

## کاتالیست پایدار فرایند ریفرمینگ خشک

مهران رضایی<sup>\*</sup>، سید مهدی علوی<sup>۱</sup>، سعید صاحب‌دل‌فر<sup>۲</sup> و زی-فنگ یان<sup>۴</sup>

۱- دانشگاه کاشان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲- دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

۳- شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

۴- رئیس آزمایشگاه کلیدی کاتالیست دانشگاه نفت چین

rezaei@kashanu.ac.ir

پژوهش‌نفت

سال هجدهم

شماره ۵۸

صفحه ۱۱-۲۳، ۱۳۸۷

### چکیده

پودرهای نانو کریستالی اکسید زیرکونیوم، با ساختار مزو حفره، با مساحت سطحی ویژه بالا و فاز پایدار کریستالی تتراگونال، پتانسیل بالایی به عنوان پایه کاتالیست‌های ریفرمینگ گاز طبیعی با دی‌اکسیدکربن دارند. نتایج استفاده از این نانو پودرها به عنوان پایه کاتالیست نشان دادند که اکسید زیرکونیوم نانوکریستالی تهیه شده با روش رسوب‌گیری همراه با افزودن ماده فعال سطحی پتانسیل خوبی به عنوان پایه کاتالیست دارد. اکسید زیرکونیوم نانوکریستالی تهیه شده با این روش مساحت سطح ویژه بالا، فاز پایدار تتراگونال و ساختار مزو حفره دارد. بررسی‌های کاتالیستی نشان دادند که کاتالیست حاوی ۵ درصد نیکل عملکرد خوبی در این واکنش دارد و کاهش ۴ درصدی را در مقدار تبدیل متان بعد از گذشت ۵۰ ساعت از زمان واکنش نشان می‌دهد. افزودن ارتقا دهنده‌های  $\text{MgO}$ ،  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{La}_2\text{O}_3$  به کاتالیست حاوی ۵ درصد وزنی نیکل سبب افزایش پایداری و فعالیت کاتالیست و پراکندگی نیکل و کاهش تشکیل کربن روی کاتالیست‌ها شد. بررسی پایداری کاتالیست  $5\%\text{Ni}-3\%\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  بعد از گذشت ۱۵۵۰ ساعت از زمان واکنش و در شرایط واکنشی که ریسک تشکیل کک بالاست، نشان داد که این

کاتالیست پایداری و عملکرد بسیار خوبی در این واکنش دارد و پایدارترین کاتالیست سنتز شده در فرایند ریفرمینگ خشک متان است.

واژه‌های کلیدی: ریفرمینگ خشک، گاز سنتز، کاتالیست نیکل، اکسید زیرکونیوم

### مقدمه

گاز سنتز مخلوطی از هیدروژن و مونوکسید کربن است که در فرایندهای شیمیایی و متالورژی متعددی استفاده می‌شود و به‌عنوان خوراک خام صنایع شیمیایی اهمیت ویژه‌ای دارد. به‌طورکلی از گاز سنتز با نسبت‌های متفاوت هیدروژن به مونوکسیدکربن محصولات متنوعی تولید می‌شوند. در جدول ۱ تعدادی از واکنش‌های تولید گاز سنتز و همچنین کاربردهای آن با نسبت‌های متفاوت هیدروژن به مونوکسیدکربن نشان داده شده‌اند [۱].

در سال‌های اخیر، تبدیل کاتالیستی دی‌اکسیدکربن به محصولات با ارزش اهمیت فوق‌العاده زیادی یافته است و به واکنش این ماده با متان برای تولید گاز سنتز بسیار توجه شده است [۲-۴]. گاز سنتز تولید شده با این روش

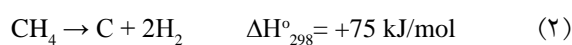
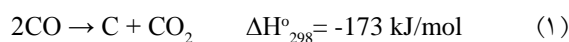
4. Zi-Feng Yan

جدول ۱- واکنش‌های تولید و کاربردهای گاز سنتز [۲]

کاربرد	واکنش	نسبت H <sub>2</sub> /CO
تولید اگزا الکل‌ها، پلی کربنات‌ها، فرمالدئید	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	۱
سنتز متانول، سنتز فیشر-تروپش	$CH_4 + 0.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	۲
تولید هیدروژن برای سنتز آمونیاک	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2O$ & $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	>۳

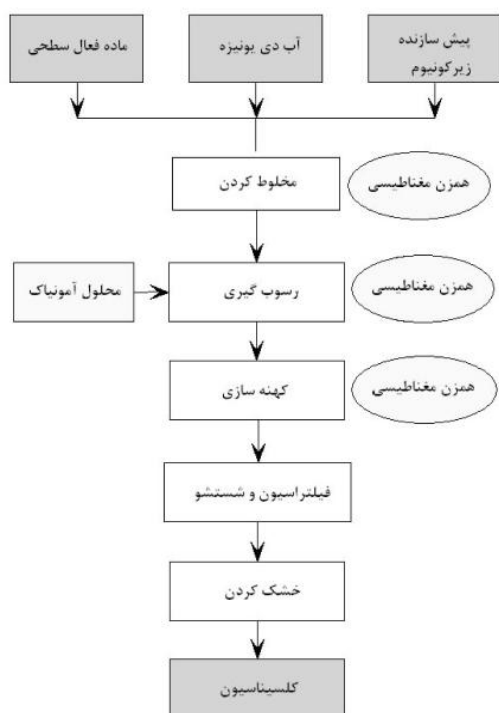
هزینه بالا و دسترسی محدود به فلزات نجیب، برای بهبود و مقاوم کردن کاتالیست‌های نیکل در برابر غیرفعال شدن ناشی از تشکیل کک تلاش می‌شود. روش‌های متعددی برای افزایش فعالیت و پایداری کاتالیست‌های نیکل در فرایند ریفرمینگ خشک متان استفاده شده‌اند؛ از جمله: استفاده از ارتقا دهنده‌ها، پایه‌های کاتالیستی متفاوت، تغییر شرایط واکنشی و ... با توجه به آن که واکنش‌های ریفرمینگ از واکنش‌های حساس به ساختاراند، خصوصیات ساختاری کاتالیست، به‌ویژه پایه کاتالیست، اهمیت بسیار زیادی دارند. در سال‌های اخیر خصوصیات ویژه نانو ذرات سبب توجه ویژه به کاربرد آن‌ها در زمینه‌های کاتالیستی شده است. به عنوان مثال مواد نانوکریستالی متشکل از کریستال‌هایی با اندازه ۱ تا ۱۰ نانومتر، نسبت مساحت سطح به حجم بالایی دارند که سبب می‌شود تعداد بسیار زیادی اتم‌های با عدد کوردینانسیون پایین در سایت‌های موجود در لبه و گوشه‌ها باشند که می‌تواند سبب ایجاد تعداد زیادی سایت‌های فعال شود. در این میان اکسید زیرکونیوم به عنوان یک ترکیب معدنی با قابلیت حرارتی بالا به عنوان یک ماده مهم در سرامیک‌های مهندسی استفاده می‌شود و قابل استفاده به عنوان پایه کاتالیست نیز هست [۹-۱۱]. در فشار اتمسفری، اکسید زیرکونیوم خالص می‌تواند به صورت یکی از فازهای کیوبیک<sup>۱</sup>، تتراگونال<sup>۲</sup> و مونوکلینیک<sup>۳</sup> وجود داشته باشد. اکسید زیرکونیوم، چه به‌عنوان پایه کاتالیست و چه به عنوان جزء فعال کاتالیستی، در واکنش‌های متعددی استفاده شده است. استفاده از اکسید زیرکونیوم برای کاربردهای کاتالیستی به سطح ویژه بالا و توزیع مناسب اندازه حفرات نیاز دارد. با این وجود سطح ویژه اکسید زیرکونیوم

