

Investigation of the Effect of Thermal Stability and Reducibility of CeMO_3 (M= Cu, Ni) in Chemical Looping Methane Reforming

Hadis Sepahvand¹, Ahmad Moheb², Akbar Zamaniyan^{3*}, Yahya Zamani⁴

¹ Ph.D. Candidate in Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

² Professor of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

³ Associate Professor of Chemical Engineering, Gas Research Institute, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran

□ Assistant Professor of Organic Chemistry, Gas Research Institute, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran

*Email: Zamaniyana@ripi.ir

Abstract

The chemical looping methane reforming process has attracted considerable attention as an efficient approach for hydrogen and syngas production due to improved energy efficiency and better control over reaction pathways. In this study, two cerium-based perovskite oxygen carriers, CeNiO_3 and CeCuO_3 , were synthesized via the co-precipitation method and evaluated for application in this process. The structural, morphological, and redox properties of these materials were investigated using XRD, FESEM, TGA, and H_2 -TPR analyses, and their reactor performance was examined in a quartz fixed-bed reactor under successive oxidation–reduction cycles. The results indicated that CeNiO_3 exhibits higher thermal stability, easier reducibility, and more effective reversible lattice oxygen transfer, whereas CeCuO_3 showed greater thermal instability and more limited reducibility. At 750 °C, methane conversion was approximately 90% for CeNiO_3 and about 30% for CeCuO_3 . Furthermore, CeNiO_3 demonstrated suitable cyclic stability, while the performance of CeCuO_3 was unstable.

Keywords: Thermal stability, Oxygen carrier, Perovskite, Chemical looping methane reforming, Hydrogen .

*Tehran, Iran, Research Institute of Petroleum Industry, Gas Research Division, Gas Conversion Group .

بررسی تاثیر پایداری حرارتی و کاهش پذیری CeMO_3 ($M=\text{Cu}, \text{Ni}$) در فرآیند حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان

حدیث سپهوند^۱، احمد محب^۲، اکبر زمانیان^{۳*}، یحیی زمانی^۴

^۱ دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

^۲ استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

^۳ دانشیار مهندسی شیمی، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

^۴ استادیار شیمی آلی، پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

*پیام نگار: zamaniyana@ripi.ir

چکیده

فرآیند حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان به عنوان روشی کارآمد برای تولید هیدروژن و گاز سنتز، به دلیل بهبود بهره‌وری انرژی و کنترل بهتر مسیرهای واکنشی مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، دو حامل اکسیژن پروسکایتی مبتنی بر سریم، CeNiO_3 و CeCuO_3 ، به روش هم‌رسوبی سنتز و برای کاربرد در این فرآیند ارزیابی شدند. ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و رفتار اکسایش-کاهش این مواد با استفاده از آزمون‌های FESEM ، XRD ، TGA و H_2 -TPR بررسی شد و عملکرد آن‌ها در راکتور بستر ثابت کوارتزی تحت چرخه‌های متوالی اکسایش-کاهش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد CeNiO_3 دارای پایداری حرارتی بالاتر، کاهش‌پذیری آسان‌تر و انتقال برگشت‌پذیر مؤثر اکسیژن شبکه‌ای است، در حالی که CeCuO_3 پایداری حرارتی و کاهش‌پذیری محدودتری نشان داد. در دمای 750°C ، تبدیل متان برای CeNiO_3 حدود 90% و برای CeCuO_3 حدود 30% بود. همچنین CeNiO_3 پایداری چرخه‌ای مناسبی از خود نشان داد، در حالی که عملکرد CeCuO_3 ناپایدار بود.

واژه‌های کلیدی: پایداری حرارتی، حامل اکسیژن، پروسکایت، حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان، هیدروژن

۱- مقدمه

گذار نظام انرژی جهانی تحت تأثیر افزایش تقاضای انرژی، تشدید الزامات زیست‌محیطی و ضرورت کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در صنایع پرانرژی شتاب گرفته است. با وجود توسعه منابع تجدیدپذیر، وابستگی صنایع به سوخت‌های فسیلی همچنان اجتناب‌ناپذیر بوده و توسعه مسیرهای تبدیل کم‌کربن برای بهره‌برداری پایدار از این منابع، اهمیتی راهبردی دارد [۱].

هیدروژن به‌عنوان حامل انرژی پاک و گاز سنتز حاصل از متان به‌عنوان خوراک کلیدی صنایع شیمیایی، نقش محوری در این گذار ایفا می‌کنند. اگرچه ریفورمینگ متان با بخار متداول‌ترین روش تولید هیدروژن است، اما مصرف انرژی بالا و انتشار قابل توجه CO_2 ، محدودیت‌های زیست‌محیطی و اقتصادی جدی برای این فرآیند ایجاد کرده است [۲-۴].

در این میان، فناوری حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان^۱ (CLMR) به‌عنوان جایگزینی نویدبخش مطرح شده است، زیرا امکان جداسازی ذاتی دی‌اکسیدکربن، کاهش رسوب کربن و بهبود بهره‌وری انرژی را فراهم می‌کند. در این فرآیند، متان با اکسیژن شبکه‌ای حامل اکسیژن واکنش داده و گاز سنتز تولید می‌کند، در حالی که احیای مجدد حامل در راکتوری جداگانه انجام می‌شود. این پیکربندی علاوه بر کاهش پیچیدگی فرآیند و افزایش ایمنی عملیاتی، امکان کنترل بهتر عملکرد چرخه‌ای حامل اکسیژن را فراهم می‌آورد [۵-۶].

عملکرد CLMR به‌طور مستقیم به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی حامل اکسیژن، از جمله تحرک اکسیژن شبکه‌ای، پایداری ردوکس^۲ و توانایی فعال‌سازی متان وابسته است [۷-۸]. در این راستا، اکسیدهای پروسکایتی با فرمول عمومی ABO_3 به دلیل ساختار سه‌بعدی پایدار، انعطاف‌پذیری شیمیایی و قابلیت جانشینی در جایگاه‌های A و B، امکان تنظیم خواص اکسایش-کاهش، پایداری حرارتی و ظرفیت اکسیژن را فراهم می‌کنند. توانایی این ترکیبات در تشکیل و بازیابی خلأهای اکسیژنی موجب پایداری بالای آن‌ها در سیکل‌های متوالی ردوکس شده و آن‌ها را به حامل‌های اکسیژن مناسبی برای فرآیند CLMR تبدیل کرده است [۹-۱۰].

مطالعات متعددی فعالیت مناسب پروسکایت‌های پایه LaFeO_3 و نمونه‌های جانشینی‌شده در جایگاه A و B را در فرآیند CLR گزارش کرده‌اند. کان ژائو^۳ و همکاران [۱۱] نشان دادند که پروسکایت‌های ماکروپور LaFeO_3 در مقایسه با نمونه‌های نانوساختار، واکنش‌پذیری پایدارتر و مقاومت بالاتری در برابر تشکیل کک دارند. همچنین وجود اکسیژن سطحی و اکسیژن شبکه‌ای در این ترکیبات، به‌ترتیب مسیرهای اکسیداسیون کامل و جزئی متان را تسهیل می‌کند. در ادامه، شن یانگ^۴ و همکاران [۱۲] اثر جانشینی نیکل در پروسکایت‌های سه‌بعدی ماکرو

¹ Chemical looping methane reforming

² Redox

³ Kun Zhao

⁴ Shen Yang

متخلخل $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ را بررسی کردند و بهبود ظرفیت تأمین اکسیژن، افزایش تبدیل متان و مقاومت مناسب در برابر رسوب کربن را گزارش دادند؛ به طوری که ترکیب $\text{LaFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ بهترین عملکرد را نشان داد.

همچنین، دوپینگ فلزات واسطه‌ای مختلف در ساختار پروسکایت LaMnO_3 نیز مورد بررسی قرار گرفته است. گزارش شده است که جانشینی Fe ، Co و Ni در $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3+\delta}$ موجب افزایش نرخ آزادسازی اکسیژن، بهبود گزینش پذیری CO و افزایش بازده هیدروژن می‌شود، به طوری که اثر بهبود به ترتیب $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$ بوده است [۱۳]. در حالی که ترکیبات حاوی Fe و Co مقاومت بالایی در برابر رسوب کربن از خود نشان دادند، در نمونه‌های حاوی Ni ، رسوب کربن به جدا شدن جزئی نیکل از ساختار پروسکایت نسبت داده شد.

جانشینی مس در جایگاه B نیز به عنوان رویکردی مؤثر برای بهبود کاهش پذیری و تحرک اکسیژن گزارش شده است. ژنگ^۵ و همکاران [۱۴] نشان دادند که پروسکایت‌های $\text{La}_{1-x}\text{MnCu}_x\text{O}_3$ در مقایسه با LaMnO_3 خالص، اندازه بلور کوچک‌تر، کاهش پذیری بهتر و بازده بالاتر گاز سنتز را در فرآیند CLR از خود نشان می‌دهند. همچنین نسبت H_2/CO قابل کنترلی در این ترکیبات حاصل شد و پایداری حرارتی مناسبی در چندین سیکل واکنشی گزارش گردید.

