



کلیه حقوق مادی مرتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشکده فنی و مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

عنوان پایان نامه

**بررسی عملکرد کاتالیست تولید گاز سنتز به روش پاشش حرارتی در غلظت های
مختلف نیکل**

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف‌نیا

دانشجو:

پیمان خالوندی

اسفند ماه ۱۳۹۲



دانشکده فنی و مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی گرایش پیشرفته

دانشجو:

پیمان خالوندی

عنوان پایان نامه

**بررسی عملکرد کاتالیست تولید گاز سنتز به روش پاشش حرارتی در غلظت های
مختلف نیکل**

در تاریخ ۹۲/۱۲/۱۱ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضاء	با مرتبه ی علمی دانشیار	دکتر شهرام شریفنیا	۱- استاد راهنما
امضاء	با مرتبه ی علمی استادیار	دکتر فرشاد رحیم پور	۲- استاد داور
امضاء	با مرتبه ی علمی استادیار	دکتر محبتی احمدی	۳- استاد داور

تقدیم بہ

مرحوم پدرم و مادر مہربانم

کہ ہموارہ یاور من بودہ اند و در سایہ سار مہرشان طریق زندگی آموختم.

باساس فراوان

ازر، نمودهای ارزشمند استاد گران قدر جناب آقای دکتر شریف نیا که در تمامی مراحل انجام این پروژه حامی من بودند و با

حمایت های بی دریغ ایشان انجام این پروژه برای من میسر شد.

چکیده:

مهم‌ترین روش‌های تولید گاز سنتز شامل تبدیل کاتالیستی متان همراه بخار آب، اکسیداسیون جزئی متان، تبدیل متان همراه بخار آب و اکسیژن و تبدیل متان توسط دی اکسید کربن می‌باشد. امروزه فرایند کاتالیستی اکسیداسیون جزئی متان با توجه به قابلیت‌های آن در مقایسه با سایر روش‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. دو گروه اصلی کاتالیست (کاتالیست‌های پایه دار فلزات نجیب و کاتالیست‌های نیکلی) برای این فرایند گزارش شده است که در این میان کاتالیست‌های نیکلی به دلیل قیمت ارزان و دسترسی آسان بیشتر مورد توجه بوده‌اند. در این پروژه امکان بهبود عملکرد کاتالیست‌های تهیه شده به روش پاشش قوس سیمی^۱ که یکی از زیر مجموعه‌های روش پاشش حرارتی می‌باشد برای تولید گاز سنتز مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی عملکرد کاتالیست از یک رآکتور لوله‌ای از جنس کوارتز با قطر داخلی تقریبی ۳ میلی‌متر استفاده شد و انجام واکنش‌ها در فشار اتمسفریک و دماهای بین ۷۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است.

هدف اصلی این تحقیق بررسی اثر افزایش غلظت نیکل در ساختار کاتالیست از ۸/ درصد به ۷ درصد و هم چنین تاثیر تغییر شرایط تهیه کاتالیست (استفاده از دو نوع گاز اتمایزر (هوا و هوا با اکسیژن ۵۱٪) و نیز سه نوع محیط خنک‌کننده (آب، اسید و باز)) می‌باشد.

همچنین ساختار کاتالیست‌های پاششی با استفاده از تست‌های تعیین مشخصات XRD^۲ و SEM^۳ مورد بررسی قرار گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد افزایش غلظت نیکل در ساختار کاتالیست در شرایط محیط اتمایزینگ و خنک‌کننده یکسان باعث افزایش گزینش پذیری کربن مونواکسید از ۴۵/۶۱ به ۴۸/۲۱ شد اما تأثیر مثبتی بر درصد تبدیل متان نداشت. همچنین با بررسی عملکرد کاتالیست‌های پاششی که در دو نوع محیط اتمایزینگ با هوا و هوا با اکسیژن ۵۱٪ مشخص گردید استفاده از هوا به عنوان گاز اتمایزر عملکرد بهتری از هوا با اکسیژن ۵۱٪ درصد خواهد داشت. با بررسی اثر محیط‌های خنک‌کننده اسیدی، بازی و آبی مشخص شد بهترین عملکرد را از نظر درصد تبدیل متان و انتخاب پذیری کربن مونواکسید کاتالیست‌های خنک شده در محیط بازی دارند.

