



## Revealing the Structure-Activity Dependency of NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN for CO<sub>2</sub> Methanation

A. Shokrollahi<sup>1</sup>, T. Hamoule<sup>2\*</sup>, Sh. Sharifnia<sup>3</sup>

1- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Razi University

2- Assistant Professor of Physical Chemistry, Petroleum University of Technology

3- Professor of Chemical engineering, Razi University

Email: t.hamoule@put.ac.ir

### Abstract

A novel and highly efficient NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN catalyst was synthesized through two distinct methods including citrate complex (C) and wet impregnation (I) techniques. The catalytic activity of both methods was evaluated for the carbon dioxide methanation process. The physicochemical properties of the synthesized compounds were analyzed in detail by XRD, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, FESEM, EDX, and Elemental-mapping analyses. XRD analysis revealed that method (C) produced crystal oxides with a size less than half of that produced by method (I). The performance of the NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) was markedly superior to that of NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) across the entire investigated temperature range. Notably, maximum catalytic performance of NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) was achieved with a CO<sub>2</sub> conversion of 78.6% and CH<sub>4</sub> selectivity of 96.35% at 400 °C. Method (C) led to the formation of highly dispersed nanoparticles with smaller crystalline size, predominantly in the support pores, by strengthening the interaction between La<sup>3+</sup> and Ni<sup>2+</sup>. This considerably improved CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity of the catalyst. Moreover, the loading of NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on DMSN by method (C) resulted in an outstanding performance in comparison to the supports utilized in other studies (like MCF and CeO<sub>2</sub>) in similar operational conditions. These outcomes highlight the unique structural advantages of DMSN and substantial impact of the synthesis method on the catalyst structure and the subsequent performance.

Received: 18 February 2023

Accepted: 1 May 2023

Page Number: 41-52

### Keywords:

Perovskite,  
Citrate complex method,  
CO<sub>2</sub> methanation,  
Dendritic mesoporous nano  
silica

Please Cite this Article Using:

Shokrollahi1, A., Hamoule, T., & Sharifnia, Sh. (2025). Revealing the Structure-Activity Dependency of NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN for CO<sub>2</sub> Methanation. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 24(138), 41-52, [In Persian].



## بررسی رابطه ساختار - عملکرد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN در فرایند متان سازی CO<sub>2</sub>

آذین شکراللهی<sup>۱</sup>، طوبی حموله<sup>۲\*</sup>، شهرام شریف‌نیا<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه رازی

۲- استادیار شیمی فیزیک، دانشگاه صنعت نفت

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه رازی

پیام نگار: t.hamoule@put.ac.ir

### چکیده

کاتالیست جدید و بسیار فعال NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN با استفاده از دو روش تشکیل کمپلکس با سیترات (C) و تلقیح تر (I) آماده و عملکرد آن در فرایند متان‌سازی کربن‌دی‌اکسید، مقایسه و بررسی شد. آنالیزهای XRD، N<sub>2</sub> adsorption-desorption، FESEM، EDX و Elemental-mapping برای بررسی خواص فیزیکی-شیمیایی ترکیبات سنتز شده به کار گرفته شد. نتایج آنالیز XRD نشان داد که اندازه بلورهای به دست آمده با روش (C) کمتر از نصف اندازه به دست آمده در روش (I) است. هم‌چنین، عملکرد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) در محدوده دمایی مورد بررسی به‌طور چشم‌گیری بهتر از کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) بود و در دمای ۴۰۰ °C به حداکثر میزان تبدیل CO<sub>2</sub> با مقدار ۷۸/۶٪ و گزینش پذیری ۹۶/۳۵٪ رسید. روش (C) با تقویت برهم‌کنش بین La<sup>۳+</sup> و حفره‌های پایه می‌شود و در نتیجه بهبود تبدیل CO<sub>2</sub> و گزینش پذیری CH<sub>4</sub> می‌شود. به‌علاوه، بارگذاری NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی DMSN با روش (C) نسبت به پایه‌های به کار رفته در سایر مقالات (نظیر MCF و CeO<sub>2</sub>) در شرایط مشابه عملیاتی، سبب عملکرد بالاتر شده است. این نتایج حاکی از اثر قابل توجه ساختار منحصر به فرد DMSN و نیز روش سنتز بر روی بهبود عملکرد کاتالیست است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۲/۱۱

شماره صفحات: ۴۱ تا ۵۲

### کلیدواژه‌ها:

پروسکایت،

روش تشکیل کمپلکس با سیترات،

متان‌سازی CO<sub>2</sub>،

نانوسیلیکای درختان مزوحفره

\* اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، گروه شیمی فیزیک

استناد به مقاله:

شکراللهی، آذین، حموله، طوبی، و شریف‌نیا، شهرام. (۱۴۰۴). بررسی رابطه ساختار - عملکرد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN در فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub>. نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۴(۱۳۸)، ۴۱-۵۲.

کنترل سطح گازهای گلخانه‌ای<sup>۱</sup> در هواکره (به ویژه CO<sub>2</sub>) به یکی از چالش‌برانگیزترین مسائل عصر حاضر تبدیل شده‌است؛ چرا که افزایش آن‌ها سبب ایجاد تغییرات آب و هوایی و به‌خصوص گرمایش جهانی می‌شود و از این رو تهدیدی جدی برای بقای موجودات زنده به حساب می‌آید [۴-۱]. در میان راه‌های موجود برای کاهش میزان CO<sub>2</sub>، کاهش کاتالیستی- حرارتی CO<sub>2</sub> به دلیل سینتیک سریع، قابلیت ترکیب اجزای فعال (کاتالیست) و هم‌چنین کاهش انرژی مورد نیاز واکنش (به‌واسطه کاهش انرژی فعال‌سازی) بسیار پر طرفدار است [۵،۶]. در این روش CO<sub>2</sub> معمولاً به حامل‌های انرژی نظیر متان، متانول، دی‌متیل کربنات و دی‌متیل اتر تبدیل می‌شود. در این میان، تبدیل CO<sub>2</sub> به متان با واکنش هیدروژنه کردن<sup>۲</sup> از راه واکنش سبب‌تیر<sup>۳</sup> ( $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}, \Delta H = -165 \text{ KJ. mol}^{-1}$ ) سودمندترین واکنش از نقطه نظر ترمودینامیک به‌ویژه در دماهای پایین‌تر است. به‌علاوه، متان گزینه مناسبی برای جای‌گزینی سوخت‌های فسیلی و تولید انرژی به‌شمار می‌رود [۷].

از آنجایی که هیدروژنه کردن CO<sub>2</sub> یک واکنش حساس به ساختار کاتالیست است، کاتالیست‌های زیادی برای این واکنش گسترش یافته‌اند که در این بین می‌توان به کاتالیست‌های حاوی رودیم (Rh)، روتنیم (Ru)، پالادیم (Pd)، آهن (Fe)، نیکل (Ni) و کبالت (Co) اشاره کرد. کاتالیست‌های حاوی فلزات نجیب‌قادر به فعالیت در دماهای پایین‌تری نسبت به کاتالیست‌های حاوی Ni هستند؛ اما کاربرد صنعتی آن‌ها به‌علت در دسترس نبودن و قیمت بالا با محدودیت مواجه است [۸]. درمقایسه با فلزات نجیب، Ni متداول‌ترین فلز مورد استفاده برای متان‌سازی CO<sub>2</sub> است؛ چراکه علاوه بر فعالیت و گزینش‌پذیری قابل قیاس با کاتالیست‌های حاوی فلزات نجیب، قیمت پایینی دارد و در دسترس است. هرچند کاتالیست‌های حاوی Ni معمولاً از فعالیت پایین در دماهای کم و تخریب حرارتی<sup>۴</sup> و گرفتگی<sup>۵</sup> شدید در دماهای بالا رنج می‌برند [۹،۱۰].