از سوی دیگر، جانشینی نیکل به عنوان ابزاری مؤثر برای تنظیم خلأهای اکسیژنی و کنترل مهاجرت اکسیژن شبکه‌ای شناخته شده است. ژائو و همکاران [۱۵] گزارش کردند که تنظیم مناسب اکسیژن شبکه‌ای در ترکیبات حاوی Ni می‌تواند از کاهش بیش از حد یون‌های فلزی سطحی و تشکیل کربن جلوگیری کند؛ موضوعی که در مطالعات دیگر نیز تأیید شده است [۱۶]. با این حال، به دلیل تمایل ذاتی نیکل به تشکیل کک، استفاده از راهکارهای هم‌افزایی نظیر ترکیب با Fe یا اصلاح ساختار پروسکایت ضروری است [۱۷].

در این میان، سریم به عنوان جانشین مناسب در جایگاه A توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. جفت اکسایش-کاهش $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ با افزایش تحرک اکسیژن و تسهیل شکافت H_2O ، نقش مهمی در بهبود پایداری حرارتی و عملکرد چرخه‌ای حامل‌های اکسیژن ایفا می‌کند. مطالعات انجام شده روی پروسکایت‌های حاوی سریم نشان داده‌اند که این ترکیبات می‌توانند تبدیل بالای متان، گزینش پذیری مناسب گاز سنتز و تولید هیدروژن با خلوص بالا را بدون نیاز به مراحل اضافی جداسازی فراهم کنند [۱۸]. همچنین نتایج تجربی و محاسبات نظری وابستگی عملکرد این مواد به خلأهای اکسیژنی و نرخ مهاجرت اکسیژن شبکه‌ای را تأیید کرده‌اند.

تحقیقات نشان می‌دهد که طراحی هدفمند اکسیدهای پروسکایتی از طریق انتخاب مناسب عناصر جایگاه A و B، به ویژه ترکیبات حاوی سریم، به دلیل ظرفیت بالای ذخیره‌سازی اکسیژن، تحرک سریع اکسیژن شبکه‌ای و رفتار ردوکس برگشت پذیر، امکان دستیابی به حامل‌های اکسیژن پایدار و کارآمد در فرآیندهای حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان را فراهم می‌کند. پایداری ترمودینامیکی متعادل اکسید سریم، امکان آزادسازی کنترل شده اکسیژن در دماهای عملیاتی فرآیند حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان را فراهم کرده و می‌تواند منجر به دستیابی

⁵ Zheng

به حامل‌های اکسیژن با کاهش‌پذیری مطلوب و عملکرد چرخه‌ای پایدار در فرآیند حلقه شیمیایی ریفرورمینگ متان شود.

در میان فلزات واسطه قابل استفاده در جایگاه B ساختار پروسکایتی، نیکل و مس به دلیل رفتار ردوکس متمایز، قابلیت تغییر حالت اکسایش و تأثیر مستقیم بر تحرک اکسیژن شبکه‌ای، از اهمیت ویژه‌ای در فرآیندهای حلقه شیمیایی برخوردارند. نیکل به دلیل توانایی بالای فعال‌سازی پیوند C-H متان، فعالیت مناسبی در واکنش‌های ریفرورمینگ و اکسایش جزئی متان نشان می‌دهد، در حالی که مس با دارا بودن رفتار ردوکس نرم‌تر و انرژی پایین‌تر پیوند فلز-اکسیژن، می‌تواند بر سهولت آزادسازی اکسیژن شبکه‌ای و کنترل مسیرهای اکسایش مؤثر باشد. علاوه بر این، حضور حالت‌های چندظرفیتی در گونه‌های $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ و $\text{Cu}^+/ \text{Cu}^{2+}$ امکان انتقال برگشت‌پذیر اکسیژن و ایجاد بازیابی خلاهای اکسیژنی را فراهم می‌کند که از عوامل کلیدی در عملکرد حامل‌های اکسیژن در فرآیند CLMR محسوب می‌شوند.

در این مطالعه، پروسکایت‌های CeCuO_3 و CeNiO_3 به عنوان حامل اکسیژن در فرآیند حلقه شیمیایی ریفرورمینگ متان معرفی شدند و تأثیر پایداری حرارتی و کاهش‌پذیری آنها به‌طور سیستماتیک مورد بررسی قرار گرفت. این مواد با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شده و با مجموعه‌ای از تکنیک‌های آنالیز فیزیکوشیمیایی شامل XRD برای تعیین ساختار بلوری و خلوص فازی، FESEM برای بررسی مورفولوژی، TGA برای ارزیابی پایداری حرارتی و H_2 -TPR برای تحلیل کاهش‌پذیری و قابلیت انتقال اکسیژن شبکه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفتند. علاوه بر این، عملکرد این پروسکایت‌ها تحت چرخه‌های متوالی اکسایش-کاهش در راکتور بستر ثابت کوارتزی مورد آزمون قرار گرفت تا اثر ویژگی‌های ساختاری و حرارتی بر تولید هیدروژن، رفتار ردوکس و کنترل تشکیل کربن مشخص شود.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد مورد استفاده

مواد شیمیایی استفاده شده عبارتند از: سریم (III) نیترات شش آبه ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، مس (II) سه‌آبه ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، که همگی از شرکت مرک^۶ با گرید آزمایشگاهی تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. لازم به ذکر است، آب مقطر مورد نیاز جهت آزمایش‌ها و سنتز کاتالیست‌ها در آزمایشگاه تهیه گردید.

۲-۲- ساخت کاتالیست

کاتالیست‌های پروسکایتی CeCuO_3 و CeNiO_3 با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شدند. در این روش، محلول‌های آبی ۰/۱ مولار از نیترات‌های فلزی متناظر سریم (III) و مس (II) یا نیکل (II) (هر یک به حجم ۵۰ میلی‌لیتر)

⁶ Merck Co.

به عنوان منابع کاتیونی تهیه شدند. فرآیند رسوب گذاری با افزودن تدریجی محلول ۱ مولار عامل رسوب دهنده (NaOH برای CeCuO_3 و ترکیب $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ برای CeNiO_3) تحت هم زدن مداوم در دمای محیط انجام گرفت تا pH محیط به حدود ۱۰ برسد. پس از رسیدن به pH مطلوب، سوسپانسیون به مدت ۱۰ ساعت تحت هم زدن مداوم قرار گرفت تا رسوب گذاری کامل هیدروکسیدهای فلزی انجام شود. رسوب حاصل به وسیله سانتریفیوژ جمع آوری شده و چندین بار با آب دیونیزه و سپس با اتانول شست و شو داده شد تا یون های باقی مانده و ناخالصی ها حذف شوند. در ادامه، نمونه ها در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت خشک و سپس در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت در هوا کلسینه شدند تا فاز پروسکایتی پایدار CeMO_3 ($M = \text{Cu}, \text{Ni}$) تشکیل گردد [۱۹-۲۰].

۳-۲-آزمون های شناسایی و مشخصه یابی کاتالیست ها

به منظور ارزیابی ترکیب عنصری، ساختار بلوری، ریخت شناسی سطح و خواص اکسایش-کاهش کاتالیست های سنتز شده، مجموعه ای از آزمون های مشخصه یابی به کار گرفته شد. ساختار فازی و ویژگی های کریستالوگرافی نمونه ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه PHILIPS X'Pert Pro (هلند) بررسی گردید. ریخت شناسی و ساختار سطح کاتالیست ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) با استفاده از دستگاه های TESCANA MIRA II و TESCANA MIRA 4 (جمهوری چک) مورد مطالعه قرار گرفت.

پایداری حرارتی کاتالیست ها و رفتار وزنی آن ها با استفاده از آنالیز گرماوزنی (TGA) بررسی شد. این آزمون با دستگاه TG-DTA SDTA 851e (سوئیس) و تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ انجام گرفت. به منظور بررسی احیا پذیری و رفتار اکسیژن سطحی حامل های اکسیژن، آزمون کاهش برنامه ریزی شده دمایی با هیدروژن (H_2 -TPR) با استفاده از دستگاه CHEMBET-3000 TPR (آمریکا) انجام شد. نمونه ها با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ از دمای محیط و به دلیل محدودیت دستگاهی تا 725°C گرم شدند و نتایج حاصل برای تعیین دمای احیا، ظرفیت مصرف هیدروژن مورد استفاده قرار گرفت.