نسبت هیدروژنی پایین‌تری از مونوکسیدکربن دارد که برای سنتز فیشر-تروپش و تولید هیدروکربن‌های مایع و مشتقات اکسیژن‌دار مناسب است. این فرایند همچنین به دلیل مسائل زیست محیطی و استفاده از گازهای متان و دی‌اکسیدکربن به عنوان مواد اولیه اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد. این دو گاز از گازهای گلخانه‌ای هستند [۵]. با وجود مزایای اقتصادی، محیطی و پتانسیل جاذب این روش، تاکنون این تکنولوژی در مقیاس صنعتی اجرا نشده است که علت اصلی آن غیرفعال شدن سریع کاتالیست در این فرایند به دلیل تشکیل رسوب کربن است. در دهه گذشته بر توسعه کاتالیست‌هایی که فعالیت بالا و پایداری خوبی برای ریفرمینگ خشک دی‌اکسیدکربن با متان داشته باشند تمرکز شده است. کاتالیست‌هایی که مبنای نیکلی دارند و کاتالیست‌های فلزات نجیب (Ru، Pd، Pt، Ir و Rh) پایه‌دار، عملکرد قابل قبولی در فرایند ریفرمینگ خشک متان دارند [۵]. فعالیت کاتالیست‌های بر اساس نیکل با کاتالیست‌های فلزات نجیب در این واکنش قابل مقایسه است. نکته قابل توجه فعالیت این کاتالیست‌ها آن است که اغلب آنها به دلیل تشکیل کک غیرفعال می‌شوند که این به ساختار و ترکیب کاتالیست وابسته است [۶-۷]. به‌طورکلی جدی‌ترین مشکل ریفرمینگ متان با دی‌اکسیدکربن غیرفعال شدن و اضمحلال کاتالیست به علت تشکیل کربن است [۵]:



کاتالیست‌های فلزات نجیب پایه‌دار در مقابل غیر فعال شدن ناشی از تشکیل کک، حساسیت کمتری از کاتالیست‌های نیکل دارند [۸]. با این وجود، به علت

1. Cubic  
2. Tetragonal  
3. Monoclinic



شکل ۱- دیاگرام روش تهیه اکسید زیرکونیوم با روش رسوب گیری همراه با افزودن ماده فعال سطحی

معمولاً از پایه‌های متداول مانند  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و یا  $\text{TiO}_2$  کمتر است. می‌توان با استفاده از اکسید زیرکونیوم آمورف ( $200-300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) به سطح‌های ویژه بالاتر رسید ولی این سطح‌ها در دماهای بالا به شدت کاهش می‌یابند [۱۲]. روش‌های متعددی برای تهیه اکسید زیرکونیوم با مساحت سطحی بالا استفاده شده‌اند؛ از جمله: فرایند گلیکوترمال<sup>۱</sup> [۱۳]، فرایند الکوترمال-خشک کردن با سیال فوق بحرانی<sup>۲</sup> [۱۴]، خشک کردن با دی‌اکسیدکربن فوق بحرانی<sup>۳</sup> [۱۵]، روش سل-ژل [۱۶] و واکنش حالت جامد<sup>۴</sup> [۱۷]. استفاده از مواد فعال سطحی در حین فرایند رسوب‌گیری نیز یکی از روش‌های جدید برای تولید پودرهای با مساحت سطحی ویژه بالا و در مقیاس نانومتری است [۱۸]. در این مقاله، اکسید زیرکونیوم نانوکریستالی با مساحت سطح ویژه بالا و مناسب برای کاربردهای کاتالیستی، با استفاده از روش رسوب‌گیری همراه با افزودن ماده فعال سطحی، تهیه و به عنوان پایه کاتالیست‌های ریفرمینگ خشک متان استفاده شده است.

### روش تهیه کاتالیست

کاتالیست‌های نیکل پایه‌دار با درصد‌های مختلف نیکل با روش تلقیح پایه با محلول حاوی پیش سازنده‌های فلزی تهیه شدند. قبل از تلقیح، پایه پودری شکل اکسید زیرکونیوم کلسینه شده در دمای  $700^\circ\text{C}$ ، در دمای  $450^\circ\text{C}$  حداقل ۲ ساعت کلسینه و سپس با محلول آبی نترات نیکل با غلظت ۱ مولال، ۲۰ ساعت در دمای اتاق و با هم‌زدن مداوم، تلقیح شد. بعد از انجام تلقیح، نمونه‌ها در دمای  $80^\circ\text{C}$  و در حلاء خشک و شرایط مختلف با شیب حرارتی  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  کلسینه شدند. برای کاتالیست‌های ارتقا یافته، پایه ابتدا با محلول حاوی پیش سازنده ارتقا دهنده و در شرایط بالا تلقیح شد و بعد از خشک کردن در این شرایط، در دمای  $500^\circ\text{C}$  یک ساعت کلسینه شد. بعد از این مرحله پودرهای کلسینه شده با محلول حاوی نترات نیکل مثل روش بالا تلقیح و بعد از خشک شدن در شرایط مختلف کلسینه شدند.

### آزمایش‌ها

#### تهیه اکسید زیرکونیوم

برای تهیه اکسید زیرکونیوم، محلول آبی آمونیاک (۲۵ درصد وزنی) به صورت قطره‌ای به یک محلول آبی شامل پیش سازنده زیرکونیوم و ماده فعال سطحی غیریونی (Pluronic P123 block copolymer) در دمای اتاق و با به‌هم‌زدن پیوسته اضافه می‌شود. نسبت مولی ماده فعال سطحی به زیرکونیوم در حدود  $0/03$  انتخاب شده است. بعد از رسوب‌گیری، دوغاب حاصله را ۳۰ دقیقه دیگر به‌هم‌زده و سپس در دمای  $88^\circ\text{C}$  و با ۲۴ ساعت به‌هم‌زدن پیوسته رفلاکس می‌شود. بعد از رفلاکس کردن، مخلوط حاصل تا دمای اتاق سرد و سپس مخلوط سرد شده فیلتر و ابتدا با آب دی‌یونیزه و در نهایت با استون شسته می‌شود. این مرحله برای حذف مؤثر ماده فعال سطحی از داخل رسوب تشکیل شده انجام می‌شود. محصول نهایی در دمای  $100^\circ\text{C}$  در ۲۴ ساعت خشک و در ادامه در شرایط مختلف کلسینه می‌شود (شکل ۱).

1. Glycothermal Process
2. Alcohothermal-SCFD (Supercritical Fluid Drying) Process
3.  $\text{CO}_2$  Supercritical Drying
4. Solid-State Reaction Method

## تعیین مشخصات نمونه‌ها

الگوی پراش پرتوی ایکس با استفاده از یک دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (Philips-PW-1840) و با یک منبع تشعشع Cu-K $\alpha$  و یک فیلتر Ni تعیین شد. اندازه کریستالی برای هر فاز نیز با معادله دبای-شرر<sup>۱</sup> محاسبه شد:

