

سنتز و تعیین خصوصیات نانو کاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ با استفاده از روش‌های تلقیح متوالی و سل-ژل جهت استفاده در تبدیل متان و دی اکسید کربن به گاز سنتز

مه‌دی شریفی^{۱،۲}، محمدحقیقی^{۱،۲*}، علی‌علیزاده اسلامی^{۱،۲}، فرهاد رحمانی^{۱،۲} و نادر راحمی^{۱،۲}

۱- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

۲- مرکز تحقیقات راکتور و کاتالیست، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران

تاریخ دریافت: ۹۳/۱/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۲/۱۷

چکیده

در این مطالعه تأثیر روش سنتز سل-ژل در مقایسه با روش پر کاربرد تلقیح بر خواص و عملکرد کاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ در فرآیند ریفرمینگ خشک متان مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص کاتالیست‌ها توسط آنالیزهای FTIR، EDS، BET، PSD، XRD، FESEM، TG-DTG بررسی گردیدند. نتایج آنها نشان داد روش سل-ژل در مقایسه با روش تلقیح سبب افزایش یکنواختی اندازه ذرات شده، اما به دلیل فشردگی ذرات و کاهش فضاهای متخلخل، سطح ویژه کاهش یافته است. همچنین، این روش موجب تولید فازهای بسیار نزدیک به فاز آمورف شده و خاصیت بازی کاتالیست در این روش به دلیل حضور بیشتر گروه‌های عاملی OH- افزایش یافته است. عملکرد کاتالیست‌ها به صورت تابعی از دما (۵۵۰ تا ۸۵۰ °C) و به شکل تبدیل خوراک، بازدهی محصولات و نسبت گاز سنتز تولید شده در فرآیند گزارش شده‌اند. کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل در همه دماها دارای نتایج مناسب‌تری نسبت به کاتالیست دیگر بوده و مناسب‌ترین نتایج در دمای ۸۵۰ °C به دست آمده است. نسبت گاز سنتز تولیدی در این دما ۰/۹۴ بوده که نزدیک‌ترین مقدار به نسبت استوکیومتری نسبت به سایر آزمایش‌ها در این مطالعه است.

کلمات کلیدی: نانو کاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂، تلقیح، سل-ژل، ریفرمینگ خشک متان، گاز سنتز

مقدمه

یک بوده که همواره به دلیل حضور واکنش‌های جانبی و عدم کنترل آنها، تحت تأثیر قرار گرفته است. لذا، تولید کاتالیستی با خواص فیزیکی شیمیایی مناسب که فرآیند را در تولید گاز سنتز با نسبتی نزدیک به یک یاری نماید، بسیار مورد توجه بوده است [۱-۱۲]. روش‌های تولید مواد نانوساختار در آماده‌سازی کاتالیست‌ها، اثرات بسیار مطلوبی بر خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات داشته‌اند.

کاربرد فرآیند ریفرمینگ خشک متان به دلیل مصرف دو گاز گلخانه‌ای متان و دی‌اکسید کربن می‌تواند اثرات زیست محیطی بسیاری مناسبی بر اتمسفر زمین داشته باشد. مزایای دیگر این فرآیند، تولید گاز سنتز با نسبت

آنالیزهای XRD، SEMBET، FTIR، EDS و TG-DTG مورد ارزیابی قرار گرفت و فعالیت کاتالیست به عنوان تابعی از دما به صورت تبدیل خوراک، بازدهی محصولات و نسبت گاز سنتز تولید شده، گزارش شده است.

مواد اولیه و روش های سنتز نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ مواد مورد استفاده در سنتز نانوکاتالیست ها

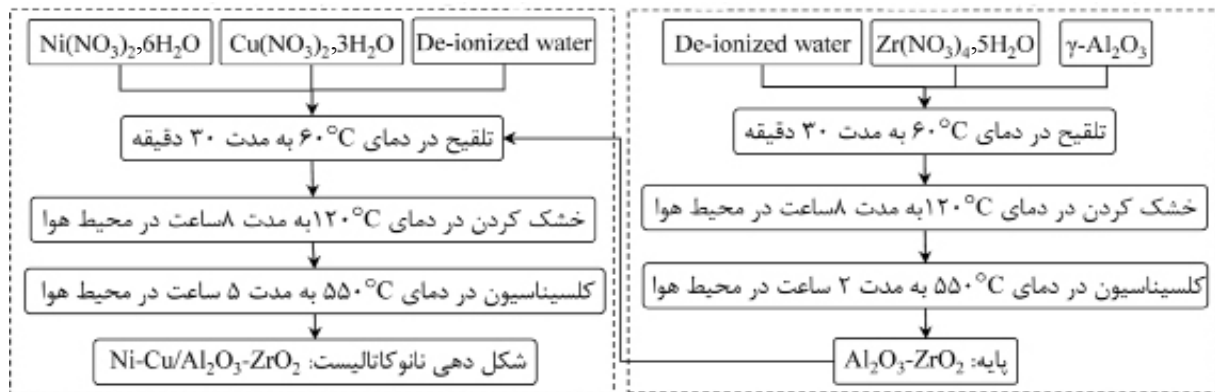
پیش ماده های استفاده شده در سنتز نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ به روش تلقیح، پودر گاما-آلومینا (γ-Al₂O₃) به عنوان پایه نانوکاتالیست، نترات مس (Cu(NO₃)₂·6H₂O) و نترات نیکل [Ni(NO₃)₂·6H₂O] تأمین کننده فازهای فعال و نمک زیرکونیوم نترات [Zr(NO₃)₄·5H₂O] در نقش تقویت کننده پایه بودند. ماده اولیه تقویت کننده و فازهای فعال در نانوکاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل همان مواد به کار رفته در روش تلقیح بودند با این تفاوت که از آلومینیوم-تری-سکند-بوتوکساید (Al-tri-sec-Butoxide) به عنوان پایه، استیل استون و ایزوپروپانول نیز به ترتیب در نقش عامل ژل کننده و حلال استفاده شد. به جز نمک زیرکونیوم نترات که تهیه شده از شرکت آلدریچ (Aldrich) بوده، سایر مواد از شرکت مرک (Merck) خریداری شده اند.

روش های سنتز نانوکاتالیست ها

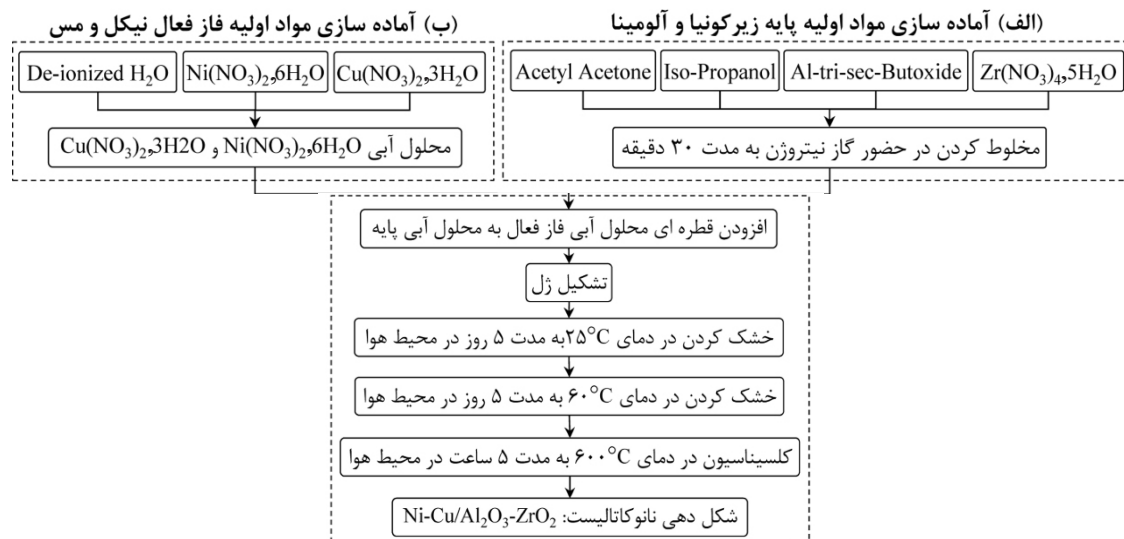
مراحل آماده سازی نانوکاتالیست Ni (10 wt%)-Cu (3 wt%) Al₂O₃ (90 wt%)-ZrO₂ (10 wt%) به روش های تلقیح متوالی و سل-ژل به ترتیب در شکل های ۱ و ۲ ارائه شده است. همان طور که شکل ۱ نشان می دهد، در مرحله اول جهت آماده سازی پایه Al₂O₃-ZrO₂ ابتدا مقدار مقتضی از پودر گاما-آلومینا و نمک زیرکونیا را در دمای ۶۰°C و به مدت ۳۰ min در آب مقطر تحت اختلاط نسبتاً شدید حل کرده و پس از عملیات خشک کردن در دمای ۱۲۰°C به مدت ۸ hr و کلسیناسیون در دمای ۵۵۰°C در مدت زمان ۲ hr، پودر پایه نانوکاتالیست مذکور آماده شد. در مرحله دوم، مجدداً پودر آماده شده Al₂O₃-ZrO₂ به همراه نمک نترات نیکل و نترات مس در آب مقطر حل شدند.