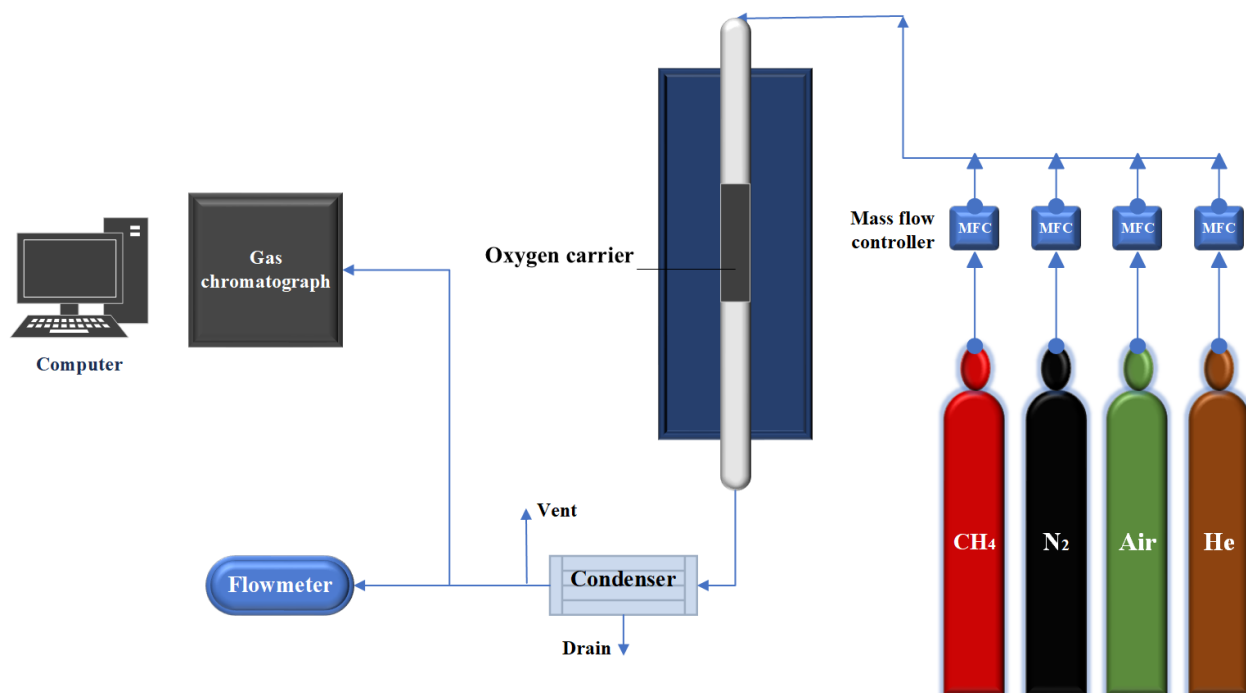
۴-۲-آزمون های راکتوری

شکل ۱ شماتیکی از سامانه تجربی مورد استفاده برای انجام آزمایش های راکتوری سیکل های اکسایش-کاهش حامل های اکسیژن را نشان می دهد. این سامانه شامل یک راکتور کوارتزی بستر ثابت لوله ای با قطر داخلی ۱۰ میلی متر و طول ۵۰۰ میلی متر است که بستر کاتالیستی به طول تقریبی ۷۰ میلی متر در ناحیه میانی آن قرار دارد. دمای راکتور توسط کوره الکتریکی عمودی و ترموکوپل نوع K متصل به سیستم کنترل دما (TIC) به طور دقیق تنظیم و پایدار شد. جریان گازها با استفاده از کنترل کننده های جریان جرمی تنظیم گردید.

گازهای خروجی پس از خنک‌سازی و جداسازی بخار آب، در کیسه‌های نمونه جمع‌آوری و توسط کروماتوگراف گازی مجهز به آشکارساز هدایت حرارتی (TCD)، آشکارساز یونیزاسیون شعله (FID) و ستون مولکولاریسیو Å5 آنالیز شدند. در هر آزمایش، یک گرم از حامل اکسیژن به صورت پودر در راکتور بارگذاری شد و کلیه آزمایش‌ها در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس و فشار اتمسفری انجام گرفت. دمای ۷۵۰ بر اساس مطالعات پیشین و آزمون‌های مقدماتی انتخاب شد، زیرا در دماهای پایین‌تر از ۷۰۰، تحرک اکسیژن شبکه‌ای و سرعت فعال‌سازی متان کاهش محسوسی نشان می‌دهد، در حالی که دماهای بالاتر می‌توانند موجب تشدید ناپایداری ساختاری و آزادسازی کنترل‌نشده اکسیژن، به‌ویژه در نمونه CeCuO_3 ، شوند.

آزمون‌ها شامل سیکل‌های متوالی اکسایش-کاهش بودند. در مرحله اکسایش، مخلوط هوا و هلیوم به مدت ۲۰ دقیقه وارد راکتور شد به‌طوری‌که سهم حجمی هوا ۷۰٪ بود. برای جلوگیری از اختلاط گازها، بین مراحل مختلف، نیتروژن به‌عنوان گاز پاک‌سازی به سیستم تزریق شد. در مرحله کاهش، خوراک شامل ۱۵٪ متان و ۸۵٪ هلیوم با دبی کل ۵۰ میلی‌لیتر بر دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه به راکتور وارد شد. هلیوم به‌عنوان گاز ردیاب برای محاسبات موازنه جرم مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌برداری گازی هر ۵ دقیقه انجام شد و در هر سیکل چهار نمونه جهت آنالیز GC جمع‌آوری گردید. در این مطالعه، نسبت CH_4/He و دبی کل جریان به‌صورت ثابت انتخاب شدند تا امکان مقایسه مستقیم رفتار ردوکس و عملکرد ذاتی حامل‌های اکسیژن فراهم شود. به‌منظور کاهش اثر محدودیت‌های انتقال جرم و حرارت، از جرم کم بستر، خوراک رقیق‌شده و دبی پایین گاز استفاده شد. همچنین، تمامی آزمایش‌ها تحت شرایط عملیاتی یکسان انجام شدند تا مقایسه عملکرد نمونه‌ها مبتنی بر خواص ذاتی آن‌ها باشد.

تمامی مراحل اکسایش و کاهش در یک راکتور و بدون جابه‌جایی بستر انجام شد و به‌منظور ارزیابی پایداری عملکرد، آزمایش‌ها در چندین سیکل متوالی و به‌صورت تکرارپذیر انجام گرفتند.



شکل ۱: طرحواره سامانه آزمایشگاهی حلقه شیمیایی ریفورمینگ متان
Figure 1: Schematic of the experimental chemical looping methane reforming system

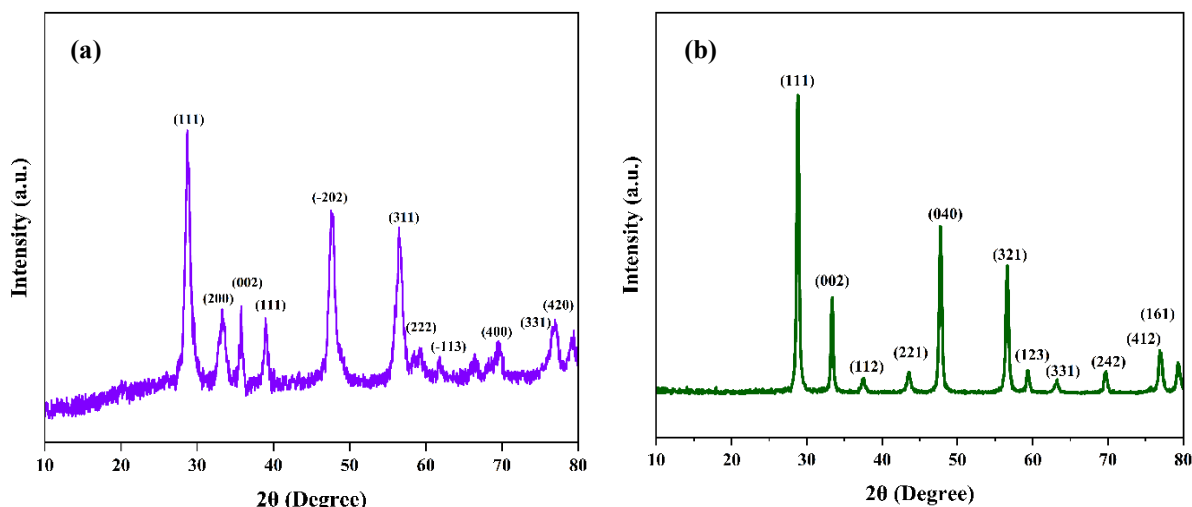
۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج مشخصه یابی کاتالیست

الگوی XRD نمونه CeCuO_3 (شکل ۲-ا) چندین قله مشخص را در نواحی 2θ حدود 28.6° ، 33.1° ، 35.7° ، 39.2° ، 47.5° ، 56.4° ، 59.1° و 69.4° نشان می‌دهد که به ترتیب به صفحات بلوری مربوطه (110) ، (111) ، (002) ، (311) ، (211) و (200) نسبت داده شدند. قله‌ی برجسته در 28.6° نشان‌دهنده وجود فاز ثانویه CeO_2 است که با مطالعات پیشین نیز همخوانی دارد. این موضوع احتمالاً موجب کاهش یکنواختی ساختار و تضعیف برهم‌کنش میان فلز واسطه و شبکه اکسیژن پروسکایتی شده و در نهایت بر پایداری ردوکس و عملکرد واکنشی نمونه می‌تواند تأثیر منفی داشته باشد. نتایج XRD علاوه بر تأیید ساختار بلوری نمونه، نشان‌دهنده تشکیل موفق ترکیب پروسکایتی CeCuO_3 است. همچنین کاهش شدت پیک‌ها و پهن‌تر شدن آن‌ها نسبت به اکسیدهای خالص، بیانگر اندازه نانومتری بلورها و توزیع مناسب ذرات در ساختار است [۱۹-۲۱-۲۲].

