



Semnan University

## Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



### Research Article

# Synthesis and Application of Rubidium and Cerium-Enhanced Nickel Catalysts Based on Activated Carbon in Catalytic Pyrolysis of Vacuum Tower Bottom Residue for Production of Hydrogen-Rich Gas

Arman Aghazadeh Chorsi<sup>✉</sup>, Ruhollah Manzel Abadi<sup>✉</sup>, Ahmad Tavasoli<sup>\*✉</sup>

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Tehran, Tehran, Iran

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 20/Jul/2024

Revised: 06/Oct/2024

Accepted: 31/May/2025

#### Keywords:

Vacuum, distillation, tower bottom, residue, hydrogen, activated carbon, nickel, rubidium, cerium.

### ABSTRACT

In this research, nickel catalysts with cerium and rubidium promoters supported on activated carbon derived from almond shell pyrolysis were synthesized to produce hydrogen from vacuum distillation tower bottom residue of Tehran refinery. The catalysts were comprehensively characterized using multiple analytical techniques including ICP, BET, XRD, SEM, and EDX to determine their physical and chemical properties. These catalysts were subsequently tested in a pyrolysis reactor under variable temperature conditions in the presence of steam to optimize hydrogen production. The analysis revealed the formation of nickel nanoparticles with dimensions ranging from 40-60 nanometers distributed across the activated carbon support material. Experimental results demonstrated that maximum hydrogen production of 50.9% was achieved at an optimal temperature of 725°C. The implementation of nickel catalyst on activated carbon support significantly enhanced hydrogen yield to 54.5%. Furthermore, cerium oxide, through its distinctive oxidation-reduction cycle, actively participated in the activation of water molecules, resulting in an additional increase in hydrogen production to 57.3%. The catalytic pyrolysis of vacuum tower bottom residue using these enhanced nickel-based catalysts represents an effective and sustainable approach for hydrogen generation from heavy petroleum waste products, offering a valuable technological solution for converting refinery residues into clean energy resources.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37366.2364>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Professor of Applied Chemistry, Chemistry Department. E-mail address: [tavasoli.a@ut.ac.ir](mailto:tavasoli.a@ut.ac.ir)

How to cite this article: Aghazadeh Chorsi, A., Manzel Abadi, R. & Tavasoli, A. (2025). Synthesis and Application of Rubidium and Cerium-Enhanced Nickel Catalysts Based on Activated Carbon in Catalytic Pyrolysis of Vacuum Tower Bottom Residue for Production of Hydrogen-Rich Gas. *Applied Chemistry Today*, 20(75), 86-103. (in press)

# ساخت و بکارگیری کاتالیزورهای نیکل ارتقا داده شده با روبیدیوم و سریم بر پایه کربن فعال در پیرولیز کاتالیزوری ته‌ماند برج خلاء جهت تولید گاز غنی از هیدروژن

آرمان آقازاده چورسی، روح الله منزل‌آبادی، احمد توسلی\*

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تهران، تهران، ایران

| اطلاعات مقاله                                                                                            | چکیده                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۴/۳۰<br>بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۷/۱۵<br>پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۳/۱۰                         | در این تحقیق با هدف تولید هیدروژن از ته‌مانده برج تقطیر خلاء پالا یسگاه تهران، کاتالیزورهای نیکل با ارتقا دهنده های سریم و روبیدیوم بر پایه کربن فعال حاصل از پیرولیز پوسته بادام ساخته شدند. کاتالیزور ها با روش های ICP, BET, XRD, SEM, EDX ویژگی سنجی شده و در راکتور پیرولیز در دما های مختلف و در حضور بخار آب برای تولید حداکثر مقدار هیدروژن بکار گرفته شدند. نانو ذرات نیکل در محدوده ۴۰-۶۰ نانومتر بر روی پایه تشکیل شدند. حداکثر تولید هیدروژن به میزان ۵۰٫۹٪ در دمای ۷۲۵ درجه سانتی گراد حاصل گردید. استفاده از کاتالیزور نیکل بر پایه کربن فعال میزان تولید هیدروژن را تا ۵۴٫۵٪ افزایش داد. اکسید سریم با چرخه اکسیداسیون-احیای خود، در فعال سازی مولکول های H <sub>2</sub> O شرکت نموده و سبب افزایش تولید هیدروژن تا مقدار ۵۷٫۳٪ گردید. پیرولیز ته‌مانده با استفاده از کاتالیزور های ارتقا یافته نیکل راه حلی مناسب برای تولید هیدروژن از پسماندهای سنگین نفتی است. |
| <b>کلمات کلیدی:</b><br>ته‌مانده برج تقطیر خلاء،<br>هیدروژن،<br>کربن فعال،<br>نیکل،<br>روبیدیوم،<br>سریم. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.37366.2364>

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

## ۱- مقدمه

در صنایع پالایشگاهی، ته‌ماندهای برج خلا (Vacuum Bottoms Residue) به‌عنوان یکی از ضایعات مهم در فرآیندهای پالایش نفت به شمار می‌روند. این مواد معمولاً به‌عنوان یک ماده زائد و کم‌ارزش در نظر گرفته می‌شدند، اما در سال‌های اخیر، توجه به استفاده مجدد از این ضایعات برای تولید انرژی و مواد باارزش، افزایش یافته است. یکی از راهکارهای نوین برای استفاده از این ضایعات، تبدیل آنها به هیدروژن از طریق فرآیندهای مختلف شیمیایی مانند پیرولیز کاتالیزوری است. تولید هیدروژن به‌عنوان یک سوخت پاک، به‌ویژه برای صنایع حمل‌ونقل و انرژی، به دلیل قابلیت استفاده از آن در پیل‌های سوختی و دیگر فناوری‌های انرژی، اهمیت ویژه‌ای دارد. پیرولیز کاتالیزوری یکی از فرآیندهایی است که می‌تواند برای تبدیل مواد آلی، از جمله ته‌ماندهای برج خلا، به محصولات باارزشی مانند گاز غنی از هیدروژن استفاده شود. در این فرآیند، استفاده از کاتالیزورها می‌تواند به بهبود عملکرد فرآیند پیرولیز و افزایش بازده تبدیل مواد به گازهای هیدروژن‌دار کمک کند. این فرآیند با استفاده از حرارت و کاتالیزورهای خاص، ترکیبات هیدروکربنی پیچیده موجود در ته‌ماندهای برج خلا را تجزیه کرده و ترکیبات ساده‌تری تولید می‌کند که عمدتاً شامل گازهایی مانند هیدروژن، متان، و دیگر ترکیبات سبکتر است [۱-۵]. اگرچه انرژی یا قدرت تولید شده

