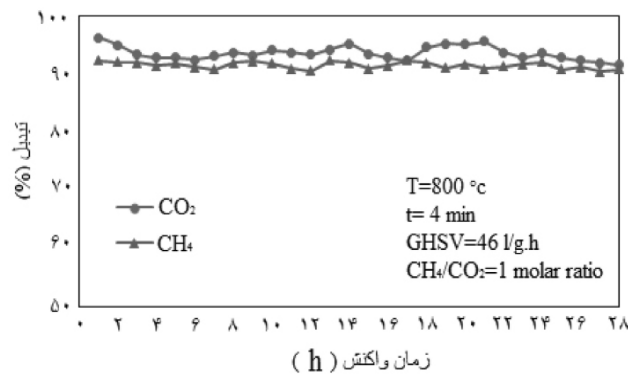
### آزمایش پایداری لایه‌های کاتالیستی در شرایط بهینه

آزمایش پایداری به مدت ۲۸ h برای بهترین نمونه در فشار ۱ atm، دمای ۸۰۰ °C، خوراکی محتوی متان، دی اکسید کربن و هلیوم با نسبت مولی ۱:۱:۸ دبی خوراک ورودی ۱۰ mL/min، با مصرف ۱۳/۰۴ mg کاتالیست (با وزن کردن نمونه قبل و بعد از فرآیند لایه نشانی)، و سرعت فضایی  $(\text{mL}/(\text{hr} \cdot \text{g}_{\text{cat}}))$  ۴۶۰۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت. **شکل ۱۱** نتایج آزمایش پایداری را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود درصد تبدیل خوراک در طول ۲۸ h حدوداً ثابت و پایدار باقی می‌ماند. مدت زمان لایه نشانی مناسب ۴ min و ترکیب بهینه اجزای نانوکاتالیست و تقویت‌کننده فاز فعال برای ۵٪ وزنی (Co/Ni) مسئول توزیع اندازه ذرات کوچک و یکنواخت و پراکندگی بالای فاز فعال هستند. بر این اساس، پایداری عالی کاتالیزور را می‌توان به توزیع اندازه ذرات یکنواخت و نانوذرات کوچک نسبت داد که باعث بهبود فعال سازی CO<sub>2</sub> از طریق معکوس واکنش بودوار می‌شود.

مشخص و محدوده هدف برای سطح پاسخ (غیرفعال شدن کاتالیست) معین گردید. در این مطالعه هدف اصلی در تعیین محدوده پاسخ این بود که میزان غیرفعال شدن کاتالیست را به حداقل برسانیم. بر این اساس و بر طبق نتایج حاصل از بهینه‌سازی، تحت شرایط بهینه به دست آمده یعنی: دمای ۸۰۰ °C، درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل برابر با ۴/۷۶ و زمان لایه نشانی ۳/۹۷ min میزان غیر فعال شدن کاتالیست برابر ۱/۹۴٪ به دست آمد که به منظور بررسی میزان دقت مدل ارائه شده، آزمایش تجربی در نقطه بهینه معرفی شده توسط نرم‌افزار انجام و بر این اساس میزان غیر فعال شدن کاتالیست تحت شرایط بهینه پیشنهادی برابر ۱/۸٪ به دست آمد. بر اساس رابطه ۹ میزان خطای میانگین برای غیرفعال شدن کاتالیست برابر ۷/۷٪ به دست می‌آید که نشان می‌دهد روش تجزیه و تحلیل آماری می‌تواند نتایج قابل اعتمادی برای تخمین شرایط بهینه در فرآیند فرمینگ خشک متان ارائه دهد. همچنین در **جدول ۵** نتایج به دست آمده در این مطالعه با سایر نتایج منتشر شده توسط سیستم‌های مشابه مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که با وجود به کارگیری روشی ساده برای آماده‌سازی کاتالیست، نتایج قابل مقایسه‌ای در مقایسه با سایر روش‌ها ارائه شده است. از طرفی استفاده از رآکتور میکرو کانال با حجم و مقدار کاتالیست کمتر در میزان تبدیل مشابه