^۱-Wire Arc Spray

^۲-Scanning Electron Microscopy

^۳-X-Ray Diffraction

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مطالعات کتابخانه ای

۲-۱-۱-۱	مقدمه	۲
۲-۱-۲-۱	روش‌های استفاده از گاز طبیعی	۳
۲-۱-۲-۱-۱	روش مستقیم	۳
۲-۱-۲-۱-۲	روش غیرمستقیم	۳
۳-۱-۳-۱	گاز سنتز	۴
۳-۱-۳-۱-۱	موارد مصرف گاز سنتز	۴
۳-۱-۳-۱-۲	روش‌های تولید گاز سنتز	۵
۳-۱-۳-۱-۳	گازی کردن ذغال سنگ	۵
۳-۱-۳-۱-۴	تولید گاز سنتز با استفاده از گاز طبیعی	۶
۴-۱-۴-۱	ریفورمینگ با بخار آب	۶
۴-۱-۵-۱	ریفورمینگ با دی‌اکسید کربن	۷
۶-۱-۶-۱	تکنولوژی‌های جدید تولید گاز سنتز	۸
۷-۱-۷-۱	اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان	۹
۷-۱-۷-۱-۱	مکانیزم‌های انجام فرایند اکسیداسیون جزئی متان	۱۰
۷-۱-۷-۱-۲	کاتالیست‌های واکنش اکسیداسیون جزئی متان	۱۱
۷-۱-۷-۱-۲-۱	کاتالیست‌های پایه‌دار نیکلی	۱۱
۷-۱-۷-۱-۲-۲	کاتالیست‌های پایه‌دار کبالت و آهن	۱۳
۷-۱-۷-۱-۳	کاتالیست‌های پایه‌دار فلزات نجیب	۱۶
۷-۱-۷-۱-۴	کاربید فلزات واسطه	۱۷
۸-۱-۸-۱	مزایای اکسیداسیون جزئی متان نسبت به ریفورمینگ بخار آب	۱۷
۹-۱-۹-۱	اثر شرایط واکنش بر روی فرایند اکسیداسیون جزئی متان	۱۸
۹-۱-۹-۱-۱	تأثیر دمای کلسیناسیون	۱۸
۹-۱-۹-۱-۲	تأثیر دمای واکنش	۱۹
۹-۱-۹-۱-۳	تأثیر سرعت فضایی (GHSV)	۲۰
۹-۱-۹-۱-۴	تأثیر فشار	۲۰
۹-۱-۹-۱-۵	تأثیر نسبت واکنش دهنده‌ها	۲۱
۱۰-۱-۱۰-۱	پاشش حرارتی	۲۲
۱۰-۱-۱۰-۱-۱	مقدمه	۲۲
۱۰-۱-۱۰-۱-۲	تاریخچه	۲۲
۱۱-۱-۱۱-۱	کاربردهای استفاده از پاشش حرارتی	۲۳

۲۳	۱۲-۱- تقسیم بندی فرآیندهای پاشش حرارتی
۲۴	۱۳-۱- فرآیندهای احتراقی
۲۴	۱۳-۱- ۱- پاشش شعله‌ای
۲۴	۱۳-۱- ۲- پاشش (HVOF)
۲۵	۱۳-۱- ۳- پاشش شعله‌ای انفجاری
۲۶	۱۴-۱- فرآیندهای الکتریکی
۲۶	۱۴-۱- ۱- پاشش قوسی پلاسما در هوا (APS)
۲۶	۱۴-۱- ۲- پاشش قوسی سیمی
۲۹	۱۵-۱- پارامترهای موثر بر فرآیند پاشش
۲۹	۱۵-۱- ۱- فاصله پاشش
۲۹	۱۵-۱- ۲- نوع نازل
۳۰	۱۵-۱- ۳- نوسانات ولتاژ و جریان
۳۱	۱۵-۱- ۴- سرعت گاز اتمایزر
۳۲	۱۵-۱- ۵- دبی گاز اتمایزر
۳۲	۱۵-۱- ۶- جنس گاز اتمایزر
۳۳	۱۵-۱- ۷- سرعت خنک شدن ذرات پاشش شده