از باد و خورشید می‌تواند در صنعت و بخش‌های ساختمانی مورد استفاده قرار گیرد، اما بیشتر وسایل حمل‌ونقل (هواپیماها، کشتی‌ها، خودروها و کامیون‌ها) همچنان وابسته به سوخت‌های مایع با چگالی انرژی بالا هستند. با توجه به کاهش منابع نفتی و مشکلات زیست‌محیطی ناشی از سوخت‌های فسیلی، یافتن روش‌های موثر برای تبدیل پسماندهای نفتی به سوخت‌های با ارزش افزوده بالاتر ضروری است. در این راستا، ته‌ماند برج خلاء که محصول جانبی فرآیند پالایش نفت خام است، به عنوان یک ماده اولیه ارزشمند برای تولید سوخت‌های مایع و همچنین تولید هیدروژن مورد نیاز برای پیل‌های سوختی مورد توجه قرار گرفته است [۶،۷]. ته‌ماند برج خلاء که باقی‌مانده فرآیند تقطیر در خلاء است، حاوی هیدروکربن‌های سنگین با نقطه جوش بالا و مقادیر قابل توجهی از فلزات ارزشمند مانند وانادیم، نیکل، مولیبدن و دیگر فلزات کمیاب می‌باشد. این ماده که در حال حاضر عمدتاً به عنوان خوراک واحد کک‌سازی یا تولید آسفالت استفاده می‌شود، پتانسیل بالایی برای تبدیل به سوخت‌های با ارزش‌تر و همچنین هیدروژن از طریق فرآیند پیرولیز کاتالیزوری دارد. در طی فرآیند پیرولیز کاتالیزوری، علاوه بر تولید هیدروکربن‌های سبک‌تر که می‌توانند مستقیماً به عنوان سوخت در موتورهای احتراق داخلی استفاده شوند، فلزات موجود در چار(کک) تولید شده نیز تغلیظ می‌شوند که استخراج این فلزات می‌تواند ارزش افزوده قابل توجهی به فرآیند بدهد. [۸] یکی از چالش‌های اصلی در فرآوری ته‌مانده برج خلاء، محتوای بالای ترکیبات گوگرد و نیتروژن آن است. در این راستا، استفاده از کاتالیزورهای بر پایه کربن فعال به دلیل ساختار متخلخل و سطح ویژه بالا، توانایی کاهش ترکیبات گوگردی و نیتروژنی را دارد. حضور گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار در سطح کربن فعال و مقاومت حرارتی بالای آن، این ماده را برای شرایط سخت پیرولیز و حذف موثر آلاینده‌ها مناسب می‌سازد. همچنین، امکان اصلاح سطح کربن فعال با فلزات و اکسیدهای فلزی می‌تواند فعالیت کاتالیزوری آن را در حذف گوگرد و نیتروژن افزایش دهد. [۱] استفاده از فرآیند پیرولیز کاتالیزوری برای تبدیل ته‌ماند برج خلاء، یک استراتژی کوتاه‌مدت تا میان‌مدت برای افزایش بهره‌وری پالایشگاه‌ها و کاهش تولید پسماند است. این فرآیند دو محصول استراتژیک تولید می‌کند: نخست، سوخت‌های مایع هیدروکربنی با کیفیت بالا شامل نفتا با محدوده نقطه جوش (۲۰۵-۳۵ °C)، کروسین با محدوده نقطه جوش (۱۵۰-۲۵۰ °C) و گازوئیل با محدوده نقطه جوش (۲۵۰-۳۵۰ °C) که به دلیل عدد اکتان و ستان مناسب و محتوای پایین گوگرد و نیتروژن، می‌توانند مستقیماً در موتورهای احتراق داخلی موجود استفاده شوند. دوم، تولید هیدروژن که می‌تواند در پیل‌های سوختی به کار رود. پیل‌های سوختی با تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی هیدروژن به انرژی الکتریکی، بازده بالایی (حدود ۶۰٪) داشته و تنها آب به عنوان محصول جانبی تولید می‌کنند. این فناوری به دلیل عدم انتشار آلاینده‌ها و بازده بالا، گزینه‌ای مناسب برای آینده صنعت حمل و نقل است. با این حال، چالش‌های فنی مانند انتخاب کاتالیزور مناسب، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی و مقیاس‌پذیری فرآیند باید مورد توجه قرار گیرند. بعلاوه، امکان استخراج فلزات ارزشمند از چار تولیدی می‌تواند جنبه اقتصادی فرآیند را بهبود بخشیده و آن را به گزینه‌ای مناسب برای صنعت پالایش نفت تبدیل کند. در این تحقیق با هدف تولید هیدروژن از ته‌مانده برج تقطیر پالایشگاه تهران، کاتالیزورهای نیکل با ارتقا دهنده‌های سریم و روبیدیم بر پایه کربن

فعال ساخته شدند. کاتالیزور ها با روش های مختلف ویژگی سنجی شده و در راکتور پیرولیز با دما های مختلف برای تولید حداکثر مقدار هیدروژن بکار گرفته شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- تهیه کاتالیزور

به منظور تهیه پایه کاتالیزور، ابتدا پوست بادام خرد شده درون راکتور لوله‌ای کوارتز قرار داده شده و راکتور درون کوره قرار گرفت. جهت عاری سازی محیط واکنش از اکسیژن، گاز آرگون از درون راکتور عبور داده شد. دما در ۴۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده و واکنش به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. برای فعال سازی چار تولید شده با روش فیزیکی، بخار آب با شدت جریان ده میلی لیتر بر ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت تحت شرایط خلأ از روی چار عبور داده شد تا کربن فعال به عنوان پایه کاتالیزور به دست آید. از نیترات نیکل برای تلقیح نیکل بر روی پایه تهیه شده استفاده شد. فلز نیکل به میزان ۱۴٪ وزنی بر روی سطح پایه کربن فعال به روش تلقیح نشانده شده و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد و به مدت ۱۲ ساعت تحت جریان گاز آرگون خشک گردید. سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت در محیط گاز بی اثر کلسینه شد. برای ساخت کاتالیزورهای ارتقاداده شده، در مرحله دوم تلقیح ۳٪ وزنی فلز روبیدیم و ۳٪ وزنی فلز سریم به عنوان ارتقا دهنده بر روی کاتالیزور تهیه شده در مرحله قبل نشانده شده و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۷۰۰°C درجه خشک گردیده و سپس در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳ ساعت تحت جریان گاز آرگون کلسینه شد. جدول (۱) کاتالیزورهای ساخته شده را نشان می‌دهد.

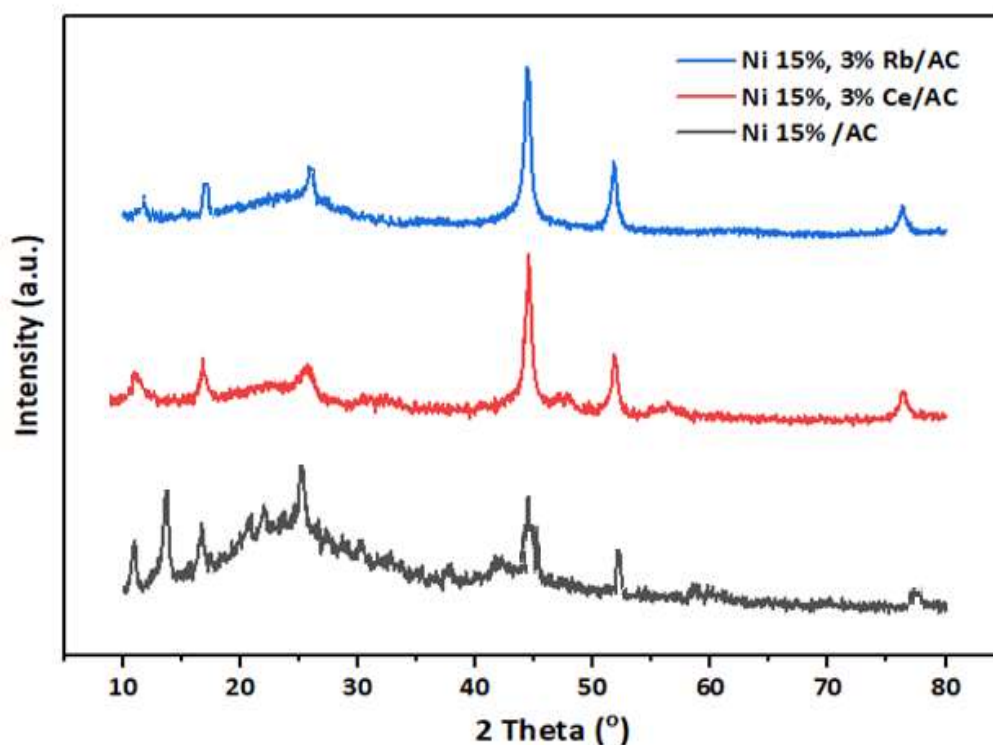
### ۲-۲- ویژگی سنجی کاتالیزور ها

آنالیز طیف سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP) بر روی نمونه‌های کاتالیزور انجام شد. نتایج در جدول (۱) گزارش شده است. براساس نتایج به دست آمده، اختلاف ناچیزی بین مقدار بارگذاری شده و مقدار اندازه‌گیری شده وجود دارد. میزان سطح، حجم و اندازه حفرات پایه ساخته شده و کاتالیزورهای تهیه شده به روش BET (Brunauer–Emmett–Teller) اندازه گیری شد. نتایج آنالیز در جدول یک آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که بارگذاری فلزات سطح پایه و حجم کل حفرات را به میزان قابل توجهی کاهش داده است که این کاهش به دلیل بسته شدن حفره های میکرو در ساختار پایه است. همچنین بسته شدن حفره های کوچک در نتیجه بارگذاری فلزات سبب افزایش میزان میانگین قطر حفرات به ۱۰,۹ نانومتر در کاتالیزور Ni-Ce/AC و به میزان کمتر در سایر کاتالیزور ها شده است.