جدول ۵ مقایسه نتایج به دست آمده در این مطالعه با نتایج مقالات منتشر شده

مرجع	روش آماده‌سازی	H <sub>2</sub> /CO نسبت مولی	درصد تبدیل متان (%)	سرعت فضایی mL/h·g <sub>cat</sub>	دما (°C)	وزن مصرفی (mg)	نوع کاتالیست
این مطالعه	PVD	۰/۹۴	۹۲/۴	۴۶۰۰۰	۸۰۰	۱۳/۰۴	Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>
[۳۶]	سل-ژل	۱/۰۱	۹۰/۱	۲۴۰۰۰	۸۵۰	۱۰۰	Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>
[۳۷]	رسوبی	۰/۹۶	۹۱	۱۸۰۰۰	۸۰۰	۱۵۰	Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>
[۳۱]	تلقیح	۱/۰۰	۹۵	۱۴۰۰۰	۷۵۰	۲۰۰	Ni-Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
[۲۷]	کندوپاش	۰/۹۷	۹۴/۸	۶۴۰۰۰	۸۰۰	۹/۳	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



شکل ۱۱ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$ ،  $\text{CO}_2$  در شرایط بهینه برای لایه‌های کاتالیستی  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  در آزمایش پایداری

اثر پارامترهای مختلف همچون زمان لایه نشانی (t)، درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل (X) و دمای واکنش (T) بر غیرفعال‌سازی کاتالیست در طول ۳۶۰ زمان واکنش مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر FESEM نشان دادند که در نانوکاتالیست‌های با ۵٪ وزنی کبالت نسبت به نیکل، ذرات تشکیل‌شده متراکم‌تر، کوچک‌تر و دارای یکنواختی بیشتری هستند به طوری که بیش از ۹۵٪ ذرات تشکیل شده کوچکتر از ۲۰ nm اندازه داشتند. علاوه بر این و براساس آنالیز EDX پراکندگی یکنواخت عناصر بر روی زیر لایه نشان داده شد و نتایج حضور همه عناصر مورد استفاده در فرآیند لایه نشانی را تایید کرد. همچنین بررسی الگوی GIXRD نشان داد که افزایش زمان لایه نشانی منجر به تشکیل لایه‌های کاتالیزوری با بلورینگی مناسب شده که این امر را می‌توان به رشد کریستال‌های دو فلزی Ni-Co و پراکندگی آنها بر روی پایه  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  نسبت داد. بنابراین در بین نمونه‌های مورد مطالعه برای شرایط بهینه یعنی درصد وزنی کبالت نسبت به نیکل برابر ۵٪ و زمان رسوب ۴ min، کمترین میزان رسوب و بالاترین میزان پایداری ثبت شد. نتایج نشان داد که کاتالیست سنتز شده در این روش، با وجود روش آماده‌سازی ساده، نتایج قابل قبولی را به همراه دارد. از طرفی با استفاده از روش رسوب فیزیکی بخار می‌توان به ساختار یکنواخت با پراکندگی مناسب فاز فعال دست یافت.

این یافته‌ها با نتایج ژانگ و همکاران [۳۴] نیز مطابقت دارد. آنها نشان دادند که اندازه ذرات کوچک، جذب  $\text{CO}_2$  را افزایش داده و منجر به مهار کامل رسوب کربن بدون از بین بردن فعالیت می‌شود. جدا از اثرات افزایش زمان رسوب‌گذاری و ترکیب بهینه نانوکاتالیست، پایداری طولانی مدت  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  را می‌توان با استفاده از زیرکونیا نیز بررسی کرد. زیرکونیا در این فرآیند به عنوان یک فاز فعال بازی عمل کرده که می‌تواند جذب گاز اسیدی  $\text{CO}_2$  را افزایش دهد. از سوی دیگر، این اکسید فلزی می‌تواند نقش یک مانع را در برابر کلوخه شدن فاز فعال ایفا کند. بر این اساس،  $\text{ZrO}_2$  اثر مناسبی را بر پایداری نانوکاتالیست نشان می‌دهد. علاوه بر این، استفاده از روش مناسب پوشش‌دهی نانوکاتالیست‌ها بر روی زیرلایه فولادی ضد زنگ به پایداری خوب نانوکاتالیست‌ها کمک کرده است.