استفاده از ارتقادنده‌های<sup>۶</sup> مناسب و گسترش روش‌های بهبود

پراکندگی ذرات برای جلوگیری از تجمع<sup>۷</sup> آن‌ها، دو روش مؤثر در بهبود عملکرد کاتالیستی در فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub> هستند. بهره‌بردن از تعامل قوی فلز فعال و اکسیدهای فلزی ارتقادنده‌ای نظیر La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>، MgO، ZrO<sub>2</sub> و CeO<sub>2</sub> نه‌تنها پراکندگی ذرات فلز را بهبود می‌بخشد، بلکه مانند یک مانع فیزیکی برای جلوگیری از تخریب حرارتی ذرات فلزی عمل می‌کند. از طرف دیگر، این اجزا با در اختیار گذاشتن محل‌های بازی در فعال‌سازی CO<sub>2</sub> (به‌عنوان ترکیبی اسیدی) نقش مهمی ایفا می‌کنند [۱۱].

با این حال، روش سنتز سامانه‌های متشکل از اکسیدهای فلزی در عملکرد کاتالیستی بسیار مؤثر است. در سطوح پیشرفته سنتز مواد، این سامانه‌ها از تجزیه و خودفعال‌سازی ترکیبات پیچیده‌تری تحت عنوان اکسیدهای نوع پروسکایت<sup>۸</sup> به‌دست می‌آیند. چنین پیش‌سازنده‌هایی با مقاومت حرارتی بالا و قیمت نسبتاً پایین با فراهم آوردن امکان دست‌یابی به کاتالیستی با فلزات فعال تفکیک شده و به‌طور یک‌نواخت پراکنده شده بر روی ماتریسی از اکسیدهای کاهش‌نیافته پس از احیا، کاربرد گسترده یافته‌اند [۱۲]. با این وجود، اکسیدهای پروسکایت سنتز شده با روش‌های متداول به دلیل مساحت سطح پایین (کمتر از ۱۰ m<sup>2</sup>/g) بازده پایینی در واکنش‌های کاتالیز شده سطحی دارند. توسعه اکسیدهای نوع پروسکایت با پراکندگی بالا روی موادی با مساحت سطح زیاد (به‌ویژه مواد بر پایه سیلیکا) راهکاری ایده‌آل برای غلبه بر این مشکل است. درمقایسه با نمونه‌های بدون پایه، کاتالیست‌های پروسکایت با پایه دارای برتری‌هایی نظیر انتقال حرارت و پایداری مکانیکی بهتر، ساختار کاتالیستی قابل کنترل و سطح تماس بیشتر با واکنش‌دهنده‌ها هستند [۱۳].

نانوسیلیکای درختسان مزوحفره<sup>۹</sup> به دلیل خواص منحصر به فردی نظیر قابلیت تنظیم ساختار، اندازه و حجم به یکی از پرکاربردترین اعضای خانواده نانو سیلیکاها تبدیل شده که برخلاف مواد دارای تخلخل لوله‌ای متداول (MCM-41 و SBA-15)، شرایط دسترسی به سطوح داخلی و جایگاه‌های فعال را از هر طرف ایجاد می‌کند. تخلخل یک‌پارچه و آرایش سلسله‌مراتبی حفره‌ها DMNS (عمدتاً متشکل از مزوحفره‌ها و مقادیری از میکرو و ماکرو حفره‌ها) امکان بارگذاری بالای جایگاه‌های فعال (با نانوذرات فلزی، اتم‌های تکی از

7. Aggregation  
8. Perovskite Type Oxides (PTOs)  
9. Dendritic Mesoporous Nano Silica (DMNS)

1. Green House Gases (GHGs)  
2. CO<sub>2</sub> Methanation  
3. Sabatier Reaction  
4. Sintering  
5. Fouling  
6. Promoter

SS (۲ میلی مول) و آب مقطر (۸ مول) به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰ °C هم زده شد. در ادامه، ۰/۱ مول از TEOS تحت هم زدن به محلول قبلی اضافه شد و هم زدن به مدت ۲ ساعت دیگر در همان شرایط ادامه یافت. پس از آن، نانوذرات DMSN سنتز شده، با فیلتر جدا و پس از چندین بار شست و شو با آب مقطر و اتانول خشک شد. تکلیس نانوذرات در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۶ ساعت با شیب حرارتی ۵ °C/min انجام شد.

- کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN: این کاتالیست با محتوای ۳۰ wt. % از NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با دو روش تشکیل کمپلکس با سیترات و هم چنین تلقیح تر تهیه شد. در روش تشکیل کمپلکس با سیترات (با هدف تهیه فاز پروسکایت LaNiO<sub>3</sub>) سیتریک اسید، نیترات فلزات لانتانیم و نیکل به ترتیب با نسبت مولی ۱:۱:۳ در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر در دمای اتاق با همزن هم زده شدند. پس از آن ۰/۵ گرم از DMSN به محلول آماده شده اضافه و دوغاب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس هم زدن در دمای ۸۰ °C به منظور تبخیر شدن آب موجود در دوغاب ادامه یافت. کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) پس از خشک شدن و تکلیس در دمای ۳۵۰ °C به مدت ۳ ساعت و ۶۵۰ °C به مدت ۵ ساعت با شیب حرارتی ۲ °C/min به دست آمد. در روش تلقیح تر (با هدف تهیه ترکیبی متشکل از اکسیدهای فلزی)، مقادیر مشابهی از نیترات فلزات مورد استفاده در روش قبل بدون افزودن سیتریک اسید به کار گرفته شد. در نهایت تکلیس کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۵ ساعت با شیب حرارتی ۲ °C/min انجام شد.

### ۲-۳ تعیین مشخصات کاتالیست

شناسایی ترکیب فازهای تشکیل دهنده کاتالیستها با آنالیز پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> بررسی شد. بدین منظور الگوهای XRD با یک دستگاه پراش سنج پرتو ایکس (Philips-PW-1840) با به کارگیری یک منبع تشعشع Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ) و در محدوده بین ۱۰° تا ۸۰° ثبت شد. اندازه بلوری برای هر فاز نیز با استفاده از معادله دبی-شرر<sup>۲</sup> حساب شد. آنالیز جذب-واجذب نیتروژن<sup>۳</sup> برای اندازه گیری مساحت سطح و توزیع اندازه حفرهها به وسیله دستگاه

فلزات، مولکولهای آلی، اکسیدهای فلزی و ترکیبات فلزی-آلی با اندازه مختلف و مقدار زیاد) را به طور مؤثر و بدون کوچکترین محدودیتی فراهم می کند. هم چنین مقاومت بالای حرارتی و مکانیکی، DMNS را به یک گزینه مناسب در کاربردهای دامبالا و فشار بالا تبدیل کرده است [۱۶-۱۴]. با این حال، تا کنون مطالعاتی مبنی بر استفاده از این ترکیبات به عنوان پایه هایی برای اکسیدهای پروسکایت گزارش نشده است.