ساختار بلوری و خلوص فازی کاتالیست سنتز شده CeNiO_3 به وسیله پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲-ب) الگوی پراش به دست آمده شامل پیک‌های تیز و با شدت بالا است که نشان‌دهنده بلورینگی مناسب و تشکیل ساختار منظم در نمونه سنتز شده می‌باشد. عدم مشاهده پیک‌های اضافی یا ناخواسته در الگوی XRD، بیانگر خلوص فازی بالای نمونه و عدم حضور فازهای ثانویه است. کلیه طیف‌های مشاهده شده با داده‌های استاندارد گزارش شده برای پروسکایت CeNiO_3 تطابق خوبی دارند که این امر تشکیل موفق فاز پروسکایتی مطلوب

را تأیید می‌کند. پیک‌های مشخصه در مقادیر زاویه‌ای 2θ حدود $28/5^\circ$ ، $33/1^\circ$ ، $37/3^\circ$ ، $43/4^\circ$ ، $47/6^\circ$ ، $56/3^\circ$ ، $59/1^\circ$ ، $62/7^\circ$ ، $69/3^\circ$ و $76/7^\circ$ به ترتیب به صفحات بلوری (۱۱۱)، (۰۰۲)، (۱۱۲)، (۲۲۱)، (۰۴۰)، (۳۲۱)، (۱۲۳)، (۳۳۱)، (۲۴۲)، (۴۱۲) و (۱۶۱) نسبت داده شدند. همچنین، نتایج به‌دست‌آمده با مطالعات پیشین در این زمینه سازگار است [۲۳-۲۵]. این موضوع نشان می‌دهد که فرایند سنتز به‌کاررفته منجر به تشکیل ساختار بلوری پایدار CeNiO_3 با یکپارچگی ساختاری مناسب شده است.

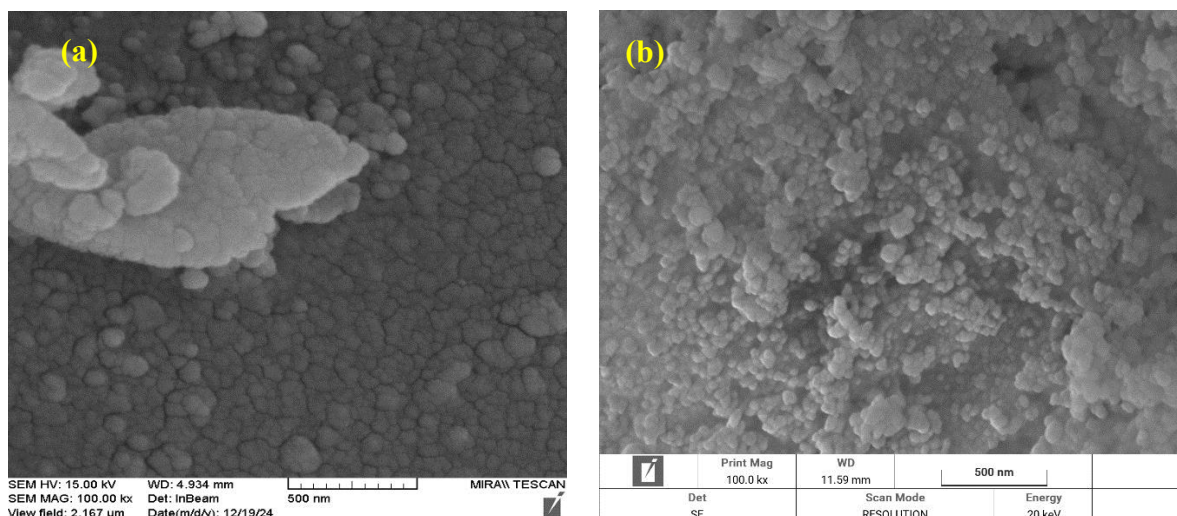


شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس (a) پروسکایت CeCuO_3 و (b) پروسکایت CeNiO_3

Figure 2: X-ray diffraction pattern of (a) CeCuO_3 perovskite and (b) CeNiO_3 perovskite

تصاویر FESEM کاتالیست‌های سنتز شده CeMO_3 ($M = \text{Cu, Ni}$) در شکل ۳ ارائه شده‌اند. همان‌طور که در شکل (۳-ا) مشاهده می‌شود، نمونه CeCuO_3 دارای ریخت‌شناسی نانوساختار با توزیع نسبتاً یکنواخت اندازه ذرات است و ذرات عمدتاً در ابعاد نانومتری قرار دارند. با این حال، در برخی نواحی تصویر، کنتراست روشن‌تری نسبت به زمینه مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از ناهمگنی موضعی در ترکیب شیمیایی یا اثرات شارژ سطحی در حین تصویربرداری باشد. عدم مشاهده ذرات درشت یا فازهای ثانویه مجزا بیانگر حفظ ساختار کلی پروسکایتی در مقیاس نانو است.

همچنین، همان‌طور که در شکل (۳-ب) نشان داده شده است، کاتالیست CeNiO_3 از ذرات شبه‌کروی با ابعاد نانومتری نسبتاً یکنواخت (حدود ۴۰ تا ۶۰ نانومتر) تشکیل شده است. میزان تجمع ذرات در این نمونه محدود بوده که نشان‌دهنده کنترل مناسب رشد ذرات در فرآیند سنتز است. یکنواختی ریخت‌شناسی و اندازه ذرات می‌تواند منجر به افزایش سطح فعال، بهبود تحرک اکسیژن شبکه‌ای و ارتقای رفتار اکسایش-کاهش حامل‌های اکسیژن در طی سیکل‌های متوالی واکنشی شود.

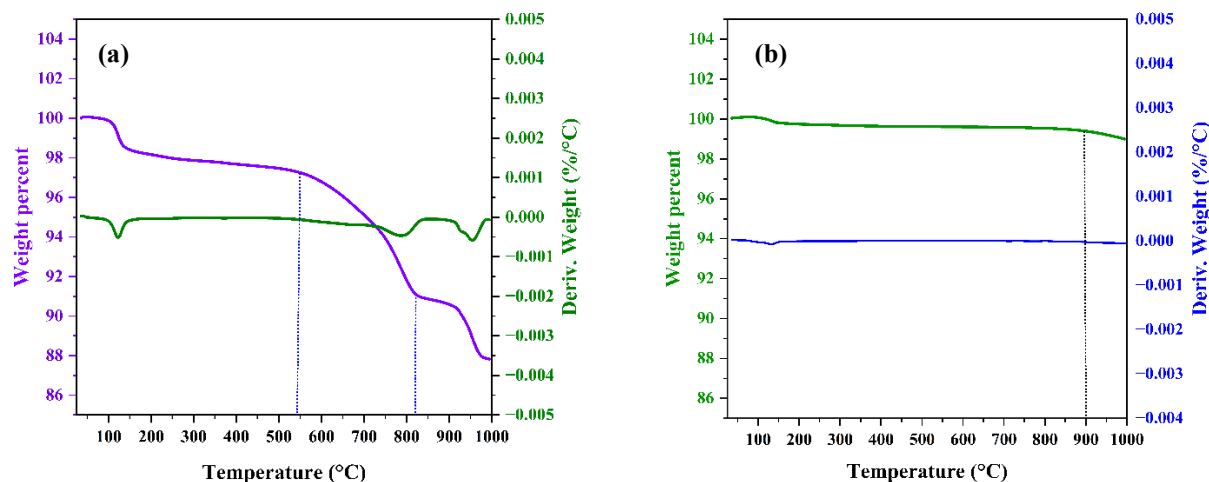


شکل ۳: تصویر FESEM متعلق به (a) پروسکایت CeCuO_3 و (b) پروسکایت CeNiO_3

Figure 3: FESEM image of (a) CeCuO_3 perovskite and (b) CeNiO_3 perovskite

آنالیز گرماوزنی (TGA) برای ارزیابی پایداری حرارتی و رفتار وزنی کاتالیست‌های سنتز شده CeMO_3 ($M = \text{Cu}$, Ni) انجام شد (شکل ۴). نمونه CeCuO_3 کاهش وزن قابل توجهی را در گستره دمایی ۲۵ تا ۸۲۰ درجه سانتیگراد نشان داد؛ کاهش وزن حدود ۲٪ در دمای پایین‌تر از ۱۵۰ به دلیل تبخیر آب جذب‌شده و حذف گروه‌های هیدروکسیل سطحی بود، و با افزایش دما تا ۵۵۰ افت تجمعی وزن به حدود ۸٪ رسید که نشان‌دهنده آغاز آزادسازی اکسیژن شبکه‌ای و ناپایداری ساختاری است. کاهش وزن نهایی حدود ۱۰٪ در دمای ۸۲۰ احتمالاً ناشی از تغییر فاز جزئی و تشکیل فازهای ثانویه CuO یا Cu_2O است، که پایداری حرارتی پایین این نمونه را تأیید می‌کند.