### نتیجه‌گیری

هدف از این مطالعه ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های نیکل بنیان در فرآیند رفرمینگ خشک متان با استفاده از رآکتورهای میکروکانال بوده است. به همین منظور و با به کارگیری روش رسوب فیزیکی بخار، لایه‌های نازک  $\text{Ni-Co/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  بر روی صفحات استیل ضد زنگ لایه نشانی شدند. طراحی آزمایش‌ها با روش باکس-بنکن انجام شد و در آن



## مراجع

- [1]. Li K, Wang H, Wei Y, Yan D (2011) Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce-Fe mixed oxides: effect of calcination temperature, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 5: 3471-3482, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.038.
- [2]. Estifae P, Haghighi M, Babaluo A A, Rahemi N, Jafari M F (2014) The beneficial use of non-thermal plasma in synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalyst used in hydrogen production from reforming of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> greenhouse gases, *Journal of Power Sources*, 257: 364-373, doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.128.
- [3]. Ma J, Sun N, Zhang X, Zhao N, Xiao F, Wei W, Sun Y (2009) A short review of catalysis for CO<sub>2</sub> conversion, *Catalysis Today*, 148, 3-4: 221-231, doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.015.
- [4]. Rostrup-Nielsen J R (2000) New aspects of syngas production and use, *Catalysis Today*, 63, 2-4: 159-164, doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00455-7.
- [5]. York A P, Xiao T, Green M L (2003) Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas, *Topics in Catalysis*, 22: 345-358.
- [6]. Patel S, Kundu S, Halder P, Marzbali M H, Chiang K, Surapaneni A, Shah K (2020) Production of hydrogen by catalytic methane decomposition using biochar and activated char produced from biosolids pyrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 55: 29978-29992, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.036.
- [7]. Hou Z, Chen P, Fang H, Zheng X, Yashima T (2006) Production of synthesis gas via methane reforming with CO<sub>2</sub> on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 5: 555-561, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010.
- [8]. Zhang L, Zhang Q, Liu Y, Zhang Y (2016) Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by two-step hydrothermal method, *Applied Surface Science*, 389: 25-33, doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.063.
- [9]. Pechimuthu N A, Pant K K, Dhingra S C (2007) Deactivation studies over Ni- K/CeO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dry reforming of methane, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46, 6: 1731-1736, doi.org/10.1021/ie061389n.
- [10]. Bychkov V Y, Tyulenin Y P, Firsova A A, Shafranovsky E A, Gorenberg A Y, Korchak V N (2013) Carbonization of nickel catalysts and its effect on methane dry reforming, *Applied Catalysis A: General*, 453: 71-79.
- [11]. Rahemi N, Haghighi M, Akbar Babaluo A, Fallah Jafari M, Khorram S (2013) Conversion of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> to syngas over Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst synthesized via plasma assisted co-impregnation method: Surface properties and catalytic performance, *Journal of Applied Physics*, 114, 9: 094301, doi.org/10.1063/1.4816462.
- [12]. Rahmani F, Haghighi M, Vafaeian Y, Estifae P (2014) Hydrogen production via CO<sub>2</sub> reforming of methane over ZrO<sub>2</sub>-Doped Ni/ZSM-5 nanostructured catalyst prepared by ultrasound assisted sequential impregnation method, *Journal of Power Sources*, 272: 816-827, doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.123.
- [13]. Martinez R, Romero E, Guimon C, Bilbao R (2004) CO<sub>2</sub> reforming of methane over coprecipitated Ni-Al catalysts modified with lanthanum, *Applied Catalysis A: General*, 274, 1-2: 139-149, doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.017.
- [14]. Jabbour K, Massiani P, Davidson A, Casale S, El Hassan N (2017) Ordered mesoporous "one-pot" synthesized Ni-Mg (Ca)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as effective and remarkably stable catalysts for combined steam and dry reforming of methane (CSDRM), *Applied Catalysis B: Environmental*, 201: 527-542, doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.009.
- [15]. Li D, Li R, Lu M, Lin X, Zhan Y, Jiang L (2017) Carbon dioxide reforming of methane over Ru catalysts supported on Mg-Al oxides: A highly dispersed and stable Ru/Mg (Al) O catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 566-577, doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.050.
- [16]. Sajjadi S M, Haghighi M, Rahmani F (2014) Dry reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> over MgO-promoted Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: effect of MgO addition via sol-gel method on catalytic properties and hydrogen yield, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 70: 111-124.
- [17]. Song J H, Han S J, Yoo J, Park S, Kim D H, Song I K (2016) Effect of Sr content on hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> xerogel catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 418: 68-77, doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.035.
- [18]. Singha R K, Shukla A, Yadav A, Adak S, Iqbal Z, Siddiqui N, Bal R (2016) Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni-ZrO<sub>2</sub> catalyst, *Applied Energy*, 178: 110-125, doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.043.
- [19]. Rezaei M, Alavi S M, Sahebdehfar S, Bai P, Liu X, Yan Z F (2008) CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 3-4: 346-354, doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.08.004.
- [20]. San-José-Alonso D, Juan-Juan J, Illán-Gómez M J, Román-Martínez M C, Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 371, 54-59, doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.026.

