



تقدیم بہ

پدرو مادر عزیزم

کہ ہموارہ یارو غمخوار من بودہ اند

## تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که توفیق کربشنا و معرفت را به ما عطا فرموده خود لازم می‌دانیم از تمامی اساتید بزرگوار به ویژه اساتید دوره کارشناسی ارشد که در طول مسایبان در امر در تحصیل عام و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نهوده اند تقدیر تشکر نمایم.

از استاد گرامی و بزرگوار جناب آقای دکتر ابوالفضل آقایی که راه‌نمایان این جانب را در انجام تحقیق، پژوهش و نگارش این پایان‌تعلیل نهوده‌اند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم.

همچنین از لطف و همکاری جناب آقای دکتر ابراهیم نعمتی لای و جناب آقای دکتر محمد مهدی نیکبخت عنوان داور، این پایان‌فصل را مورد مطالعه قرار داده و در جلسه دفاع شرکت نهوده‌اند تشکر می‌نمایم.

از جناب آقای دکتر پیمان‌پایان که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه قبول زحمت نهوده‌اند سپاسگزاری می‌نمایم.

۳ دی ماه ۱۳۹۰

## چکیده:

آلومینات کلسیم نانوکریستالی به روش رسوب گیری و با استفاده از ماده ی فعال سطحی پلیمری PEG-PPG-PEG تهیه شد. پایه های تهیه شده سطح ویژه نسبتاً بالایی را از خود نشان دادند. پودرهای تهیه شده به عنوان پایه کاتالیست در فرایند ریفرمینگ خشک متان برای تولید گاز سنتز استفاده گردید و نتایج نشان داد که پایه هایی که به روش رسوب گیری با استفاده از ماده ی فعال سطحی تهیه می شوند قابلیت بالایی به عنوان پایه کاتالیست های نیکل دارند. کاتالیست با نسبت CaO به  $Al_2O_3$  برابر ۱:۲ بالاترین سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی را در میان کاتالیست های با نسبت CaO به  $Al_2O_3$  متفاوت نشان داد. در میان کاتالیست های با میزان بارگذاری متفاوت نیکل، کاتالیست ۱۵٪ نیکل بر روی  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  بیشترین فعالیت کاتالیستی و کک کرفتگی را دارا بود. به سبب سطح ویژه بالاتر و پراکندگی بیشتر، کاتالیست ۷٪ نیکل بر روی  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  میزان تبدیلات بالاتری را نسبت به کاتالیست حاوی ۱۰٪ نیکل دارا می باشد. افزودن پتاسیم به عنوان ارتقا دهنده به پایه  $CaO \cdot 2Al_2O_3$  موجب کاهش میزان تبدیل متان می شود ولی درعین حال میزان تشکیل کربن را به صورت چشمگیری کاهش می دهد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست نیکل، آلومینات کلسیم، سنتز با ماده ی فعال سطحی، ارتقادهنده پتاسیم، ریفرمینگ

خشک



دانشگاه کاشان  
دانشکده مهندسی  
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

عنوان:

بررسی تاثیر نسبت اکسید آلومینیوم به اکسید کلسیم بر  
خصوصیات ساختاری و عملکرد کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا  
نانوکریستالی در واکنش ریفرمینگ خشک

استاد راهنما:

دکتر مهران رضایی

به وسیله:

عطیه رنجبر فردویی

دی ماه ۱۳۹۰

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان چکیده
۱	فصل اول: فناوری‌های تولید گاز سنتز، ریفرمینگ خشک متان و روش های تهیه آلومینات کلسیم
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- فناوری‌های تولید گاز سنتز
۴	۱-۲-۱- ریفرمینگ با بخار
۴	۲-۲-۱- اکسیداسیون جزئی
۵	۳-۲-۱- ریفرمینگ اتوترمال
۵	۴-۲-۱- ریفرمینگ ترکیبی
۶	۵-۲-۱- ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن
۷	۶-۲-۱- ریفرمینگ پلاسما
۷	۷-۲-۱- ریفرمینگ غشایی
۸	۸-۲-۱- مقایسه فناوری‌های تولید گاز سنتز
۸	۹-۲-۱- کاتالیست های ریفرمینگ خشک متان
۱۲	۳-۱- خصوصیات ساختاری آلومینات های کلسیم به عنوان پایه کاتالیست
۱۴	۴-۱- روش های تهیه آلومینات کلسیم
۱۴	۱-۴-۱- اختلاط مکانیکی
۱۶	۲-۴-۱- پچینی
۲۱	۳-۴-۱- سل - ژل
۲۶	۴-۴-۱- رسوب گیری
۳۱	۵-۴-۱- سنتز احتراقی
۳۵	۶-۴-۱- خشک کن پاششی
۳۸	۷-۴-۱- میسل معکوس
۴۱	۵-۱- نتیجه گیری
۴۳	فصل دوم: تجهیزات آزمایشگاهی و کاتالیز
۴۴	۱-۲- مقدمه
۴۴	۲-۲- ارزیابی مشخصات پایه و کاتالیست