در مقابل، نمونه CeNiO_3 پایداری حرارتی بسیار بالایی از خود نشان داد و تا دمای ۹۰۰ هیچ کاهش وزن قابل توجهی مشاهده نشد و تنها افزایش جزئی وزن در زیر ۱۰۰ به جذب فیزیکی رطوبت سطحی نسبت داده شد. این نتایج نشان می‌دهد که ساختار پروسکایتی CeNiO_3 در گستره دمایی مورد استفاده در فرایند CLMR پایدار است و کاتالیست می‌تواند در سیکل‌های متوالی اکسایش-کاهش بدون افت عملکرد مورد استفاده قرار گیرد.

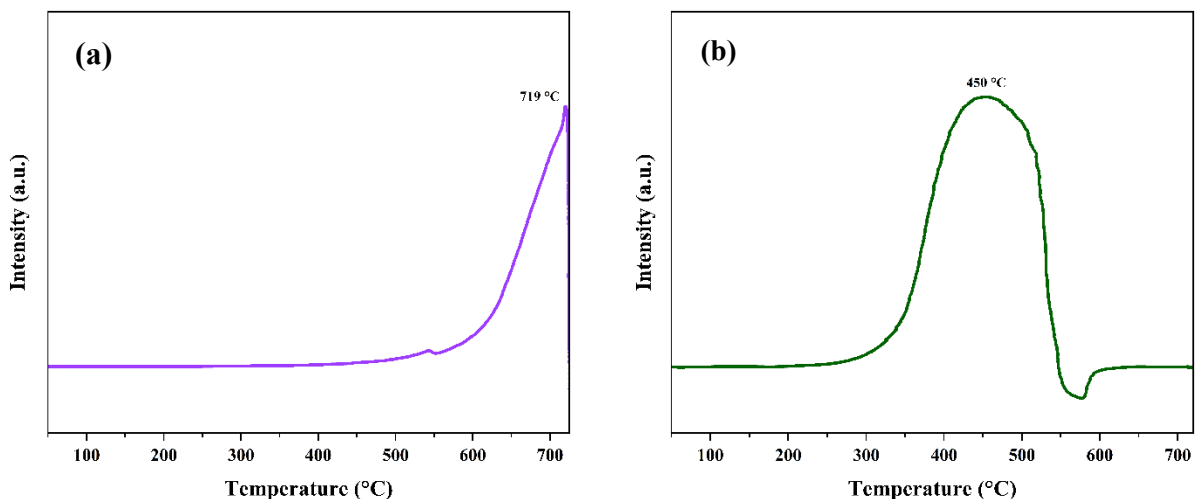


شکل ۴: منحنی TGA/DTA مربوط به (a) پروسکایت CeCuO_3 و (b) پروسکایت CeNiO_3

Figure 4: TGA/DTA curves of (a) CeCuO_3 perovskite and (b) CeNiO_3 perovskite

آزمون کاهش برنامه‌ریزی شده با هیدروژن (H_2 -TPR) برای بررسی رفتار احیاپذیری کاتالیست‌های (M) CeMO_3 (Ni, Cu) انجام شد (شکل ۵). هر دو نمونه یک پیک کاهش اصلی نشان دادند که نمایانگر احیای اکسیژن شبکه‌ای در ساختار پروسکایتی است. پیک نمونه CeNiO_3 در دمای حدود 450°C ظاهر شد، در حالی که پیک نمونه CeCuO_3 در دمای بالاتر از 700°C مشاهده گردید.

این نتایج نشان می‌دهد که انرژی لازم برای احیای اکسیژن شبکه‌ای در CeNiO_3 کمتر است و کاهش آسان‌تر و سریع‌تری نسبت به CeCuO_3 دارد. همچنین، شکل پیک‌ها و محدوده دمایی آن‌ها بیانگر تفاوت‌های ساختاری و پراکندگی اکسیژن فعال سطحی در دو نمونه است. به طور کلی، H_2 -TPR داده‌های اولیه‌ای درباره رفتار ردوکس و میزان دسترسی اکسیژن شبکه‌ای در هر کاتالیست فراهم می‌کند و امکان مقایسه خصوصیات احیاپذیری دو نمونه را به صورت مستقیم ارائه می‌دهد.



شکل ۵: آنالیز H_2 -TPR مربوط به (a) پروسکایت $CeCuO_3$ و (b) پروسکایت $CeNiO_3$

Figure 5: H_2 -TPR analysis of (a) $CeCuO_3$ perovskite and (b) $CeNiO_3$ perovskite

۳-۲- نتایج آزمون راکتوری

رفتار واکنشی حامل‌های اکسیژن پروسکایتی $CeCuO_3$ و $CeNiO_3$ در طی مرحله کاهش با متان، تحت دمای نسبتاً پایین $750^\circ C$ ، نشان‌دهنده تأثیر مستقیم ماهیت فلز واسطه بر مسیرهای غالب واکنشی، دینامیک اکسیژن شبکه‌ای و در نهایت ترکیب گازهای خروجی است. تفاوت در خواص الکترونیکی فلز واسطه، پایداری حالت‌های اکسایش، انرژی پیوند فلز-اکسیژن و نحوه برهم‌کنش فلز با شبکه CeO_2 منجر به بروز رفتارهای متمایز در طول سیکل کاهش می‌شود.

الگوی تغییرات زمانی ترکیب گازهای خروجی در مرحله کاهش، برای هر دو حامل اکسیژن در شکل ۶ ارائه شده است. این شکل، تکامل غلظت گونه‌های اصلی گازی را به‌عنوان تابعی از زمان واکنش طی مرحله کاهش نشان می‌دهد. همچنین، نتایج حاصل از سه چرخه متوالی کاهش-اکسایش نشان می‌دهد که الگوهای گاز خروجی در هر سه چرخه تقریباً یکسان بوده و تغییر محسوسی در موقعیت پیک‌ها یا نسبت محصولات مشاهده نمی‌شود. در هر دو نمونه، در مراحل ابتدایی کاهش، حضور اکسیژن‌های سطحی فعال و اکسیژن‌های شبکه‌ای با تحرک بالا موجب غلبه واکنش احتراق کامل متان می‌شود. با ادامه فرآیند کاهش و مصرف تدریجی اکسیژن‌های در دسترس، پتانسیل اکسیژن در شبکه کاهش یافته و سهم واکنش احتراق کامل به تدریج افت می‌کند. در این شرایط، واکنش اکسایش جزئی متان به‌عنوان مسیر غالب ظاهر می‌شود که در آن اکسیژن شبکه‌ای به‌صورت کنترل‌شده در واکنش شرکت کرده و تشکیل هم‌زمان CO و H_2 مشاهده می‌گردد. این تغییر رژیم واکنشی را می‌توان به کاهش نسبت اکسیژن به متان، تغییر ماهیت گونه‌های فعال سطحی و نیز تحول حالت‌های اکسایش فلز واسطه نسبت داد.

شایان ذکر است با توجه به عدم حضور اکسیژن گازی در مرحله ریفورمینگ، اکسیژن مصرف شده در واکنش از اکسیژن شبکه‌ای حامل اکسیژن تأمین شده است. رفتار مشاهده شده با مکانیزم مارس-ون کروئل^۷ و مشارکت اکسیژن شبکه‌ای در واکنش سازگار است، اگرچه تأیید مستقیم این مسیر نیازمند آزمون‌های درجا/ عملیاتی^۸ است.

در نمونه $CeCuO_3$ ، ویژگی‌های ذاتی مس منجر به تغییر قابل توجهی در تعادل واکنشی سیستم می‌شود. مس نسبت به نیکل پیوند ضعیف‌تری با اکسیژن برقرار می‌کند که این امر موجب کاهش پایداری اکسیژن شبکه‌ای و محدود شدن مشارکت آن در واکنش‌های اکسایشی شدید می‌گردد. در نتیجه، سیستم در زمان کوتاه‌تری به شرایط نسبتاً احیایی می‌رسد و غلظت گونه‌های احیاشده در سطح افزایش می‌یابد، شرایطی که برای فعال شدن واکنش‌های تعادلی مناسب است.