- [21]. Zhang J, Wang H, Dalai A K (2007) Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*, 249, 2: 300-310, doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.004.
- [22]. Therdthianwong S, Siangchin C, Therdthianwong A (2008) Improvement of coke resistance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming by ZrO<sub>2</sub> addition, *Fuel Processing Technology*, 89, 160-168, doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.09.003.
- [23]. Rahemi N, Haghghi M, Babaluo A A, Fallah Jafari M, Estifae P (2013) Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19: 1566-1576, doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.024.
- [24]. Hou T, Zhang S, Xu T, Cai W (2014) Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts in a micro-channel reactor, *Chemical Engineering Journal*, 255: 149-155, doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.046.
- [25]. Kumar V, Paraschivoiu M, Nigam K D P (2011) Single-phase fluid flow and mixing in microchannels, *Chemical Engineering Science*, 66, 7: 1329-1373, doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.016.
- [26]. Mahan J E (2000) Physical vapor deposition of thin films, 336.
- [27]. Rezaei R, Moradi G (2018) Study of the performance of dry methane reforming in a microchannel reactor using sputtered Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on stainless steel, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 46: 21374-21385, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.200.
- [28]. Mahboob S, Haghghi M, Rahmani F (2017) Sonochemically preparation and characterization of bimetallic Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation time and power on catalytic properties and activity in dry reforming of CH<sub>4</sub>, *Ultrasonics Sonochemistry*, 38: 38-49, doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.039.
- [29]. شریفی م، حقیقی م، علیزاده اسلامی ع، رحمانی ف، راحمی ن. (۱۳۹۴) سنتز و تعیین خصوصیات نانوکاتالیست با استفاده از روش‌های Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> تلقیح متوالی و سل-ژل جهت استفاده در تبدیل متان و دی اکسیدکربن به گاز سنتز، مجله پژوهش نفت، دوره ۲۵ شماره: ۸۵-۱، صفحات ۱۵۷-۱۴۲،  
dor 20.1001.1.23452900.1394.25.185.11.5
- [30]. Forutan H R, Karimi E, Hafizi A, Rahimpour M R, Keshavarz P (2015) Expert representation chemical looping reforming: A comparative study of Fe, Mn, Co and Cu as oxygen carriers supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 900-911, doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.031.
- [31]. Nataj S M M, Alavi S M, Mazloom G (2018) Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using Box-Behnken design, *Journal of Energy Chemistry*, 27, 5: 1475-1488, doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.002.
- [32]. Nikoo M K, Amin N A S (2011) Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology*, 92, 3: 678-691, doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027.
- [33]. Chen Q, Zhang J, Pan B, Kong W, Chen Y, Zhang, W, Sun Y (2017) Temperature-dependent anti-coking behaviors of highly stable Ni-CaO-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Chemical Engineering Journal*, 320: 63-73, doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.029.
- [34]. Zhang J, Wang H, Dalai A K (2008) Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Applied Catalysis A: General*, 339: 121-129, doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.027.
- [35]. Rad S J H, Haghghi M, Eslami A A, Rahmani F, Rahemi N (2016) Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO<sub>2</sub> doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 11: 5335-5350, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.002.
- [36]. Sharifi M, Haghghi M, Rahmani F, Karimipour S (2014) Syngas production via dry reforming of CH<sub>4</sub> over Co-and Cu-promoted Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 21: 993-1004, doi.org/10.1016/j.jngse.2014.10.030.
- [37]. Al-Fatesh A S, Abu-Dahrieh J K, Atia H, Armbruster U, Ibrahim A A, Khan W U, Fakeeha A H (2019) Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 39: 21546-21558, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.085.