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

در این معادله  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (Cu K $\alpha$ )،  $\theta$  زاویه براگ<sup>۲</sup> و  $\beta$  نصف عرض خط انکسار در نصف شدت ماکزیمم است. مساحت ویژه سطحی (BET) نمونه‌ها نیز با استفاده از جذب سطحی نیتروژن در دمای ۱۹۶ °C- و با استفاده از یک دستگاه آنالیز کننده اتوماتیک جذب سطحی گاز (Tristar 3000, Micromeritics) تعیین شد. توزیع اندازه حفرات نیز با استفاده از روش BJH<sup>۳</sup> به دست آمد. قبل از انجام آنالیز، نمونه‌ها در دمای ۳۰۰ °C و تحت خلا مورد عملیات حرارتی قرار گرفتند. TEM نمونه‌های تهیه شده با استفاده از یک دستگاه میکروسکپ الکترونی عبوری (Philips CM200 FEG)، که در ولتاژ ۲۰۰ کیلوولت کار می‌کرد، آنالیز شد. برای بررسی و مطالعه قابلیت احیای کاتالیست‌های تهیه شده در شرایط مختلف، احیای برنامه‌ریزی شده دمایی<sup>۴</sup>، با استفاده از یک دستگاه اتوماتیک (ChemBET-3000 TPR/TPD, Quantachrome) تجهیز شده با یک آشکارساز هدایت حرارتی (TCD)، آنالیز شد. کاتالیست‌های کلسینه شده (۲۰۰ میلی‌گرم) در عملیات حرارتی (باشیب ۱۰ °C/min) در جریان مخلوطی از ۱۰ درصد حجمی هیدروژن در آرگون با شدت جریان ۳۰ ml/min قرار گرفتند. قبل از انجام این آنالیز نمونه‌ها ۳ ساعت در یک اتمسفر بی اثر (N<sub>2</sub>) در دمای ۳۵۰ °C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. اکسایش برنامه‌ریزی شده دمایی<sup>۵</sup> کاتالیست‌های مستعمل در دستگاهی مشابه با دستگاه آنالیز احیای برنامه‌ریزی شده آنالیز شد. با روشی مشابه، کاتالیست‌های مستعمل (۵۰ میلی‌گرم) با شیب حرارتی ۱۰ °C/min در جریان مخلوط گازی، شامل ۵ درصد حجمی اکسیژن در هلیوم با شدت جریان ۳۰ ml/min، عملیات حرارتی شدند.

## اندازه‌گیری فعالیت کاتالیستی

فعالیت کاتالیست‌های سنتز شده با یک راکتور کوارتزی بستر ثابت با قطر داخلی ۷ mm در فشار اتمسفری تعیین شد. شدت جریان گازها با کنترل کننده‌های دبی جرمی (Seven Star D08-1/ZM) کنترل می‌شد. برای اندازه‌گیری دمای بستر کاتالیستی یک ترموکوپل بالای بستر تعبیه شده بود و دمای کوره نیز با یک کنترل‌کننده دمایی (CKW-1100) کنترل می‌شد. ترکیب درصد خوراک و محصولات واکنش با یک دستگاه کروماتوگرافی گازی مجهز به آشکارگر هدایت حرارتی و یک ستون Carbosphere تعیین می‌شد. قبل از بررسی فعالیت کاتالیستی نمونه‌های تهیه شده، قرص‌های کاتالیست‌های احیا شده خرد و ذرات با اندازه ۰/۲۸-۰/۴۸ mm برای انجام واکنش انتخاب شدند.

## نتایج به دست آمده

## خصوصیات ساختاری اکسید زیرکونیوم

آنالیز جذب سطحی نیتروژن (BET) (جدول ۲) نشان می‌دهد که نمونه‌های تهیه شده سطح ویژه بالایی دارند. الگوهای XRD نشان می‌دهند که نمونه‌های کلسینه شده در دمای ۴۰۰ °C و ۵۰۰ °C آمورفاند و افزایش دمای کلسیناسیون به حصول فاز کریستالی تراگونال منجر می‌شود که در دماهای بالا پایدار است. با افزایش دمای کلسیناسیون، اندازه کریستالی افزایش می‌یابد که به کاهش سطح ویژه منجر می‌شود. مقایسه اندازه کریستالی محاسبه شده بر مبنای آنالیز BET با مقادیر به دست آمده با آنالیز XRD و تفاوت اندک آن‌ها با یکدیگر مؤید آن است که نمونه‌ها پایداری حرارتی بالایی دارند.

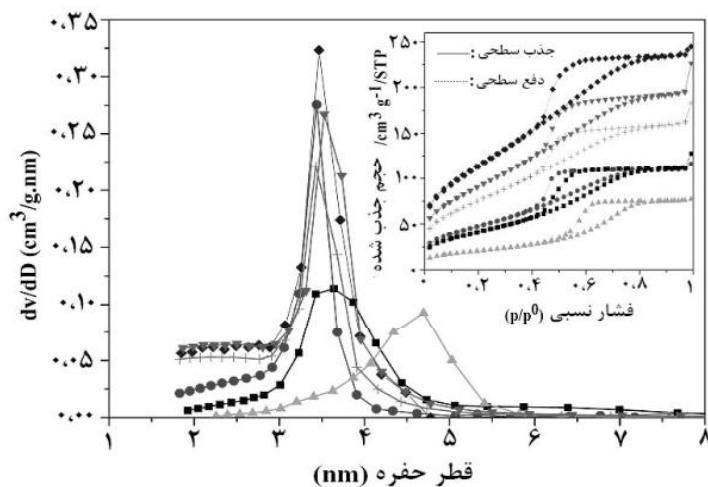
توزیع اندازه حفرات و ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همه نمونه‌ها یک ساختار مزو حفره را نشان داده‌اند. نتایج نشان می‌دهند با افزایش دمای کلسیناسیون، اندازه توده ذرات افزایش می‌یابد که منجر به افزایش اندازه حفرات مزو می‌شود.

1. Debye-Scherrer
2. Bragg
3. Barrett-Joyner-Halenda
4. Temperature Programmed Reduction
5. Temperature Programmed Oxidation

جدول ۲- خصوصیات ساختاری نمونه‌های اکسید زیرکونیوم تهیه شده

D <sub>BET</sub> (nm)	D <sub>XRD</sub> (nm)				حجم حفرات (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	مساحت ویژه (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	فاز تراگونال Wt.%	شرایط کلسیناسیون
	t(۲۱۱)	t(۱۱۲)	t(۱۱۰)	t(۱۰۱)				
-	-	-	-	-	۰/۴۴۰	۴۲۱	آمورف	۲۵۰°C-۵h
-	-	-	-	۱*	۰/۳۵۰	۳۳۷	آمورف	۴۰۰°C-۵h
-	-	-	-	۱/۲*	۰/۲۸۲	۲۸۱	آمورف	۵۰۰°C-۵h
۵/۶	۵/۶	۵/۴	۶/۸	۵/۴	۰/۲۵۳	۲۶۱	۱۰۰	۶۰۰°C-۵h
۷/۶	۶	۶/۱	۶/۳	۷	۰/۲۳۴	۱۷۴	۱۰۰	۷۰۰°C-۵h
۱۲/۶	۹	۱۰/۵	۱۰/۳	۱۱/۲	۰/۱۱۹	۷۸	۱۰۰	۸۰۰°C-۱h

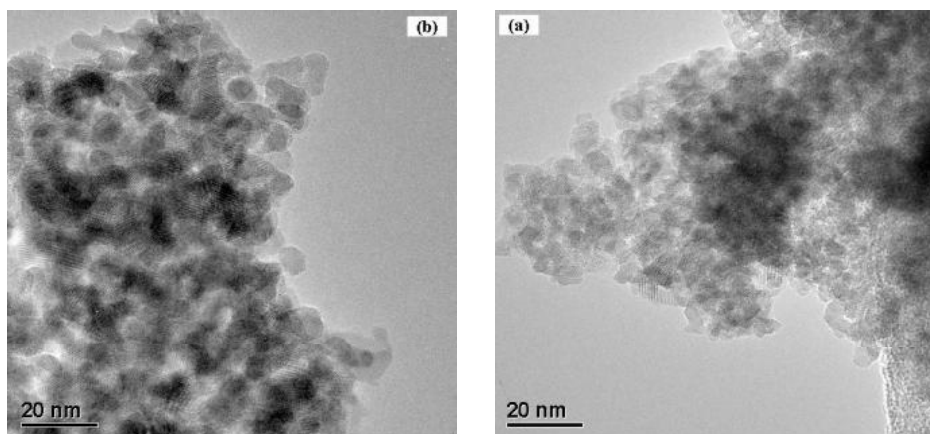
\*مربوط به پیک موجود در ۲θ=۳۰



شکل ۲- توزیع اندازه حفرات و ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن؛ ۲۵۰°C (◆)، ۴۰۰°C (▼)، ۵۰۰°C (+)، ۶۰۰°C (●)، ۷۰۰°C (■)، ۸۰۰°C (▲)

آنالیز TEM نمونه‌های تهیه شده (شکل ۳)، که در دمای ۸۸ °C رفلکس شده‌اند، نشان می‌دهد که نمونه‌ها با افزودن P123 مورفولوژی مشابهی دارند و به نظر می‌رسد که کریستال‌ها در کنار یکدیگر به صورت سینتر شده در آمده‌اند. آنالیز TEM اندازه کریستالی نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰ °C را در محدوده ۳ تا ۸ نانومتر و اندازه

مقایسه نتایج نشان می‌دهد که اکسید زیرکونیوم تهیه شده، با افزودن P123، پایداری حرارتی بالاتری در دماهای بالا دارد و ساختار مزو حفره آن باقی می‌ماند. ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن هم از نوع IV با حلقه پسماند (hysteresis) از نوع H2 هستند که مؤید وجود ساختار مزو در نمونه‌های تهیه شده است.