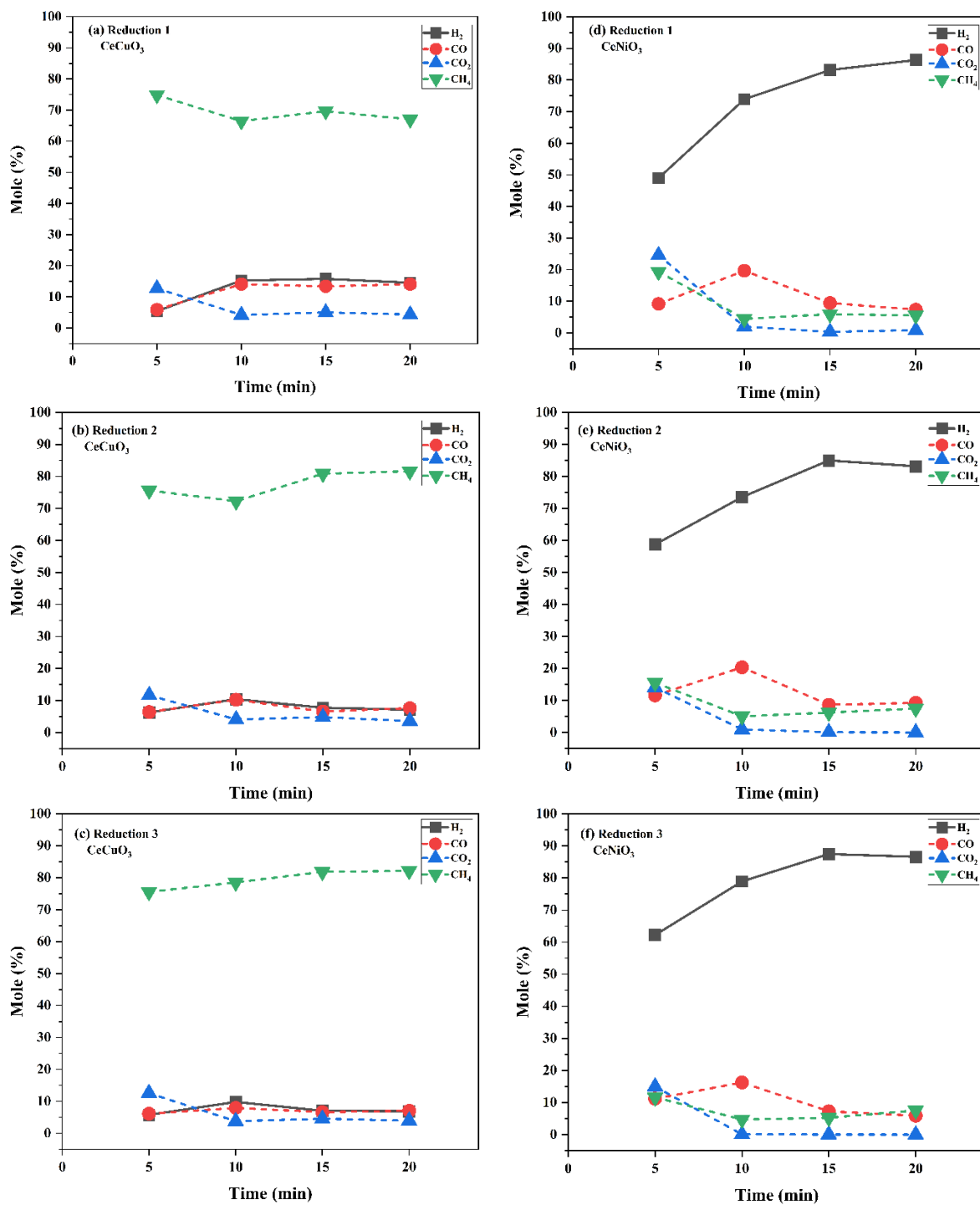
یکی از مهم‌ترین پیامدهای این وضعیت، فعال شدن واکنش آب-گاز معکوس (RWGS) می‌باشد. حضور هم‌زمان CO_2 تولیدشده در مراحل ابتدایی کاهش و H_2 حاصل از اکسایش جزئی و تجزیه متان، بستر ترمودینامیکی لازم برای پیشرفت این واکنش گرماگیر را فراهم می‌کند. در نتیجه، بخشی از هیدروژن تولیدی در سیستم مصرف شده و به‌طور هم‌زمان CO بیشتری تولید می‌شود که این امر به تثبیت نسبت H_2/CO در حدود ۱ منجر می‌گردد.

در مقابل در نمونه $CeNiO_3$ ، نیکل به‌عنوان فلزی با توان بالای فعال‌سازی پیوند $C-H$ ، نقش تعیین‌کننده‌ای در تقویت واکنش‌های اکسایش جزئی و تجزیه متان ایفا می‌کند. حضور گونه‌های نیکل احیاشده، سایت‌های فعالی را فراهم می‌آورد که شکستن پیوندهای متان را تسهیل کرده و منجر به افزایش قابل توجه تولید هیدروژن در مراحل پایانی کاهش می‌شود. از دیدگاه سینتیکی، انرژی فعال‌سازی واکنش تجزیه متان بر روی نیکل کمتر از بسیاری از فلزات واسطه دیگر گزارش شده است.

به منظور تحلیل کمی انتخاب‌پذیری محصولات، نسبت H_2/CO در طول مرحله کاهش و طی سه سیکل متوالی محاسبه شد. نتایج نشان داد که در نمونه $CeCuO_3$ نسبت H_2/CO عمدتاً در محدوده نزدیک به ۱ باقی می‌ماند که با مشارکت واکنش RWGS و مصرف بخشی از هیدروژن تولیدی سازگار است. در مقابل، نمونه $CeNiO_3$ نسبت‌های بالاتر H_2/CO را نشان داد که بیانگر غلبه نسبی واکنش‌های ریفورمینگ و کراکینگ متان و افزایش تولید هیدروژن است.

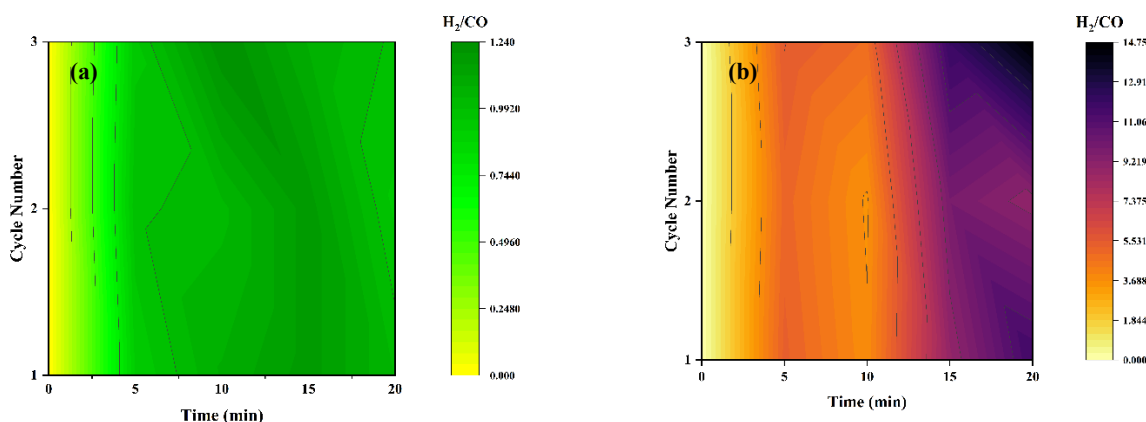
⁷ Mars-van Krevelen

⁸ in situ/operando



شکل ۶: درصد مولی گاز محصول (بدون در نظر گرفتن هلیوم) بر حسب زمان برای سه چرخه متوالی در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد برای پروسکایت (a,b,c) CeCuO₃ و پروسکایت (d,e,f) CeNiO₃

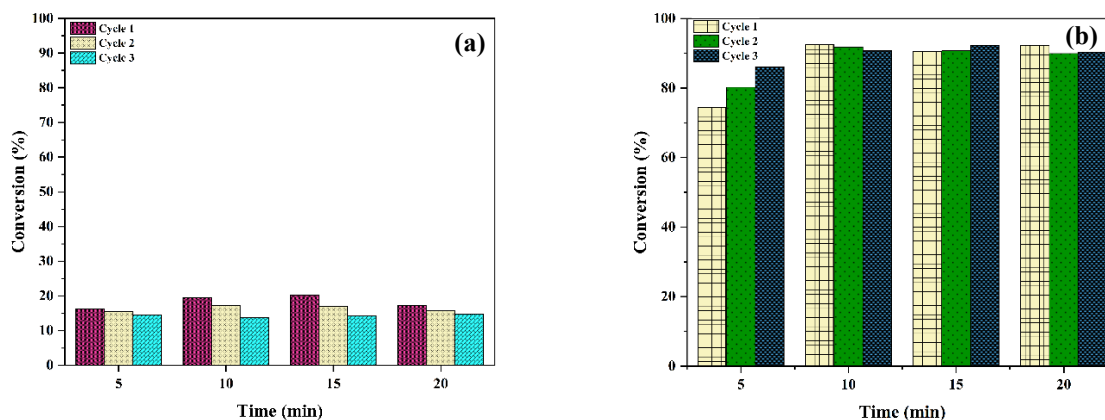
Figure 6: Molar fraction of product gases (excluding helium) versus time for three successive cycles at 750 °C for the perovskites: (a, b, c) CeCuO_3 perovskite and (d, e, f) CeNiO_3 perovskite