با توجه به مطالب فوق و به منظور برطرف کردن معضلات پیشرو در به کارگیری کاتالیستهای حاوی Ni، در این تحقیق به مقایسه و بررسی عملکرد کاتالیستهای بسیار فعال NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN آماده شده با استفاده از دو روش تشکیل کمپلکس با سیترات (با هدف تشکیل ساختار پروسکایت LaNiO<sub>3</sub>) و تلقیح تر (با هدف تشکیل مخلوطی از اکسیدهای فلزی NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در فرایند متان سازی CO<sub>2</sub> پرداخته شده است. هم چنین، با در نظر گرفتن نتایج آزمونهای تعیین مشخصات و تستهای عملکردی، رابطه بین عملکرد کاتالیستی و ساختارهای ایجاد شده با روشهای به کاررفته تجزیه و تحلیل شده است. علاوه بر این، تأثیر ساختار بی همتهای پایه DMSN در مقایسه با سایر پایه های به کاررفته در مقالات مرتبط (نظیر MCF و CeO<sub>2</sub>) بر روی عملکرد کاتالیستی بررسی شده است.

## ۲. بخش آزمایشگاهی

### ۲-۱ مواد

تمام مواد شیمیایی به کاررفته از جمله ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)، سدیم استنارات (SS)، تری اتانول آمین (TEAH<sub>3</sub>)، تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS)، لانتانیم نیترات ۶ آب (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)، نیکل نیترات ۶ آب (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O)، سیتریک اسید (Citric Acid) با درجه تحلیلی، از شرکت مرک تهیه و بدون پیش تصفیه بیشتر استفاده شد.

### ۲-۲ روش ساخت نمونهها

- نانوسیلیکای درختستان مزوحفره: این ترکیب بر طبق روش سبز ارائه شده Liu و همکارانش با دو پیش سازنده کاتیونی و آنیونی (CTAB و SS) تهیه شد [۱۷]. به طور خلاصه، ابتدا محلول حاوی TEHA<sub>3</sub> (۲/۶ میلی مول)، CTAB (۶ میلی مول)،

1. X-Ray Diffraction Analysis (XRD)  
2. Debye-Scherrer Equation  
3. N<sub>2</sub> Adsorption-Desorption Analysis

$$Y_{CH_4}(\%) = \frac{V_{CH_4,out}}{V_{CO_2,in}} * 100 \quad (3)$$

که در این روابط X درصد تبدیل CO<sub>2</sub>، S درصد گزینش پذیری CH<sub>4</sub>، Y بازده CH<sub>4</sub> هستند. هم چنین، V<sub>CO<sub>2</sub>,in</sub> سرعت جریان حجمی CO<sub>2</sub> در ورودی راکتور، V<sub>CO<sub>2</sub>,out</sub> سرعت جریان حجمی CO<sub>2</sub> در خروجی راکتور، V<sub>CH<sub>4</sub>,out</sub> سرعت جریان حجمی CH<sub>4</sub> در خروجی راکتور و V<sub>CO<sub>2</sub>,in</sub> سرعت جریان حجمی CO<sub>2</sub> در خروجی راکتور در دما و فشار استاندارد (STP) است که با واحد ml/min نشان داده می شوند.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱ ویژگی های ساختاری نمونه ها

ایزوترم های جذب و دفع N<sub>2</sub> و منحنی های توزیع اندازه حفره ها DMSN، NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) و NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) در شکل (۱) نشان داده شده است. طبق دسته بندی استاندارد، همه ترکیبات ایزوترم های نوع IV را با حلقه های پسماند نوع H<sub>3</sub> به نمایش می گذارند که به طور متداول در مواد مزوحفره مشاهده می شود (شکل (۱-a)). این نوع حلقه های پسماند از تراکم مویبندی بخار نیتروژن در حفره های شکاف مانند متشکل از تجمع صفحات متعدد ناشی می شوند [۱۸]. پس از بارگذاری DMSN با اکسیدهای فلزی، شکل ایزوترمها و هم چنین حلقه های پسماند ثابت مانده است که حاکی از نبود تغییر ساختار پایه و حفره ها در طی فرایند بارگذاری است. با این حال، کوچک تر شدن حلقه های پسماند پس از بارگذاری پایه نشان دهنده کاهش مساحت سطح و حجم حفره ها و در نتیجه ورود ذرات به درون حفره های پایه در حین فرایند سنتز است. در مورد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I)، دمای بالای فرایند تکلیس علاوه بر کاهش حداکثر میزان ظرفیت جذب در P/P<sub>0</sub>=0.99، باعث انتقال شروع حلقه های پسماند به مقادیر بالاتر P/P<sub>0</sub> شده که نشان دهنده افزایش اندازه حفره ها به دلیل از بین رفتن حفره های کوچک در طی این فرایند است. این در حالی است که در مورد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) شروع حلقه های پسماند به مقادیر کمتر P/P<sub>0</sub> انتقال یافته که نشان دهنده این امر است که حجم بیشتری از کاتالیست در روش تشکیل کمپلکس با سیترات، حفره های بزرگتر به جامانده در فرایند تکلیس را اشغال کرده و باعث کاهش قطر حفره ها شده است (شکل (۱-b)).

Belsorp mini در دمای ۱۹۶ °C - استفاده شد. مساحت سطح ویژه باتوجه به روش Brunauer-Emmett-Teller (BET) در محدوده فشار نسبی ۰/۵ - ۰/۰۵ تعیین شد. بررسی ویژگی های سطحی و ساختار نمونه ها و هم چنین شناسایی عناصر تشکیل دهنده و پراکندگی آنها به شکل نیمه کمی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل Mira 3-XMU مجهز به میکروآنالیز EDX-mapping انجام شد.