شکل ۳- تصاویر TEM نمونه کلسینه شده در دمای ۶۰۰°C (a) و ۸۰۰°C (b)

کریستالی نمونه کلسینه شده در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  را در محدوده ۵ تا ۱۳ نانومتر نشان داده است.

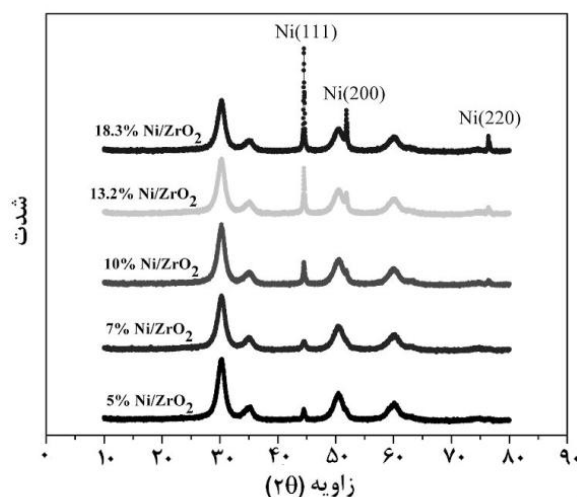
**کاتالیست‌های نیکل**

الگوهای XRD کاتالیست‌هایی با بارگذاری‌های مختلف نیکل در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. شدت پیک‌های مربوط به نیکل فلزی در کاتالیست‌های احیا شده با افزایش بارگذاری نیکل افزایش می‌یابد که افزایش اندازه کریستالی نیکل را در کاتالیست‌های با بارگذاری بیشتر نیکل نشان می‌دهد.

افزایش اندازه کریستالی نیکل سبب کاهش پراکندگی نیکل می‌شود. در کاتالیست‌های با بارگذاری

نتایج، بزرگترین اندازه کریستالی نیکل و یا کمترین مقدار پراکندگی نیکل را برای کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم معمولی نشان می‌دهند که به علت سطح ویژه پایین اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی به همراه اندازه کریستالی بزرگ آن است. اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی با روش رسوب‌گیری معمولی و افزودن محلول آمونیاک و نگه‌داشتن pH در مقدار ۱۱، بدون رفلکس، همراه با خشک کردن و کلسیناسیون در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  در ۵ ساعت تهیه شده بود.

جدول ۴ خصوصیات ساختاری کاتالیست‌هایی با بارگذاری‌های مختلف نیکل را نشان می‌دهد. سطح ویژه کاتالیست‌های کلسینه شده بعد از احیا شدن کاهش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهند که اندازه حفرات کاتالیست‌های احیا شده با افزایش مقدار بارگذاری نیکل کاهش می‌یابد. کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی کمترین مساحت سطحی ویژه و حجم حفرات را دارد.



شکل ۴- الگوهای XRD کاتالیست‌های احیا شده با بارگذاری‌های متفاوت نیکل

جدول ۳- تأثیر مقدار بارگذاری نیکل بر جذب شیمیایی هیدروژن

مقدار پراکندگی (%)	اندازه کریستالی Ni (nm)	مساحت ویژه Ni ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ )	مساحت ویژه Ni ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	مصرف $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ )	مقدار نیکل (wt.%)
۷/۰۸	۱۴/۱۱	۱/۹۱	۰/۰۷۶	۱/۹۵	۵
۵/۳۹	۱۸/۶۶	۲/۵۲	۰/۱۷۷	۴/۵۲	۷
۴/۶۴	۲۱/۵۳	۳/۱۳	۰/۳۱۳	۸	۱۰
۲/۰۹	۴۷/۸۳	۲/۱۱	۰/۳۱۷	۸/۱۰	۱۳/۲
۱/۶۵	۶۰/۵۶	۲/۰۳	۰/۳۷۲	۹/۵۲	۱۸/۳
۰/۳۸۲	۲۶۱/۴۷	۰/۲۵۷	۰/۰۲۰	۰/۵۹	۱۰*

\* کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی



جدول ۴- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های با مقادیر بارگذاری مختلف نیکل

قطر حفره (nm)			حجم حفره (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )			مساحت سطحی ویژه (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )			میزان نیکل (wt.%)
کاتالیست مستعمل	کاتالیست احیا شده	کاتالیست کلسینه	کاتالیست مستعمل	کاتالیست احیا شده	کاتالیست کلسینه	کاتالیست مستعمل	کاتالیست احیا شده	کاتالیست کلسینه	
۴/۰۵	۴/۰۲	۳/۷۸	۰/۱۵۹	۰/۱۷۱	۰/۱۶۶	۱۲۴/۱۶	۱۳۰/۷۲	۱۳۴/۶۷	۵
۳/۷۰	۳/۶۵	۳/۵۶	۰/۱۳۲	۰/۱۴۷	۰/۱۷۰	۱۲۱/۸	۱۲۵/۴۲	۱۲۹/۶۰	۷
۶/۲۴	۳/۸۸	۴/۸۴	۰/۲۱۱	۰/۱۴۳	۰/۲۰۰	۱۱۱/۶۱	۱۱۶/۰۶	۱۳۱/۱۳	۱۰
۴/۷۸	۳/۷۹	۵/۱	۰/۱۴۴	۰/۱۴۵	۰/۱۹۴	۱۰۰/۳۶	۱۲۰/۲۷	۱۱۷/۵۴	۱۳/۲
-	-	۱۲/۶۱	-	-	۰/۰۴۵	-	-	۷	۱۰*

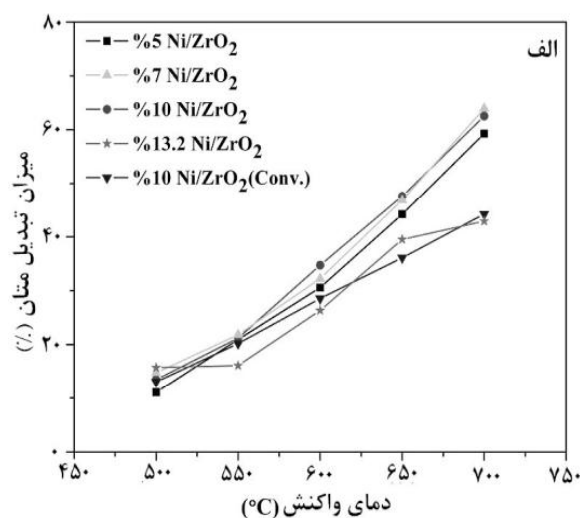
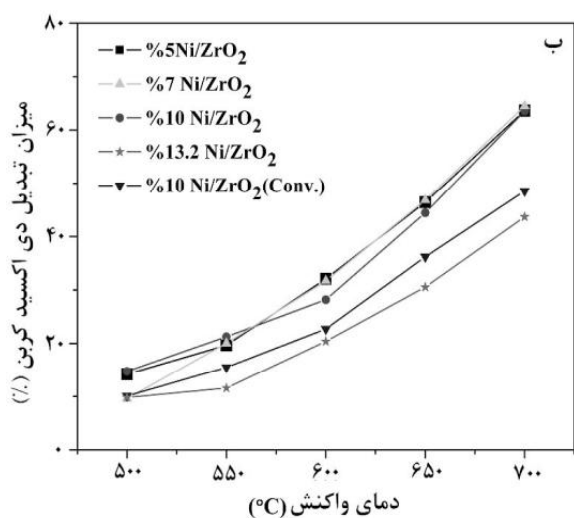
\* کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی

تبدیل پایین‌تر متان در کاتالیست پایه‌دار، روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده به روش معمولی، به دلیل پراکندگی کمتر نیکل است (جدول ۳). شکل ۵-ب نشان می‌دهد که تبدیل دی‌اکسیدکربن، به دلیل واکنش معکوس جابجایی آب-گاز ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )، بیشتر از متان است. شکل ۵-الف نشان می‌دهد که تبدیل متان برای کاتالیست‌هایی با بارگذاری بیشتر از ۹/۳ درصد، به دلیل کاهش پراکندگی نیکل، کاهش می‌یابد (جدول ۳).

ارزیابی عملکرد کاتالیستی، فعالیت بسیار پایینی را برای کاتالیست با بیشترین مقدار بارگذاری نیکل نشان داد. این کاتالیست به دلیل تشکیل کربن به سرعت غیرفعال

شکل‌های ۵-الف و ۵-ب به ترتیب مقدار تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن را در دماهای مختلف و در کاتالیست‌هایی با بارگذاری مختلف نیکل نشان می‌دهند.

مقدار تبدیل متان و دی‌اکسید کربن در کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده به روش معمولی در تمام دماها کمتر از تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن با بارگذاری مشابه نیکل روی کاتالیست‌های پایه‌دار، روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش رسوب‌گیری، همراه با افزودن ماده فعال سطحی است. واکنش ریفرمینگ متان با دی‌اکسیدکربن یک واکنش حساس به ساختار است و لذا تبدیل متان با کاهش پراکندگی نیکل کاهش می‌یابد؛ لذا



شکل ۵- مقدار تبدیل (الف) متان و (ب) دی‌اکسید کربن کاتالیست‌های با بارگذاری‌های مختلف نیکل در دماهای مختلف،

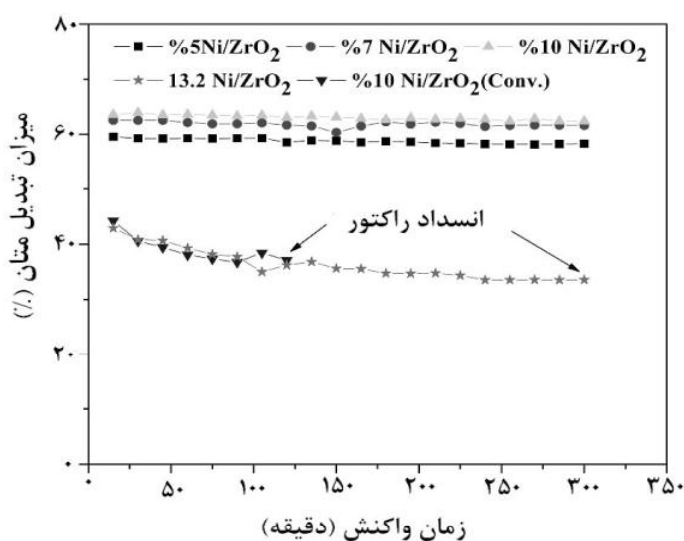
$$\text{GHSV} = 1/5 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}), \text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$$

می‌شود. با کاهش مقدار بارگذاری نیکل تعداد سایت‌های فعال کاتالیستی کاهش می‌یابد که سبب کاهش برخورد واکنش‌دهنده‌ها و در نهایت فعالیت کاتالیست می‌شود. نکته قابل توجه آن‌که تعداد سایت‌های فعال همچنین با مقدار پراکندگی نیکل روی پایه ارتباط دارد و افزایش بارگذاری نیکل سبب کاهش پراکندگی نیکل و در نتیجه تعداد سایت‌های فعال کاتالیستی می‌شود. بنابراین بارگذاری نیکل مقدار بهینه‌ای دارد که در آن کاتالیست بالاترین فعالیت و پایداری را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که مقدار تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن به همراه مقدار بهره هیدروژن و مونوکسیدکربن، با افزایش بارگذاری نیکل، افزایش یابد و در بارگذاری ۱۰ درصد به حداکثر می‌رسد. برای کاتالیست‌های با بارگذاری بالاتر از ۱۳/۲ درصد، کاتالیست فعالیت پایینی از خود نشان می‌دهد و به سرعت به دلیل تشکیل کک غیر فعال می‌شود. مقدار تبدیل متان هنگامی که بارگذاری نیکل از ۱۰ درصد بیشتر می‌شود کاهش می‌یابد (شکل ۵).

پایداری کاتالیست‌هایی با بارگذاری مختلف نیکل بعد از رسیدن دمای واکنش به ۷۰۰°C و ثابت نگه داشتن آن در این دما برای ۵ ساعت نیز بررسی شد (شکل ۶). نتایج نشان می‌دهند که همه کاتالیست‌ها، به استثنای کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی، پایداری بالایی را در این واکنش از خود نشان می‌دهند. کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش مسدود شدن راکتور می‌شود، به سرعت غیر فعال می‌شود. فعالیت پایین و پایداری بسیار کم این کاتالیست به دلیل پراکندگی پایین نیکل به علت سطح ویژه کم و اندازه بزرگ کریستالی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی است (جدول ۴).

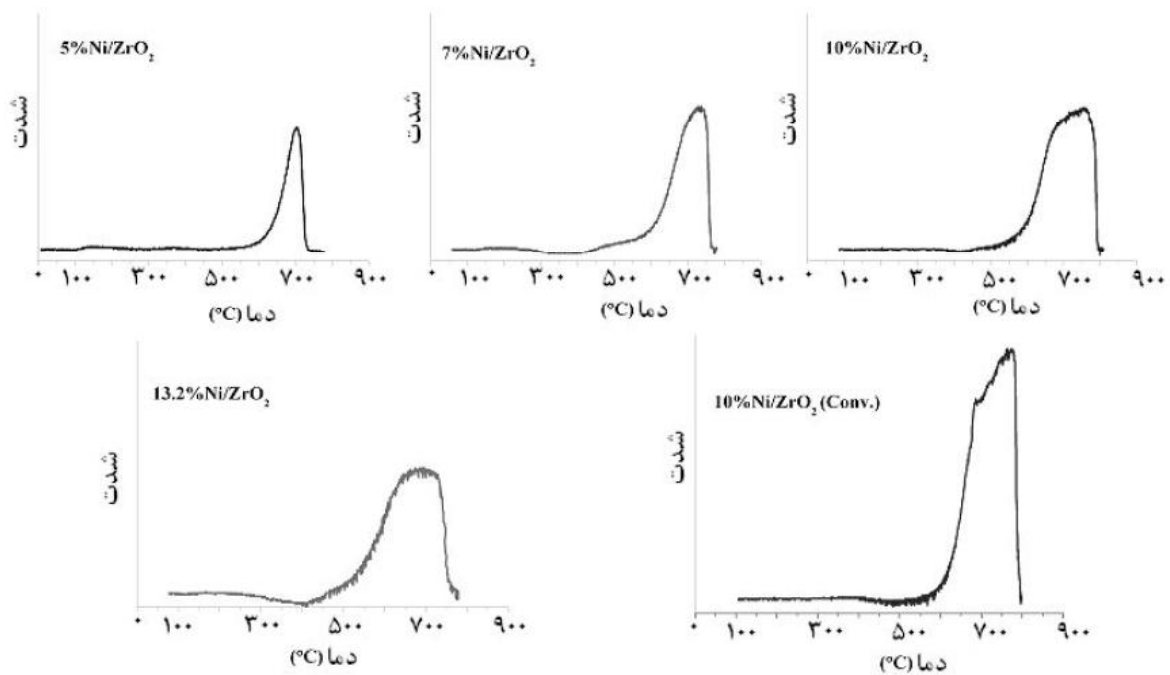
آنالیزهای TPO کاتالیست‌های مستعمل با بارگذاری‌های مختلف نیکل در شکل ۷ نشان داده شده‌اند. با افزایش بارگذاری نیکل مساحت پیک موجود در منحنی TPO افزایش می‌یابد که کربن بیشتر تشکیل شده در کاتالیست‌هایی با بارگذاری بالاتر نیکل را نشان می‌دهد. بالاترین شدت و مساحت پیک در منحنی TPO در کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی مشاهده می‌شود. این کاتالیست درجه تشکیل کربن بالایی دارد که سبب غیرفعال شدن کاتالیست و مسدود شدن راکتور می‌شود. کمترین شدت و مساحت پیک در منحنی TPO در کاتالیست با کمترین مقدار بارگذاری نیکل مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل پراکندگی بالای نیکل در این کاتالیست باشد. نتایج نشان می‌دهند که تشکیل کربن در کاتالیست‌های با اندازه کریستالی بزرگتر نیکل بیشتر است.