# Investigation of the Performance and Stability of Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nanocatalysts with Micro Channel Reactor in Dry Reforming of Methane

Mohamad jafar Moradi<sup>1</sup>, Gholamreza Moradi<sup>\*2</sup>, Amir Heydarinasab<sup>1</sup> and Alimorad Rashidi<sup>3</sup>

1- Department of Chemical Engineering, Islamic Azad University, Science and Research Branch, Tehran, Iran

2- Catalyſt Research Center, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran

3- Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran, Iran

gmoradi@razi.ac.ir

DOI:10.22078/PR.2022.4872.3175

Received: August/01/2022

Accepted: November/06/2022

## Introduction

Producing synthesis gas from greenhouse gases has become an interesting and challenging subject in the face of issues like global warming and its undesirable consequences [1]. Dry reforming of methane (DRM) is the main process of producing synthesis gas with a molar ratio of one [2]. Various studies have investigated ways to improve the performance and stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as well as its resistance to coke formation, with the findings indicating the effectiveness of adding promoters [3]. Due to methane decomposition and the Boudouard reaction in DRM, such catalysts are more susceptible to coke formation, hence reducing catalyst stability to some extent [4]. Adding an appropriate amount of Co results in strong metal-support interaction, reduces particle size, and improves resistance to coke formation, thus enhancing catalytic activity [5]. On the other hand, given its good oxidation-reduction and oxygen mobility properties, ZrO<sub>2</sub> increases the dispersion of carbon and facilitates its gasification, hence preventing carbon deposition [6]. DRM is often performed in fixed-bed reactors. In fixed-bed reactors, catalytic particles have different sizes, and they are randomly dispersed on the bed. This leads to the formation of uneven flow patterns and the formation of hot spots and high thermal gradients in exothermic reactions, hence significantly undermining the reactor's performance. To eliminate the problems associated with fixed-bed reactors, structured reactors have been introduced as valuable

alternatives in different processes [7]. Microchannel reactors constitute one specific type of structured reactors. The use of micrometer scale in the reaction space, coupled with the thin film of the catalyst, results in increased mass and heat transfer. Given that, in microchannel reactors, a thin film of catalyst covers the metallic surface, the reactor shows a much lower pressure drop in comparison with the time a fixed-bed reactor is used [8]. Physical vapor deposition (PVD) is a novel method for coating various materials. Using this method, thin films can be physically coated over the substrates. PVD can assist in creating durable and high quality uniform coatings which are economical as well [9]. The current study was an initial attempt to examine the optimum performance of a Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst in a microchannel reactor using Physical vapor deposition (PVD) method for catalyst coating.

## Materials and Methods

### Catalyst Coating System

Physical vapor deposition (PVD) method was used to coat the stainless-steel substrates. The main steps of this method include evaporation of source material, vapor transfer from the source material to the substrate, and formation of a thin film over the substrate through vapor deposition. The benefits of this method are the control over film thickness and the amount of material deposition. The movement of the released vapor from the material to the substrate is stimulated

by the pressure difference. When the vapor released from the source material reaches the substrate, it is condensed and transfers its heat to the substrate changing from the vapor phase to the solid phase. The coating obtained through evaporation is applied on the substrate through the germination and growth process. Gas atoms and molecules that are separated from the source material and reach the substrate with high temperature transfer their heat energy to the substrate and move over it. Their heat energy is eventually lost and they are adhered to the substrate forming a set of atomic nuclei over it. As this process continues and the number of nuclei on the substrate goes up, the nuclei stick to each other covering the surface of the substrate in the form of a thin film. At first, prior to the deposition process, the steel substrates were cleaned ultrasonically by acetone and double distilled water to remove any possible dirt. Our PVD deposition facility is Multimode VAS system, which uses RF magnetron sputtering mechanism to deposit insulator targets like  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and thermal evaporation for depositing materials in granule forms. The deposition process was performed in three steps:

1. Depositing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films by RF magnetron sputtering.
2. Depositing  $\text{ZrO}_2$  thin films by thermal evaporation
3. Depositing Co doped Ni thin films in various Co percentage using magnetron sputtering method.