جدول ۲ ترکیب درصد فلزات (ICP)، میزان سطح، حجم و اندازه حفرات پایه و کاتالیزورهای تهیه شده

| نمونه    | درصد وزنی نیکل | درصد وزنی روبیدیوم | درصد وزنی سریم | مساحت سطح ( $\text{m}^2/\text{gr}$ ) | میانگین قطر حفرات (nm) | حجم کل حفرات ( $\text{cm}^3/\text{gr}$ ) |
|----------|----------------|--------------------|----------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|
| پایه     | –              | –                  | –              | ۵۱۰,۳                                | ۱۰,۵                   | ۰,۳۹                                     |
| Ni/AC    | ۱۳,۵           | ۰                  | ۰              | ۳۵۵,۲                                | ۱۰,۶                   | ۰,۲۸۷                                    |
| Ni-Ce/AC | ۱۳,۴           | ۳                  | ۰              | ۳۴۷,۱                                | ۱۰,۹                   | ۰,۲۷۶                                    |
| Ni-Rb/AC | ۱۳,۴           | ۰                  | ۳              | ۳۵۱,۹                                | ۱۰,۷                   | ۰,۲۸۰                                    |

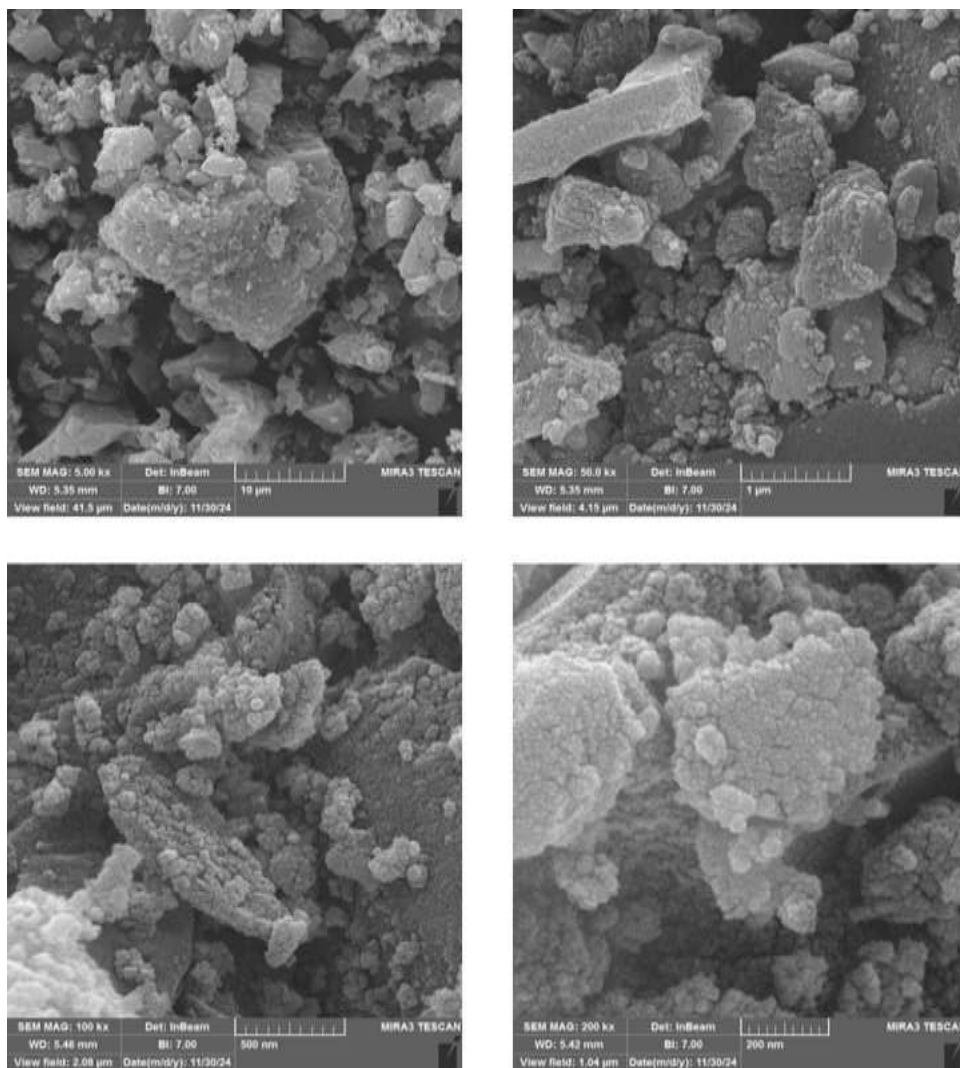
به منظور بررسی ساختار کریستالی و فازهای موجود در کاتالیزورهای سنتز شده، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. الگوهای XRD برای نمونه‌های کاتالیزوری Ni/AC، Ni-Ce/AC و Ni-Rb/AC در شکل یک نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، الگوی پراش نمونه کاتالیزورها دارای پیک‌های پهن و کم شدت در محدوده زوایای  $2\theta$  برابر با ۱۰ تا ۳۰ درجه می‌باشند. این پیک‌های پهن مشخصه ساختار آمورف کربن فعال به عنوان پایه کاتالیزور است. پیک‌های موجود در زوایای حدود ۱۰ و ۲۰ و ۲۵ درجه به ترتیب مربوط به بازتاب از صفحات مختلف در ساختار گرافیتی نامنظم کربن فعال می‌باشند.



شکل ۱. نمودار پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزورها

همچنین در الگوهای پراش مربوط به نمونه‌های کاتالیزورها، علاوه بر پیک‌های مربوط به پایه کربنی، پیک‌های تیز و شاخصی در زوایای ۴۴,۵، ۵۱,۸ و ۷۶,۳ درجه مشاهده شدند. این پیک‌ها به ترتیب متناظر با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰)

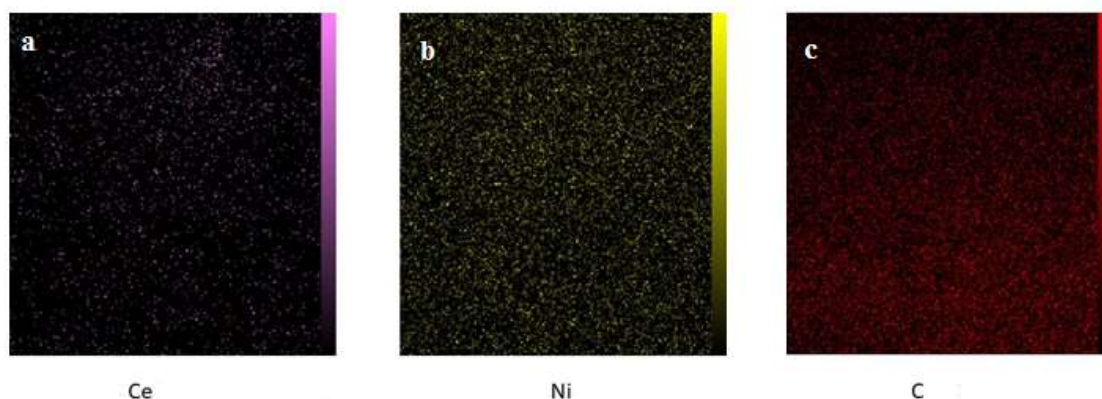
فاز نیکل با ساختار مکعبی وجوه مرکزپر (FCC) هستند که با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۴-۰۸۵۰ مطابقت دارند. شدت و تیزی مناسب این پیک‌ها نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز نانوذرات کریستالی نیکل بر روی سطح پایه کربنی است. به منظور مطالعه دقیق مورفولوژی و ریزساختار کاتالیزورهای سنتز شده برای فرآیند پیرولیز کاتالیزوری ته‌مانده برج خلاء، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در مقیاس‌های مختلف تهیه شد. تصاویر در چهار بزرگنمایی متفاوت با مقیاس‌های ۱۰ میکرومتر، ۱ میکرومتر، ۵۰۰ نانومتر و ۲۰۰ نانومتر مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیزور Ni.Ce/AC

در تصویر با مقیاس ۱۰ میکرومتر، ساختار کلی کاتالیزور نمایان است که نشان‌دهنده توزیع نسبتاً همگن ذرات فلزی بر روی بستر کربن فعال می‌باشد. مورفولوژی سطح کاتالیزور متخلخل و ناهمگون است که این ویژگی برای واکنش‌های ناهمگن در فرآیند پیرولیز کاتالیزوری بسیار مطلوب می‌باشد. حضور حفرات متعدد و کانال‌های ارتباطی بین آن‌ها در این مقیاس به وضوح قابل مشاهده است. با افزایش بزرگنمایی و مشاهده سطح در مقیاس ۱ میکرومتر، جزئیات بیشتری از توزیع سایت‌های فعال فلزی آشکار می‌شود. در این مقیاس، می‌توان کلوخه‌های نانوذرات نیکل را مشاهده کرد که به صورت کروی شکل بر روی سطح ناهموار