شکل ۷: کانتورپلات نسبت H_2/CO بر حسب زمان در طی سه چرخه متوالی اکسایش-کاهش در دمای ۷۵۰ °C درجه سانتی گراد برای حامل های اکسیژن پروسکایتی (a) پروسکایت CeCuO_3 و (b) پروسکایت CeNiO_3

Figure 7: Contour plot of the H_2/CO ratio as a function of reaction time during three successive oxidation–reduction cycles at 750 °C for the perovskite oxygen carriers: (a) CeCuO_3 and (b) CeNiO_3

نتایج مربوط به درصد تبدیل متان طی مرحله کاهش برای دو حامل اکسیژن CeCuO_3 و CeNiO_3 اختلاف عملکرد قابل توجهی را نشان می دهد. همان طور که در نمودارهای مربوطه مشاهده می شود، نمونه CeNiO_3 شرایط عملیاتی CLMR قادر به دستیابی به تبدیل متان در حدود ۹۰٪ است، در حالی که درصد تبدیل متان برای CeCuO_3 به حدود ۳۰٪ محدود می شود. این اختلاف چشمگیر را نمی توان صرفاً به تفاوت در فعالیت ذاتی فلز واسطه نسبت داد، بلکه باید آن را در چارچوب پایداری حرارتی و عواملی مانند کاهش پذیری، تحرک اکسیژن شبکه ای، توانایی فعال سازی متان و سینتیک واکنش های سطحی این دو پروسکایت تحلیل کرد.



شکل ۷: تغییرات تبدیل متان طی چرخه های متوالی اکسایش-کاهش در دمای ۷۵۰ °C برای حامل های اکسیژن: (a) CeCuO_3 و (b) CeNiO_3

Figure 7: Changes in methane conversion over successive oxidation–reduction cycles at 750 °C for the oxygen carriers: (a) CeCuO_3 and (b) CeNiO_3

به منظور ارزیابی تکرارپذیری نتایج، آزمایش های راکتوری در سه سیکل متوالی تحت شرایط عملیاتی یکسان تکرار شد و انحراف معیار تبدیل متان محاسبه گردید. نتایج نشان داد که پس از مرحله ابتدایی کاهش، مقدار انحراف معیار کمتر از ۱/۵٪ بوده که بیانگر پایداری و تکرارپذیری مناسب عملکرد حامل های اکسیژن است.

عملکرد ضعیف CeCuO_3 در تبدیل متان ارتباط مستقیمی با ناپایداری حرارتی و تخریب تدریجی ساختار پروسکایتی آن دارد که به وضوح در نتایج آنالیز گرمای (TGA) مشاهده شد. کاهش وزن مرحله ای و قابل توجه CeCuO_3 در دماهای میانی و بالا، که همزمان با عبور از دمای تمان^۹ اکسیدهای مس (CuO و Cu_2O) رخ می دهد، نشان دهنده افزایش تحرک اتمی در حجم بلور، آزادسازی غیرقابل کنترل اکسیژن شبکه ای و وقوع جداسازی فازی است. این پدیده منجر به تخریب چارچوب بلوری پروسکایت و کاهش تعداد سایت های فعال مؤثر برای فعال سازی متان می شود [۲۶].

از دیدگاه عملکردی، آزادسازی زود هنگام و غیرقابل برگشت اکسیژن شبکه ای در CeCuO_3 موجب می شود که در مراحل بعدی کاهش، اکسیژن فعال کافی برای مشارکت در واکنش های اکسایش جزئی و ریفرمینگ متان در دسترس نباشد. در نتیجه، سیستم به سرعت وارد رژیم با فعالیت محدود می شود و درصد تبدیل متان در مقدار پایینی تثبیت می گردد. این رفتار با کاهش شدید ظرفیت چرخه ای اکسیژن و ناتوانی ساختار در بازیابی مؤثر اکسیژن طی مراحل اکسایش بعدی همخوانی دارد.

نتایج H_2 -TPR نیز این تحلیل را تکمیل می کند. در CeCuO_3 ، پیک کاهش اصلی در دمای نسبتاً بالای حدود ۷۰۰ °C مشاهده می شود که نشان دهنده نیاز به انرژی حرارتی بیشتر برای کاهش گونه های Cu^{2+} و فعال سازی شبکه بلوری است. این بدان معناست که در شرایط عملیاتی حلقه شیمیایی ریفرمینگ متان، بخش قابل توجهی از اکسیژن شبکه ای یا پیش از فعال سازی مؤثر آزاد شده است یا به صورت ناکارآمد در واکنش های اکسایش-کاهش شرکت می کند. این عدم تطابق میان آزادسازی اکسیژن و کاهش کاتیون فلزی باعث می شود رفتار ردوکس CeCuO_3 غیرهمزمان و کم بازده باشد و در نهایت به کاهش شدید فعالیت در تبدیل متان منجر گردد.

در مقابل، CeNiO_3 به دلیل پایداری حرارتی بالاتر، کاهش پذیری آسان تر در دمای پایین تر، تحرک مناسب اکسیژن شبکه ای، قادر است اکسیژن را به صورت برگشت پذیر و کنترل شده در طول سیکل های متوالی آزاد و جذب کند. این ویژگی ها موجب حفظ ساختار پروسکایتی، تداوم سایت های فعال و مشارکت مؤثر اکسیژن شبکه ای در

⁹ Tammann

واکنش‌های اکسایش و ریفرمینگ متان شده و در نهایت به دستیابی به درصد تبدیل بالای متان در حدود ۹۰٪ منجر می‌شود. با وجود تمایل ذاتی نیکل به تشکیل کربن در واکنش کراکینگ متان، عدم مشاهده افت محسوس عملکرد طی سیکل‌های متوالی نشان می‌دهد که حضور اکسیژن شبکه‌ای متحرک و مرحله اکسیداسیون متناوب در فرآیند CLMR می‌تواند از تجمع پایدار گونه‌های کربنی جلوگیری کند. همچنین، برهم کنش قوی Ni با ساختار پروسکایتی مبتنی بر سریم احتمال غیرفعال شدن سریع سطح در اثر کک‌گذاری را کاهش می‌دهد.

به منظور بررسی سازگاری داده‌های راکتوری، موازنه کربن بر اساس جریان متان ورودی و ترکیب محصولات گازی خروجی انجام شد. نتایج نشان داد که میزان کربن تجمع‌یافته احتمالی در سه سیکل متوالی محدود بوده و در حدود ۱۰ تا ۱۴ میلی گرم قرار دارد. این موضوع با عدم مشاهده افت محسوس عملکرد طی سیکل‌های متوالی سازگار است و نشان می‌دهد که تجمع شدید کربن در شرایط عملیاتی مورد بررسی رخ نداده است.

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، رفتار واکنشی و پایداری چرخه‌ای دو حامل اکسیژن پروسکایتی CeCuO_3 و CeNiO_3 در فرآیند حلقه شیمیایی ریفرمینگ متان طی مرحله کاهش با متان در دمای 750°C مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان داد که اگرچه هر دو ماده از نظر ساختاری در رده پروسکایت‌های مبتنی بر سریم قرار می‌گیرند، اما ماهیت فلز واسطه نقش تعیین‌کننده‌ای در عملکرد ردوکس، الگوی تبدیل متان و ترکیب گازهای خروجی ایفا می‌کند.

نتایج آزمون‌های راکتوری نشان داد که CeNiO_3 به درصد تبدیل متان به مراتب بالاتری نسبت به CeCuO_3 دست می‌یابد. این رفتار با داده‌های TGA و H_2 -TPR سازگار است و نشان می‌دهد که CeNiO_3 از پایداری حرارتی مناسب‌تری برخوردار بوده و قادر است اکسیژن شبکه‌ای را به صورت تدریجی و برگشت‌پذیر در واکنش شرکت دهد. کاهش‌پذیری آسان‌تر گونه‌های نیکل و تحرک مناسب اکسیژن شبکه‌ای در این نمونه، امکان حفظ فعالیت بالا در طول مرحله کاهش را فراهم می‌کند.