۴۴	۱-۲-۲- اندازه‌گیری مساحت سطح با روش BET
۴۵	۲-۲-۲- شناسایی نوع فاز بلوری و کریستالینگی کاتالیست با XRD
۴۷	۳-۲-۲- اسپکتروسکوپی مادون قرمز (FT-IR)
۴۷	۴-۲-۲- آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)
۴۹	۵-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۰	۶-۲-۲- آنالیز احیاء برنامه ریزی شده دمایی (TPR)
۵۰	۷-۲-۲- آنالیز اکسایش برنامه ریزی شده دمایی (TPO)
۵۰	۳-۲- بخش ارزیابی راکتوری کاتالیست
۵۱	۱-۳-۲- مشخصات کلی دستگاه کاتاست
۵۴	<b>فصل سوم: تعیین قابلیت پودرهای آلومینات کلسیم به عنوان پایه کاتالیست</b>
۵۵	۱-۳- مقدمه
۵۵	۲-۳- روش رسوب‌گیری همراه با استفاده از ماده فعال سطحی
۵۷	۱-۲-۳- مشخصات تجهیزات آزمایشگاهی مراحل مختلف ساخت پایه
۵۹	۲-۲-۳- آنالیز FT-IR
۶۰	۳-۲-۳- آنالیز TGA/DTA
۶۲	۴-۲-۳- تاثیر نسبت CaO به $Al_2O_3$ بر روی خصوصیات ساختاری ...
۶۶	۵-۲-۳- میزان سود مصرفی به ازای سنتز ۳ گرم آلومینات کلسیم....
۶۷	۶-۲-۳- تاثیر ماده ی فعال سطحی بر روی خصوصیات ساختاری نمونه ...
۶۹	۷-۲-۳- تاثیر pH بر روی ساختار پایه ی سنتز شده با نسبت CaO ...
۷۱	۳-۳- نتیجه گیری
۷۲	<b>فصل چهارم: ساخت، تعیین مشخصات، ارزیابی راکتوری و بررسی پارامترهای مؤثر بر عملکرد کاتالیستی</b>
۷۳	۱-۴- مقدمه
۷۳	۲-۴- روش ساخت کاتالیست
۷۴	۳-۴- آزمون راکتوری
۷۵	۴-۴- ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست‌های با نسبت های مختلف $CaO/Al_2O_3$
۷۵	۱-۴-۴- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با بارگذاری ۵٪ نیکل
۷۹	۲-۴-۴- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌ها با نسبت های CaO به $Al_2O_3$ متفاوت
۸۶	۳-۴-۴- تاثیر GHSV

- ۸۷ ۴-۴-۴- تاثیر نسبت خوراک بر روی کاتالیست 5%Ni/CA2
- ۸۸ ۴-۵- ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست های تهیه شده با بارگذاری های مختلف نیکل بر روی پایه  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
- ۸۸ ۴-۵-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با بارگذاری های ...
- ۹۰ ۴-۵-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های با میزان بارگذاری مختلف ...
- ۹۹ ۴-۶- ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست های ارتقا داده شده با پتاسیم
- ۹۹ ۴-۶-۱- اثر افزودن پتاسیم بر خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده
- ۱۰۱ ۴-۶-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های ارتقا داده شده با پتاسیم
- ۱۰۶ ۴-۷- نتیجه گیری
- ۱۰۸ فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات
- ۱۰۹ ۵-۱- نتیجه‌گیری
- ۱۱۲ ۵-۲- ارائه پیشنهادات
- ۱۱۳ مراجع
- ۱۲۰ مقالات منتشر شده مستخرج از پایان نامه  
چکیده انگلیسی



## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۹	جدول (۱-۱): کاتالیست هایی که اخیرا برای ریفرمینگ خشک متان گزارش شده اند
۱۴	جدول (۲-۱): خواص ترکیبات آلومینات کلسیم
۵۵	جدول (۱-۳): مشخصات مواد اولیه مصرفی در ساخت کاتالیست
۶۴	جدول (۲-۳): خصوصیات نمونه‌های تهیه شده در دمای کلسیناسیون $1100^{\circ}\text{C}$ ، نسبت ...
۶۹	جدول (۳-۳): خصوصیات ساختاری نمونه‌های تولید شده با نسبت های متفاوت ماده ی فعال ...
۷۰	جدول (۴-۳): خصوصیات ساختاری نمونه‌های تولید شده با pH های متفاوت ...
۷۸	جدول (۱-۴): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای $600^{\circ}\text{C}$ با مقادیر ...
۸۱	جدول (۲-۴): خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌های تهیه شده با نسبت های $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ...
۸۹	جدول (۳-۴): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای $600^{\circ}\text{C}$ با مقادیر ...
۹۳	جدول (۴-۴): خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌های تهیه شده با میزان بارگذاری های مختلف ...
۱۰۰	جدول (۵-۴): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های پتاسیم دار کلسینه شده در دمای $600^{\circ}\text{C}$ ...