### Experimental Setup for Catalytic Performance Test

The experimental set up, which was exploited to explore DRM consists of five main components: the feeding component, mass flow controller (MFC), heating rate control (furnace), chemical reaction in the microreactor, and analysis of the exit flow. All reactions were carried out under the pressure of 1 atm. In the initial stage of the experiment, all catalyst samples were reduced using hydrogen. The samples were exposed to hydrogen at a flow rate of 30 mL/min with a constant heating rate of 10 °C/min starting from the room temperature until the temperature reached 700 °C. At this temperature, the reduction operation was carried out for 3 hours. Then, the feed flow replaced the hydrogen flow with a rate of 10 mL/min. The feed at the microreactor inlet contained  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , He with a molar ratio of 1:1:8. Each test took around 360 minutes, with samples being taken every 20 minutes.

### Characterization of Catalyst Coating

#### GIXRD Analysis

Figure 1 demonstrates GIXRD pattern in the range  $2\theta = 10\text{--}80$  for the Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  thin film at 4 min deposition time. GIXRD pattern display some peaks at  $2\theta = 33.4, 38.9, \text{ and } 44.6^\circ$ , which are related to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 00-016-0394) thin films. Also, the reflections

observed at  $2\theta = 17.54, 42.2, \text{ and } 64.8^\circ$  are attributed to monoclinic  $\text{ZrO}_2$  (JCPDS: 00-007-0343). It is apparent that the diffraction peaks of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  are detectable in this pattern, confirming the synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  composite used as support. Some peaks are also observed at  $2\theta = 44.5, 51.8, \text{ and } 76.4^\circ$ , which may be related to the cubic phase of Ni (JCPDS 01-087-0712). With regard to the peaks identified for Ni, the one at  $2\theta = 44.5^\circ$  is regarded as the main peak. Based on calculations in light of Debye-Scherrer ( $0.9 \lambda/W \cos \theta$ ) and Gaussian fit method, in 4 min deposition time, Ni crystallite sizes corresponding to the main peak of Ni were found to be 11.65 nm.

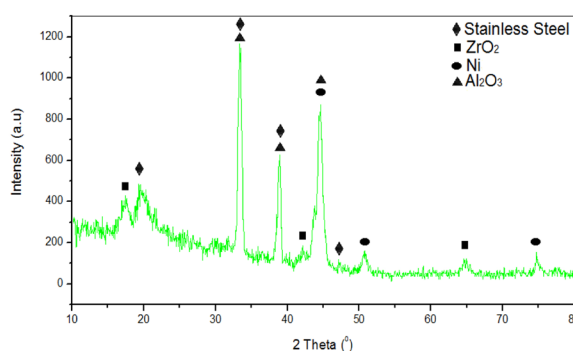


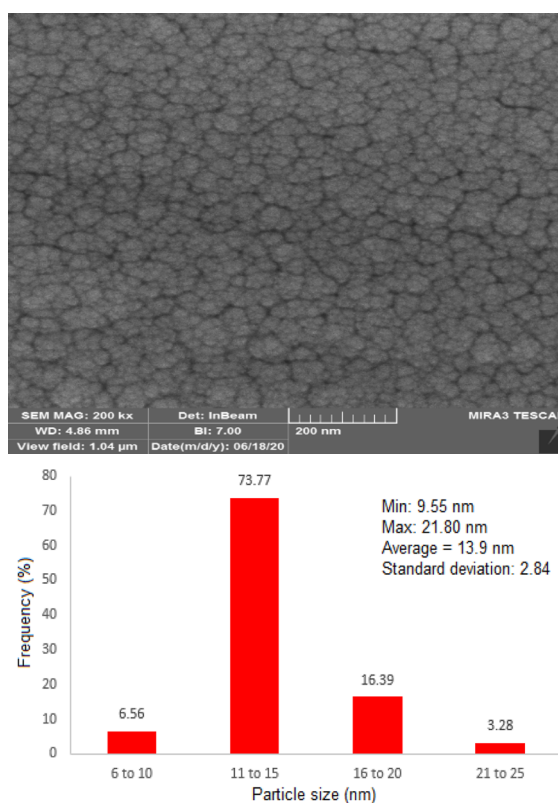
Fig. 1 The result of GIXRD for the Ni / $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  catalytic film with catalyst coating at 4 min deposition times.