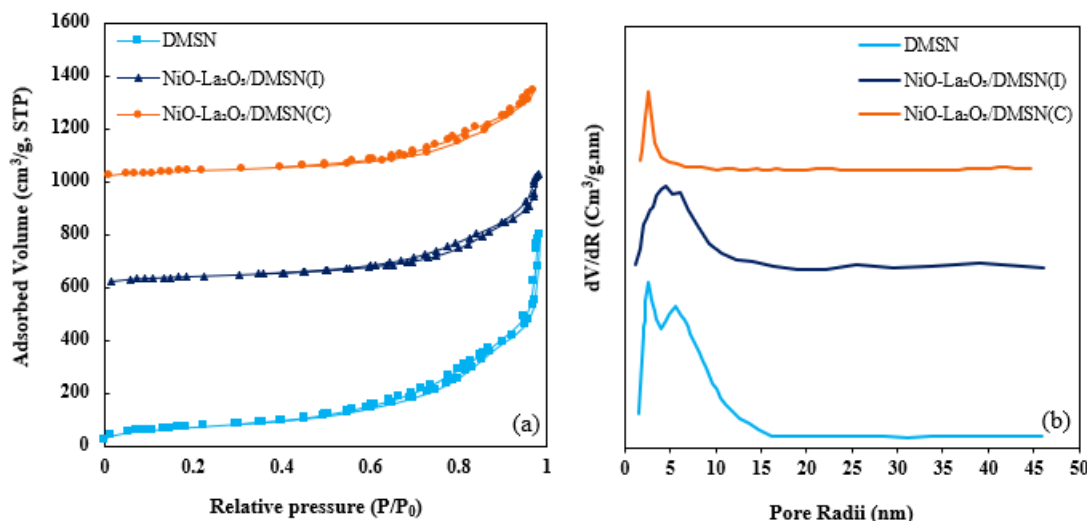
#### ۲-۴ اندازه گیری فعالیت کاتالیستی

واکنش متان سازی کربن دی اکسید در یک راکتور با بستر ثابت مجهز به یک لوله استنلس استیل به قطر داخلی ۵ mm در فشار ۱ bar در محدوده دمایی ۵۵۰ - ۲۰۰ °C با شیب حرارتی ۵ °C/min و فواصل دمایی ۵۰ °C انجام شد. مقدار ۰/۱ gr کاتالیست با مش ۴۰-۲۰ برای جلوگیری از ایجاد نقاط داغ در بستر کاتالیستی با ماسه های کوارتز ترکیب و در راکتور بارگذاری شد. کاتالیست در دمای ۷۰۰ °C در جریان H<sub>2</sub> خالص با دبی ۱۰۰ ml/min به مدت ۲ ساعت کاهش یافت و سپس تا دمای شروع واکنش در جریان N<sub>2</sub> خنک شد. مخلوط گازی واکنش متشکل از H<sub>2</sub> و CO<sub>2</sub> و N<sub>2</sub> با نسبت مولی H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=۱۲/۳/۵ با دبی جریان کلی ۱۰۰ ml/min به راکتور وارد شدند. گازهای ورودی و خروجی به صورت آنالیز با دستگاه کروماتوگرافی گاز مدل ACME 6100 GC آنالیز شدند. غلظت گازهای H<sub>2</sub>، N<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub> و CO در جریان خروجی از راکتور با یک آشکارساز یونیزاسیون هلیوم<sup>۱</sup> متصل به یک ستون غربال مولکولی<sup>۲</sup> و غلظت CO<sub>2</sub> با یک آشکارساز هدایت حرارتی میکرو<sup>۳</sup> متصل به یک ستون Porapak-Q اندازه گیری شد. علاوه بر این، بررسی طول عمر کاتالیست در فرایند متان سازی CO<sub>2</sub> در دمای ۴۵۰ °C و فشار ۱ bar به مدت ۵۰ ساعت انجام شد. میزان درصد تبدیل CO<sub>2</sub>، گزینش پذیری CH<sub>4</sub> و بازده CH<sub>4</sub> به ترتیب با استفاده از روابط زیر حساب شده است (روابط ۳-۱):

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{V_{CO_2,in} - V_{CO_2,out}}{V_{CO_2,in}} * 100 \quad (1)$$

$$S_{CH_4}(\%) = \frac{V_{CH_4,out}}{V_{CH_4,out} + V_{CO_2,out}} * 100 \quad (2)$$

1. Helium Ionization Detector
2. Molecular Sieve Column
3. Micro Thermal Conductivity Detector (μTCD)



شکل ۱. (a) منحنی‌های ایزوترم جذب و دفع N<sub>2</sub>، (b) توزیع اندازه حفره‌ها BJH.  
 Figure 1. (a) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms, (b) BJH pore size distribution.

حجم بیشتری از اکسیدهای فلزی درون حفره‌های پایه تشکیل شده‌اند تا روی سطح آن. به‌منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های سنتز شده، آنالیز XRD انجام شد و نتایج در شکل (۲) آورده شد. پیک مشاهده شده در ۲θ=۲۲/۱۷°، پیک مشخصه مربوط به سیلیس دندریمر است که طبق نتایج در دو نمونه کاتالیستی سنتز شده به‌علت بارگذاری اکسیدهای فلزی از شدت پیک آن کاسته شده است [۱۹]. همان‌طور که واضح است، شدت پیک‌های اکسیدهای فلزی در دو نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) و NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) کم است که این امر بیانگر تأثیر بارز ساختار منحصربه‌فرد DMSN در

مقادیر مربوط به مساحت سطح ویژه، حجم متوسط حفره‌ها و اندازه حفره یا پایه و کاتالیست‌های سنتز شده در جدول (۱) آمده است. همان‌طور که مشخص است، این مشخصه‌ها پس از بارگذاری پایه با اکسیدهای فلزی به‌روش‌های مختلف کاهش یافته‌اند که بیانگر ورود موفقیت‌آمیز ذرات اکسیدی به‌درون حفره‌های پایه است. با مقایسه مشخصه‌های مربوط به دو کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) و NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) این نتیجه حاصل می‌شود که با وجود مساحت سطح ویژه بیشتر، کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) حجم و قطر حفره‌های کمتری دارد. این امر نشان می‌دهد که در روش سنتز، تشکیل کمپلکس با سیترات برخلاف روش تلقیح تر،

جدول ۱. خواص فیزیکی - شیمیایی پایه DMSN و کاتالیست‌های کلسینه شده.

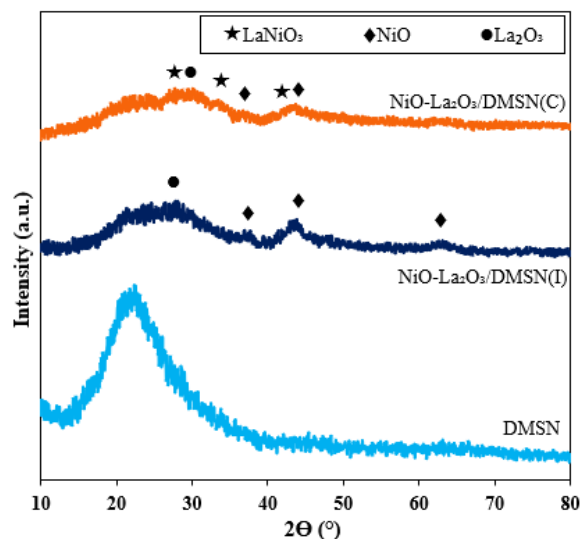
Table 1. Physical and chemical properties of DMSN support and the calcined catalysts.

Samples	BET surface area <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /gr)	Total Pore Volume <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /gr)	Average Pore Diameter <sup>a</sup> (nm)	Mean Particle Size <sup>b</sup> (nm)	d <sub>NiO</sub> <sup>c</sup>	d <sub>LaNiO<sub>3</sub></sub> <sup>c</sup>
DMSN	333.01	1.1722	4.6, 10.4	146.2	-	-
NiO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /DMSN(C)	200.49	0.638	3.2	148.5	3.1	2.8
NiO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /DMSN(I)	185.87	0.6723	9.2, 12	147.8	6.6	-

<sup>a</sup> Physical properties of the samples obtained from N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms.

<sup>b</sup> Mean Particle sizes of the catalysts determined by FESEM.

<sup>c</sup> Crystalline sizes of the calcined catalysts calculated by the Scherrer formula according to XRD.