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱): روش های استفاده از گاز سنتز
۳	شکل (۲-۱): روش های تبدیل گاز طبیعی
۷	شکل (۳-۱): پلاسمای دما پایین
۷	شکل (۴-۱): شماتیک محل قرارگیری ریفرمر غشایی
۱۲	شکل (۵-۱): دیاگرام فازی آلومینات کلسیم
۱۵	شکل (۶-۱): (a) پراش اشعه ی X نمونه S2 کلسینه شده در دمای $1000^{\circ}\text{C}$ . (b) پراش اشعه ...
۱۸	شکل (۷-۱): هدایت الکتریکی محلول ابتدایی بر حسب زمان
۱۸	شکل (۸-۱): TG و DTG ژل خشک شده
۱۹	شکل (۹-۱): FTIR ژل خشک و سینتر شده: (a) زیروژل (b) $400^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ (c) $600^{\circ}\text{C}/3\text{ h}$ ...
۲۰	شکل (۱۰-۱): پراش اشعه X ژل خشک و کلسینه شده: (a) زیروژل، (b) $400^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ، (c) h ...
۲۰	شکل (۱۱-۱): عکس های SEM نمونه ها: a و b ژل خشک شده، c و d محصول نهایی
۲۲	شکل (۱۲-۱): دیاگرام XRD فیلم سل ژل C12A7 حرارت داده شده در دماهای مختلف
۲۳	شکل (۱۳-۱): عکس SEM فیلم سل ژل C12A7 حرارت داده شده در دمای $1100^{\circ}\text{C}$ برای ۳h
۲۴	شکل (۱۴-۱): توتومریسم کتو-انول و تشکیل کی لیت
۲۵	شکل (۱۵-۱): XRD نمونه های ۱:۱، ۳:۲ و ۲:۱ بعد از حرارت دادن در دمای $1000^{\circ}\text{C}$ برای ۲h
۲۶	شکل (۱۶-۱): XRD هیدراتهای سنتز شده به روش هم رسوبی $\text{pH}=12.5$
۲۷	شکل (۱۷-۱): توزیع اندازه ذرات در دماهای کلسیناسیون
۲۸	شکل (۱۸-۱): مورفولوژی پودر سنتز شده در $\text{pH}=12.5$ : (a) $900^{\circ}\text{C}$ ، (b) $1100^{\circ}\text{C}$
۲۸	شکل (۱۹-۱): اثر دمای کلسیناسیون روی مساحت سطح ویژه
۲۹	شکل (۲۰-۱): پراش اشعه X نمونه ها: (a) هیدروکسیدهای مخلوط ...
۳۰	شکل (۲۱-۱): عکس های SEM نمونه های CA2 و CA6
۳۲	شکل (۲۲-۱): پراش اشعه X نمونه آمرف نانو CA حرارت داده شده در دمای $1200^{\circ}\text{C}$ - $800^{\circ}\text{C}$
۳۳	شکل (۲۳-۱): SEM نمونه CA با ساختار ژل مانند، کلسینه شده در دمای $1200^{\circ}\text{C}$
۳۴	شکل (۲۴-۱): پراش اشعه X پودر $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ آماده شده به روش تبخیر TEA در دماهای ...
۳۵	شکل (۲۵-۱): TEM پودر $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ حرارت داده شده در دمای $800^{\circ}\text{C}$ برای ۲ h با روش ...
۳۶	شکل (۲۶-۱): SEM پیش ماده پودر CA تهیه شده با خشک کن پاششی ...