از اساسی ترین مزایای آن افزایش راندمان و بازدهی، کاهش مصرف انرژی و مواد اولیه، افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست، بالا بردن سطح و انتخاب پذیری آنها، کاهش آلودگی و در نهایت کوچک شدن ابعاد واحدهای صنعتی می باشند [۱۰-۱۳ و ۱۷]. علاوه بر روش سنتز در تهیه یک نانوکاتالیست، ترکیبات تشکیل دهنده آن اعم از فلز فعال، پایه و تقویت کننده مناسب نیز نقش مؤثری در خواص فیزیکی-شیمیایی نانوکاتالیست و در نتیجه فعالیت و پایداری آن ایفا می کنند [۲۰-۲۲].

تحقیقات گذشته نشان داده اند، پایه Al₂O₃-ZrO₂ دارای نتایج مناسب و بهینه ای در صنایع تبدیلی، به خصوص تبدیل متان بوده است [۶، ۱۰، ۱۵، ۱۷، ۲۳-۲۶]. از آثار حضور زیرکونیا به همراه آلومینا می توان به مواردی چون کاهش کک گرفتگی [۲۷]، جذب ترکیبات میانی و گازی سازی آنها [۲۴]، تحریک پذیر بودن اکسیژن زیرکونیا نسبت به آلومینا و افزایش خاصیت بازی [۲۸] اشاره کرد. در زیرکونیا گروه عاملی OH- و Zr⁴⁺ خاصیت بازی ایجاد می کنند [۲۵ و ۳۰]. جهت سنتز Al₂O₃-ZrO₂ روش های متفاوتی از جمله تلقیح همزمان [۲۹]، رسوبی [۵]، گرافتینگ [۲۴]، سل-ژل [۱۵، ۱۷، ۲۶، ۲۸، ۳۱ و ۳۲] و پچینی [۳۳] به کار گرفته شده است. فلز نیکل به دلیل ارزانی، در دسترس بودن و فعالیت بالا، گزینه ای مناسب به عنوان فاز فعال در تبدیل متان می باشد [۳۴]. بررسی های انجام شده پیرامون تقویت کننده های فاز فعال نشان داده، مس علیرغم کاهشی که در سطح کاتالیست ایجاد می کند اما سرعت تشکیل کک بر روی آن در محدوده قابل قبولی بوده است. این فلز فعالیت بالایی در واکنش تخریب متان از خود نشان داده است [۳۵ و ۳۶]. مقدار بهینه مس در ترکیب Ni-Cu در برخی مطالعات مقدار ۳ درصد وزنی گزارش شده است [۹، ۳۵ و ۳۷]. این پژوهش به بررسی تأثیر روش سنتز سل-ژل بر خواص فیزیکی-شیمیایی کاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ خواهد پرداخت همچنین کاتالیست مذکور به روش تلقیح نیز تهیه شد تا بدین وسیله اثرات برهمکنش بین ترکیبات به کار رفته در هر روش مورد ارزیابی قرار گیرند. خواص کاتالیست توسط



شکل ۱- مراحل سنتز نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ به روش تلقیح متوالی



شکل ۲- مراحل سنتز نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ به روش سل-ژل

و نیترات مس در آب مقطر تهیه و قطره قطره با سرعت کمی به محلول پایه اضافه شد تا ژل مورد نظر تهیه شود. عملیات خشک کردن طی دو مرحله ۵ روزه تحت جریان هوای محیط در دماهای ۲۵ و ۶۰°C صورت پذیرفت. دو مرحله بودن این عملیات به جهت کنترل بیشتر در تولید نانوذرات در مقیاس مناسب نانومتری بوده است. پس از کلسیناسیون در دمای ۶۰۰°C به مدت ۵ ساعت، پودر نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ به روش سل-ژل آماده گردید. کاتالیست‌ها به شکل استوانه‌ای و با قطر ۲ میلی‌متر و طول ۴ mm شکل‌دهی شدند.

شرایط همزدن، خشک کردن و کلسیناسیون همانند مرحله قبل بوده و پس از طی این مراحل و شکل‌دهی، نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ به روش تلقیح آماده گردید.

نمودار جریان سنتز در شکل ۲ بیان می‌دارد که جهت آماده‌سازی نانوکاتالیست مورد نظر به روش سل-ژل ابتدا نمک نیترات زیرکونیا و آلومینیوم-تری-سکند-بوتوکساید در حلال ایزوپروپانول حل شد. عمل اختلاط این محلول تحت اتمسفر نیتروژن به مدت ۳۰ min انجام شد و عامل ژل‌کننده استیل استون از همان ابتدا به محلول اضافه گردید. محلول فاز فعال از حل کردن نمک نیترات نیکل

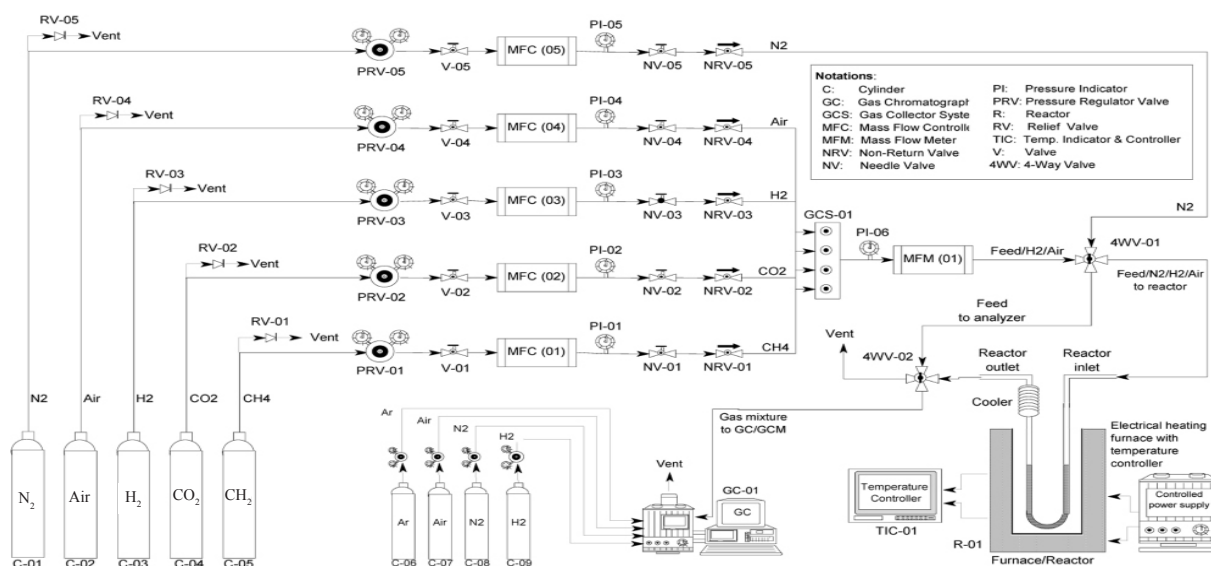
بخش اصلی سیستم خوراک‌دهی، سیستم راکتوری و سیستم ارزیابی محصولات توسط دستگاه GC (GC Chrom، شرکت طیف گستر فراز، ایران) است. مخلوطی از گازهای متان و دی‌اکسیدکربن با خلوص ۹۹/۹۹٪ به عنوان خوراک به کار گرفته شد. به منظور کنترل دقیق دبی خوراک ورودی، از شیرهای کنترلی MFC استفاده شد تا علاوه بر افزایش ایمنی، دقت آزمایشات بالا نگه داشته شود. سیستم راکتوری شامل یک میکروراکتور U شکل از جنس کوارتز و قطر داخلی ۶ mm بوده که به منظور تأمین حرارت مورد نیاز در داخل یک کوره الکتریکی قرار گرفته است. در هر مرحله از فرآیند، مقدار ۰/۱ g کاتالیست تازه همراه مقدار معینی خرده شیشه‌های کوارتزی جهت تسهیل فرآیندهای انتقال حرارت و جرم و نیز تثبیت طول بستر کاتالیستی در داخل راکتور قرار داده شد. کاتالیست‌های مورد مطالعه قبل از شروع هر تست راکتوری جهت احیا تحت جریان هیدروژن با دبی $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ ، دمای 700°C و به مدت ۳ hr قرار گرفتند. ارزیابی خوراک و ترکیبات موجود در محصول توسط دستگاه GC مجهز به دو ستون Agilent molecular sieve و Plot-U و همچنین دو آشکارساز TCD و FID انجام گرفت.