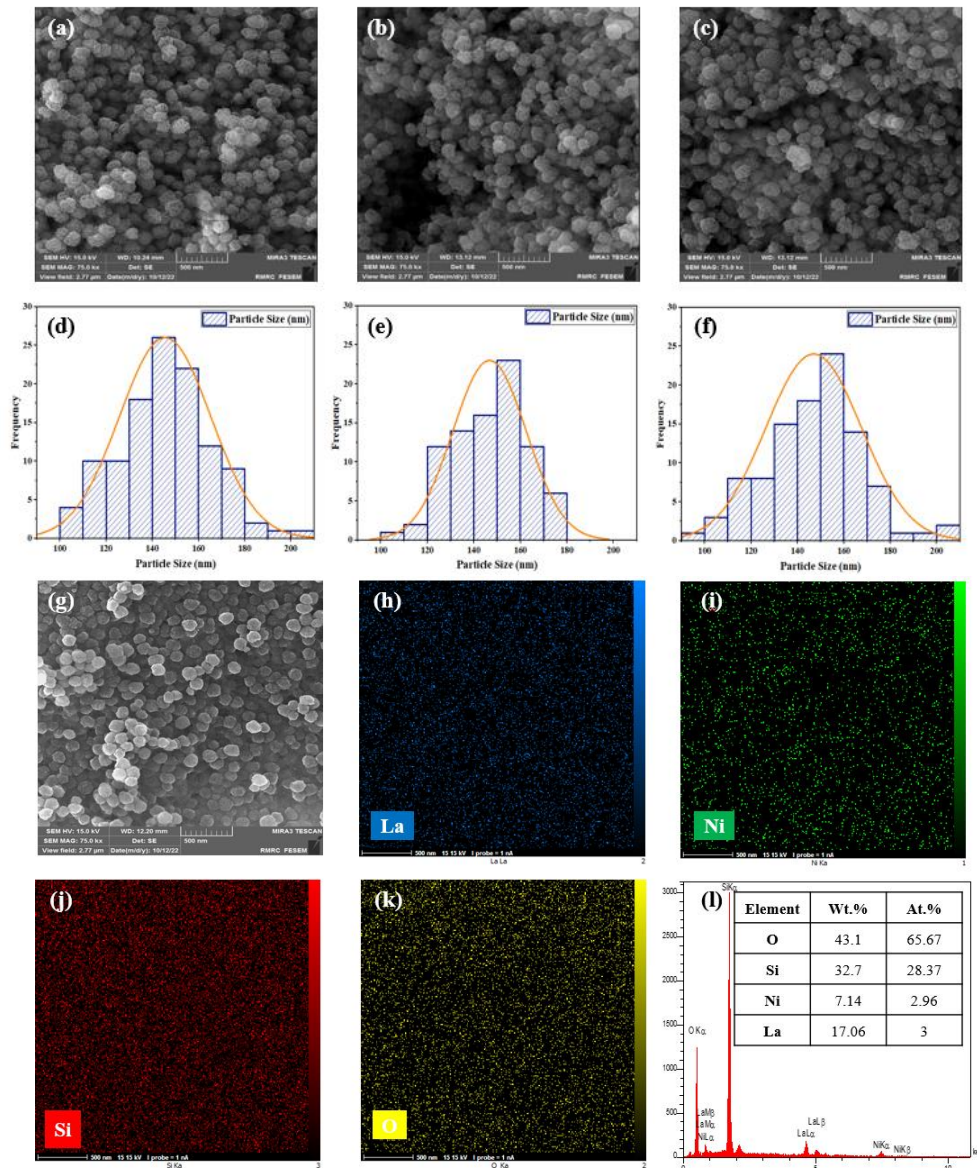


شکل ۲. الگوهای XRD نمونه‌های کلسینه شده.

Figure 2. XRD patterns of calcined samples.

آنالیز FESEM نمونه‌ها به منظور مطالعه بیشتر ساختار کاتالیست‌های مبتنی بر DMSN انجام شد که نتایج آن در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که در شکل (۳-a) واضح است DMSN با ساختار منحصربه‌فرد کروی متخلخل و یک‌نواخت درختسانی، که از مرکز تا شعاع در تمام جهات توسعه یافته است، به واکنش‌دهنده اجازه می‌دهد تا به آسانی در خلل و فرج پایه نفوذ و در نتیجه عملکرد کاتالیستی را تسهیل کند. شکل (۳-b-c) نشان می‌دهد که ساختار پایه بعد از بارگذاری اکسیدهای فلزی به روش‌های مختلف حفظ شده است. با محاسبه اندازه حدود ۲۰۰ نره در تصاویر FESEM مربوط به هر نمونه، توزیع اندازه ذرات نمونه‌ها در محدوده ۱۷۰-۱۲۰ nm به دست آمد که مقادیر مرتبط با متوسط اندازه ذرات هر نمونه در جدول (۱) گزارش شده است شکل (۳-d-f). به علاوه، آنالیز Elemental-mapping کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) در شکل (۳-g-k) آورده شده است. این تصاویر توزیع واقعی عناصر La، Ni، O و Si را در نمونه فوق نشان می‌دهند. به وضوح پیداست که عناصر Ni و La روی پایه DMSN به خوبی پراکنده شده‌اند. همچنین آنالیز EDX برای به تصویر کشیدن پیک‌های نسبی عناصر موجود در این کاتالیست به کار گرفته شد که نمایانگر ادغام موفقیت‌آمیز این عناصر در ترکیب کاتالیست مورد نظر است (شکل (۳-l)).

پراکنده ساختن ذرات و جلوگیری از تجمع حرارتی آن‌هاست. برای نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I)، پیک‌های پراش در زوایای  $37/44^\circ$  و  $43/55^\circ$  و  $62/9^\circ$  به ترتیب متعلق به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) از NiO مکعبی (JCPDS No. 00-047-1049) است. علاوه بر این، پهن‌شدگی پیک در محدوده زوایای بین  $20^\circ$  تا  $30^\circ$  ناشی از پیک پراش فاز La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> هگزاگونال در  $2\theta=28/2^\circ$  است که با پیک حاصل از فاز DMSN هم‌پوشانی دارد. برای نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C)، پیک‌های جدید تشکیل شده در زوایای  $24/44^\circ$ ،  $32/68^\circ$  و  $40/44^\circ$  به ترتیب با صفحات (۰۱۲)، (۱۱۰) و (۲۲۰) فاز پروسکایت LaNiO<sub>3</sub> با JCPDS No. 01-088-0633 مرتبط است. سایر پیک‌های پراش مشاهده شده در این نمونه از فازهای NiO و La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ناشی می‌شوند که در حین سنتز، تبدیل به فاز پروسکایت نشده‌اند. همان‌طور که پیداست شدت پیک‌های موجود در نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) بسیار کمتر از NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) است که این امر حاکی از نقش مثبت روش تشکیل کمپلکس با سیترات در کاهش اندازه بلوری ترکیب سنتز شده است. بدین منظور، اندازه بلوری ذرات اکسیدی موجود در نمونه‌ها با معادله شرر محاسبه و نتایج در جدول (۱) ارائه شد. طبق این نتایج، اندازه بلورهای به دست آمده با روش تشکیل کمپلکس با سیترات کمتر از نصف اندازه به دست آمده در روش تلقیح تر است.