- شکل (۱-۲۷): منحنی های DSC نمونه های مختلف پودر پیش ماده حرارت داده شده ... ۳۶
- شکل (۱-۲۸): XRD نمونه CA: (a) حرارت داده شده تا دمای کریستالیزاسیون (b) کلسینه شده ... ۳۷
- شکل (۱-۲۹): (۱) منحنی های DSC پودر خشک کن پاششی شده با ترکیب  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ... ۳۸
- شکل (۱-۳۰): فلوجارت تهیه پودر  $\text{CaAl}_2\text{O}_9$  به روش میسل معکوس ۳۹
- شکل (۱-۳۱): XRD پیش ماده های کلسینه شده در دماهای مختلف ... ۴۰
- شکل (۱-۳۲): SEM پیش ماده سنتز شده و کلسینه شده در دمای  $1200^\circ\text{C}$  ۴۱
- شکل (۲-۱): دستگاه اندازه گیری مساحت سطحی ویژه، توزیع اندازه ذرات ... ۴۵
- شکل (۲-۲): دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (PANalytical X'Pert-Pro) ۴۶
- شکل (۲-۳): طیف نورسنجی زیرقرمز اسپکترومتر FTIR (NEXus) ۴۷
- شکل (۲-۴): شمای کلی دستگاه TGA/DTA ۴۸
- شکل (۲-۵): شمای کلی دستگاه SEM ۴۹
- شکل (۲-۶): سیستم اندازه گیری فعالیت کاتالیستی ۵۲
- شکل (۲-۷): شمایی از پنجره نرم افزار Peaksimple 3.88 ۵۳
- شکل (۳-۱): مراحل سنتز نمونه های پایه کاتالیست به روش رسوب گیری ... ۵۶
- شکل (۳-۲): مراحل سنتز اکسید منیزیم نانوکریستالی ... ۵۹
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR برای نمونه تهیه شده با نسبت مولی ... ۶۰
- شکل (۳-۴): (a) نمودارهای DTG/TGA، (b) نمودارهای DTA/TGA نمونه های خشک ... ۶۰
- شکل (۳-۵): الگوهای XRD نمونه های تهیه شده با نسبت های متفاوت  $\text{CaO}$  ... ۶۲
- شکل (۳-۶): توزیع اندازه حفرات نمونه های تهیه شده با نسبت های مختلف  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ... ۶۵
- شکل (۳-۷): ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن نمونه های تهیه شده با نسبت های مختلف ... ۶۵
- شکل (۳-۸): آنالیز SEM نمونه های با نسبت  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  ... ۶۶
- شکل (۳-۹): میزان سود مصرفی به ازای سنتز ۳ گرم آلومینات کلسیم با نسبت های  $\text{CaO}$  ... ۶۷
- شکل (۳-۱۰): الگوهای XRD نمونه های تهیه شده با نسبت های متفاوت ماده ی فعال سطحی ... ۶۸
- شکل (۳-۱۱): الگوهای XRD نمونه های تهیه شده در pH های متفاوت ... ۷۰
- شکل (۴-۱): برنامه دمایی در نظر گرفته شده برای تعیین فعالیت کاتالیستی ۷۴
- شکل (۴-۲): الگوهای XRD کاتالیست های کلسینه شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  با نسبت های  $\text{CaO}$  ... ۷۶
- شکل (۴-۳): پروفایل های TPR کاتالیست های نیکل با نسبت های  $\text{CaO}$  به  $\text{Al}_2\text{O}_3$  متفاوت ... ۷۷
- شکل (۴-۴): تأثیر نسبت  $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$  روی توزیع اندازه حفرات کاتالیست های کلسینه شده ... ۷۷
- شکل (۴-۵): ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن برای کاتالیست های کلسینه شده ... ۷۸