کربن فعال قرار گرفته‌اند. این توزیع مناسب فاز فعال فلزی می‌تواند دسترسی مولکول‌های سنگین موجود در ته‌مانده برج خلاء به سایت‌های فعال کاتالیزوری را تسهیل نماید. در تصاویر با مقیاس ۵۰۰ نانومتر، ساختار میکرو-مزوپور کربن فعال به خوبی نمایان است. این ساختار متخلخل چند مقیاسی نقش مهمی در نفوذ و انتقال مولکول‌های واکنش‌دهنده به سایت‌های فعال کاتالیزوری دارد. همچنین مشاهده می‌شود که نانوذرات فلزی به خوبی درون حفرات و کانال‌های سطحی نفوذ کرده و تثبیت شده‌اند که این امر پایداری حرارتی کاتالیزور را در دمای بالای فرآیند پیرولیز افزایش می‌دهد. در بزرگنمایی نهایی با مقیاس ۲۰۰ نانومتر، توزیع و مورفولوژی دقیق نانوذرات فلزی قابل مشاهده است. اندازه متوسط ذرات نیکل در محدوده ۴۰-۶۰ نانومتر تخمین زده می‌شود که برای واکنش‌های شکست کاتالیزوری مولکول‌های سنگین مناسب می‌باشد. در این مقیاس همچنین می‌توان تشخیص داد که نانوذرات فلزی به صورت منفرد و یا خوشه‌های کوچک بر روی سطح کربن فعال توزیع شده‌اند که این الگوی توزیع می‌تواند از سینترینگ و کلوخه شدن ذرات در دمای بالا جلوگیری کند. به طور کلی، تصاویر SEM نشان می‌دهند که کاتالیزور سنتز شده از ویژگی‌های ساختاری مطلوبی برای فرآیند پیرولیز کاتالیزوری برخوردار است. این ویژگی‌ها شامل: توزیع مناسب و یکنواخت سایت‌های فعال فلزی، ساختار متخلخل چند مقیاسی، اندازه مناسب نانوذرات، و پایداری مورفولوژیکی می‌باشند که همگی می‌توانند به بهبود عملکرد کاتالیزور در شکست مولکول‌های سنگین ته‌مانده برج خلاء کمک نمایند. به منظور بررسی دقیق نحوه توزیع عناصر و ترکیبات فعال در ساختار کاتالیزور، آنالیز نقشه‌برداری عنصری EDX انجام گرفت. شکل ۳ نتایج این آنالیز را برای نمونه‌های کاتالیزوری نشان می‌دهد. تصاویر نقشه‌برداری EDX نشان می‌دهند که عناصر فعال به صورت یکنواخت در سرتاسر ساختار کاتالیزور توزیع شده‌اند. در نمونه (a)، توزیع سریم (نشان داده شده با رنگ بنفش) به صورت نقاط ریز و پراکنده در سطح پایه کربنی مشاهده می‌شود که بیانگر پخش مناسب این پروموتور است. در نمونه (b)، توزیع نیکل (نشان داده شده با رنگ زرد) حاکی از پراکندگی یکنواخت و مطلوب ذرات نیکل بر روی سطح کربن فعال می‌باشد. این توزیع همگن فاز فعال نیکل می‌تواند نقش مهمی در عملکرد کاتالیزوری نمونه داشته باشد. نقشه عنصری کربن (نشان داده شده با رنگ قرمز) در نمونه (c)، ساختار یکنواخت و پیوسته پایه کربن فعال را نشان می‌دهد. این توزیع یکنواخت کربن بیانگر حفظ ساختار اصلی پایه پس از فرآیند اصلاح و بارگذاری فازهای فعال است. نتایج حاصل از آنالیز نقشه‌برداری EDX تأیید می‌کنند که روش سنتز به کار رفته منجر به توزیع مناسب و یکنواخت فازهای فعال (نیکل و سریم) بر روی پایه کربن فعال شده است. این توزیع مطلوب می‌تواند به افزایش تعداد سایت‌های فعال در دسترس و بهبود عملکرد کاتالیزور در فرآیند پیرولیز کاتالیزوری ته‌مانده برج خلاء کمک نماید.



شکل ۳. تصاویر EDX کاتالیزور Ni,Ce/AC

### ۲-۳- تست راکتوری

ته ماند برج خلأ مورد استفاده، از پالایشگاه تندگویان تهران تهیه شده و مقدار ۱ گرم از آن در قسمت میانی راکتور بر روی بستر ثابتی از پشم نسوز (راکتور از جنس کوارتز به طول ۸۰ سانتی متر و قطر داخلی یک سانتی متر) قرار گرفت. سپس جریانی از گاز آرگون با شدت جریان ۲۰ میلی لیتر در دقیقه از درون راکتور عبور داده شد تا محیط واکنش عاری از اکسیژن گردد. دمای کوره جهت انجام فرآیند پیرولیز تا اندازه مورد نظر در هر آزمایش افزایش یافت [۳،۴]. دسته دوم آزمایشها، در حضور بخار آب به عنوان منبع هیدروژن و در دماهای مختلف انجام گرفت. آب مقطر توسط پمپ از بالای راکتور به مقدار نیم میلی لیتر در ساعت تزریق گردید تا قبل از رسیدن به بستر واکنش در قسمت بالای راکتور به بخار آب داغ تبدیل شده و سپس وارد بستر شود. دسته سوم آزمایشها در حضور کاتالیزور انجام گرفت. در این آزمایشات بخارات هیدروکربنی حاصل از شکست خوراک در اثر گرمای بالا به مدت ۲۰ دقیقه توسط گاز بی اثر به پایین رانده می شوند تا از روی بستر کاتالیزور عبور کرده و واکنش انجام شود [۳]. پس از اتمام هر واکنش محصولات مایع درون مخزن سرد و محصولات گازی درون ظرف استوانه ای مدرج شیشه ای که از آب نمک اشباع پر شده است، جمع آوری شدند. حجم گاز تولیدی، وزن مایع و وزن جامد باقیمانده در هر آزمایش اندازه گیری شده و محصولات توسط دستگاه کرماتوگراف آنالیز شدند.

### ۳- بحث و نتیجه گیری

#### ۳-۱- آنالیز خوراک

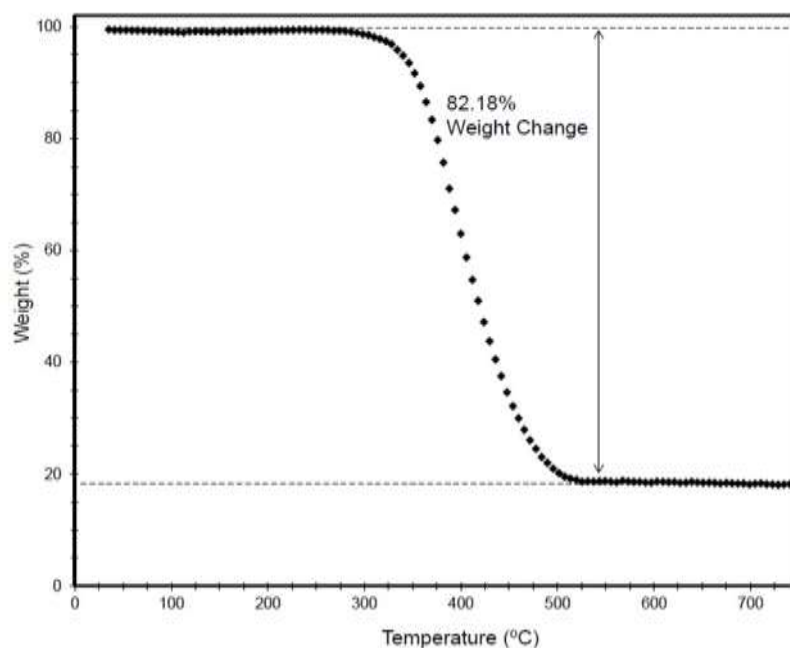
آنالیز عنصری نمونه ته مانده خلأ پالایشگاه تهران در جدول (۲) آورده شده است. وزن مولکولی این نمونه ۱۸۶۰ گرم بر مول است نشان دهنده مولکول های بسیار بزرگ در ساختار خوراک است. چگالی نمونه ۱،۰۰۶ گرم بر سانتی متر مکعب و ویسکوزیته سینماتیک آن ۲۵۵۰ میلی متر مربع بر ثانیه است که نشان دهنده سیالی بسیار غلیظ و سنگین است. کربن با ۸۴،۷۹ درصد وزنی، بیشترین سهم را در ترکیب این ماده دارد و پس از آن هیدروژن با ۱۰،۴۲ درصد قرار دارد. نسبت مولی هیدروژن به کربن

۱،۴۷۵ به ۱ است. این نسبت پایین نشان می‌دهد که بخش زیادی از ترکیبات موجود در نمونه از نوع آروماتیک هستند. همچنین حضور ۳،۵ درصد گوگرد و ۱،۱۱۲ درصد نیتروژن نشان دهنده ناخالصی‌های قابل توجه در خوراک است.