روش‌های تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌ها

به منظور شناسایی ساختارهای کریستالی نانوکاتالیست و بررسی فازهای موجود در آن از آنالیز XRD (model D8 advance, Germany Bruker) استفاده شده است. ارزیابی مورفولوژی و اندازه ذرات نانو ساختارهای موجود در نانوکاتالیست توسط آنالیز، FESEM (HITACHI S-4160) انجام پذیرفت. آنالیزهای BET (Quantachrome chembet-3000) و FTIR (UNICAM 4600) به ترتیب جهت تعیین سطح ویژه کاتالیست و بررسی گروه‌های عاملی موجود در سطح کاتالیست به کار گرفته شدند. همچنین، به منظور تخمین دمای کلسیناسیون، بررسی پایداری حرارتی نانوکاتالیست پیش از کلسیناسیون و اثر دما بر آن، از آنالیز (Pyris Diamond- Perkin Elmer Co) TG-DTG استفاده گردیده است. ارزیابی توزیع اندازه ذرات به کمک نرم‌افزار Image-J انجام شد و از آنالیز عنصری EDX (TESCAN, VEGAII) جهت بررسی عناصر موجود در کاتالیست بهره گرفته شد.

روش ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها

جهت ارزیابی فعالیت و عملکرد کاتالیست‌ها در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، از پایلوت فشار پایین این فرآیند استفاده شد که شمایی از آن در شکل ۳ نشان داده شده است. این سامانه شامل سه



شکل ۳- سامانه آزمایشگاهی ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ سنتزی به روش‌های تلقیح متوالی و سل-ژل جهت استفاده در تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن به گاز سنتز

همچنین، الگوی (ب) علاوه بر وجود گاما آلومینا، حضور فازهای نیکل اکسید و تتراگونال زیرکونیا را به ترتیب در $79/6^\circ$ ، $75/6^\circ$ ، $63/0.2^\circ$ ، $43/38^\circ$ ، $37/3^\circ$ $2\theta = 0$ (JCPDS: 01-073-1519) و $50/7^\circ$ ، $60/2^\circ$ ، $35/3^\circ$ ، $30/2^\circ$ $2\theta = 0$ (JCPDS: 01-080-0784) تأیید می‌کند. اندازه دانه‌ها در این روش که توسط فرمول شرر اندازه‌گیری شده برای آلومینا $15/9$ nm، اکسید نیکل $9/2$ nm و زیرکونیا $10/5$ nm محاسبه شدند. به دلیل حضور 10% نیکل و فعالیت بالای این فلز در ورود به ساختار آلومینا، می‌توان پیک‌های مختصری از اسپینل $NiAl_2O_4$ را در $59/5^\circ$ ، $45/0^\circ$ ، $37/0^\circ$ ، $31/4^\circ$ $2\theta = 0$ (JCPDS: 01-010-0339) مشاهده کرد، البته به جز $65/5^\circ$ ، $31/4^\circ$ $2\theta = 0$ در سایر زوایا دارای همپوشانی شدیدتری با سایر فازها می‌باشند. پیرامون تولید اسپینل $CuAl_2O_4$ در کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح نظر جامعی نمی‌توان داد زیرا پیک‌های شاخص این فاز در همه زوایا دارای همپوشانی شدیدی با سایر ترکیبات می‌باشد. با توجه به عدم حضور پیک مشخصی در $55/7^\circ$ $2\theta = 0$ می‌توان بیان داشت که این ترکیب اسپینل به دلیل کمبود درصد جرمی مس (3%) و یا حضور ممانعت‌کننده زیرکونیا تشکیل نشده یا مقدار آن بسیار کم بوده است. عدم مشاهده پیک‌های فاز CuO نیز به دلیل درصد وزنی پایین مس و یا تشکیل فاز آمورف آن می‌باشد.

فرآیند ریفرمینگ خشک متان در فشار اتمسفریک، با نسبت خوراک $CH_4/CO_2=1$ و دبی 40 cm³/min انجام شد. با تغییر دما در محدوده 550 تا $850^\circ C$ ، عملکرد کاتالیست‌ها بر حسب تبدیل خوراک، بازدهی محصولات و نسبت گاز سنتز تولید شده در فرآیند با تغییرات دما مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در بخش بعد بررسی شده‌اند. روش محاسبه تبدیل خوراک و بازدهی محصولات به شرح زیر می‌باشند:

$$(1) \quad 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{cat}} d\lambda}{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{ref}} d\lambda} \% \text{ تبدیل}$$

$$(2) \quad 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{cat}} d\lambda}{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{ref}} d\lambda} \% \text{ بازدهی}$$

$$(3) \quad 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{cat}} d\lambda}{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{ref}} d\lambda} \% \text{ پهن}$$

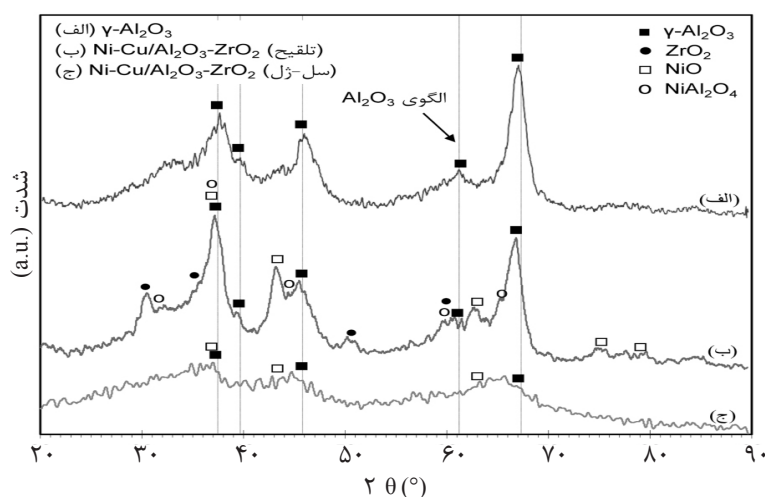
$$(4) \quad 100 \times \frac{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{cat}} d\lambda}{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} I_{i, \text{ref}} d\lambda} \% \text{ پهن}$$

نتایج و بحث

تعیین خصوصیات نانوکاتالیست‌های سنتزی

آنالیز XRD نانوکاتالیست‌ها

الگوی XRD پودر $\gamma-Al_2O_3$ و نانوکاتالیست $Ni-Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ سنتز شده به دو روش تلقیح و سل-ژل در شکل ۴-الف، ۴-ب و ۴-ج نشان داده شده‌اند. در الگوی (الف) پیک‌های آلومینا در $67/3^\circ$ ، $45/8^\circ$ ، $42/8^\circ$ ، $39/7^\circ$ ، $37/44^\circ$ $2\theta = 0$ (JCPDS: 00-004-0880) به وضوح قابل رؤیت می‌باشند.



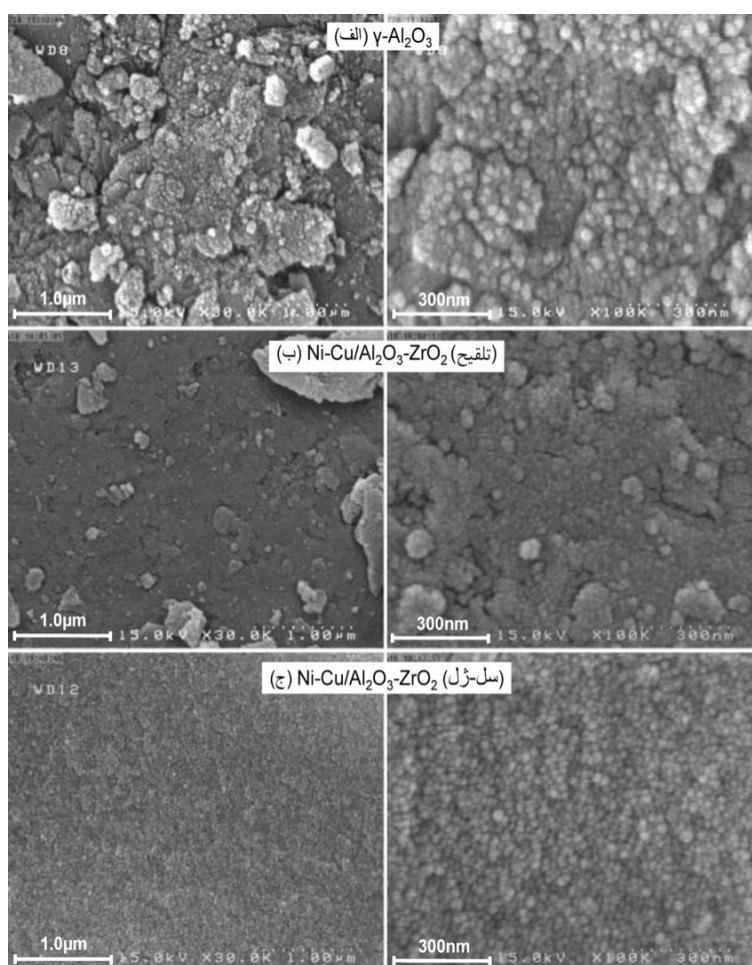
شکل ۴- آنالیز XRD پایه آلومینا (الف) و نانوکاتالیست $Ni-Cu/Al_2O_3-ZrO_2$ سنتزی به روش‌های تلقیح (ب) و سل-ژل (ج)

کم بودن مقدار زیرکونیا در ترکیب نانوکاتالیست (۱۰٪) نیز بر کاهش شدت پیک‌های این ماده مؤثر بوده است. عدم وجود هرگونه پیک مشخصی از ترکیبات اسپینل (NiAl_2O_4) و CuAl_2O_4 در الگوی (ج) می‌تواند به دلیل پراکندگی مناسب فازها به‌ویژه زیرکونیا باشد که به دلیل ماهیت روش سل-ژل به وجود آمده‌اند. این ماده همانند سدی مانع از ورود Ni و Cu به ساختار آلومینا شده است. عدم رشد فازهای کریستالی و تولید ترکیبات اسپینل به دلیل ماهیت روش سل-ژل و حضور زیرکونیا در مطالعات گذشته نیز به اثبات رسیده است [۳، ۴، ۳۷، ۳۸ و ۴۰].