- شکل (۴-۶): میزان تبدیل متان کاتالیست‌های با میزان های CaO به  $Al_2O_3$  متفاوت در... ۷۹
- شکل (۴-۷): میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن کاتالیست‌های با میزان های CaO به  $Al_2O_3$  متفاوت ... ۷۹
- شکل (۴-۸): میزان  $H_2/CO$  کاتالیست‌های با میزان های CaO به  $Al_2O_3$  متفاوت در دماهای ... ۸۰
- شکل (۴-۹): پایداری میزان تبدیل (a) متان و (b) دی‌اکسید کربن کاتالیست‌های ... ۸۱
- شکل (۴-۱۰): پایداری نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن در کاتالیست‌های با میزان ... ۸۲
- شکل (۴-۱۱): آنالیز TPO کاتالیست‌های مستعمل ۵٪ نیکل با نسبت های  $CaO:Al_2O_3$  مختلف ... ۸۲
- شکل (۴-۱۲): آنالیز XRD نمونه مستعمل ۵٪Ni/CA2 بعد از ۵۰ ساعت در جریان واکنش ... ۸۵
- شکل (۴-۱۳): آنالیز SEM (a) ۵٪Ni/CA2 (b) کاتالیست مستعمل ۵٪Ni/CA2 بعد از ۵۰ ... ۸۵
- شکل (۴-۱۴): تأثیر GHSV بر روی (a) میزان تبدیل متان، (b) میزان تبدیل  $CO_2$  ... ۸۶
- شکل (۴-۱۵): تأثیر نسبت خوراک بر (a) میزان تبدیل متان (b) میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن ... ۸۷
- شکل (۴-۱۶): آنالیز TPO کاتالیست‌های مستعمل ۵٪Ni/CA2 با نسبت های مختلف خوراک ... ۸۸
- شکل (۴-۱۷): الگوهای XRD کاتالیست‌های با میزان بارگذاری‌های متفاوت نیکل روی پایه ... ۸۹
- شکل (۴-۱۸): پروفایل های TPR کاتالیست های Ni/CA2 با میزان بارگذارهای مختلف ... ۹۰
- شکل (۴-۱۹): میزان تبدیل متان کاتالیست‌های با میزان بارگذاری‌های مختلف نیکل بر پایه ... ۹۱
- شکل (۴-۲۰): میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن کاتالیست‌های با میزان بارگذاری‌های مختلف نیکل ... ۹۱
- شکل (۴-۲۱): میزان  $H_2/CO$  کاتالیست‌های با میزان بارگذاری‌های مختلف نیکل ۹۳
- شکل (۴-۲۲): پایداری میزان تبدیل (a) متان و (b) دی‌اکسید کربن کاتالیست‌های با میزان ... ۹۴
- شکل (۴-۲۳): آنالیز TPO کاتالیست‌های مستعمل ... ۹۵
- شکل (۴-۲۴): آنالیز XRD نمونه مستعمل های Ni/CA2 با بارگذاری های متفاوت ... ۹۵
- شکل (۴-۲۵): آنالیز SEM کاتالیست‌های مستعمل حاوی (a) ۵٪Ni ... ۹۶
- شکل (۴-۲۶): مدل مفهومی تشکیل و حذف کربن در کاتالیست‌های نیکل الف: کاتالیست با ... ۹۷
- شکل (۴-۲۷): آنالیز XRD نمونه مستعمل ۷٪Ni/CA2 بعد از ۵۰ ساعت در جریان واکنش ... ۹۸
- شکل (۴-۲۸): آنالیز SEM (a) کاتالیست ۷٪Ni/CA2 (b) کاتالیست مستعمل ۷٪Ni/CA2 بعد ... ۹۹
- شکل (۴-۲۹): الگوهای XRD کاتالیست‌های ارتقا داده شده با پتاسیم و میزان بارگذاری ۷٪... ۱۰۰
- شکل (۴-۳۰): پروفایل های TPR کاتالیست های ارتقا داده شده با پتاسیم ... ۱۰۱
- شکل (۴-۳۱): میزان تبدیل متان کاتالیست‌های ارتقا داده شده با پتاسیم و با میزان بارگذاری ۷٪ ... ۱۰۲
- شکل (۴-۳۲): میزان تبدیل دی‌اکسید کربن کاتالیست‌های ارتقا داده شده با پتاسیم ... ۱۰۳
- شکل (۴-۳۳): میزان  $H_2/CO$  در کاتالیست‌های ارتقا داده شده با پتاسیم و با میزان بارگذاری ۷٪ ... ۱۰۳
- شکل (۴-۳۴): پایداری میزان تبدیل متان در کاتالیست های ارتقا داه شده ... ۱۰۴

- شکل (۴-۳۵): آنالیز TPO کاتالیست‌های مستعمل ... ۱۰۴
- شکل (۴-۳۶): آنالیز XRD نمونه‌های مستعمل بعد از ۵ ساعت در جریان واکنش ... ۱۰۵
- شکل (۴-۳۷): آنالیز SEM (a) کاتالیست مستعمل 7%Ni/CA2 (b) کاتالیست مستعمل ... ۱۰۶

فهرست علائم و اختصارات (Abbreviations)

BET	Bet-Elmmer-Teler
XRD	X-Ray Diffraction
JCP	Joint Committee Powder Diffraction Standard
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
TPR	Temperature Programmed Reduction
TPO	Temperature Programmed Oxidation
TPD	Temperature Programmed Desorption
DTG	Differential Thermal Gravimetry
DDTA	Derivative Differential Thermal Analysis