پایداری کاتالیست‌هایی با بارگذاری مختلف نیکل بعد از رسیدن دمای واکنش به ۷۰۰°C و ثابت نگه داشتن آن در این دما برای ۵ ساعت نیز بررسی شد (شکل ۶). نتایج نشان می‌دهند که همه کاتالیست‌ها، به استثنای کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی، پایداری بالایی را در این واکنش از خود نشان می‌دهند. کاتالیست پایه‌دار روی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش مسدود شدن راکتور می‌شود، به سرعت غیر فعال می‌شود. فعالیت پایین و پایداری بسیار کم این کاتالیست به دلیل پراکندگی پایین نیکل به علت سطح ویژه کم و اندازه بزرگ کریستالی اکسید زیرکونیوم تهیه شده با روش معمولی است (جدول ۴).



شکل ۶- پایداری کاتالیست‌هایی با بارگذاری‌های مختلف نیکل در دمای ۷۰۰°C،  
 $GHSV=1/5 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ ،  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1$





شکل ۷- منحنی‌های TPO کاتالیست‌های مستعمل،  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ،  $\text{GHSV} = 1/5 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$

به استثنای  $\text{K}_2\text{O}$ ، افزایش می‌یابد. ارتقا دهنده‌های  $\text{MgO}$  و  $\text{La}_2\text{O}_3$  بیشترین تأثیر را در افزایش پراکندگی نیکل دارند. شکل ۸ پایداری کاتالیست‌های ارتقا یافته را بعد از گذشت ۵۰ ساعت از زمان واکنش نشان می‌دهد. کاتالیست ارتقا نیافته باعث کاهش جزئی (در حدود ۴ درصد) تبدیل متان در طول ۵۰ ساعت واکنش می‌شود. اضافه کردن ارتقا دهنده‌ها به کاتالیست نیکل سبب بهبود پایداری آن می‌شود و کاتالیست‌های ارتقا یافته پایداری بالایی را بدون هیچ‌گونه کاهش تبدیل متان برای واکنش ریفرمینگ متان با دی‌اکسیدکربن نشان می‌دهند.

کیم<sup>۱</sup> و همکارانش نشان داده‌اند که کربن تشکیل شده روی کاتالیست با افزایش مقدار بارگذاری نیکل و به عبارت دیگر اندازه کریستالی نیکل (کاهش پراکندگی نیکل) افزایش می‌یابد [۱۸]. آن‌ها پیشنهاد کردند که به حداقل اندازه کریستالی نیکل (حدود ۷ نانومتر) برای تشکیل کربن رشته‌ای نیاز است.

#### تأثیر ارتقا دهنده‌ها

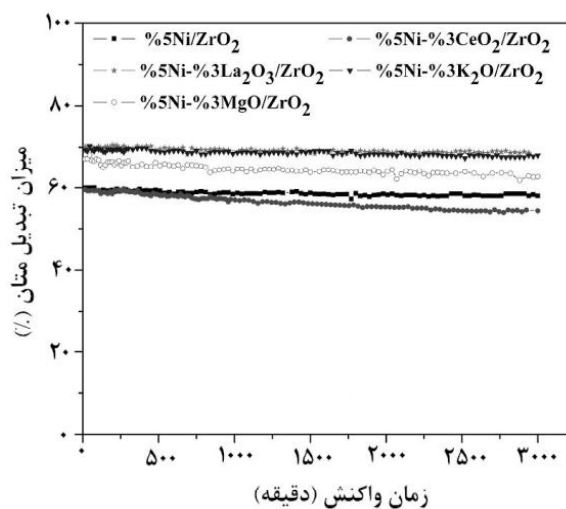
آنالیز جذب شیمیایی هیدروژن در جدول ۵ به وضوح نشان می‌دهد که پراکندگی نیکل با اضافه کردن ارتقا دهنده‌ها،

جدول ۵- نتایج آنالیز جذب شیمیایی هیدروژن

مقدار پراکندگی (%)	اندازه کریستالی Ni (nm)	مساحت ویژه Ni ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ )	مساحت ویژه Ni ( $\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ )	مصرف $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	کاتالیست
۷/۰۸	۱۴/۱۱	۱/۹۱	۰/۰۷۶	۱/۹۵	5%Ni/ZrO <sub>2</sub>
۷/۵۲	۱۳/۲۸	۲/۰۲	۰/۰۸۱	۲/۰۷	5%Ni-3%CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>
۸/۲۰	۱۲/۱۹	۲/۲۱	۰/۰۸۸	۲/۲۶	5%Ni-3%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>
۶/۴۱	۱۵/۵۹	۱/۷۲	۰/۰۶۹	۱/۷۶	5%Ni-3%K <sub>2</sub> O/ZrO <sub>2</sub>
۹/۸۰	۱۰/۲۰	۲/۶۴	۰/۱۰۵	۲/۷۰	5%Ni-3%MgO/ZrO <sub>2</sub>