آنالیز FESEM نانوکاتالیست‌ها

در شکل ۵-الف، ب و ۵-ج تصاویر FESEM آلومینای خالص (الف) در مقایسه با نانوکاتالیست سنتز شده به روش‌های تلقیح (ب) و سل-ژل (ج)، در دو مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و $300\ \text{nm}$ نشان داده شده است.

کاهش شدت پیک‌های آلومینا به سبب حضور فازهای جدید افزوده شده به آن می‌باشد که رشد دانه‌ها و کریستال‌های این ماده را با مشکل مواجه کرده، افزایش شدت پیک در $2\theta=37/44^\circ$ به دلیل همپوشانی‌های فازهای مختلف در این زاویه است. همچنین انتقال پیک $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به زوایای پایین‌تر علاوه بر ممانعت فضایی ایجاد شده توسط سایر فازها، به دلیل تولید ترکیبات اسپینل NiAl_2O_4 می‌باشد. با مقایسه دو الگوی (ب) و (ج) اثر تغییر روش سنتز از تلقیح به سل-ژل به وضوح قابل مشاهده است. در روش سل-ژل به دلیل بالا رفتن پراکندگی، فازهای مورد نظر به فاز آمورف نزدیک و شدت پیک‌ها ضعیف‌تر و پهن‌تر شده است. آنالیز FESEM در بخش بعد به طور واضح این موضوع را به اثبات می‌رساند. این موضوع برای زیرکونیا شدت بالاتری دارد زیرا در نمودار (ج) پیک مناسبی برای آن مشاهده نشده است، همچنین به این نکته نیز باید توجه داشت که

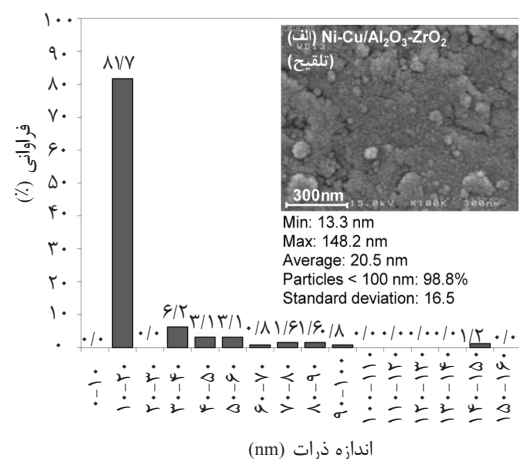
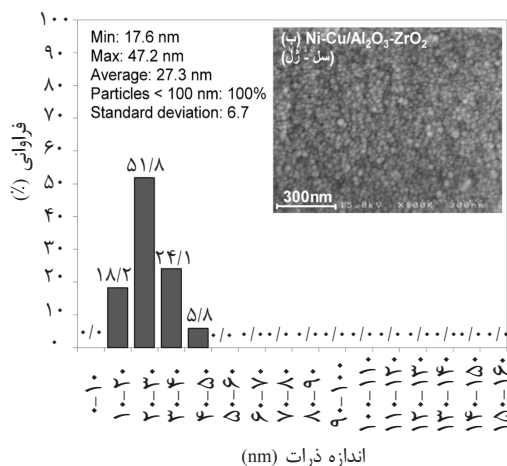


شکل ۵-الف) آنالیز FESEM پایه آلومینا، (ب) نانوکاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ سنتزی به روش تلقیح و (ج) سل-ژل.

ناهمواری‌های سطح کاهش پیدا کرده و تراکم ذرات در کنار یکدیگر بیشتر شده است.

بررسی آماری توزیع اندازه ذرات در دو روش تلقیح و سل-ژل با توجه به تصاویر FESEM در مقیاس ۳۰۰ nm به ترتیب در شکل ۶-الف و ۶-ب مشاهده می‌شود. نتایج این ارزیابی برای روش تلقیح در شکل ۶-الف نشان می‌دهد که متوسط اندازه ذرات ۲۰/۵ nm و ذرات در محدوده ۱۰ تا ۱۵۰ nm پراکندگی داشته‌اند. البته تصویر در مقیاس بزرگ‌تر (شکل ۵-ب) حضور ذراتی در مقیاس ۱ μm را نیز تأیید می‌کند. در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل نیز متوسط اندازه ذرات ۲۷/۳ nm و در محدوده ۱۷/۶ تا ۴۷/۲ nm پراکندگی داشته‌اند. علی‌رغم کمتر بودن متوسط اندازه ذرات در کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح در مقیاس ۳۰۰ nm نسبت به روش سل-ژل این نکته حائز اهمیت می‌باشد که کلیه ذرات تولید شده در روش سل-ژل کمتر از ۵۰ nm بوده‌اند اما حدود ۱۰٪ از ذرات در روش تلقیح بیش از ۵۰ nm بوده‌اند که این ذرات می‌توانند نقاط مستعدی جهت کک‌گرفتنی و غیر فعال شدن کاتالیست مذکور باشند. البته باید به این نکته هم توجه داشت که با بالا رفتن مقیاس تصویربرداری سهم ذرات با ابعاد وسیع در کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح افزایش یافته اما در روش سل-ژل همان روند یکنواختی قبل تداوم دارد. اثرات منفی ذرات بزرگ در فعالیت کاتالیست در ارزیابی عملکرد کاتالیست‌ها در حین فرآیند آشکار خواهد شد.

مقایسه تصاویر (الف) و (ب) نشان می‌دهد که افزودن نیکل، مس و زیرکونیا به روش تلقیح سبب کاهش اندازه ذرات و یکنواختی توزیع آنها شده، البته ذراتی بزرگ‌تر از ابعاد نانومتری نیز وجود دارد که با بزرگ شدن مقیاس تصویربرداری در ابعاد میکرومتر نیز مشاهده می‌شوند. حضور این ذرات بر سطح کاتالیست پتانسیل کاتالیست جهت تولید و رشد کک در حین فرآیند را بالا می‌برد که نتیجه آن کاهش سریع و شدید فعالیت می‌باشد. اما در روش سل-ژل توزیع اندازه ذرات بسیار یکنواخت‌تر می‌باشد و این یکنواختی کیفیت خود را در تصاویر با مقیاس بزرگ‌تر نیز حفظ کرده است. این موضوع نشان از توانایی بهتر روش سل-ژل در کنترل توزیع اندازه ذرات دارد. با استفاده از عامل ژل‌کننده استیل استون پیوندهای واسطه‌ای در شبکه ژل ایجاد می‌گردد که مانعی در برابر کلوخه شدن ذرات در حین سنتز می‌باشد. این خواص تأییدی بر نتایج مشاهده شده در نمودار XRD می‌باشد. همان‌طور که مشاهده شد در کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح ذرات بسیار بزرگ حتی در مقیاس میکرومتر تولید شده که این امر می‌تواند پتانسیل رشد دانه‌ها در ذرات را افزایش دهد. این مباحث با حضور پیک‌های شدید در الگوی XRD به اثبات رسید. اما در روش سل-ژل به دلیل پراکندگی بالا و عدم حضور ذرات بزرگ رشد دانه‌ها محدودتر و پیک‌های مشاهده شده پهن تر و ضعیف‌تر از روش تلقیح بودند. با مقایسه دقیق‌تر تصاویر می‌توان گفت به ترتیب از شکل (الف) تا (ج) میزان



شکل ۶- آنالیز اندازه ذرات نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ سنتزی به روش‌های تلقیح (الف) و سل-ژل (ب).

اندازه‌گیری شده سطح برای آلومینای خالص $116 \text{ m}^2/\text{gr}$ و برای کاتالیست‌های تهیه شده به روش‌های تلقیح و سل-ژل به ترتیب $71 \text{ m}^2/\text{gr}$ و $43 \text{ m}^2/\text{gr}$ بودند. از آنجا که سهم ذرات کوچکتر در روش تلقیح بیشتر از روش سل-ژل بود انتظار می‌رفت که سطح نانوکاتالیست در روش تلقیح بیشتر از روش سل-ژل شود. با توجه به این واقعیت که کاهش اندازه ذرات سبب افزایش سطح ویژه می‌گردد، این نتایج با مشاهدات به دست آمده از آنالیز FESEM همخوانی دارد. سرعت بالای آبکافت در روش سل-ژل دلیلی بر کاهش سطح ویژه کاتالیست می‌باشد. همچنین، مسدود شدن فضاهای متخلخل آلومینای خالص توسط مواد افزوده شده به آن می‌تواند دلیل کاهش سطح کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح نسبت به آلومینا باشد. همان‌طور که در تصاویر FESEM مشاهده شد تراکم ذرات در روش تلقیح بیشتر از آلومینای خالص و در روش سل-ژل شدیدتر از دو مورد دیگر می‌باشد. این نتیجه با کاهش سطح ایجاد شده در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل هم ارز بوده و آنرا تأیید می‌کند زیرا کاهش فضاهای متخلخل و ناهمواری‌های سطح، اثر مستقیم بر کاهش سطح ویژه کاتالیست دارد.