### FESEM Analysis

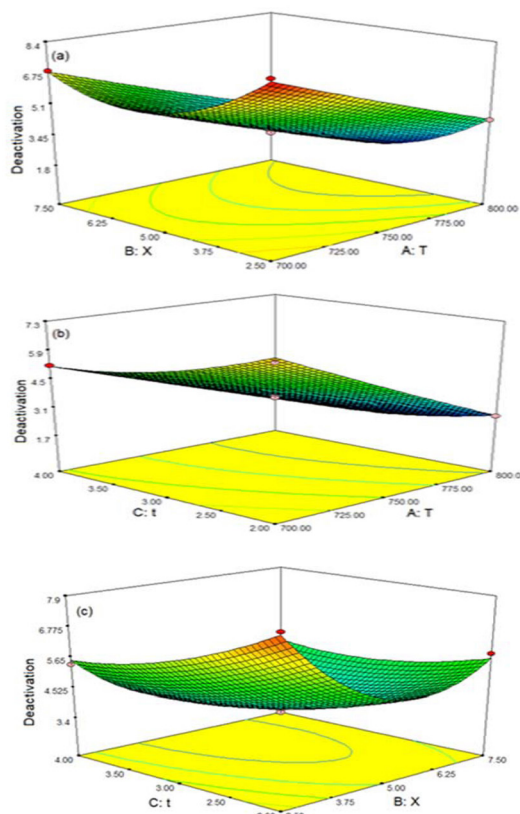
Figure 2 demonstrates FESEM image for 5Co/Ni weight percentage on scale of 200 nm. The findings suggest that surface morphology varies due to changes in Co/Ni weight percentage. In particular, increasing Co/Ni weight percentage up to 5% results in a more uniform morphology with more highly dispersed and small particles can be observed in micrographs. The synergetic effect of increasing Co/Ni weight percentage will provide a uniform environment for the nucleation and growth of metal particles, simultaneously preventing the agglomeration of metal particles on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  surface. Figure 2 demonstrates the distribution of Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  nanocatalysts synthesized by the physical vapor method, estimated through Image-J software. Considering the sample with the Co/Ni weight percentage of 5%, more than 95% of the particles are in the range of 5–20 nm, respectively. In addition, the average particle size of the sample containing Co/Ni weight percentage of 5% is 13.9 nm.

### Results and Discussion

Figure 3 displays three dimensional surface plots for the impact of deposition time (t), Co/Ni weight percentage (X), and reaction temperature (T) on catalyst deactivation. Carbon deposition and sintering are the main reasons for catalyst deactivation in DRM [10].

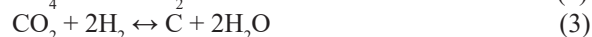
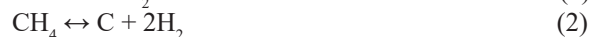


**Fig. 2** FESEM-surface image of Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  catalytic film in Co/Ni weight percentage, 5% magnified on scale 200 nm with Surface particle size distribution histogram.



**Fig. 3** Three dimensional surface plots for the predicted model of catalyst deactivation as a function of (a) Co/Ni weight percentage (X) and reaction temperature (T) at 3 min deposition time (b) deposition time (t) and reaction temperature (T) at the Co/Ni weight percentage of 5%; (C) deposition time (t) and Co/Ni weight percentage (X) at 750 °C reaction temperature.

Since carbon is formed through Boudouard reaction (Eq 1), the CH<sub>4</sub> decomposition (Eq 2), CO<sub>2</sub> hydrogenation (Eq 3), and CO hydrogenation (Eq 4) [11]. From the thermodynamic viewpoint, the main factor in coke formation at high temperatures is methane decomposition. Nonetheless, the other three reactions are more likely to form coke in lower temperatures. According to Figure (3-a,b), declined catalyst deactivation is the outcome of raising reaction temperature. It is thus concluded that high temperature blocks three exothermic reactions leading to coke formation. On the other hand, reverse Boudouard reaction can be applied to eliminate the coke formed at higher temperature [12]. Figure (3-b,c) also demonstrates that raising deposition time (t) results in reduced catalyst deactivation because it leads to more uniformity and dispersion of the active phase. As presented in Figure (3-a,c), the increase in Co/Ni weight percentage up to 5% led to a significant reduction in the catalyst deactivation. According to FESEM analysis, demonstrated in Figure 3, as particle size reduces, more carbon species are available to react with active CO<sub>2</sub> and produce CO. This phenomenon not only advances the main reaction (Eq 5), but also influences reduction in coke formation through reverse Boudouard reaction and stability of catalyst performance. This phenomenon is less notable when the particle size increases. Therefore, increasing Co/Ni weight percentage up to 7.5% leads to declined catalyst lifetime. In DRM, bigger particle size is more appropriate for coke formation reaction [13].