## فصل اول

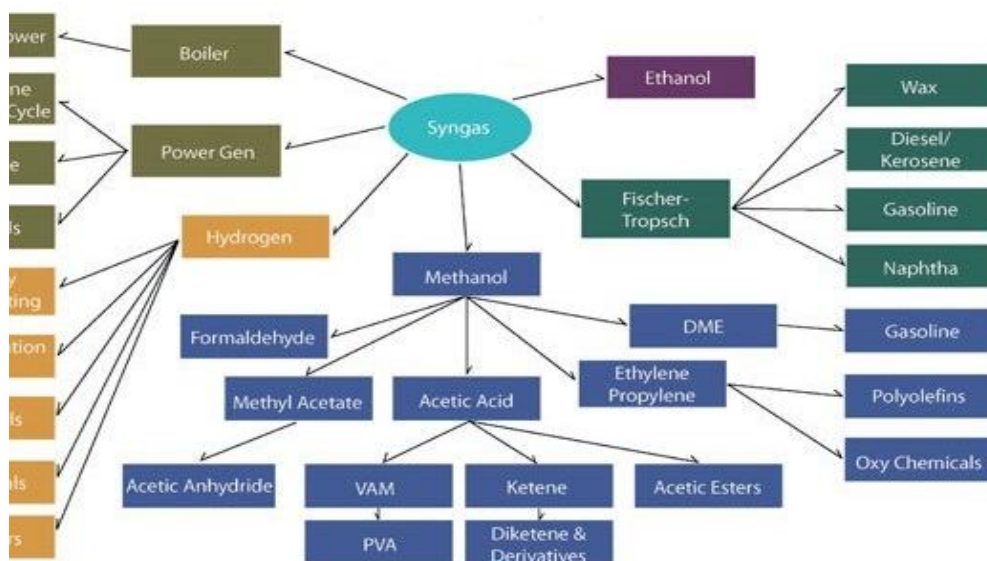
فناوری‌های تولید گاز سنتز، ریفرمینگ خشک

متان و روش‌های تهیه ی آلومینات کلسیم

## ۱-۱- مقدمه

از آغاز قرن ۱۸ میلادی با انقلاب صنعتی، سوخت های فسیلی به شکل های زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی بر فناوری و شبکه حمل و نقل گرداننده جامعه سلطه یافته اند. تامین منبع انرژی امروزه خود به یک مسئله دشوار و تهدید کننده ای تبدیل شده است. علاوه بر آن محدودیت های محیط زیستی نیز بر این فشارها افزوده است [۱]. در دنیای امروز انرژی لازم برای سیستم ها از طریق الکتریسته، گازوئیل، بنزین و گاز طبیعی تامین می شوند. این انرژی ها را از تبدیل منابع اولیه انرژی مانند زغال سنگ، نفت، گازهای زیرزمینی و انرژی هسته ای به دست می آورند. یکی از منابع انرژی حاکم در آینده هیدروژن است. روش های تولید این انرژی از منابع خوراک اولیه کاملا متفاوت خواهد بود [۲].

در دنیای امروز گاز طبیعی یکی از مهمترین منابع برای تولید گاز سنتز (مخلوطی از هیدروژن و مونوکسیدکربن) می باشد. گاز طبیعی اساسا ترکیبی از هیدروکربن های سبک است. این گاز عمدتا از متان، پروپان و بوتان تشکیل شده است، مقادیر کمی گازهای غیر آلی نیز در این گاز موجود می باشد. از گاز سنتز می توان به هیدروژن با خلوص بالا دست یافت. علاوه بر این از گاز سنتز می توان برای تولید متانول، دی متیل اتر، اتانول و سوخت های هیدروکربنی مایع استفاده کرد [۳]. شکل (۱-۱) به طور کلی استفاده های گاز سنتز را نشان می دهد.