آنالیز FTIR نانوکاتالیست‌ها

در شکل ۸ نمودار FTIR آلومینای خالص (الف) و دو نانوکاتالیست سنتز شده به روش تلقیح (ب) و روش سل-ژل (ج) مشاهده می‌شود.

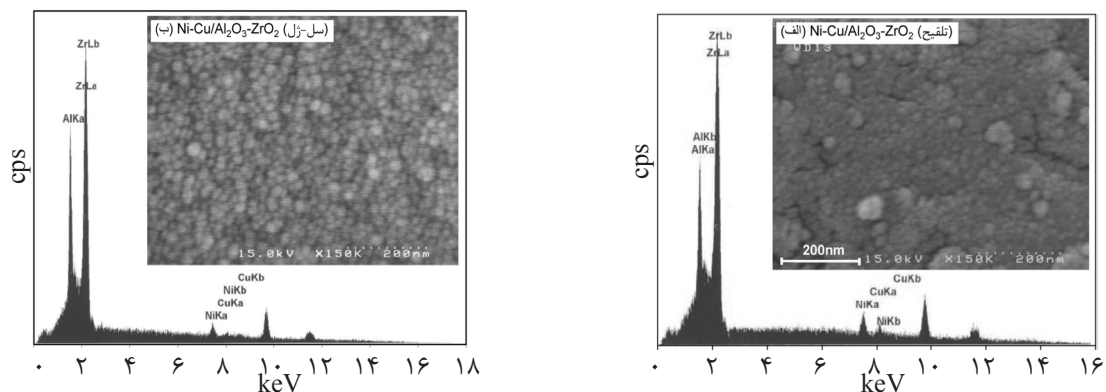
در مجموع اندازه ذرات در روش تلقیح تا حدی مناسب‌تر، اما توزیع و یکنواختی پراکندگی در روش سل-ژل بهتر می‌باشند. همان‌طور که عنوان شد، این یکنواختی می‌تواند به دلیل استفاده از استیل استون به عنوان عامل ژل کننده باشد. این ماده به دلیل دارا بودن خاصیت اسیدی، با کاهش pH موجب افزایش سرعت آبکافت شده و زمان فرآیند تولید ژل را کاهش می‌دهد و در نتیجه، سبب افزایش کنترل روش بر اندازه ذرات می‌شود. با توجه به آنچه که در مطالعه سئو و همکاران [۴۰] نیز بیان گردیده، حضور زیرکونیا در کاهش رشد ذرات به محدوده‌های بالاتر از 50 nm موثر بوده است که این ادعا در روش سل-ژل صددرصد می‌باشد.

آنالیز EDS نانوکاتالیست‌ها

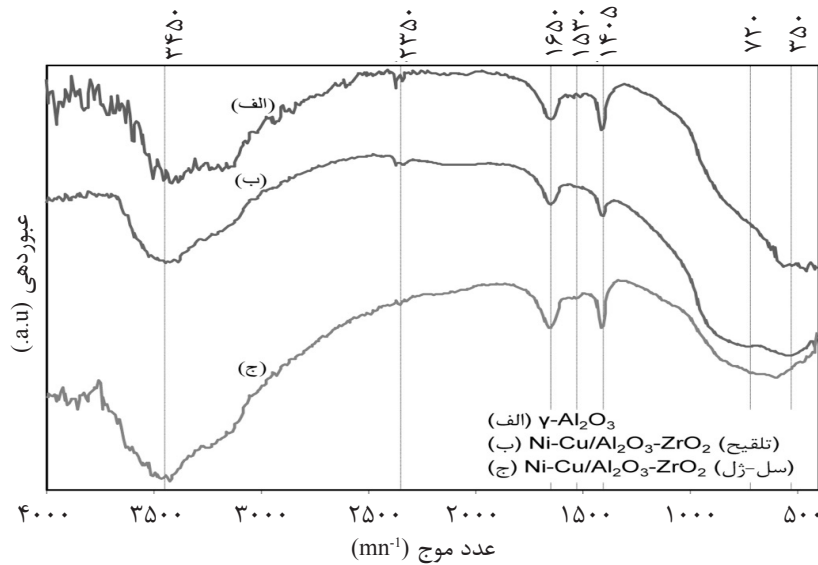
از آنجا که ترکیب درصد برخی ترکیبات پایین بوده و حضور آنها توسط الگوی XRD تأیید نشد لذا از آنالیز عنصری EDS استفاده گردید. همچنین، با توجه به عدم حضور هرگونه پیک مشخصی در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل، ارزیابی این آنالیز ضروری به نظر می‌رسد. نتایج این بررسی در شکل ۷-الف و ۷-ب برای نمونه تهیه شده به روش‌های تلقیح و سل-ژل نمایش داده شده است. حضور عناصر Al، Zr، Ni و Cu در هر دو کاتالیست تأیید گردید.

آنالیز سطح ویژه BET نانوکاتالیست‌ها

سطح ویژه کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح، بیشتر از نمونه تهیه شده به روش سل-ژل بوده و هر دو کاتالیست سطح کمتری نسبت به آلومینای خالص دارند. مقادیر



شکل ۷- آنالیز EDS نانوکاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ سنتزی به روش تلقیح (الف) و سل-ژل (ب).



شکل ۸- الف) آنالیز FTIR پایه آلومینا و نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ سنتزی به روش‌های (ب) تلقیح و (ج) سل-ژل.

نیز دارای ارتعاشاتی می‌باشند [۲۶ و ۴۱-۴۳]. مقایسه ارتعاشات گروه‌های عاملی OH- در دو کاتالیست نشان می‌دهد شدت ارتعاشات این گروه عاملی در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل بیشتر بوده که این موضوع نشان از بیشتر بودن تعداد گروه‌های عاملی و شدیدتر شدن مجموع ارتعاشات پیوندها در سطح نانوکاتالیست می‌باشد. تفاوت شدت ارتعاشات در دو روش به دلیل یکسان نبودن سطح، اندازه و توزیع ذرات می‌باشند. قرار گرفتن گروه‌های عاملی به طور یکنواخت‌تر و بیشتر بر سطح ذرات به دلیل توزیع یکنواخت و پراکندگی بالا، می‌تواند سبب افزایش شدت کشیدگی‌ها در روش سل-ژل باشد.

گروه عاملی OH- در محیط فرآیند می‌تواند نقش باز یا اسید لوئیس داشته باشد، این شرایط با توجه به خاصیت گونه‌های واکنش دهنده تغییر می‌کند. در فرآیند ریفرمینگ خشک متان با توجه به حضور گاز اسیدی CO₂، گروه‌های OH- در نقش باز لوئیس ظاهر شده و این گاز را جذب می‌کنند [۳۰ و ۲۵]. با توجه به ارتعاشات بیشتر این گروه‌ها بر سطح کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل، می‌توان گفت که پتانسیل جذب CO₂ در این کاتالیست بیشتر می‌باشد. این پدیده علاوه بر پیشبرد واکنش اصلی فرآیند (واکنش ۱)، بر کاهش کک از طریق عکس واکنش بودوارد^۱ و پایدار ماندن فعالیت کاتالیست

در محدوده زیر ۵۰۰ cm⁻¹ ارتعاشات کوچکی ناشی از گروه اکسید فلزی (M-O) مشاهده می‌شود که در الگوی (الف) ناشی از گروه Al-O بوده و تغییر نوع ارتعاشات این ناحیه در الگوهای (ب) و (ج) به دلیل ارتعاشات گروه‌های دیگری از جمله Cu-O، Ni-O و Zr-O بوده است [۲۷-۳۰]. در منطقه ۵۰۰ تا ۱۰۰۰ cm⁻¹ ارتعاشات مربوط به گروه Al-O-Zr تأیید شده، به همین دلیل در الگوی (الف) که آلومینای خالص می‌باشد، ارتعاشی مشاهده نشده است. معمولاً گونه‌های آمورف دارای ارتعاش شدیدی در طیف FTIR نیستند، لذا کاهش شدت ارتعاشات در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل به دلیل ساختار نزدیک به آمورف گروه‌های Al-O-Zr می‌باشد. ارتعاشات منطقه ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات گروه‌های OH- و H₂O جذب شده در کاتالیست‌ها می‌باشند [۲۶ و ۴۱-۴۳]. البته در عدد موج ۱۵۳۰ cm⁻¹ کشش کوچکی در نمودار (ج) وجود دارد و دلیل آن ارتعاشات پیوندهای N-O و N-C است که به دلیل حضور نیتروژن موجود در محیط، خصوصاً محیط نیتروژن به هنگام سنتز نانوکاتالیست سل-ژل، بوده است. در ناحیه ۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰ cm⁻¹ ارتعاش ویژه‌ای مشاهده نشده و فقط در عدد موج ۲۳۵۰ cm⁻¹ کشیدگی مختصری ناشی از جذب CO₂ موجود در محیط ایجاد شده است. گروه‌های هیدروکسیل OH- علاوه بر آنچه توضیح داده شده، در ناحیه ۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹

وزن شدیدتر روش سل-ژل در این ناحیه به سبب وجود ترکیبات هیدروکربنی موجود در پیش ماده به کار رفته در این روش بوده است. این ترکیبات به صورت اکسیدهای کربنی (دی‌اکسیدکربن و منوکسید کربن) از ساختار کاتالیست خارج شده‌اند. همان‌طور که از این آنالیز مشاهده می‌شود، از آنجا که با افزایش دما در ناحیه پنجم تغییر وزنی مشاهده نشده می‌توان گفت کاتالیست به پایداری حرارتی رسیده است. در تمامی مراحل، نمودار DTG شدت کاهش وزن در روش سل-ژل و بیشتر بودن آنها را نسبت به روش تلقیح تأیید می‌کند. متفاوت بودن مواد اولیه استفاده شده در دو روش و بالا بودن جرم مولکولی ترکیبات هیدروکربنی پیش ماده‌های به کار رفته در روش سل-ژل، می‌تواند دلیلی بر کاهش وزن شدیدتر در این روش باشد. دلیل احتمالی دیگری که می‌توان به آن اشاره کرد حفظ و نگهداری بیشتر حلال در ساختار نانوکاتالیست به دلیل تخلخل بیشتر ایجاد شده به هنگام سنتز در روش سل-ژل بوده است. بررسی نمودار DTG نشان می‌دهد ساختار نانوکاتالیست سنتز شده به روش تلقیح در دمایی نزدیک به ۴۸۰ °C به پایداری رسیده و با افزایش دما تغییر وزنی در آن مشاهده نمی‌شود. این دما برای نانوکاتالیست آماده شده به روش سل-ژل حدود ۶۰۰-۶۵۰ °C می‌باشد. دماهای به دست آمده بهترین شرایط دمایی جهت عملیات کلسیناسیون می‌باشند.

نیز مؤثر می‌باشد. واکنش ریفورمینگ خشک متان



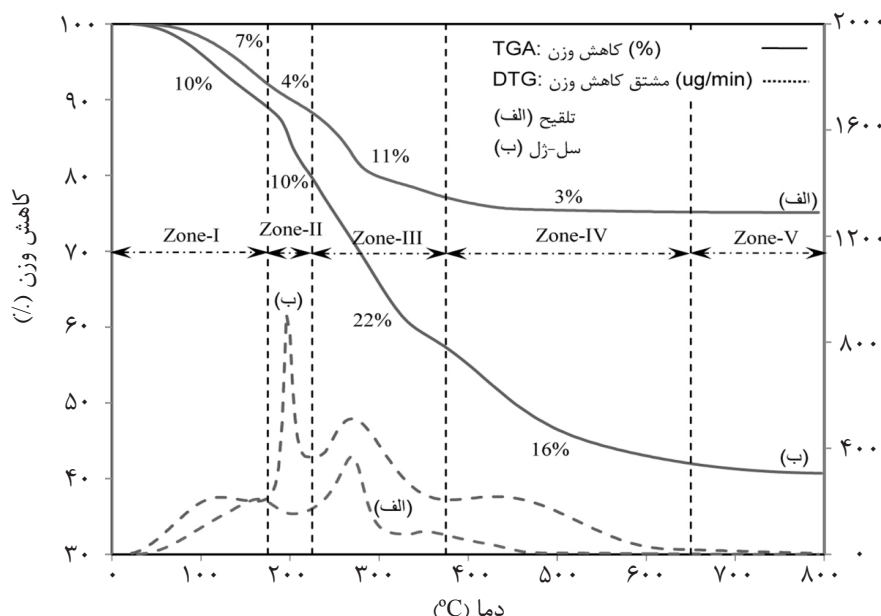
عکس واکنش بودارد



آنالیز TG-DTG نانوکاتالیست‌ها

در شکل ۹-الف و ۹-ب نمودار آنالیز TG-DTG نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ سنتز شده به دو روش تلقیح و سل-ژل نشان داده شده است. در هر دو نمونه کاهش وزن ایجاد شده در دمای کمتر از ۱۷۰ °C (ناحیه یک) ناشی از دفع آب جذب شده در حین فرآیند سنتز می‌باشد. شیب تند نمودار این ناحیه در نمودار (ب) به دلیل خروج ایزوپروپانول استفاده شده در روش سل-ژل می‌باشد. در محدوده دمایی ۱۷۰ تا ۲۳۰ °C آب پیوندی موجود در مواد اولیه همانند نمک نیترات نیکل، نیترات مس و نیترات زیرکونیوم از ساختار کاتالیست جدا شده‌اند [۴۲]. در ناحیه سوم (۲۳۰-۳۷۰ °C) کاهش وزن دیگری به وجود آمده که علت آن خارج شدن بخشی از آب پیوندی باقی‌مانده در ساختار نانوکاتالیست و تجزیه ترکیبات نیتراته به صورت اکسیدهای نیتروژن می‌باشد [۴].

ناحیه چهارم (۳۷۰-۶۵۰ °C) تغییر وزن بسیار اندکی در روش تلقیح را نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل تجزیه ترکیبات نیتراتی باقی‌مانده از ناحیه قبل باشد. این تغییر وزن کم از طریق نمودار DTG نیز مشاهده می‌شود. کاهش



شکل ۹- آنالیز TG-DTG نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ سنتزی به روش (الف) تلقیح و (ب) سل-ژل.

تهیه شده به روش تلقیح در دماهای پایین می‌تواند تأییدی بر کاهش جذب گاز CO_2 بر گروه‌های OH - موجود روی سطح کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل باشد. همچنین، تولید ترکیبات اسپینل در کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح نیز بر پایین بودن فعالیت آن تأثیر داشته است. به نظر می‌رسد این دو اثر، کاهش سطح ایجاد شده در کاتالیست سل-ژل را جبران کرده باشند. با توجه به حضور واکنش‌های جانبی به ویژه عکس واکنش جابه‌جایی گاز-آب^۱ (واکنش ۷)، نسبت مقدار تبدیل خوراک با آنچه از استوکیومتری واکنش ریفورمینگ خشک انتظار می‌رود متفاوت بوده و در تمامی دماها، تبدیل CO_2 بالاتر از متان می‌باشد.

عکس واکنش جابه‌جایی گاز-آب



تأثیر روش سنتز در راندمان تولید H_2 و CO

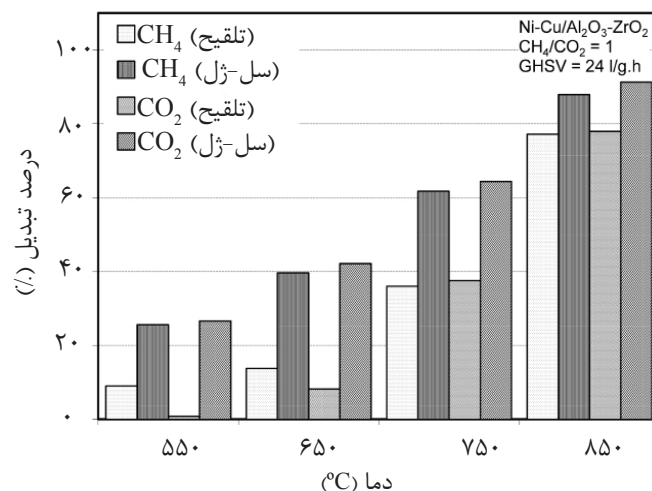
در شکل ۱۱ مقادیر بازده محصولات (H_2 ، CO) کاتالیست‌های تهیه شده به روش‌های سل-ژل و تلقیح نشان داده شده است. نتایج حاکی از مناسب‌تر بودن فعالیت کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل در کلیه دماها می‌باشد. به دلیل ماهیت گرماگیر واکنش ریفورمینگ خشک متان، بازدهی محصولات نیز با افزایش دما رشد داشته‌اند. همانند آنچه در تبدیل خوراک عنوان شد، تفاوت دو روش در دماهای پایین بیشتر به چشم می‌خورد زیرا به دلیل پایین بودن دمای فرآیند، آنچه اثر غالبی بر فعالیت کاتالیست‌ها داشته، خواص ویژه آنها می‌باشد.

ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست‌ها در ریفورمینگ خشک متان

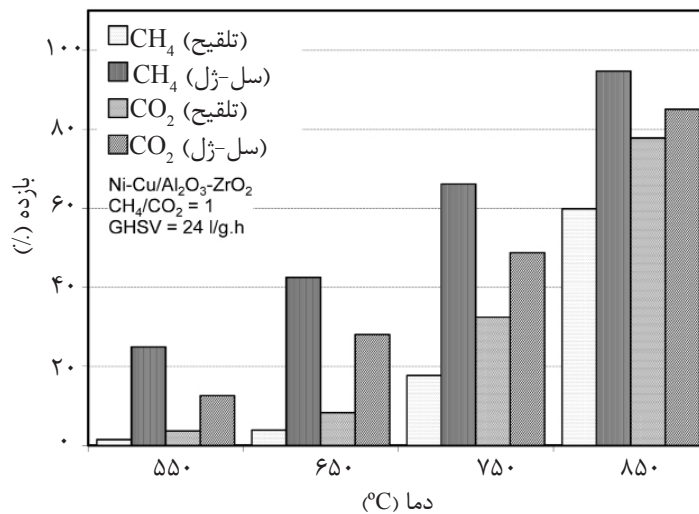
تأثیر روش سنتز در تبدیل CH_4 و CO_2

در شکل ۱۰ نمودار میله‌ای تبدیل خوراک کاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ تهیه شده به دو روش تلقیح و سل-ژل نمایش داده شده است. در این نمودار تبدیل CH_4 و CO_2 به صورت تابعی از دما در فرآیند ریفورمینگ خشک گاز طبیعی بررسی شده است.

نتایج حاکی از آن است که با افزایش دما مقادیر تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن افزایش یافته‌اند. در کلیه دماها مقدار تبدیل خوراک کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل در حدود ۱۰ الی ۳۰٪ بهبود یافته است. بهترین نتایج در دمای 850°C برای کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل به دست آمده که مقادیر آنها $X_{\text{CH}_4} = 0/88$ و $X_{\text{CO}_2} = 0/91$ می‌باشند. با افزایش دما تفاوت عملکرد دو کاتالیست کمتر شده است زیرا که ماهیت فرآیند ریفورمینگ خشک متان گرماگیر بوده و بنا بر آنچه در مطالعات گذشته آمده با افزایش دما ثابت تعادل واکنش‌های اصلی از جمله ریفورمینگ و تجزیه متان رشد چشم‌گیری داشته‌اند [۵، ۳۶ و ۴۴] و بالطبع با افزایش دما شرایط انجام واکنش‌ها بهتر فراهم شده و نقش کاتالیست کم رنگ‌تر می‌گردد. یکنواخت بودن اندازه ذرات در کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل و همچنین حضور پرنرگ‌تر گروه‌های عاملی OH - بر سطح این کاتالیست سبب شده تا توانمندی این کاتالیست در دماهای پایین بالاتر از کاتالیست تهیه شده به روش تلقیح باشد. تبدیل بسیار پایین CO_2 برای کاتالیست



شکل ۱۰- تأثیر روش سنتز در تبدیل CH_4 و CO_2 روی نانوکاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ در دماهای مختلف.

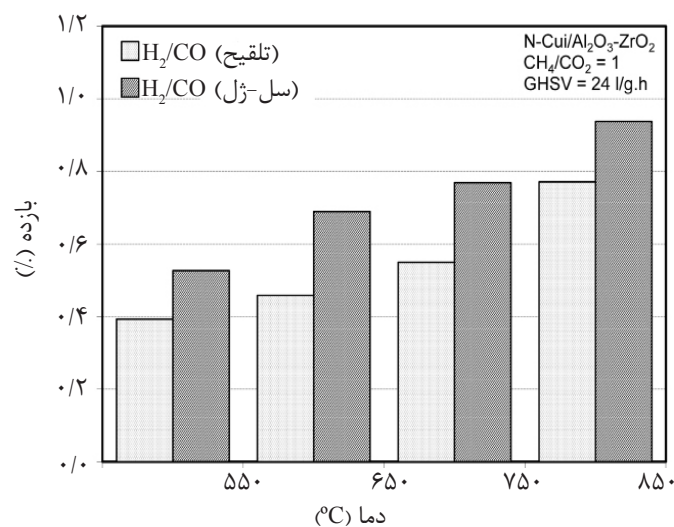


شکل ۱۱- تأثیر روش سنتز در راندمان تولید H₂ و CO روی نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ در دماهای مختلف.

شرایط انجام واکنش اصلی (واکنش ۱) که گرماگیر بوده، بهتر تأمین شده است ولی همچنان عکس واکنش جابه‌جایی گاز-آب اثر منفی خود بر عدم یک بودن این نسبت را داشته است. همچنین، در تمامی دماها نسبت گاز سنتز کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل بالاتر از روش تلقیح به دست آمده است. جذب بیشتر CO₂ بر سطح کاتالیست و اثر به شدت غالب واکنش ریفرمینگ خشک نسبت به عکس واکنش گاز-آب، بر ایجاد نسبت نزدیک به یک گاز سنتز مؤثر بوده‌اند.

تأثیر روش سنتز در نسبت H₂/CO تولیدی

در شکل ۱۲ اثر دما بر مقادیر نسبت مولی گاز سنتز دو کاتالیست تهیه شده به روش‌های سل-ژل و تلقیح نمایش داده شده است. نتایج نشان می‌دهند با افزایش دما نسبت گاز سنتز در هر دو کاتالیست به نسبت استوکیومتری یک نزدیک شده‌اند. بهترین مقدار نسبت گاز سنتز برای کاتالیست تهیه شده به روش سل-ژل در دمای ۸۵۰°C به دست آمده که مقدار آن ۰/۹۴ می‌باشد. با افزایش دما



شکل ۱۲- تأثیر روش سنتز در نسبت H₂/CO تولیدی روی نانوکاتالیست Ni-Cu/Al₂O₃-ZrO₂ در دماهای مختلف.

نتیجه گیری

گرفتند. ارزیابی عملکردی کاتالیست‌ها در محدوده دمایی ۵۵۰ تا ۸۵۰°C نشان داد فعالیت کاتالیست تبدیل خوراک به طور متوسط در کلیه دماها ۲۰٪ بالاتر از روش تلقیح است. کاتالیست سنتزی به روش سل-ژل در دمای ۸۵۰°C بهترین کارایی را از خود نشان داده که مقادیر آنها $X_{\text{CO}_2} = 0/91$ و $X_{\text{CH}_4} = 0/88$ می‌باشند. به علاوه، در این دما نسبت گاز سنتز، ۹۴٪ به دست آمد که به نسبت استوکیومتری بسیار نزدیک می‌باشد. کاربرد و ارزیابی دیگر مکانیسم‌های روش سل-ژل و روش‌های نوین تولید مواد نانوساختار در سنتز این کاتالیست، می‌تواند موضوع جالبی برای مطالعات آتی باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی سهند و حمایت تکمیلی ستاد فناوری نانو در اجرای پروژه قدردانی می‌نمایند.

کاربرد روش سنتز سل-ژل اثرات بسیار مناسبی بر خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ داشته است. مقایسه دو روش تلقیح و سل-ژل جهت سنتز نانوکاتالیست $\text{Ni-Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ نشان داد که ماهیت و عملکرد روش سنتز می‌تواند نقش مؤثری را در برهمکنش بین ترکیبات موجود در نانوکاتالیست ایفا نماید. متوسط اندازه ذرات در روش تلقیح کمتر و سطح بیشتر، اما توزیع یکنواخت‌تر و پراکندگی بالاتری از ذرات در روش سل-ژل حاصل گردید. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR، توانایی کاتالیست سل-ژل در جذب CO_2 بالاتر بوده و حضور فاز آمورف ترکیبات و عدم حضور ترکیبات اسپینل در این کاتالیست توسط آنالیز XRD تأیید شدند. کاتالیست‌های سنتزی در فرآیند ریفرمینگ خشک متان و در فشار اتمسفریک، با نسبت خوراک $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$ و دبی $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ مورد ارزیابی قرار

مراجع

- [1]. Wang S. and Lu G. Q. M., "CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique, *Applied Catalysis B: Environmental*," Vol. 16, No. 3, pp. 269-277, 1998.
- [2]. Ling Qian Yan Z. F., "Study on the Reaction Mechanism for Carbon Dioxide Reforming of Methane over supported Ni catalyst," *Chinese Chemical Letters* Vol. 14, No. 10, pp. 1081-1084, 2003.
- [3]. Li H. and Wang J., "Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol-gel process," *Chemical Engineering Science*, Vol. 59, No. 22-23, pp. 4861-4867, 2004.
- [4]. Sosa Vazquez M., Reyes Rojas A., Collins-Martinez V., and Lopez Ortiz A., "Study of the stabilizing effect of Al₂O₃ and ZrO₂ in mixed metal oxides of Cu for hydrogen production through REDOX cycles," *Catalysis Today*, Vol. 107-108, pp. 831-837, 2005.
- [5]. Zhang J., Wang H., and Dalai A., "Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *Journal of Catalysis*," Vol. 249, No. 2, pp. 300-310, 2007.
- [6]. Seo J. G., Youn M. H., Jung J. C., Cho K. M., Park S., and Song I. K., "Preparation of Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts and their application to hydrogen production by steam reforming of LNG: Effect of ZrO₂ content grafted on Al₂O₃," *Catalysis Today*, Vol. 138, No. 3-4, pp. 130-134, 2008.
- [7]. San-Jose-Alonso D., Juan-Juan J., Illan-Gomez M. J., and Roman-Martinez M. C., "Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 371, No. 1-2, pp. 54-59, 2009.