فصل دوم: فعالیت های تجربی

۳۷	۱-۲- مقدمه
۳۷	۲-۲- مراحل ساخت کاتالیست‌ها
۳۸	۲-۲-۱- ساخت کاتالیست با استفاده از روش WAS
۴۲	۲-۳- نحوه‌ی احیای کاتالیست‌های پاششی
۴۲	۲-۴- تعیین مشخصات کاتالیست‌ها
۴۳	۲-۵- سیستم آزمایشگاهی تولید گاز سنتز
۴۴	۲-۵-۱- بخش خوراک دهی
۴۵	۲-۵-۲- سیستم راکتور
۴۶	۲-۵-۳- سیستم آنالیز
۴۷	۲-۶- برنامه آزمایش‌ها در شرایط واکنش CPOM
۴۷	۲-۶-۱- برنامه آزمایش کاتالیست‌ها در شرایط معمولی واکنش CPOM
۴۸	۲-۶-۲- برنامه آزمایش‌های تست راکتور خالی، در شرایط معمولی واکنش CPOM
۴۹	۲-۷- محاسبات و موازنه‌های جرمی
۴۹	۲-۷-۱- محاسبات موازنه کربن
۴۹	۲-۷-۲- محاسبه میزان تبدیل CH_4
۵۰	۲-۷-۳- محاسبه راندمان تولید گزینش پذیری محصولات و نسبت H_2/CO

فصل سوم: نتایج و بحث

۵۲	۱-۳-مقدمه.....
۵۲	۲-۳- بررسی تست‌های شناسایی کاتالیست.....
۵۲	۱-۲-۳- نتایج تست XRD.....
۵۴	۲-۲-۳- نتایج تست SEM.....
۵۷	۳-۲-۳- بررسی تست راکتوری.....
۵۹	۳-۳- ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های پاششی.....
۶۰	۴-۳- تأثیر دما.....

فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۶۴	۱-۴- مقدمه.....
۶۴	۲-۴- نتیجه گیری.....
۶۶	۳-۴- پیشنهادات.....

پیوست

۶۸	پیوست الف: محاسبات ساخت کاتالیست‌ها.....
۷۰	پیوست ب: نحوه ساخت گاز خوراک.....
۷۲	پیوست ج: موازنه جرمی.....
۷۵	پیوست د: کارت‌های شناسایی (JCPDS).....