جدول ۳. آنالیز عنصری ته‌ماند برج خلاء

| $M_w$ (mol/g) | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | $\nu$ (mm <sup>2</sup> /s) | آنالیز عنصری (wt%) |       |       |     |           |
|---------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------|-------|-------|-----|-----------|
|               |                             |                            | C                  | H     | N     | S   | H/C (mol) |
| ۱۸۶۰          | ۱،۰۰۶                       | ۲۵۵۰                       | ۸۴،۷۹              | ۱۰،۴۲ | ۱،۱۱۲ | ۳،۵ | ۱،۴۷۵:۱   |

شکل (۴) نمودار تخریب حرارتی نمونه ته ماند خلاء (TGA) را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که تا دماهای نزدیک به ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد، نمونه تقریباً هیچ کاهش وزنی نداشته و پایداری خوبی از خود نشان می‌دهد. این پایداری نشان‌دهنده این است که ترکیبات سبک و فرار در این نمونه بسیار کم است. پس از دمای ۳۰۰ درجه، یک کاهش وزن شدید و ناگهانی آغاز می‌شود که تا حدود ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد. در این بازه دمایی، نمونه حدود ۸۲،۱۸ درصد از وزن خود را از دست می‌دهد که نشان‌دهنده تجزیه حرارتی گسترده ترکیبات سنگین موجود در نمونه است. بیشترین شیب کاهش وزن در دماهای نزدیک به ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد. کاهش وزن با شیب تند نشان دهنده شکست اکثر مولکول‌های سنگین در این محدوده دمایی و تبدیل آنها به محصولات سبک‌تر است. پس از دمای ۵۰۰ درجه، منحنی به یک حالت افقی رسیده و تقریباً ۱۸ درصد از وزن اولیه نمونه باقی می‌ماند. این باقی‌مانده شامل ترکیبات فلزات سنگین، کک و مواد معدنی است که حتی در دماهای بالا هم تجزیه نمی‌شوند.



شکل ۴. آنالیز TGA ته‌ماند برج خلاء

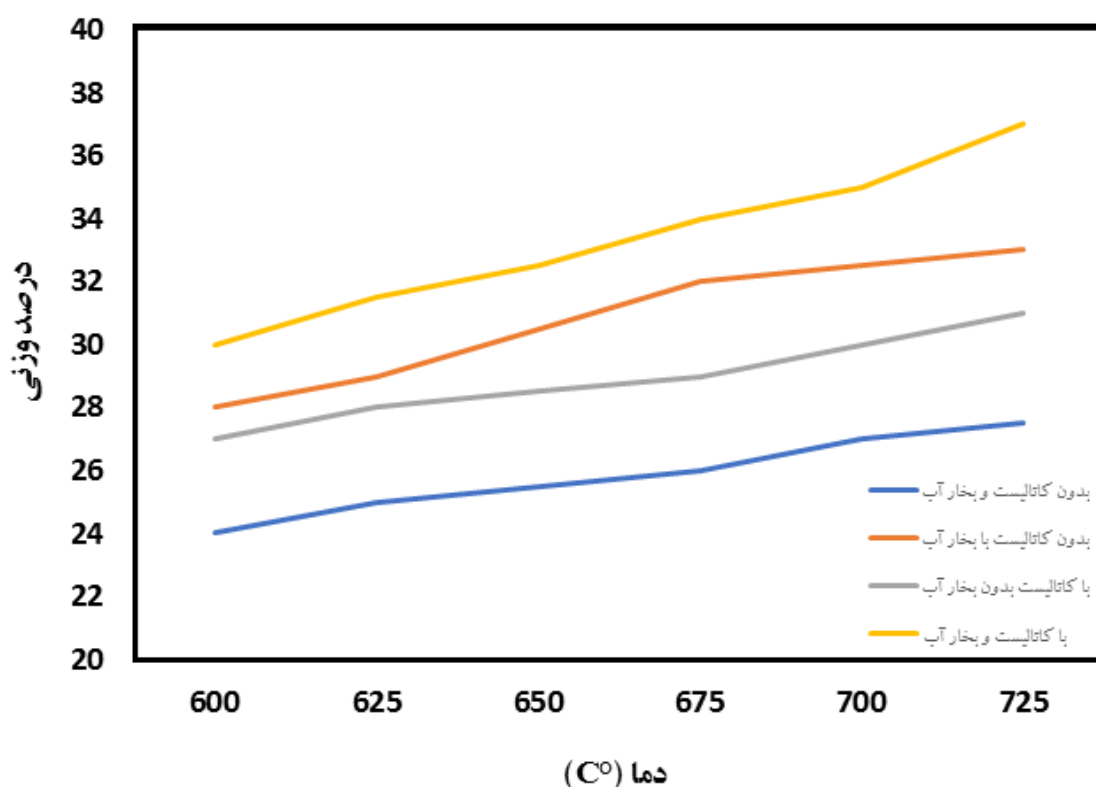
## ۳-۲- تست راکتوری

به منظور مطالعه اثر دما بر توزیع محصولات واکنش و تعیین دمای بهینه برای تولید حداکثر هیدروژن، آزمایشات راکتوری در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۷۲۵ درجه سانتی گراد انجام شد. جهت افزایش بازدهی تولید هیدروژن، مقدار آب ورودی به راکتور ۰,۵ گرم (نصف میزان خوراک ورودی) تعیین شد. در آزمایشات کاتالیزوری، وزن کاتالیزور بارگزاری شده در همه تست‌ها یک چهارم وزن خوراک ورودی و برابر ۰,۲۵ گرم است. جدول (۳) نتایج پیرولیز ته مانده را در دماهای مختلف بدون حضور بخار آب و کاتالیزور نشان می‌دهد. این داده‌ها نشان می‌دهند که با افزایش دما از ۶۰۰ تا ۷۲۵ درجه سانتیگراد، درصد گاز تولیدی از ۲۴٪ وزنی به ۲۷,۵٪ وزنی افزایش یافت که این افزایش ناشی از تسریع واکنش‌های شکست پیوندهای هیدروکربنی است [۵]. در همین محدوده دمایی، درصد چار تولیدی از ۱۶٪ به ۱۲٪ کاهش یافت که این کاهش به دلیل کاهش واکنش‌های تولید چار از طریق جانشینی و انشعاب است [۶]. میزان محصولات مایع (مایعات سنگین) تولیدی تغییر یک درصدی را نشان می‌دهند.

جدول ۴. توزیع محصولات پیرولیز ته ماند برج خلاء در دماهای مختلف

| گاز (٪ وزنی) | تار (٪ وزنی) | چار (٪ وزنی) | دما (°C) |
|--------------|--------------|--------------|----------|
| 24,0         | 60,0         | 16,0         | 600      |
| 25,0         | 61,0         | 14,0         | 625      |
| 25,5         | 61,0         | 13,5         | 650      |
| 26,0         | 61,0         | 13,0         | 675      |
| 27,0         | 60,5         | 12,5         | 700      |
| 27,5         | 60,5         | 12,0         | 725      |

آزمایش‌های پیرولیز ته ماند برج خلاء با استفاده از کاتالیزور نیکل بر پایه کربن فعال، نتایج امیدبخشی را در زمینه تولید هیدروژن نشان داد. شکل (۵) درصد تولید محصولات گازی را در دماهای مختلف پیرولیز در حضور و عدم حضور کاتالیزور و همچنین در حضور و عدم حضور بخار آب نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، حضور کاتالیزور نیکل بر پایه کربن فعال باعث افزایش قابل توجه بازده تولید گاز در تمامی دماها شده است.