شکل ۳. تصاویر FESEM و توزیع اندازه ذرات مرتبط با: (a, d) DMSN، (b, e) NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) و (c, f) NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C). (g-l) آنالیزهای Elemental-mapping و EDX مربوط به نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C).

Figure 3. FESEM images and particle size distributions of (a, d) DMSN, (b, e) NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) and (c, f) NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C). (g-l) Elemental-mapping and EDX analysis of NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C).

CO<sub>2</sub> (واکنش سبتیر) به شدت گرمازا است و افزایش دما طبق قانون لوشاتلیه<sup>۲</sup> اثر عکسی روی عملکرد کاتالیستی دارد. طبق نتایج، عملکرد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) در محدوده دمایی مورد بررسی به طور چشم گیری بهتر از کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) است و در دمای ۴۰۰ °C به حداکثر میزان تبدیل CO<sub>2</sub> با مقدار ۷۸٪/۱۶ و بازده CH<sub>4</sub> با مقدار ۷۶٪/۵ می رسد (شکل ۴-c-a). این نتایج حاکی از تأثیر به سزای روش آماده سازی کاتالیست در میزان

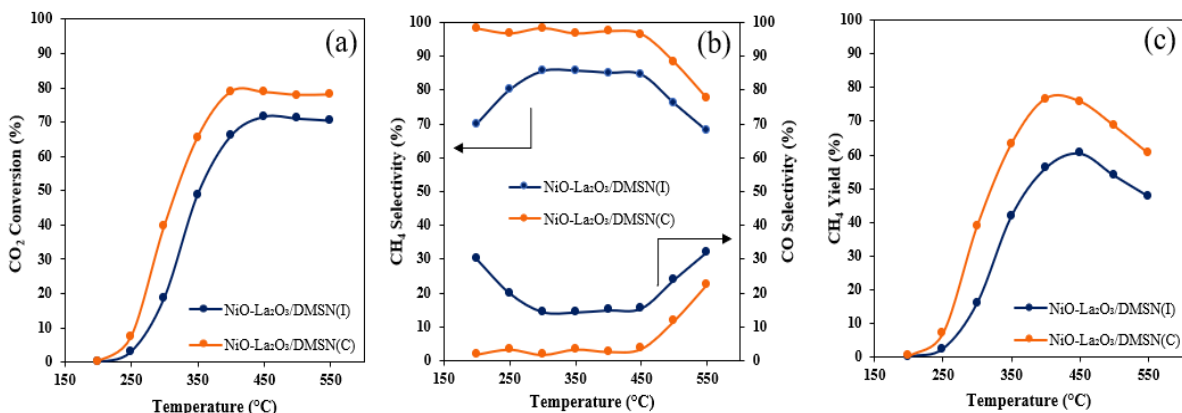
۲-۳ عملکرد کاتالیستی در فرایند متان سازی CO<sub>2</sub> واکنش متان سازی در محدوده دمایی ۵۵۰-۲۰۰ °C، فشار ۱ bar و سرعت فضایی ساعتی گاز<sup>۱</sup> برابر با ۶۰۰۰ ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> انجام شد. در همین راستا، عملکرد کاتالیست های سنتز شده در غالب میزان تبدیل CO<sub>2</sub>، گزینش پذیری CH<sub>4</sub> و بازده CH<sub>4</sub> بررسی شد (شکل ۴). به طور کلی، روند میزان تبدیل CO<sub>2</sub> و بازده CH<sub>4</sub> ابتدا افزایشی و در دماهای بالا کاهش می یابد؛ چرا که فرایند متان سازی

2. Le Chatelier's Principle

1. Gas Hourly Space Velocity (GHSV)

است که این امر بیانگر گزینش پذیری بالا نسبت به CH<sub>4</sub> (< ۰.۹۶) است. با این حال، با افزایش بیشتر دما میزان گزینش پذیری CO تا حدود ۲۰٪ افزایش می‌یابد (شکل (۴)-b). جدول (۲) به مقایسه تأثیر پایه به کاررفته در این مطالعه با سایر پایه‌های مورد استفاده در مطالعات اخیر بر روی فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub> اختصاص یافته‌است. طبق نتایج، بارگذاری مقدار یکسانی از فاز فعال روی پایه DMSN در مقایسه با Mesoporous Cellular Foam Silica (MCF) و CeO<sub>2</sub> در شرایط عملیاتی مشابه منجر به میزان تبدیل بالاتر از CO<sub>2</sub> و هم‌چنین گزینش پذیری بالاتر CH<sub>4</sub> شده‌است، که دلالت بر برتری DMSN در مقایسه با سایر پایه‌ها دارد. ساختار یگانه حفره‌های DMSN علاوه بر حفاظت مؤثر از جایگاه‌های فعال Ni<sup>0</sup> در مقابل غیرفعال شدن حرارتی، دسترس پذیری جایگاه‌های بازی La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و جایگاه‌های فعال Ni<sup>0</sup> را برای واکنش‌دهنده‌های گازی تسهیل می‌کند [۲۴-۲۱]. هم‌چنین، علت کمتر بودن جزئی میزان تبدیل و گزینش‌پذیری در NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) 30% نسبت به NiO-3%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ns-15% MFI احتمالاً به علت کمتر بودن درصد وزنی Ni (> ۱/۲) و هم‌چنین بیشتر بودن GHSV به کار برده شده در آن (۲ برابر) است.

عملکرد آن‌هاست. در حین سنتز به‌روش تشکیل کمپلکس با سیترات، گونه‌های La<sup>3+</sup> و Ni<sup>2+</sup> با سیترات واکنش داده تا کمپلکس‌های فلز-سیترات را تشکیل دهند که سبب ایجاد موانع فضایی بسیار مؤثر می‌شود و از تجمع یون‌های فلزی در درون کانال‌های DMSN جلوگیری می‌کند. کمپلکس‌های citrate- Ni<sup>2+</sup>- La<sup>3+</sup> قادرند تا به آسانی تجزیه و حین فرایند تکلیس با یکدیگر در مقیاس مولکولی واکنش دهند تا نانوبلورهای پروسکایت با پراکندگی بسیار بالا و اندازه بلوری بسیار کوچک را روی سطح پایه تولید کنند [۲۰، ۲۱]. همان‌طور که در بخش نتایج حاصل از آنالیز XRD اشاره شد، اندازه بلورهای NiO در NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) بیش از دو برابر اندازه بلورهای تشکیل شده در نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) است؛ در نتیجه جایگاه‌های فعال کمتری دارد. هم‌چنین، تنها محصول جانبی شناسایی شده با GC، CO است (موازنه کربن در حدود ±۰.۵) که عمدتاً از واکنش‌های جانبی رفرمینگ CH<sub>4</sub> با CO<sub>2</sub> و یا شیفت‌گاز-آب<sup>۱</sup> تولید می‌شود و میزان گزینش‌پذیری آن با افزایش دمای فرایند افزایش می‌یابد؛ چراکه افزایش دما، مطلوب پیش‌برد هر چه بیشتر واکنش‌های جانبی است. چنان‌که در شکل پیداست، میزان گزینش‌پذیری CO برای کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) تا دمای ۴۵۰ °C زیر ۵٪



شکل ۴. نمودارهای مرتبط با عملکرد کاتالیست‌های سنتز شده: (a) درصد تبدیل CO<sub>2</sub>، (b) گزینش‌پذیری CH<sub>4</sub> و (c) بازده CH<sub>4</sub> در H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4/1، P = 1 bar، و GHSV = 60000 ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

Figure 4. Catalytic performance of the synthesis catalysts: (a) CO<sub>2</sub> conversion (%), (b) CH<sub>4</sub> selectivity (%) and CH<sub>4</sub> yield (%) at H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 4/1, P = 1 bar and GHSV=60000 ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>.