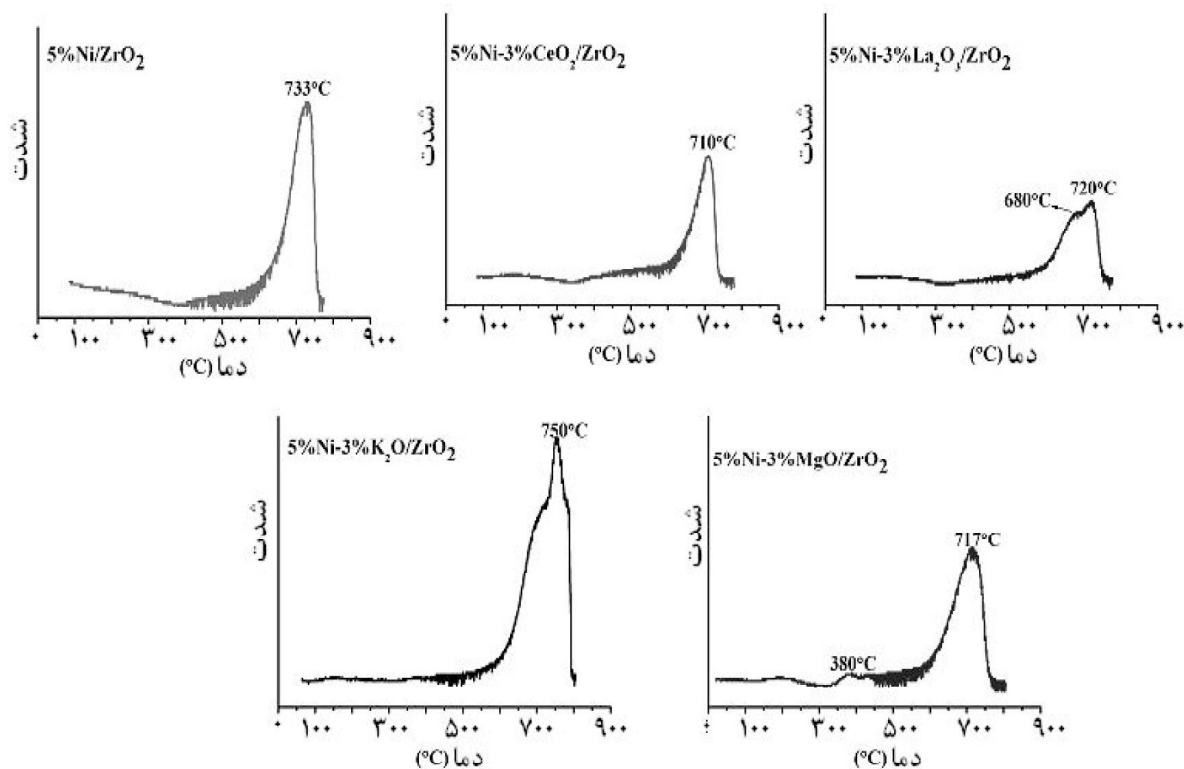
کربن تشکیل شده با افزودن این ارتقا دهنده‌هاست. نکته قابل توجه آن است که افزودن  $K_2O$  سبب افزایش مقدار کربن تشکیل شده روی کاتالیست می‌شود. این نتیجه با الگوی XRD این کاتالیست که شدت بالاتری را برای کربن گرافیتی نشان داده است تطابق می‌کند. برای کاتالیست‌های ارتقا یافته با  $MgO$ ،  $K_2O$  و  $La_2O_3$  دو پیک در منحنی TPO دیده می‌شوند که وجود دو گونه کربنی با واکنش‌دهندگی متفاوت را نشان می‌دهند. نکته دیگر آن که علیرغم تشکیل مقدار زیادی کک در روی کاتالیست ارتقا یافته با  $K_2O$ ، این کاتالیست پایداری بسیار بالایی، حتی بعد از گذشت ۵۰ ساعت از زمان واکنش، بدون هیچ گونه کاهشی در تبدیل دارد.

**بررسی پایداری بلند مدت کاتالیست  $5\%Ni-3\%CeO_2/ZrO_2$**   
 کاتالیست  $5\%Ni-3\%CeO_2/ZrO_2$  با توجه به خصوصیتی که در حین واکنش از خود نشان داده است، از جمله پایداری بالا و تشکیل کک کمتر، برای بررسی پایداری کاتالیستی آن در مدت طولانی انتخاب شده است. در این قسمت

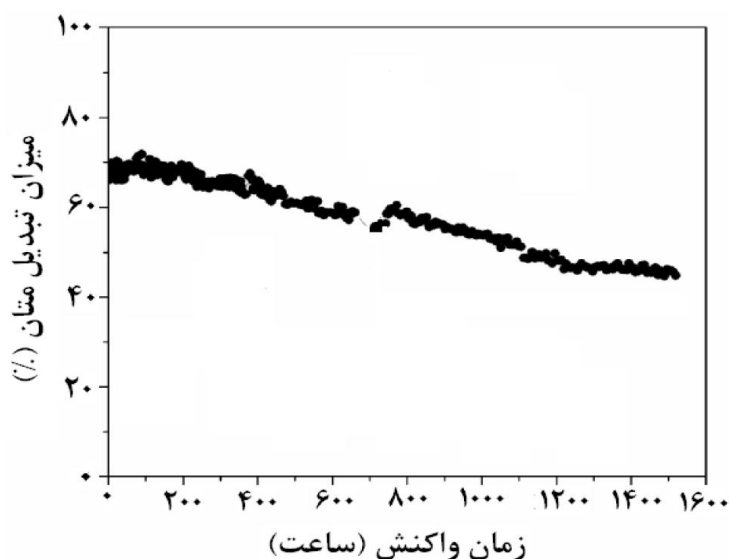


شکل ۸- تأثیر ارتقا دهنده‌ها بر پایداری کاتالیست  $5\%Ni/ZrO_2$  در دمای  $700^\circ C$ ،  $CH_4/CO_2 = 1$ ،  $GHSV = 1/5 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$

شکل ۹ آنالیزهای TPO کاتالیست‌های مستعمل را بعد از ۵۰ ساعت از زمان واکنش نشان می‌دهد. شدت پیک‌های موجود در منحنی‌های TPO کاتالیست‌های مختلف تفاوت مشخصی دارند. افزودن  $La_2O_3$ ،  $CeO_2$  و  $MgO$  سبب کاهش شدت پیک موجود در منحنی TPO می‌شود که مؤید کاهش



شکل ۹- منحنی TPO کاتالیست‌های مستعمل بعد از گذشت ۵۰ ساعت از واکنش



شکل ۱۰- پایداری بلند مدت کاتالیست  $5\% \text{Ni}-3\% \text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  بر حسب زمان واکنش در دمای  $700^\circ\text{C}$ ،  
 $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ ،  $\text{GHSV} = 1/5 \times 10^4 \text{ ml}/(\text{h.g}_{\text{cat}})$

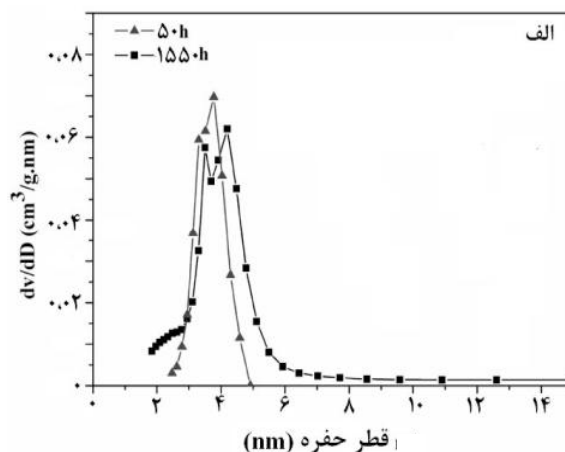
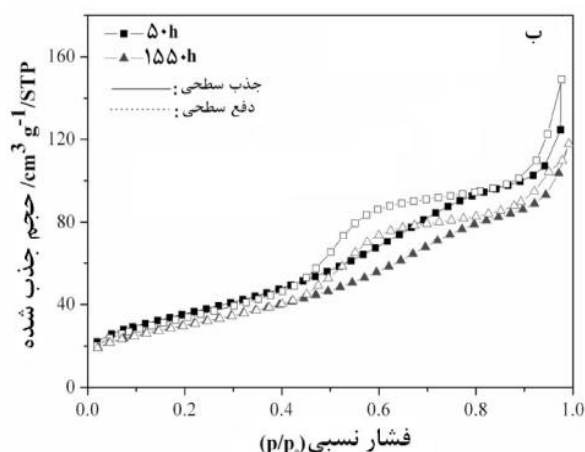
در جریان خوراک، پایداری این کاتالیست بسیار بهبود خواهد یافت و بررسی آن را به عنوان یک کاتالیست صنعتی در مقیاس واحد نیمه صنعتی ممکن می‌کند. خصوصیات ساختاری این کاتالیست در زمان‌های متفاوت واکنش در جدول ۶ نشان داده شده‌اند. سطح ویژه این کاتالیست بعد از گذشت حدود ۱۵۵۰ ساعت از زمان واکنش اندکی کاهش یافته است که مقایسه آن با سطح ویژه کاتالیست بعد از گذشت ۵۰ ساعت از زمان واکنش نشان می‌دهد که این کاتالیست پایداری حرارتی بسیار بالایی دارد. نتایج همچنین نشان می‌دهند که حجم حفرات کاتالیست مستعمل، با افزایش زمان واکنش به ۱۵۵۰ ساعت، کاهش یافته است که می‌تواند ناشی از تغییر ساختار حفرات کاتالیست در اثر تشکیل کک باشد. به همین صورت قطر حفرات کاتالیست مستعمل نیز با افزایش زمان واکنش کاهش اندکی را نشان داده است.