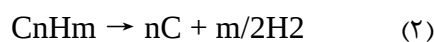


شکل ۵. توزیع درصد وزنی محصولات گازی

همان گونه که در شکل نشان داده شده است، در مقایسه با حالت بدون بخار آب، حضور بخار آب درصد گاز را از ۲۷٪ به ۳۲٫۵٪ وزنی افزایش داد. این افزایش ناشی از تسریع واکنش‌های جابه‌جایی آب-گاز است. [7]



بعلاوه حضور کاتالیزور و بدون حضور بخار آب، گاز از ۲۷٪ به ۳۰٪ افزایش یافت است که این مسئله به دلیل تسریع شکست پیوندهای هیدروکربنی و آزادسازی هیدروژن است. [8]



در حضور همزمان کاتالیزور و بخار آب، بیشینه گاز تولیدی در دمای ۷۲۵ درجه سانتیگراد به ۳۷٪ رسید. همچنین در این دما کمترین میزان چار (۷٫۵٪) و کمترین میزان محصول مایع (۵۵٫۵٪) مشاهده شد. ترکیب گازهای تولیدی دمای ۷۲۵ درجه سانتی گراد در حضور و عدم حضور کاتالیزور بدون ارتقادهنده نیکل بر پایه کربن فعال و بخار آب در شکل (۶) نشان داده شده است. این نمودار نشان می دهد که در حضور کاتالیزور و بخار آب، غلظت هیدروژن در مخلوط گازها به میزان چشمگیری افزایش یافته است. این امر نشان دهنده اثر مثبت کاتالیزور و بخار آب بر تولید گاز هیدروژن است.



شکل ۶ ترکیب گازهای تولیدی در دمای ۷۲۵ درجه سانتی گراد در حضور و عدم حضور کاتالیزور نیکل بر پایه کربن فعال و بخار آب در فرآیند شکست کاتالیزوری ته مانده برج خلاء با استفاده از کاتالیزور Ni/AC در محیط آب، مکانیسم‌های پیچیده‌ای برای تولید هیدروژن وجود دارد. این مکانیسم‌ها به صورت هماهنگ و همزمان عمل می‌کنند تا بازده تولید هیدروژن را افزایش دهند. در این مسیر، کاتالیزور نیکل نقش کلیدی در واکنش جابجایی آب-گاز (Water-Gas Shift Reaction) ایفا می‌کند. مونوکسید کربن حاصل از شکست اولیه مولکول‌های سنگین، در حضور آب و بر روی سطح کاتالیزور نیکل به هیدروژن تبدیل می‌شود. نیکل در این واکنش به عنوان یک کاتالیزور اکسیداسیون-احیا عمل می‌کند و با تسهیل انتقال الکترون، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. همچنین مولکول‌های هیدروکربنی سنگین در حضور آب و کاتالیزور نیکل از طریق اکسیداسیون جزئی به هیدروژن و مونوکسید کربن تبدیل می‌شوند. نیکل با فعال‌سازی مولکول‌های آب و شکستن پیوندهای C-C و C-H، این فرآیند را تسهیل می‌کند. بعلاوه در شرایط واکنش آب به عنوان یک عامل رفورمینگ عمل می‌کند و هیدروکربن‌های سنگین را به هیدروژن تبدیل می‌کند. همچنین آب با تامین محیط همگن برای واکنش‌ها، افزایش نفوذ مولکول‌ها به سطح کاتالیزور، کمک به انتقال حرارت، جلوگیری از تشکیل کک از طریق گازی کردن رسوبات کربنی، تولید رادیکال‌های OH• و H• که در واکنش‌های تولید هیدروژن شرکت می‌کنند، سبب تسریع واکنش و افزایش بازدهی هیدروژن می‌گردد. بعلاوه کاتالیزور نیکل با فراهم کردن سطح فعال برای جذب واکنش‌دهنده‌ها، تسهیل شکست پیوندهای

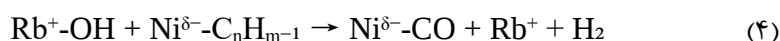
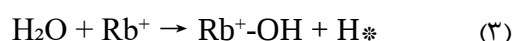
C-H و C-C و تسریع واکنش جابجایی آب-گاز، سبب تسریع واکنش و افزایش بازدهی هیدروژن می گردد. واکنش های احتمالی شکست ته مانده در جدول ۵ آورده شد اند.

جدول ۴. واکنش های شکست احتمالی پیرولیز ته ماند برج خلاء

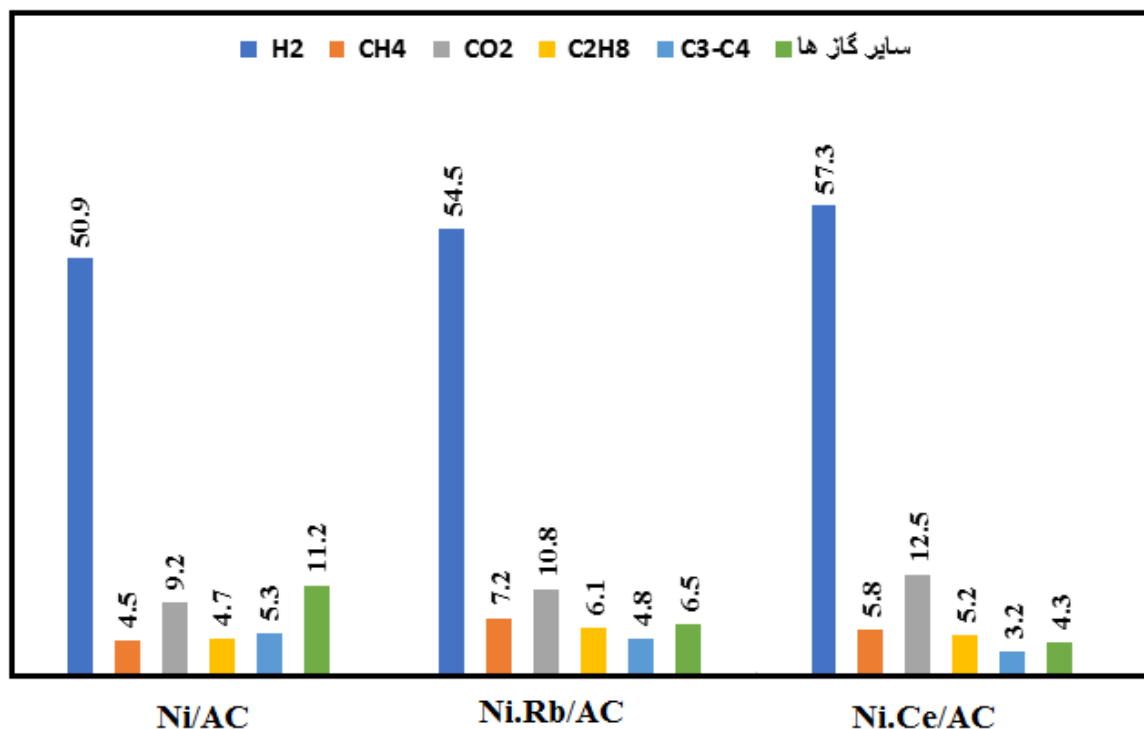
| نام واکنش                          | معادله واکنش                                                                                                                                                                                                                                                          |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| واکنش های شکست اولیه (شکست حرارتی) | $\text{'R-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R'} \rightarrow \text{R-CH}_2\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{-R}$ $\text{Ar-CH}_2\text{-CH}_2\text{-R} \rightarrow \text{Ar-CH}_2\bullet + \bullet\text{CH}_2\text{-R}$ (شکست زنجیره های آلکیل)<br>(شکست پیوندهای آلکیل-آروماتیک) |
| واکنش های کاتالیزوری روی سطح Ni/AC | $\text{Ni/C} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C} + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni/C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C} + \text{H}_2$ (اکسیداسیون جزئی)<br>(احیای کاتالیزور)                    |
| واکنش های آب                       | $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\bullet\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}\bullet + \text{OH}$ (واکنش جابجایی آب-گاز)<br>(تجزیه جزئی آب)                                                                                   |
| واکنش های رادیکالی                 | $\text{R}\bullet + \text{H}\bullet \rightarrow \text{RH}$ $\text{R}\bullet + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{ROH}$ (پایدارسازی رادیکال ها)<br>(تشکیل ترکیبات اکسیژن دار)                                                                                           |
| واکنش های روی سطح کربن فعال        | $\text{C}_x\text{H}_y + \text{C(s)} \rightarrow \text{C(s)-C}_x\text{H}_y$ $\bullet\text{C(s)-C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{C(s)} + \text{C}_x\text{H}_{y-1} + \text{H}$ (جذب سطحی)<br>(دهیدروژناسیون کاتالیزوری)                                                  |
| واکنش های تشکیل و مهار کک          | $\text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{C(s)} + \text{H}_2$ $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ (تشکیل کک)<br>(گازی شدن کک)<br>(گازی شدن کامل کک)         |
| واکنش های بین آسفالتین ها          | $\text{Asphaltene} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Maltene}$ $\text{Asphaltene} \rightarrow \text{Coke} + \text{Light HC}$ (هیدروکراکینگ آسفالتین)<br>(شکست حرارتی آسفالتین)                                                                                           |