جدول ۲. مقایسه کاتالیست بهینه در این مطالعه با کاتالیست‌های توسعه یافته در سال‌های اخیر برای فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub> در راکتورهای بستر ثابت و فشار اتمسفریک.

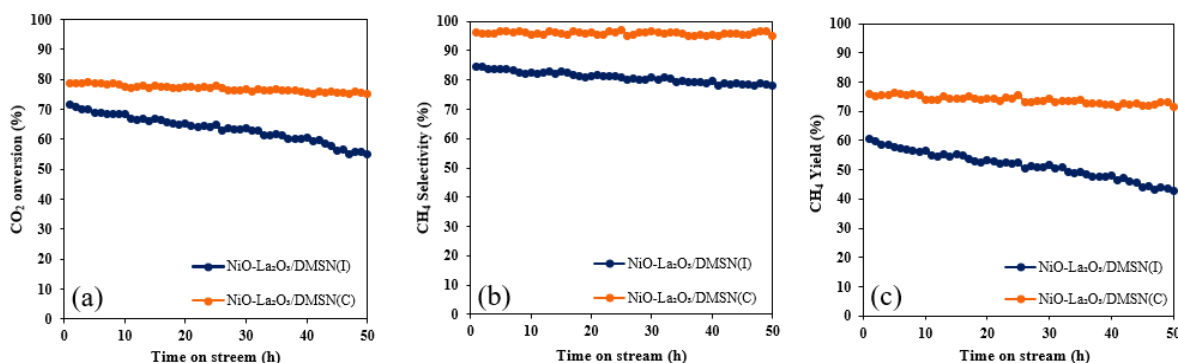
Table 2. Comparative representation of the best catalyst used in this survey and other excellent catalysts developed in recent years for CO<sub>2</sub> methanation in a fixed-bed reactor and atmospheric pressure.

Catalysts (wt.%)	H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> =4:1				Reference
	GHSV (ml.h <sup>-1</sup> .g <sup>-1</sup> )	T(°C)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	Y <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	
30% NiO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /DMSN(C)	60000	400	78.7	97.2	This study
30% LaNiO <sub>3</sub> /MCF	60000	400	76	96	[21]
30% LaNiO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	30000	400	70	70	[22]
15% NiO-3% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ns-MFI	12000	400	80	99	[23]

### ۳-۲ پایداری بلندمدت

است. میزان گزینش پذیری روی این کاتالیست‌ها در آزمون پایداری در شکل (۵) (b) آورده شده است. همان‌طور که مشخص است گزینش پذیری CH<sub>4</sub> روی NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) تنها به مقدار اندکی در طی مدت زمان ۵۰ ساعت نوسان داشته است (تا حدود ۹۸/۷٪). با این حال، گزینش پذیری روی کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) از کاهش قابل ملاحظه تری در بازه زمانی مورد نظر رنج می‌برد (تا حدود ۹۲/۵٪). این مشاهدات به تأثیر مثبت روش تشکیل کمپلکس با سیترات و پیش‌سازنده LaNiO<sub>3</sub> ایجاد جایگاه‌های فعال مقاوم در برابر غیرفعال شدن حرارتی با دسترس پذیری بالا بر روی DMSN باز می‌شود. در واقع این روش با ایجاد تعامل سازنده بین Ni<sup>0</sup>، La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و DMSN، سبب تسهیل در انتقال اتم‌های هیدروژن تفکیک شده به CO<sub>2</sub> جذب شده، می‌شود و از این رو سبب بهبود در عملکرد کاتالیست در فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub> می‌شود [۲۵].

پایداری کاتالیست‌های NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) و NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) در فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub> در مدت زمان ۵۰ ساعت و دمای ۴۵۰ °C به منظور بررسی نقش پیش‌سازنده LaNiO<sub>3</sub> در پایداری ذرات فلزی Ni<sup>0</sup> انجام شد که نتایج در غالب روند تغییرات میزان تبدیل CO<sub>2</sub>، گزینش پذیری CH<sub>4</sub> و بازده CH<sub>4</sub> در مقابل زمان انجام آزمون در شکل (۵) ارائه شده است. همان‌گونه که در شکل‌های (۵) (a-c) پیداست، کاهش در میزان تبدیل و بهره‌وری کاتالیستی در هر دو کاتالیست قابل مشاهده است که عمدتاً به علت تجمع و در نتیجه غیرفعال شدن جایگاه‌های فعال Ni<sup>0</sup> در اثر گرماس. با این حال، درجه غیرفعال شدن در کاتالیست‌های مختلف کاملاً متفاوت است. مشخصاً، کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) قادر است ۹۵/۵٪ از فعالیت اولیه خود را حفظ کند که بسیار بیشتر از کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) با مقدار بازیابی حدود ۷۶/۴٪



شکل ۵. آزمون پایداری طولانی مدت کاتالیست‌ها در فرایند متان‌سازی CO<sub>2</sub> (T=450°C، GHSV=60000 ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> و H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4/1):

(a) تبدیل CO<sub>2</sub>، (b) گزینش‌پذیری CH<sub>4</sub> و (c) بازده CH<sub>4</sub>.

Figure 5. Lifelong stability tests for the catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction (T=450°C, GHSV=60000 ml.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>=4/1):

(a) CO<sub>2</sub> conversion, (b) CH<sub>4</sub> selectivity and (c) CH<sub>4</sub> yield.