- [8]. Newnham J., Mantri K., Amin M. H., Tardio J., and Bhargava S. K., "Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, Issue 2, pp. 1454-1464, 2011.
- [9]. Bonura G., Cannilla C., and Frusteri F., "Ceria-gadolinia supported NiCu catalyst: A suitable system for dry reforming of biogas to feed a solid oxide fuel cell (SOFC)," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 121-122, pp. 135-147, 2012.
- [10]. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., and Fierro J. L. G., "Ni-based catalysts for reforming of methane with CO₂," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 21, pp. 15966-15975, 2012.
- [11]. Pakhare D., Shaw C., Haynes D., Shekhawat D., and Spivey J., "Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM)," *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 1, pp. 37-42, 2013.
- [12]. San Jose-Alonso D., Illan-Gomez M. J., and Roman-Martinez M. C., "Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 5, pp. 2230-2239, 2013.
- [13]. Moran-Pineda M., Castillo S., Lopez T., Gomez R., Cordero B., and Novaro O., "Synthesis, characterization and catalytic activity in the reduction of NO by CO on alumina-zirconia sol-gel derived mixed oxides," *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 21, No. 2, pp. 79-88, 1999.
- [14]. Kukovec A., "Applications of the sol-gel method for the synthesis of novel catalytic materials PhD Thesis," University of Szeged, 2001.
- [15]. Kikkawa S., Kijima A., Hirota K., and Yamaguchi O., "Soft solution preparation methods in a ZrO₂-Al₂O₃ binary system, *Solid State Ionics*," Vol. 151, No. 1-4, pp. 359-364, 2002.
- [16]. Amairia C., Fessi S., and Ghorbel A., "Sol gel derived Pd/Al₂O₃-ZrO₂ as catalysts for methane combustion: effect of zirconium loading," *J. Sol-Gel Sci Technol*, Vol. 54, No. 1, pp. 29-35, 2010.
- [17]. Han S. J., Bang Y., Seo J. G., Yoo J., and Song I. K., "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of Zr/Al molar ratio," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, No. 3, pp. 1376-1383, 2013.
- [18]. Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Fallah Jafari M., and Estifae P., "Plasma assisted synthesis and physicochemical characterizations of Ni-Co/Al₂O₃ nanocatalyst used in dry reforming of methane," *Plasma Chem Plasma Process*, Vol. 33, No. 4, pp. 663-680, 2013.
- [19]. Aghamohammadi S., Haghghi M., Karimipour S., "A comparative synthesis and physicochemical characterizations of Ni/Al₂O₃-MgO nanocatalyst via sequential impregnation and sol-gel methods used for CO₂ reforming of methane," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 13, No. 7, pp. 4872-4882, 2013.
- [20]. Vafaeian Y., Haghghi M., and Aghamohammadi S., "Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via CO₂ reforming of methane," *Energy Conversion and Management*, Vol. 76, pp. 1093-1103, 2013.
- [21]. Sajjadi S. M., Haghghi M., Alizadeh Eslami A., and Rahmani F., "Hydrogen production via CO₂-reforming of methane over Cu and Co doped Ni/Al₂O₃ nanocatalyst: impregnation vs. sol-gel method and effect of process conditions and promoter," *J. Sol-Gel Sci Technol*, Vol. 67, No. 3, pp. 601-617, 2013.

- [22]. Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Fallah Jafari M., and Khorram S., "Conversion of CH_4/CO_2 to syngas over Ni-Co/ Al_2O_3 - ZrO_2 nanocatalyst synthesized via plasma assisted Co-impregnation method: surface properties and catalytic performance," Journal of Applied Physics, Vol. 114, No. 9, pp. 0943011-09430110, 2013.
- [23]. Rahemi N., Haghghi M., Babaluo A. A., Fallah Jafari M., and Estifae P., "Synthesis and physicochemical characterizations of Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 nanocatalyst prepared via impregnation method and treated with non-thermal plasma for CO_2 reforming of CH_4 ," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 19, No. 5, pp. 1566-1576, 2013.
- [24]. Seo J. G., Youn M. H., and Song I. K., "Hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni/ Al_2O_3 - ZrO_2 catalysts: Effect of Al_2O_3 - ZrO_2 supports prepared by a grafting method," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 268, No. 1-2, pp. 9-14, 2007.
- [25]. K. Tanabe Yamaguchi T., "Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides, Catalysis Today," No. 20, pp. 185-198, 1994.
- [26]. Sarkar D., Mohapatra D., Ray S., Bhattacharyya S., Adak S., and Mitra N., "Nanostructured Al_2O_3 - ZrO_2 composite synthesized by sol-gel technique: powder processing and microstructure," Journal of Materials Science, Vol. 42, No. 5, pp. 1847-1855, 2007.
- [27]. Therdthianwong S., Siangchin C., and Therdthianwong A., "Improvement of coke resistance of Ni/ Al_2O_3 catalyst in CH_4/CO_2 reforming by ZrO_2 addition," Fuel Processing Technology, Vol. 89, No. 2, pp. 160-168, 2008.
- [28]. Amairia C., Fessi S., Ghorbel A., and Rives A., "Methane oxidation behaviour over sol-gel derived Pd/ Al_2O_3 - ZrO_2 materials: Influence of the zirconium precursor," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 332, No. 1-2, pp. 25-31, 2010.
- [29]. Pompeo F., Nichio N. N., Souza M. M. V. M., Cesar D. V., Ferretti O. A., and Schmal M., "Study of Ni and Pt catalysts supported on α - Al_2O_3 and ZrO_2 applied in methane reforming with CO_2 ," Applied Catalysis A: General, Vol. 316, No. 2, pp. 175-183, 2007.
- [30]. Ouyang F., Nakayama A., Tabada K., and Suzuki E., "Infrared study of a novel acid-base site on ZrO_2 by adsorbed probe molecules. I. pyridine, carbon dioxide, and formic acid adsorption," The Journal of Physical Chemistry B, No. 104, pp. 2012-2018, 2000.
- [31]. Han S. J., Bang Y., Yoo J., Seo J. G., and Song I. K., "Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni- Al_2O_3 - ZrO_2 xerogel catalysts: Effect of nickel content," International Journal of Hydrogen Energy, 2013.
- [32]. Sun H., "Preparation and evaluation of sol-gel made nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane MSc thesis," Chemical Engineering, University of Saskatchewan Saskatoon 2005.
- [33]. Soisuwan S., Panpranot J., Trimm D. L., and Praserttham P., "A study of alumina-zirconia mixed oxides prepared by the modified Pechini method as Co catalyst supports in CO hydrogenation, Applied Catalysis A: General," Vol. 303, No. 2, pp. 268-272, 2006.
- [34]. Avraam D. G., Halkides T. I., Liguras D. K., Bereketidou O. A., and Goula M. A., "An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction," International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, No. 18, pp. 9818-9827, 2010.

- [35]. Reshетенko T. V., Avdeeva L. B., Ismagilov Z. R., Chuvilin A. L., and Ushakov V. A., "Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 247, No. 1, pp. 51-63, 2003.
- [36]. Nikoo M. K. and Amin N. A. S., "Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation, *Fuel Processing Technology*," Vol. 92, No. 3, pp. 678-691, 2011.
- [37]. Eslami A. A., Haghghi M., Rahemi N., and Allahyari S. "Ni-Cu/Al₂O₃ nanoparticle synthesis via sol-gel process," *International Congress on Nanoscience and Nanotechnology*, Iran, 2010.
- [38]. Lopez P., Mondragon-Galicia G., Espinosa-Pesqueira M. E., Mendoza-Anaya D., Fernandez M. E., Gómez-Cortés A., Bonifacio J., Martínez-Barrera G., and Pérez-Hernández R., "Hydrogen production from oxidative steam reforming of methanol: Effect of the Cu and Ni impregnation on ZrO₂ and their molecular simulation studies," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 11, pp. 9018-9027, 2012.
- [39]. Zhang J., "Research and development of nickel based catalysts for carbon dioxide reforming of methane, *PhD Thesis*," Chemical Engineering, University of Saskatchewan 2008.
- [40]. Seo J. G., Youn M. H., Park S., Chung J. S., and Song I. K., "Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: Effect of calcination temperature of Al₂O₃-ZrO₂ xerogel supports," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34, No. 9, pp. 3755-3763, 2009.
- [41]. Dabbagh H. A. and Zamani M., "Catalytic conversion of alcohols over alumina-zirconia mixed oxides: Reactivity and selectivity," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 404, No. 1-2, pp. 141-148, 2011.
- [42]. Abbasi Z., Haghghi M., Fatehifar E., and Saedy S., "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al₂O₃-CeO₂ catalysts for total oxidation of VOCs," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 186, No. 2-3, pp. 1445-54, 2011.
- [43]. Ryczkowski J., "IR spectroscopy in catalysis," *Catalysis Today*, Vol. 68, No. 4, pp. 263-381, 2001.
- [44]. Haghghi M., Sun Z. q., Wu J. h., Bromly J., Wee H. L., Ng E., Wang Y., Zhang D. k., "On the reaction mechanism of CO₂ reforming of methane over a bed of coal char," *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 31, No. 2, pp. 1983-1990, 2007.