سعی شده است که واکنش ریفرمینگ برای مدتی طولانی در حدود ۱۶۰۰ ساعت انجام شود که بر مبنای مطالعات کتابخانه‌ای بیشترین زمانی بوده است که کاتالیست‌های ریفرمینگ خشک در مقیاس آزمایشگاهی بررسی و مطالعه شده‌اند (شکل ۱۰).

مقدار تبدیل متان بعد از گذشت حدود ۱۵۵۰ ساعت در حدود ۱۸ درصد کاهش یافته است که معرف پایداری بالای این کاتالیست است. شرایط واکنش به گونه‌ای انتخاب شده‌اند که کاتالیست در سخت‌ترین شرایط واکنشی کار کند. نسبت متان به دی‌اکسیدکربن برابر با یک، دمای  $700^\circ\text{C}$ ، عدم اختلاط کاتالیست با ماده بی‌اثر و همچنین عدم استفاده از گاز رقیق‌کننده به همراه خوراک همگی از جمله نکاتی هستند که ریسک تشکیل کک را افزایش می‌دهند. در صورت استفاده از نسبت‌های بالاتر دی‌اکسیدکربن به متان و همچنین استفاده از گاز رقیق‌کننده

جدول ۶- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌ها

قطر حفره (nm)			حجم حفره ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )			مساحت ویژه ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )			زمان واکنش
مستعمل	احیا	کلسینه	مستعمل	احیا	کلسینه	مستعمل	احیا	کلسینه	
۵/۹۷	۴/۰۲	۴/۲۲	۰/۲۳۱	۰/۱۶۷	۰/۱۸۹	۱۲۹/۵	۱۲۷/۴	۱۳۳/۱	۵۰
۶/۲	۴/۰۲	۴/۲۲	۰/۱۸۲	۰/۱۶۷	۰/۱۸۹	۱۰۹/۱۶	۱۲۷/۴	۱۳۳/۱	۱۵۵۰



شکل ۱۱- (الف) توزیع اندازه حفرات و (ب) ایزوترم جذب/ واجذب نیتروژن کاتالیست مستعمل در زمان‌های متفاوت واکنش 5%Ni-3%CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>

پایه کاتالیست ریفرمینگ خشک دارد. افزودن ارتقا دهنده‌ها به کاتالیست نیکل سبب افزایش پایداری و فعالیت کاتالیست و نیز پراکندگی نیکل و جذب سطحی دی‌اکسیدکربن روی کاتالیست و در نهایت کاهش مقدار کربن تشکیل شده می‌شود. بررسی پایداری کاتالیست نیکل ارتقا یافته با اکسید سریم حاکی از آن است که این کاتالیست پایدارترین کاتالیست سنتز شده در مقیاس آزمایشگاهی در فرایند ریفرمینگ خشک است که در شرایط سخت واکنشی که ریسک تشکیل کربن بالاست پایداری و عملکرد خوبی را نشان داده است.

شکل ۱۱ توزیع اندازه حفرات و ایزوترم‌های جذب/ واجذب کاتالیست‌های مستعمل را در زمان‌های متفاوت واکنش نشان می‌دهد. با افزایش زمان واکنش توزیع اندازه حفرات بیشتر می‌شود؛ با این وجود ساختار مزوی کاتالیست بعد از گذشت ۱۵۵۰ ساعت از زمان واکنش باقی مانده است. ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن از نوع IV هستند که یک حلقه پسماند (hysteresis) از نوع H<sub>2</sub> دارند. نتایج نشان داده‌اند که افزایش زمان واکنش تأثیری بر شکل ایزوترم‌های جذب/ واجذب نیتروژن ندارد.

### نتیجه گیری

بررسی نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که اکسید زیرکونیوم نانوکریستالی تهیه شده پتانسیل بالایی به عنوان

## منابع

- [1] Nielsen J.R., "New aspects of syngas production and use", *Catal. Today*, Vol. 63, pp. 159-164, 2000.
- [2] Lemonidou A.A. & Vasalos I.A., "Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catal. A*, Vol. 228, pp. 227-235, 2002.
- [3] Richardson J.T., Garrait M. & Hung J.K., "Carbon dioxide reforming with Rh and Pt-Re catalysts dispersed on ceramic foam supports", *Appl. Catal. A*, Vol. 255, pp. 69-82, 2003.
- [4] Hou Z., Yokota O., Tanaka T. & Yashima T., "Surface properties of a coke-free Sn doped nickel catalyst for the CO<sub>2</sub> reforming of methane", *Applied Surface Science*, Vol. 233, pp. 58-68, 2004.
- [5] Wang S. & Lu G.Q., *Energy and Fuels*, No. 10, pp. 896, 1996.
- [6] Laosiripojana N. & Assabumrungrat S., "Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria", *Appl. Catal. B*, Vol. 60, pp. 107-116, 2005.
- [7] Xu Z., Li Y., Zhang J., Chang L., Zhou R. & Duan Z., "Bound-state Ni species- a superior form in Ni-based catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming", *Appl. Catal. A*, Vol. 210, pp. 45-53, 2001.
- [8] Takehira K., Shishido T., Wang P., Kosaka T. & Takaki K., "Autothermal reforming of CH<sub>4</sub> over supported Ni catalysts prepared from Mg-Al hydrotalcite-like anionic clay", *J. Catal.*, Vol. 221, pp. 43-54, 2004.
- [9] Clifford Y.T., Hsiao B.Y. & Chiu H.Y., "Preparation of spherical hydrous-zirconia nanoparticles by low temperature hydrolysis in a reverse microemulsion", *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Aspects*, Vol. 237, pp. 105-111, 2004.
- [10] Ma T., Huang Y., Yang J., He J. & Zhao L., "Preparation of spherical zirconia powder in microemulsion system and its densification behavior", *Materials and Design*, Vol. 25, pp. 515-519, 2004.
- [11] Lee M.H., Clifford Y.T. & Lu C.H., "Synthesis of spherical zirconia by precipitation between two water/Oil emulsions", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, pp. 2593-2603, 1999.
- [12] Cao Y., Hu J.C., Hong Z.S., Deng J.F. & Fan K.N., *Catal. Lett.*, No. 81 [1-2], pp. 107, 2002.
- [13] Kongwudhithi S., Praserttham P., Silveston P. & Inoue M., "Influence of synthesis conditions on the preparation of zirconia powder by the glycothermal method", *Ceramics International*, Vol. 29, pp.807-814, 2003.
- [14] Su C., Li J., He D., Cheng Z. & Zhu Q., "Synthesis of isobutene from synthesis gas over nanosize zirconia catalysts", *Appl. Catal. A*, Vol. 202, pp. 81-89, 2000.
- [15] Mrowiec-Bialon J., Pajak L., Jarzebski A.B., Lachowski A.I. & Malinowski J.J., "Preparation effects on zirconia aerogel morphology", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 225, pp. 115-119, 1998.
- [16] Wang J.A., Valenzuela M.A., Salmones J., Vázquez A., Garcia-Ruiz A. & Bokhimi X., "Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods", *Catal Today*, Vol. 68, pp. 21-30, 2001.
- [17] Liu X.M., Lu G.Q. & Yan Z.F., *J. Phys. Chem. B*, No. 108, pp. 15523, 2004.
- [18] Kim J.H., Suh D.J., Park T. & Kim K.L., "Effect of metal particle size on coking during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-alumina aerogel catalysts", *Appl. Catal. A*, Vol. 197, pp. 191-200, 2000.