- methanation using various catalysts. *Catalysis Science & Technology*, 9(17), 4478-4504.
- [3] Yu, K. M. K., Curcic, I., Gabriel, J., & Tsang, S. C. E. (2008). Recent advances in CO<sub>2</sub> capture and utilization. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, 1(11), 893-899.
- [4] Larimi, A., Asgharinezhad, A., & Esmaeilpour, M. (2022). An Overview on the Use on Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Reducing Carbon Dioxide. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 21(124), 43-56.
- [5] Ravanchi, M. T., & Sahebdehfar, S. (2021). Catalytic conversions of CO<sub>2</sub> to help mitigate climate change: Recent process developments. *Process Safety and Environmental Protection*, 145, 172-194.
- [6] Lee, W. J., Li, C., Prajitno, H., Yoo, J., Patel, J., Yang, Y., & Lim, S. (2021). Recent trend in thermal catalytic low temperature CO<sub>2</sub> methanation: A critical review. *Catalysis today*, 368, 2-19.
- [7] Yang, H., Zhang, C., Gao, P., Wang, H., Li, X., Zhong, L., ... & Sun, Y. (2017). A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons. *Catalysis science & technology*, 7(20), 4580-4598.
- [8] Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., ... & Bajohr, S. (2016). Review on methanation-From fundamentals to current projects. *Fuel*, 166, 276-296.
- [9] Younas, M., Loong Kong, L., Bashir, M. J., Nadeem, H., Shehzad, A., & Sethupathi, S. (2016). Recent advancements, fundamental challenges, and opportunities in catalytic methanation of CO<sub>2</sub>. *Energy & Fuels*, 30(11), 8815-8831.
- [10] Whang, H. S., Lim, J., Choi, M. S., Lee, J., & Lee, H. (2019). Heterogeneous catalysts for catalytic CO<sub>2</sub> conversion into value-added chemicals. *BMC Chemical Engineering*, 1(1), 1-19.
- [11] Ashok, J., Pati, S., Hongmanorom, P., Tianxi, Z., Junmei, C., & Kawi, S. (2020). A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes. *Catalysis Today*, 356, 471-489.
- [12] Bian, Z., Wang, Z., Jiang, B., Hongmanorom, P., Zhong, W., & Kawi, S. (2020). A review on perovskite catalysts for reforming of methane to hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 134, 110291.
- [13] Sai Gautam, G., Stechel, E. B., & Carter, E. A. (2020). Exploring Ca-Ce-M-O (M= 3d transition metal) oxide perovskites for solar thermochemical applications. *Chemistry of Materials*, 32(23), 9964-9982.
- [14] Arandiyani, H., Wang, Y., Sun, H., Rezaei, M., & Dai, H. (2018). Ordered meso-and macroporous perovskite oxide catalysts for emerging applications. *Chemical communications*, 54(50), 6484-6502.

#### ۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، تأثیر روش سنتز (روش تشکیل کمپلکس با سیترات (C) و تلقیح تر (I)) و پایه به کاررفته (نانوسیلیکای درختستان مزوحفره) روی عملکرد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN در فرایند متان سازی CO<sub>2</sub> بررسی شد. نتایج آنالیز ایزوترم های جذب و دفع N<sub>2</sub> حاکی از عدم تغییر ساختار پایه و حفره ها در طی فرایند بارگذاری است. با این حال، با مقایسه مشخصه های مربوطه به دو کاتالیست، این نتیجه حاصل شد که با وجود مساحت سطح ویژه بیشتر، کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) حجم و قطر حفره های کمتری دارد. این امر نشان می دهد که در روش (C) برخلاف روش (I)، حجم بیشتری از اکسیدهای فلزی درون حفره های پایه تشکیل شده اند تا روی سطح آن. براساس نتایج XRD، شدت پیک های موجود در نمونه NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) بسیار کمتر از NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) است که این امر حاکی از نقش مثبت روش (C) در کاهش اندازه ذرات سنتز شده است. طبق اندازه های بلوری حساب شده با معادله شرر، اندازه بلورهای به دست آمده با روش (C) کمتر از نصف اندازه به دست آمده در روش (I) است. همچنین، عملکرد کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) در محدوده دمایی مورد بررسی به طور چشم گیری بهتر از کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) است و در دمای ۴۰۰ °C به حداکثر میزان تبدیل CO<sub>2</sub> با مقدار ۷۸/۶٪ و گزینش پذیری ۹۶/۳۵٪ می رسد. همچنین، بارگذاری NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر روی DMSN با روش (C) نسبت به پایه های به کاررفته در سایر مقالات (نظیر MCF و CeO<sub>2</sub>) در شرایط مشابه عملیاتی، سبب عملکرد بالاتر شده است. تست پایداری نشان داد که کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(C) برخلاف کاتالیست NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/DMSN(I) (با مقدار بازایی حدود ۷۶/۴٪) قادر است که ۹۵/۵٪ از فعالیت اولیه خود را با گزینش پذیری CH<sub>4</sub> بالای ۹۸/۷٪ پس از ۵۰ ساعت حفظ کند.

#### مراجع

- [1] Li, W., Wang, H., Jiang, X., Zhu, J., Liu, Z., Guo, X., & Song, C. (2018). A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC advances*, 8(14), 7651-7669.
- [2] Sreedhar, I., Varun, Y., Singh, S. A., Venugopal, A., & Reddy, B. M. (2019). Developmental trends in CO<sub>2</sub>

- [15] Maity, A., & Polshettiwar, V. (2017). Dendritic fibrous nanosilica for catalysis, energy harvesting, carbon dioxide mitigation, drug delivery, and sensing. *ChemSusChem*, 10(20), 3866-3913.
- [16] Maity, A., Belgamwar, R., & Polshettiwar, V. (2019). Facile synthesis to tune size, textural properties and fiber density of dendritic fibrous nanosilica for applications in catalysis and CO<sub>2</sub> capture. *Nature protocols*, 14(7), 2177-2204.
- [17] Liu, P. C., Yu, Y. J., Peng, B., Ma, S. Y., Ning, T. Y., Shan, B. Q., ... & Wu, P. (2017). A dual-templating strategy for the scale-up synthesis of dendritic mesoporous silica nanospheres. *Green Chemistry*, 19(23), 5575-5581.
- [18] Fatah, N. A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Yusof, N., Mamat, C. R., Izan, S. M., ... & Nabgan, W. (2020). Favored hydrogenation of linear carbon monoxide over cobalt loaded on fibrous silica KCC-1. *international journal of hydrogen energy*, 45(16), 9522-9534.
- [19] Lv, C., Xu, L., Chen, M., Cui, Y., Wen, X., Wu, C. E., ... & Shou, Q. (2020). Constructing highly dispersed Ni based catalysts supported on fibrous silica nanosphere for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation. *Fuel*, 278, 118333.
- [20] Zhang, T., & Liu, Q. (2020). Mesoporous cellular foam silica supported bimetallic LaNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 4417-4426.
- [21] Zhang, T., & Liu, Q. (2020). Perovskite LaNiO<sub>3</sub> nanocrystals inside mesostructured cellular foam silica: high catalytic activity and stability for CO<sub>2</sub> methanation. *Energy Technology*, 8(3), 1901164.
- [22] Onrubia-Calvo, J. A., Pereda-Ayo, B., González-Marcos, J. A., Bueno-López, A., & González-Velasco, J. R. (2021). Design of CeO<sub>2</sub>-supported LaNiO<sub>3</sub> perovskites as precursors of highly active catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Catalysis Science & Technology*, 11(18), 6065-6079.
- [23] Xu, L., Wen, X., Chen, M., Lv, C., Cui, Y., Wu, X., ... & Hu, X. (2021). Highly dispersed Ni-La catalysts over mesoporous nanosponge MFI zeolite for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation: Synergistic effect between mesoporous and microporous channels. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 100, 159-173.
- [24] Cherevotan, A., Ray, B., Churipard, S. R., Kaur, K., Gautam, U. K., Vinod, C. P., & Peter, S. C. (2022). Influence of support textural property on CO<sub>2</sub> to methane activity of Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 317, 121692.
- [25] Gao, X., Wang, Z., Huang, Q., Jiang, M., Askari, S., Dewangan, N., & Kawi, S. (2022). State-of-art modifications of heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> methanation—Active sites, surface basicity and oxygen defects. *Catalysis Today*, 402, 88-103.