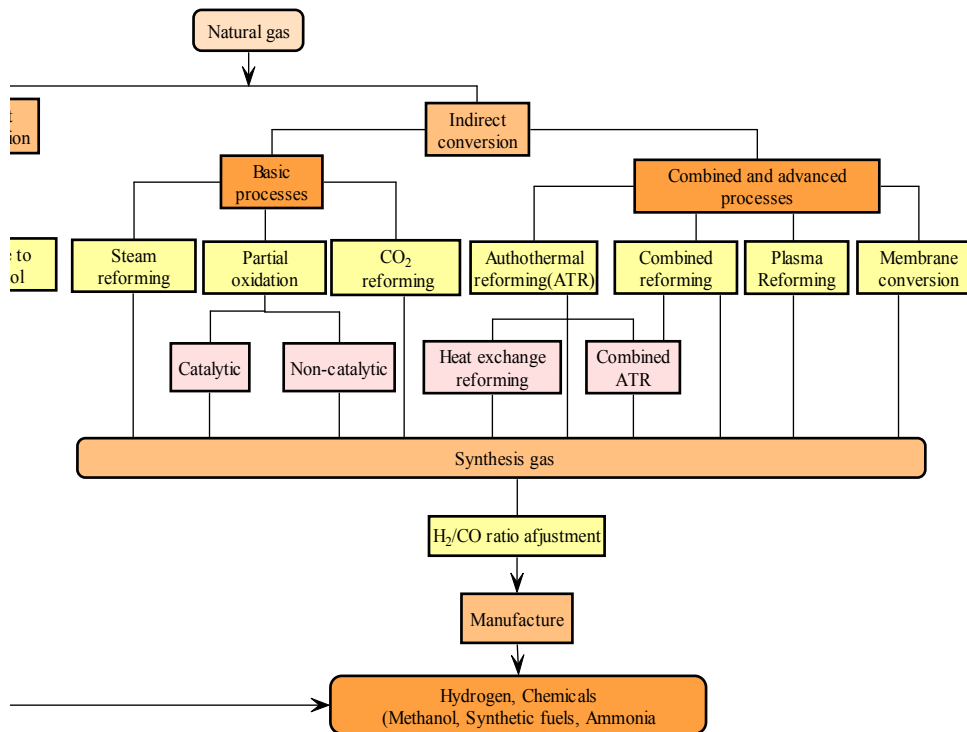




شکل (۱-۱): روش های استفاده از گاز سنتز [۳].

## ۱-۲- فناوری های تولید گاز سنتز

به طور کلی روش های تبدیل گاز طبیعی را می توان به دو دسته روش های تبدیل مستقیم و غیرمستقیم تقسیم بندی نمود، شکل (۱-۲). از جمله روش های تبدیل مستقیم می توان به تبدیل مستقیم متان به متانول اشاره کرد. در روش تبدیل غیرمستقیم، ابتدا گاز طبیعی از طریق روش های متفاوتی تبدیل به گاز سنتز می شود و در ادامه گاز سنتز حاصل جهت تولید محصولات مورد نظر مورد استفاده قرار می گیرد. همان طور که در شکل (۱-۲) دیده می شود فرآیندهای تولید گاز سنتز را می توان به صورت فرآیندهای پایه ای، فرآیندهای پیشرفته و فرآیندهای ترکیبی تقسیم بندی نمود.



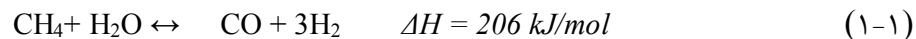
شکل (۱-۲): روش های تبدیل گاز طبیعی [۴].

فرآیندهای پایه ای به سه فرآیند ریفرمینگ با بخار، اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ با دی اکسیدکربن تقسیم بندی می شوند. در میان فرآیندهای پایه ای، ریفرمینگ متان با بخار آب در

حال حاضر مرسوم‌ترین روش مورد استفاده در تولید گاز سنتز است [۴]. فن‌آوری دیگر تولید گاز سنتز که در دسته فرآیندهای پایه‌ای قرار دارد، اکسیداسیون جزئی متان می‌باشد که به دو صورت کاتالیستی و غیرکاتالیستی امکان پذیر است. روش دیگر تولید گاز سنتز، ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن است که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. روش‌های پیشرفته و ترکیبی در واقع ترکیب و یا بهبود این سه روش پایه‌ای می‌باشند که انواع مختلف این روشها در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. روش‌هایی مانند ریفرمینگ پلاسما و تبدیل غشایی گاز طبیعی نیز وجود دارند که چون به لحاظ صنعتی کاربرد گسترده نیافته اند این روش‌ها با روش‌های اصلی مانند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار، ریفرمینگ خشک، اکسیداسیون جزئی، ریفرمینگ ترکیبی و خودگرمایشی مقایسه نمی‌شوند.

### ۱-۲-۱- ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب

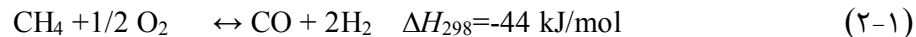
فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب، گاز سنتز ( $H_2 + CO$ ) با نسبت  $H_2/CO=3$  تولید می‌کند. در این فرآیند کاتالیستی متان با بخار آب در حضور کاتالیست واکنش می‌دهد و محصول این واکنش گاز سنتز می‌باشد (واکنش ۱-۱).



ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار، گاز سنتز با بالاترین نسبت  $H_2/CO$  تولید می‌کند و در فرآیندهایی که هدف تولید هیدروژن با خلوص بالا مد نظر است مطلوب می‌باشد. فرآیند ریفرمینگ با بخار آب گرماگیر بوده و به دماهای بالا احتیاج دارد، به همین دلیل این فرآیند به لحاظ اقتصادی گران می‌باشد. مسائل اقتصادی باعث شده که تحقیقات بر روی فرآیندهای دیگر ریفرمینگ متان مانند ریفرمینگ خشک، ریفرمینگ اتوترمال (خودگرمایشی)، ریفرمینگ ترکیبی و اکسیداسیون جزئی بیشتر شود [۵].