این مکانیسم های پیچیده و همکاری متقابل بین کاتالیزور نیکل، پایه کربن فعال و آب فوق منجر به تولید مؤثر هیدروژن از ته مانده برج خلاء می شوند. اثر ارتقا دهنده های روبیدیم و سریم در حضور بخار آب و در دمای ۷۲۵ درجه سانتی گراد بر عملکرد کاتالیزور نیکل در تولید محصولات گازی بررسی شد. کاتالیزور نیکل بر پایه کربن فعال در دمای ۷۲۵ درجه سانتی گراد عمدتاً از طریق شکست پیوندهای C-H و C-C، واکنش ریفرمینگ بخار آب، و واکنش جابجایی آب-گاز عمل می کند [۲۵]. این کاتالیزور با محدودیت هایی مانند سینترینگ ذرات نیکل، تشکیل کک و اکسیداسیون سطحی روبرو است. [۲۶]

شکل (۷) اثر ارتقادهنده ها را بر تولید محصولات گازی نشان میدهد. همانگونه که نشان داده شده است، افزودن روبیدیوم به کاتالیزور نیکل سبب تعدیل الکترونی سطح نیکل می‌شود. روبیدیوم با انتقال الکترون به اوربیتال‌های  $d^3$  نیکل، باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری، تسهیل واکنش‌های هیدروژناسیون و افزایش میزان تولید متان (افزایش از ۴,۵٪ به ۷,۲٪) و اتان (افزایش از ۴,۷٪ به ۶,۱٪) می‌شود [۲۷]. همچنین، روبیدیوم باعث بهبود پراکندگی فاز فعال، تغییر مورفولوژی سطح و کاهش تشکیل کک گرافیتی می‌گردد. در کاتالیزور ارتقاداده شده با فلز روبیدیوم، یون‌های  $Rb^+$  (که از اکسید روبیدیوم مشتق می‌شوند) با جذب گروه‌های  $OH$  حاصل از تجزیه آب، واکنش ریفرمینگ را مطابق واکنش‌های زیر تسهیل کرده و سبب افزایش تولید هیدروژن از ۵۰,۹٪ به ۵۴,۵٪ شده است [۳۵].



افزودن سریم به کاتالیزور نیکل، مکانیسم‌های پیشرفته‌تری را فعال می‌کند. اکسید سریم با چرخه اکسیداسیون-احیای خود ( $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ )، در فعال‌سازی مولکول‌های  $H_2O$  شرکت می‌کند و باعث افزایش تولید هیدروژن تا ۵۷,۳٪ (شکل ۷) می‌شود [۲۸]. همچنین، اکسیژن‌های متحرک در شبکه کریستالی اکسید سریم، واکنش‌های اکسیداسیون جزئی را تسهیل می‌کنند که منجر به افزایش تولید  $CO_2$  تا میزان ۱۲,۵٪ می‌شود [۲۹]. سریم همچنین باعث تشکیل نانوساختارهای هسته-پوسته، افزایش مقاومت در برابر سینترینگ و مهار تشکیل کک از طریق اکسیداسیون درجا می‌گردد [۳۰].



شکل ۷: محصولات گازی در پیرولیز با کاتالیزور نیکل با پروموتورهای سریم و روبیدیوم و حضور بخار آب در دمای ۲۷۵ °C

مطالعات سینتیکی نشان می‌دهد که هر دو افزودنی اکسیدی باعث کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش‌های کلیدی می‌شوند، اما تأثیر اکسید سریم قوی‌تر است [۳۶]. برای واکنش ریفرمینگ بخار آب، انرژی فعال‌سازی در کاتالیزور نیکل خالص ۱۰۰-۱۱۰ kJ/mol، در نیکل-روبییدیوم ۸۵-۹۵ kJ/mol، و در نیکل-سریم ۷۵-۸۵ kJ/mol است. این کاهش انرژی فعال‌سازی توضیح می‌دهد چرا کاتالیزور نیکل-سریم عملکرد بهتری در تولید هیدروژن دارد.

### ۳-۳- نتیجه‌گیری

پتانسیل بالای فرایند پیرولیز برای تولید گاز غنی از هیدروژن از ته‌ماند برج خلأ در حضور بخار آب نشان داده شد. استفاده از کاتالیزور نیکل بر پایه کربن فعال ضمن افزایش درصد تبدیل ته‌مانده، کسر تولید هیدروژن را نیز بهبود بخشید. ارتقادهنده‌های روبیدیوم و سریم سبب افزایش گزینش‌پذیری هیدروژن شدند. سریم در مقایسه با روبیدیوم عملکرد بهتری نشان داد. این مطالعه اهمیت استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان افزودنی‌های کاتالیزوری را برجسته می‌کند و نشان می‌دهد که با انتخاب مناسب اکسید فلزی، می‌توان عملکرد کاتالیزورهای نیکل را به طور قابل توجهی بهبود بخشید. بحث در خصوص یافته‌های پژوهش، مقایسه یافته‌های به دست آمده با یافته‌های سایر پژوهش‌ها، نتیجه‌گیری و ارائه پیشنهادها باشد.

### ۴- تقدیر و تشکر

بدین‌وسیله از استاد محترم راهنما که با راهنمایی‌های ارزشمندشان مسیر این پژوهش را هموار ساختند، صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از مسئولین محترم دانشگاه و همکاران آزمایشگاه که امکانات لازم برای انجام این تحقیق را فراهم نمودند، قدردانی می‌نمایم. در پایان، از خانواده عزیزم که در تمام مراحل پشتیبان من بودند، کمال تشکر را دارم.

### ۵- فهرست منابع و مآخذ

- [1] Babatabar, M. A., Manouchehri, M., Abbasi, H., & Tavasoli, A. (2023). Supercritical water Co-gasification of biomass and plastic wastes for hydrogen-rich gas production using Ni-Cu/AC-CaO catalyst. *Journal of the Energy Institute*, 108, 101251.
- [2] Ortiz, L. R., Torres, E., Zalazar, D., Zhang, H., Rodriguez, R., & Mazza, G. (2020). Influence of pyrolysis temperature and bio-waste composition on biochar characteristics. *Renewable Energy*, 155, 837-847.
- [3] Zhang, S., Zhu, S., Zhang, H., Liu, X., & Xiong, Y. (2019). High quality H<sub>2</sub>-rich syngas production from pyrolysis-gasification of biomass and plastic wastes by Ni-Fe@ Nanofibers/Porous carbon catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(48), 26193-26203.
- [4] Safari, S., Ebrahimynejad, M., & Karimzadeh, R. (2019). Vacuum residue upgrading by pyrolysis-catalysis procedure over mesoporous ZSM-5 zeolite. *Journal of Oil, Gas and Petrochemical Technology*, 6(1), 51-62.