۸۲	منابع.....
----	------------

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- دیگرام تولید گاز سنتز و میزان اهمیت هر یک	۳
شکل ۲-۱- (a) پرفایل دمایی در یک بستر کاتالیستی به همراه واکنش اکسیداسیون جزئی متان (b) تشکیل نقاط داغ در ابتدای بستر کاتالیستی Ni/MgO در دبی‌های بالای خوراک	۱۰
شکل ۳-۱- شماتیکی از مکانیزم DPO بر روی بستر کاتالیستی Ni/Al ₂ O ₃	۱۲
شکل ۴-۱- عملکرد POM برای ۱٪ وزنی Ni/Ca-AlO به عنوان تابعی از دمای کلسیناسیون ، 1 bar (973K) (18×10 ⁴ h ⁻¹)	۱۹
شکل ۵-۱- بررسی اثر افزایش دما بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇	۱۹
شکل ۶-۱- تاثیر سرعت فضایی در POM: (۱) درصد تبدیل متان، (۲) گزینش پذیری CO و (۳) گزینش پذیری H ₂ (CH ₄ /O ₂ =2 , t=600°C)	۲۰
شکل ۷-۱- بررسی اثر افزایش فشار بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇	۲۱
شکل ۸-۱- بررسی اثر نسبت واکنش دهنده‌ها بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇	۲۱
شکل ۹-۱- شمایی از پاشش شعله‌ای انفجاری	۲۵
شکل ۱۰-۱- فرآیند پاشش قوس سیمی	۲۷
شکل ۱۱-۱- ساختار سه نازل مختلف	۳۰
شکل ۱۲-۱- مقدار اکسید پوشش‌های تهیه شده با گازهای اتمایزر مختلف	۳۳
شکل ۱-۲- تفنگ پاشش قوس سیمی	۳۸
شکل ۲-۲- دستگاه کنترل پاشش قوس سیمی ومحرکها	۳۹
شکل ۳-۲- محل شکل گیری قوس الکتریکی	۳۹
شکل ۴-۲- شمایی از تهیه کاتالیست‌های پاششی	۴۰
شکل ۵-۲- شمایی ساده از سیستم آزمایشگاهی واکنش CPOM	۴۳
شکل ۶-۲- شماتیک رکتور	۴۵
شکل ۱-۳- الگوهای تست XRD کاتالیست‌ها	۵۳
شکل ۲-۳- الگوی تست SEM از کاتالیست A-W1 (قسمت a و b) و کاتالیست A-W (قسمت c و d)	۵۶
شکل ۳-۳- الگوی تست SEM از کاتالیست A-B (قسمت e) و کاتالیست A-A (قسمت f) و کاتالیست O-B (قسمت g) و کاتالیست O-A (قسمت h)	۵۷
شکل ۴-۳- میزان درصد تبدیل متان در کاتالیست‌های A-A, A-B, A-W, O-B و O-A در مقایسه با A-W1	۵۹
شکل ۵-۳- میزان راندمان تولید H ₂ بر حسب دما در هر شش نوع کاتالیست پاششی	۵۹
شکل ۶-۳- میزان گزینش پذیری CO بر حسب دما در هر شش نوع کاتالیست پاششی	۶۱
شکل ۷-۳- مقادیر نسبت H ₂ /CO بر حسب دما برای هر شش نوع کاتالیست پاششی	۶۱

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۴.....	جدول ۱-۱- کاتالیست کبالت پایه دار در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان
۱۵.....	جدول ۱-۲- اثر مقدار فلز در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان در مجاورت کاتالیست‌های نیکل و کبالت با پایه‌ی O - dia
۳۴.....	جدول ۱-۳- سه نوع کاتالیست تهیه شده به روش پاشش قوس سیمی
۳۷.....	جدول ۲-۱- مشخصات کاتالیست‌های تهیه شده به روش پاشش قوس سیمی.....
۴۴.....	جدول ۲-۲- مشخصات گازهای مورد استفاده در سیستم‌های آزمایشگاهی CPOM
۴۸.....	جدول ۲-۳- برنامه‌ی آزمایشات تولید گاز سنتز برای همه نمونه‌ها.....
۵۸.....	جدول ۳-۱- نتایج آزمون راکتوری کاتالیست‌ها.....

فصل اول

مطالعات کتابخانه‌ای

۱-۱- مقدمه

در ده سال گذشته گاز طبیعی که حاوی ۹۰-۸۰ درصد متان است به عنوان یکی از مهم‌ترین سوخت‌های فسیلی شناخته شده است؛ و برای مصارف گوناگونی مانند گرمایش، تولید برق و تولید مواد شیمیایی به کار می‌رود [۱]. مخازن گاز طبیعی جهان در حدود $10^{14} \text{ Nm}^3 * 1/4$ می‌باشند و این در حالی است که هر ساله مخازن جدیدتری کشف و به آن‌ها اضافه می‌گردد. اگر چه این مخازن تحت فشار، برای لوله کشی و حمل و نقل آماده هستند، ولی معمولاً تحقیقات زیادی برای تکنولوژی تبدیل این گازها به محصولات مایع (مانند متان و سوخت‌های سنتزی) که راحت‌تر قابل حمل و نقل هستند صورت می‌گیرد.