### ۱-۲-۲- اکسیداسیون جزئی

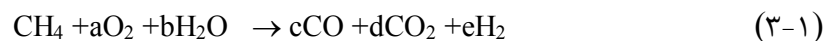
اکسیداسیون جزئی متان فرایندی کاتالیستی هست که در این فرایند متان مستقیماً با اکسیژن در حضور کاتالیست واکنش می دهد.



نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  در این فرایند برابر ۲ است که برای بسیاری از واکنش ها مناسب می باشد. فرایند اکسیداسیون جزئی متان یک فرایند گرمازا است و به لحاظ اقتصادی خیلی به صرفه می باشد ولی از طرفی هم چون به جریان اکسیژن خالص نیاز دارد گران می باشد [۶].

### ۱-۲-۳- ریفرمینگ اتوترمال (خود گرمایشی)

ریفرمینگ اتوترمال متان ترکیبی از دو فرایند ریفرمینگ بخار و اکسیداسیون جزئی می باشد. فرایند ریفرمینگ خود گرمایشی برای صرفه جویی در انرژی طراحی شد، زیرا در این فرایند گرمای لازم توسط اکسیداسیون جزئی متان تامین می شود. میزان  $\text{H}_2/\text{CO}$  در این فرایند وابسته به میزان جریان گازی است که به عنوان واکنش دهنده وارد فرایند می شود. به طور معمول در این فرایند نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  بین ۱ تا ۲ می باشد [۷ و ۸]. رابطه مربوط به ریفرمینگ خود گرمایشی به صورت زیر نوشته می شود.



روابط استوکیومتری در رابطه فوق به صورت زیر می باشد.

$$b=e-2, c=2-2a-2b \text{ و } d=2a+b-1 \quad (4-1)$$

برای به حداکثر رساندن میزان  $\text{H}_2$  در رابطه فوق باید  $(c=0)$ ،  $d=1$  و  $a=1-b/2$  باشد [۹].

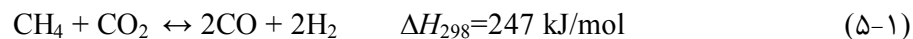
### ۱-۲-۴- ریفرمینگ ترکیبی

فرایند ریفرمینگ ترکیبی، راکتور ریفرمینگ با بخار را با راکتور ریفرمینگ اتوترمال ترکیب می کند. صورت کلی این روش به این صورت است که واکنش ریفرمینگ با بخار و واکنش

ریفرمینگ اتوترمال در تجهیزات مجزا انجام می‌گیرند. در این روش به علت آنکه میزان تبدیل متان در واکنش ریفرمینگ با بخار کمتر از ۱۰۰٪ می‌باشد، از یک ریفرمر ثانویه بعد از واحد ریفرمینگ با بخار به منظور رسیدن به تبدیل کامل متان و امکان بهبود نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن استفاده می‌گردد [۱۱۰ و ۱۱۱]. یکی از مزایای این روش آن است که اندازه و ابعاد واحد پرهزینه ریفرمینگ متان با بخار را می‌توان با انتقال قسمتی از بار آن به ریفرمر ثانویه کاهش داد ولی در عین حال حضور دو راکتور هزینه‌های ساختاری را افزایش می‌دهد.

### ۱-۲-۵- ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن

در فرایند ریفرمینگ خشک متان با دی‌اکسید کربن در حضور کاتالیست واکنش می‌دهد. میزان نسبت  $H_2/CO$  تولید شده در این روش ۱ است [۱۲].



به دلیل نسبت  $H_2/CO$  پایین در ریفرمینگ خشک متان، این فرایند در جاهایی که تولید سوخت‌های مایع مد نظر است بسیار حائز اهمیت می‌باشد. این فرآیند همچنین بدلیل مسائل زیست محیطی از اهمیت فوق‌العاده زیادی برخوردار می‌باشد که دلیل آن استفاده از گاز گلخانه‌ای دی‌اکسیدکربن به عنوان ماده اولیه است. از سوی دیگر این فرایند خیلی پرهزینه می‌باشد، زیرا گرماگیر است و انرژی زیادی مصرف می‌کند.

ایراد اصلی فرایند ریفرمینگ خشک متان محصولات جانبی آن که معمولاً کک است می‌باشد. کک بر روی سطح کاتالیست رسوب می‌کند و موجب کاهش فعالیت کاتالیست در واکنش می‌شود [۱۳]. رسوب کک بر روی سطح کاتالیست عمر مفید آن را نیز کاهش می‌دهد. فرایند ریفرمینگ خشک دارای دو واکنشگر  $CH_4$  و  $CO_2$  هست که هر دو حاوی کربن می‌باشند. رسوب کربن بر روی سطح کاتالیست در اثر دو واکنش زیر اتفاق می‌افتد.