## Conclusions

This study aimed at investigating synthesis gas production through dry reforming of methane (DRM) using a microchannel reactor and physical vapor deposition (PVD) method for catalyst coating. Also the effect of process variables on catalyst deactivation was examined. FESEM images showed that in particular, increasing Co/Ni weight percentage up to 5% results in a more uniform morphology with more highly dispersed and small particles. Also, EDX analysis indicated a proper dispersion and, as confirmed by the results, the presence of the utilized elements in this regard. Based on the characterization results, the optimum condition were registered when the coating time was 4 min, Co/Ni weight percentage was 5%, and the reaction temperature was 800 °C. As the results of the study suggested, using PVD can offer a simple way to obtain a uniform structure of active phase with proper dispersion. The findings also suggest that if

appropriate methods are used for catalyst synthesis, microchannel reactors can be implemented using a significantly smaller amount of catalyst to yield better efficiency and stability compared to other methods.

## Nomenclatures

DRM: Dry reforming of methane

PVD: Physical vapor deposition

## References

- Li K, Wang H, Wei Y, Yan D (2011) Transformation of methane into synthesis gas using the redox property of Ce-Fe mixed oxides: Effect of calcination temperature, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 3471-3482. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.038.
- Estifae P, Haghighi M, Babaluo A A, Rahemi N, Fallah Jafari M (2014) The Beneficial Use of Non-thermal plasma in synthesis of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO nanocatalyst used in hydrogen production from reforming of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> greenhouse gases, *Journal of Power Sources*, 257: 364-373. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.128.
- Sajjadi S M, Haghighi M, Rahmani F (2014) Dry reforming of greenhouse gases CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, over MgO-promoted Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: effect of MgO addition via sol-gel method on catalytic properties and hydrogen yield, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70: 111-124, doi.org/10.1007/s10971-014-3280-1.
- Zhang L, Zhang Q, Liu Y, Zhang Y (2016) Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalysts prepared by two-step hydrothermal method, *Applied Surface Science* 389: 25-33, doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.063.
- San-José-Alonso D, Juan-Juan J, Illán-Gómez M J, Román-Martínez M C (2009) Ni,Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane, *Applied Catalysis A:General*, 371: 54-59, doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.026.
- Rahemi N, Haghighi M, Babaluo A, Fallah Jafari M, Estifae P (2013) Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19: 1566-1576,doi.org/10.1016/j.jiec.2013.01.024.
- Hou T, Zhang S, Xu T, Cai W (2014) Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over Ir/CeO<sub>2</sub> catalysts in a micro-channel reactor, *Chemical Engineering Journal*, 255: 149-155, doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.046.
- Laguna O H, Domínguez M I, Centeno M A, Odriozola J A (2016) Chapter 4 - Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors, *New Materials for Catalytic Applications*, 81-120,

- doi.org/10.1016/B978-0-444-63587-7.00004-4.
9. Mazzi A, Bazzanella N, Orlandi M, Edla R, Patel N, Fernandes R, Miotello A (2016) Physical vapor deposition of mixed-metal oxides based on Fe, Co and Ni as water oxidation catalysts, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42: 155–158, doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.006.
  10. Nataj S M M, Alavi S M, Mazloom G (2018) Modeling and optimization of methane dry reforming over Ni–Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using Box–Behnken design. *Journal of Energy Chemistry*, 27: 1475–1488, doi.org/10.1016/j.jechem.2017.10.002.
  11. Nikoo M K, Amin N (2011) Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology* 92: 678–691, doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027.
  12. Chen Q, Zhang J, Pan B, Kong W, Chen Y, W Zhang, Sun Y (2017) Temperature-dependent anti-coking behaviors of highly stable Ni–CaO–ZrO<sub>2</sub> nanocomposite catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Chemical Engineering Journal*, 320: 63–73, https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.029.
  13. Rad S J H, Haghghi M, Rahemi N (2016) Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO<sub>2</sub> doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 5335–5350, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.002.