- [5] Abou Rached, J., El Hayek, C., Dahdah, E., Gennequin, C., Aouad, S., Tidahy, H. L., ... & Abi-Aad, E. (2017). Ni based catalysts promoted with cerium used in the steam reforming of toluene for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(17), 12829-12840.
- [6] Wang, Y., Huang, L., Zhang, T., & Wang, Q. (2022). Hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis and catalytic reforming using biochar-based catalysts. *Fuel*, 313, 123006.
- [7] Cortazar, M., Alvarez, J., Lopez, G., Amutio, M., Santamaria, L., Bilbao, J., & Olazar, M. (2018). Role of temperature on gasification performance and tar composition in a fountain enhanced conical spouted bed reactor. *Energy conversion and management*, 171, 1589-1597.
- [8] Pastor-Pérez, L., Buitrago-Sierra, R., & Sepúlveda-Escribano, A. (2014). CeO<sub>2</sub>-promoted Ni/activated carbon catalysts for the water–gas shift (WGS) reaction. *International journal of hydrogen energy*, 39(31), 17589-17599.
- [9] Hou, A., Gomaa, A., & Mita, T. (2023, October). Comprehensive Steam System Optimization: A Key Element for Carbon Emissions Reduction and Energy Efficiency. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (p. D021S050R004). SPE.
- [10] Isella, A., & Manca, D. (2022). GHG emissions by (petro) chemical processes and decarbonization priorities—a review. *Energies*, 15(20), 7560.
- [11] Malik, A., Lan, J., & Lenzen, M. (2016). Trends in global greenhouse gas emissions from 1990 to 2010. *Environmental science & technology*, 50(9), 4722-4730.
- [12] Gong, Y., Zhang, L., Cheng, L., Liu, J., & Wang, H. (2023, October). Study and Application on Intelligent Carbon Emission Management System for Petrochemical Enterprises. In Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference (p. D011S008R001). SPE.
- [13] Mostefaoui, M., Ciais, P., McGrath, M. J., Peylin, P., Patra, P. K., & Ernst, Y. (2024). Greenhouse gas emissions and their trends over the last 3 decades across Africa. *Earth System Science Data*, 16(1), 245-275.
- [14] Foster, V., & Bedrosyan, D. (2014). Understanding CO<sub>2</sub> emissions from the global energy sector.
- [15] Xie ShiChen, X. S., Chen ChangHong, C. C., Li Li, L. L., Huang Cheng, H. C., Cheng Zhen, C. Z., Dai Pu, D. P., & Lu Jun, L. J. (2009). The energy related carbon dioxide emission inventory and carbon flow chart in Shanghai City.
- [16] Ope Olabiwonnu, F., Haakon Bakken, T., & Anthony Jnr, B. (2022). The role of hydropower in renewable energy sector toward co<sub>2</sub> emission reduction during the COVID-19 pandemic. *International Journal of Green Energy*, 19(1), 52-61.
- [17] Davidian, T., Guilhaume, N., Iojoiu, E., Provendier, H., & Mirodatos, C. (2007). Hydrogen production from crude pyrolysis oil by a sequential catalytic process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(1-2), 116-127.
- [18] Xu, T., Zheng, X., Xu, J., & Wu, Y. (2022). Hydrogen-rich gas production from two-stage catalytic pyrolysis of pine sawdust with nano-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysts*, 12(3), 256.

- [19] Luo, H., Deng, W., Gao, J., Fan, W., & Que, G. (2011). Dispersion of water-soluble catalyst and its influence on the slurry-phase hydrocracking of residue. *Energy & fuels*, 25(3), 1161-1167.
- [20] Furimsky, E. (1979). Catalytic removal of sulfur, nitrogen, and oxygen from heavy gas oil. *AIChE Journal*, 25(2), 306-311.
- [21] Hassan, Q., Azzawi, I. D., Sameen, A. Z., & Salman, H. M. (2023). Hydrogen fuel cell vehicles: Opportunities and challenges. *Sustainability*, 15(15), 11501.
- [22] Fakhreddine, O., Gharbia, Y., Derakhshandeh, J. F., & Amer, A. M. (2023). Challenges and solutions of hydrogen fuel cells in transportation systems: A review and prospects. *World Electric Vehicle Journal*, 14(6), 156.
- [23] Gong, Z., Liu, C., Wang, M., Wang, Z., & Li, X. (2020). Experimental study on catalytic pyrolysis of oil sludge under mild temperature. *Science of the total environment*, 708, 135039.
- [24] Hu, M., Cui, B., Xiao, B., Luo, S., & Guo, D. (2020). Insight into the ex situ catalytic pyrolysis of biomass over char supported metals catalyst: syngas production and tar decomposition. *Nanomaterials*, 10(7), 1397.
- [25] Bartholomew, C. H., & Farrauto, R. J. (2011). *Fundamentals of industrial catalytic processes*. John Wiley & Sons.
- [26] Sehested, J. (2006). Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*, 111(1-2), 103-110.
- [27] Li, L., Zeng, W., Song, M., Wu, X., Li, G., & Hu, C. (2022). Research progress and reaction mechanism of CO<sub>2</sub> methanation over Ni-based catalysts at low temperature: a review. *Catalysts*, 12(2), 244.
- [28] Trovarelli, A. (1996). Catalytic properties of ceria and CeO<sub>2</sub>-containing materials. *Catalysis Reviews*, 38(4), 439-520.
- [29] Montini, T., Melchionna, M., Monai, M., & Fornasiero, P. (2016). Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials. *Chemical reviews*, 116(10), 5987-6041.
- [30] Cargnello, M., Doan-Nguyen, V. V., Gordon, T. R., Diaz, R. E., Stach, E. A., Gorte, R. J., ... & Murray, C. B. (2013). Control of metal nanocrystal size reveals metal-support interface role for ceria catalysts. *Science*, 341(6147), 771-773.
- [31] Liotta, L. F., Macaluso, A., Longo, A., Pantaleo, G., Martorana, A., & Deganello, G. (2003). Effects of redox treatments on the structural composition of a ceria-zirconia oxide for application in the three-way catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 240(1-2), 295-307.
- [32] Bernal, S., Calvino, J. J., Cauqui, M. A., Gatica, J. M., Larese, C., Omil, J. P., & Pintado, J. M. (1999). Some recent results on metal/support interaction effects in NM/CeO<sub>2</sub> (NM: noble metal) catalysts. *Catalysis Today*, 50(2), 175-206.
- [33] Xu, J., Chen, L., Tan, K. F., Borgna, A., & Saeys, M. (2009). Effect of boron on the stability of Ni catalysts during steam methane reforming. *Journal of Catalysis*, 261(2), 158-165.

- [34] Katta, L., Thrimurthulu, G., Reddy, B. M., Muhler, M., & Grünert, W. (2011). Structural characteristics and catalytic performance of alumina-supported nanosized ceria–lanthana solid solutions. *Catalysis Science & Technology*, 1(9), 1645-1652.
- [35] Hou, Z., Yokota, O., Tanaka, T., & Yashima, T. (2003). Characterization of Ca-promoted Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis A: General*, 253(2), 381-387.
- [36] Wang, Y., Huang, L., Zhang, T., & Wang, Q. (2022). Hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis and catalytic reforming using biochar-based catalysts. *Fuel*, 313, 123006.
- [37] Luo, H., Deng, W., Gao, J., Fan, W., & Que, G. (2011). Dispersion of water-soluble catalyst and its influence on the slurry-phase hydrocracking of residue. *Energy & fuels*, 25(3), 1161-1167.
- [38] Fang, R., Yao, C., Wang, Q., Feng, F., Lu, C., Zhang, Q., & Li, X. (2025). Carbon-coated catalysts: synthesis, optimization and applications. *Catalysis Reviews*, 1-62.
- [39] Valero-Romero, M. J., Rodríguez-Cano, M. Á., Palomo, J., Rodríguez-Mirasol, J., & Cordero, T. (2021). Carbon-based materials as catalyst supports for Fischer–Tropsch synthesis: a review. *Frontiers in Materials*, 7, 617432.
- [40] Hamdani, I. R., Ahmad, A., Chulliyil, H. M., Srinivasakannan, C., Shoaibi, A. A., & Hossain, M. M. (2023). Thermocatalytic decomposition of methane: a review on carbon-based catalysts. *ACS omega*, 8(32), 28945-28967.
- [41] Liu, L. X., Ding, Y., Zhu, L., Li, J. C., Du, H., Li, X., ... & Lin, Y. (2023). Recent advances in carbon-supported non-precious metal single-atom catalysts for energy conversion electrocatalysis. *National Science Open*, 2(2), 20220059.
- [42] Kroon-Batenburg, L., Lightfoot, M., Johnson, N., & Helliwell, J. (2024). Raw diffraction data and reproducibility Notes: Part of Tribute to Olga Kennard (1924-2023) special collection. *Structural Dynamics (Melville, NY)*, 11(1).
- [43] Nanoscience Instruments, Why EDS Matters: The Role of Energy Dispersive X-ray Spectroscopy in Materials Science. 2024. Available online: <https://www.nanoscience.com/blogs/>
- [44] Seddio, S. M. (2023). Toward the Quantification of Calcium in Mineral Samples by EDS X-ray Microanalysis using the Ca L-Lines. SERC - Carleton College, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). 2024. Available online: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/eds.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html)
- [45] Radnik, J., Kersting, R., Hagenhoff, B., Bennet, F., Ciornii, D., Nymark, P., ... & Hodoroaba, V. D. (2021). Reliable surface analysis data of nanomaterials in support of risk assessment based on minimum information requirements. *nanomaterials*, 11(3), 639.