در مقابل، عملکرد پایین‌تر CeCuO_3 را می‌توان به ناپایداری نسبی ساختار در دماهای عملیاتی، آزادسازی زودهنگام بخشی از اکسیژن شبکه‌ای و عدم هم‌زمانی مناسب میان فرآیند کاهش کاتیون فلزی و انتقال اکسیژن نسبت داد. این عوامل در مجموع منجر به کاهش ظرفیت اکسیژن مؤثر و محدود شدن تبدیل متان در این نمونه می‌شوند.

از سوی دیگر، بررسی الگوی گازهای خروجی در مرحله کاهش با متان نشان داد که برای نمونه CeNiO_3 ، پروفایل زمانی تولید گونه‌های گازی در طول سه چرخه متوالی تقریباً تکرارپذیر و پایدار است که بیانگر پایداری چرخه‌ای مناسب و حفظ رفتار ردوکس آن در شرایط عملیاتی مورد بررسی می‌باشد. در مقابل، برای نمونه CeCuO_3 چنین تکرارپذیری به طور کامل مشاهده نشد که نشان‌دهنده کاهش نسبی پایداری چرخه‌ای این حامل اکسیژن است.

در مجموع، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که انتخاب فلز واسطه در ساختار پروسکایتی مبتنی بر سریم تأثیر مستقیمی بر تعادل میان پایداری ساختاری، تحرک اکسیژن شبکه‌ای و عملکرد واکنشی در فرآیند حلقه شیمیایی

ریفورمینگ متان دارد. در این چارچوب، CeNiO_3 به عنوان گزینه‌ای مناسب‌تر برای کاربرد به عنوان حامل اکسیژن در دماهای نسبتاً پایین معرفی می‌شود، در حالی که بهبود عملکرد CeCuO_3 مستلزم اصلاح ساختاری یا تنظیم ترکیب شیمیایی آن به منظور افزایش پایداری ردوکس و کنترل بهتر آزادسازی اکسیژن شبکه‌ای است.

مراجعه

- [1] Saeidi, S., Sápi, A., Khoja, A. H., Najari, S., Ayesha, M., Kónya, Z., Asare-Bediako, B. B., Tatarczuk, A., Hessel, V., & Keil, F. J. (2023). Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: Current challenges and future developments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 183, 113392. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113392>
- [2] Ramezani, R., Di Felice, L., & Gallucci, F. (2023). A review of chemical looping reforming technologies for hydrogen production: recent advances and future challenges. *Journal of Physics: Energy*, 5(2), 024010. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/acc4e8>
- [3] Dincer, I. (2012). Green methods for hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*, 37(2), 1954–1971. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.173>
- [4] Molahasani Majdabadi, M. A., Zamanian, A., Baghalha, M., & Kazemini, M. (2012). Simulation of combined reforming and dry reforming processes of natural gas for syngas production and comparison of them. *Journal of Iranian Chemical Engineering*, 11(64), e112302. DOR: 20.1001.1.17355400.1391.11.64.6.4
- [5] Hanley, E. S., Deane, J., & Gallachóir, B. Ó. (2018). The role of hydrogen in low carbon energy futures—A review of existing perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3027–3045. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.034>
- [6] Luo, S., Zeng, L., & Fan, L.-S. (2015). Chemical looping technology: oxygen carrier characteristics. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, 6(1), 53–75. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060713-040334>
- [7] Tang, M., Xu, L., & Fan, M. (2015). Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. *Applied Energy*, 151, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.017>
- [8] Sun, Z., Russell, C. K., Whitty, K. J., Eddings, E. G., Dai, J., Zhang, Y., Fan, M., & Sun, Z. (2023). Chemical looping-based energy transformation via lattice oxygen modulated selective oxidation. *Progress in Energy and Combustion Science*, 96, 101045. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2022.101045>
- [9] Li, Y., Chen, M., Jiang, L., Tian, D., & Li, K. (2024). Perovskites as oxygen storage materials for chemical looping partial oxidation and reforming of methane. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 26(3), 1516–1540. DOI <https://doi.org/10.1039/D3CP04626E>
- [10] Dawa, T., & Sajjadi, B. (2024). Exploring the potential of perovskite structures for chemical looping technology: A state-of-the-art review. *Fuel Processing Technology*, 253, 108022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.108022>
- [11] Zhao, K., He, F., Huang, Z., Zheng, A., Li, H., & Zhao, Z. (2014). Three-dimensionally ordered macroporous LaFeO_3 perovskites for chemical-looping steam reforming of methane. *International journal of hydrogen energy*, 39(7), 3243–3252. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.046>

- [12] Shen, Y., Zhao, K., He, F., & Li, H. (2019). The structure-reactivity relationships of using three-dimensionally ordered macroporous $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ perovskites for chemical-looping steam methane reforming. *Journal of the Energy Institute*, 92(2), 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.01.012>
- [13] Yin, X., Wang, S., Wang, B., & Shen, L. (2021). Perovskite-type $\text{LaMn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3+\delta}$ (B= Fe, CO and Ni) as oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming. *Chemical Engineering Journal*, 422, 128751. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128751>
- [14] Zheng, Y., Zhao, L., Wang, Y., Wang, Y., Wang, H., Wang, Y., Jiang, L., Zhu, X., Wei, Y., & Li, K. (2021). Enhanced activity of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_x\text{O}_3$ perovskite oxides for chemical looping steam methane reforming. *Fuel Processing Technology*, 215, 106744. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.106744>
- [15] Zhao, K., Fang, X., Cui, C., Kang, S., Zheng, A., & Zhao, Z. (2022). Co-production of syngas and H_2 from chemical looping steam reforming of methane over anti-coking $\text{CeO}_2/\text{LaO}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ composite oxides. *Fuel*, 317, 123455. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123455>
- [16] Qi, R., Jin, R., An, L., Bai, X., & Wang, Z.-j. (2022). A Ni/perovskite catalyst with low metal content for CO_2 reforming of methane. *Catalysis Communications*, 163, 106419. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106419>
- [17] Yang, E.-h., Noh, Y.-s., Ramesh, S., Lim, S. S., & Moon, D. J. (2015). The effect of promoters in $\text{La}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ (M= Sr, Ca) perovskite catalysts on dry reforming of methane. *Fuel Processing Technology*, 134, 404–413. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.023>
- [18] Zhang, X., Liu, R., Liu, T., Pei, C., & Gong, J. (2023). Redox catalysts for chemical looping methane conversion. *Trends in Chemistry*, 5(7), 512–525. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2023.03.001>
- [19] Ameta, K. L., Sharma, J., & Solanki, V. S. (2022). Photocatalytic mineralization of brilliant green dye using bimetallic CeCuO_3 nanoparticles in LEDs irradiations: A green and economically viable approach. *Results in Chemistry*, 4, 100438. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100438>
- [20] Long, D. B., Hau, B. T., Van, N. T. T., Anh, N. P., Ho, T. G.-T., Anh, H. C., Phuong, P. H., Huy, C. D., Tri, N., & Loc, L. C. (2023). High active and coke-resistant CeNiO_3 -based catalyst for methane bi-reforming. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 8(3), 100610. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2023.100610>
- [21] Soren, S., Chakroborty, S., Mahalik, R. R., Parhi, P., Pal, K., Behera, D., Sahoo, C. R., Padhy, R. N., Aulakh, M. K., & Sareen, S. (2022). Evaluation of the antimicrobial potential of cerium-based perovskite (CeCuO_3) synthesized by a hydrothermal method. *New Journal of Chemistry*, 46(40), 19147–19152. <https://doi.org/10.1039/D2NJ03646K>
- [22] Ranjan Mahalik, R., Hota, I., Bhushan Nayak, B., Soren, S., Debnath, A., Muthe, K., & Parhi, P. (2023). Synergistic catalytic effects of $\text{CeCuO}_3@$ Vulcan carbon composites on the oxygen reduction reaction. *ChemistrySelect*, 8(11), e202204124. <https://doi.org/10.1002/slct.202204124>
- [23] Maridevaru, M. C., Aljafari, B., Anandan, S., & Ashokkumar, M. (2022). Synergistic impacts of sonolysis aided photocatalytic degradation of water pollutant over perovskite-type CeNiO_3 nanospheres. *New Journal of Chemistry*, 46(21), 10117–10127. <https://doi.org/10.1039/D2NJ01127A>

- [24] Harikrishnan, M., & Bose, A. C. (2022). Porous CeNiO₃ with an enhanced electrochemical performance and prolonged cycle life (> 50000 cycles) via a lemon-assisted sol–gel autocombustion method. *New Journal of Chemistry*, 46(31), 15118–15129. <https://doi.org/10.1039/D2NJ02295H>
- [25] Ahmad, N., Wahab, R., Manoharadas, S., Alrayes, B. F., Alam, M., & Alharthi, F. A. (2022). The role of strontium in CeNiO₃ nano-crystalline perovskites for greenhouse gas mitigation to produce syngas. *Molecules*, 27(2), 356. <https://doi.org/10.3390/molecules27020356>
- [26] Argyle, M. D., & Bartholomew, C. H. (2015). Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts*, 5(1), 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>