گاز طبیعی پاک‌ترین و ارزان‌ترین منبع انرژی در قرن حاضر است. در طول ۲۰ سال اخیر منابع ثبت شده گاز طبیعی در حدود دو برابر افزایش یافته‌اند؛ لذا مقادیر بسیار زیادی از گاز طبیعی جهت استفاده در دسترس می‌باشند [۲]. اغلب ذخایر گاز طبیعی در مکان‌های دور از بزرگ‌ترین مصرف‌کننده‌های انرژی واقع گردیده‌اند و هزینه‌های فشرده سازی، حمل و نقل و ذخیره متان، این ماده را به عنوان یک منبع انرژی غیر جذاب معرفی نموده است. پراکندگی ذخایر گاز طبیعی، دسترسی به آن‌ها را نیز با مشکل مواجه نموده است. کشور ایران دارای حداقل ۲۲/۷ تریلیون متر مکعب منابع ثبت شده گاز طبیعی، یعنی بیش از ۱۸٪ منابع به ثبت رسیده‌ی جهان و ۴۴٪ منابع خاورمیانه می‌باشد. میزان کل تولید گاز طبیعی ایران در هر روز بر اساس آمارهای منتشر شده تا دی ماه ۱۳۸۳ و با احتساب فازهای ۱، ۲ و ۳ پارس جنوبی بالغ بر ۲۷۰ میلیون مترمکعب در روز می‌باشد که با بهره‌برداری از سایر فازهای منطقه گازی پارس جنوبی به ۴۴۳ میلیون مترمکعب در روز خواهد رسید؛ لذا ایران با این منابع گسترده گاز طبیعی، از نظر ظرفیت در مقام اول خاورمیانه و مقام دوم جهانی پس از روسیه قرار دارد. با وجود این منابع بزرگ گاز طبیعی در کشور و علاوه بر لزوم توجه به آلودگی هوای ناشی از سوخت‌های نفتی، صرفه‌جویی در مصرف انرژی، کاهش نشر گازهای گلخانه‌ای در جو و بالاخره یافتن جانشینی مناسب برای نفت خام، کاربرد گاز طبیعی و استفاده بهینه از آن را بسیار اهمیت می‌بخشد [۵].

۱-۲- روش‌های استفاده از گاز طبیعی

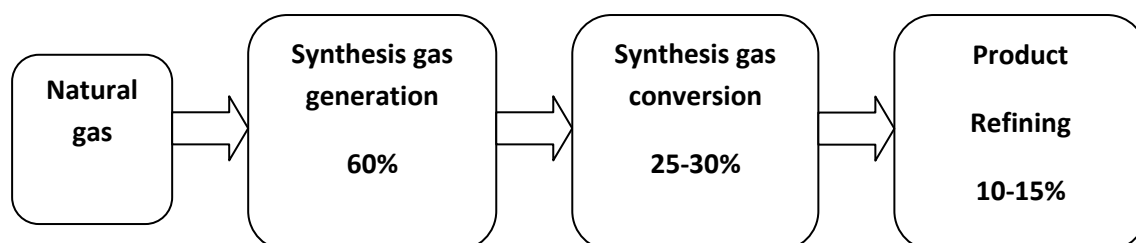
۱-۲-۱- روش مستقیم

در این روش گاز طبیعی بدون تغییر شیمیایی برای تأمین انرژی و تولید مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش به دلیل مشکلات و هزینه‌ی بالای انتقال گاز در مسافت‌های طولانی چندان مقرون به صرفه نمی‌باشد.

علاوه بر آن در سال‌های گذشته از سوی مراکز تحقیقاتی بزرگ نفتی دنیا، تحقیقات زیادی بر روی روش مستقیم تبدیل متان به مایعات و هیدروکربن‌های سنگین‌تر به منظور تبدیل متان به یک منبع سوختی جذاب و در دسترس، انجام گرفته است. به عنوان مثال تبدیل اکسیداسیونی مستقیم متان به متانول [۶ و ۷] فرمالدئید [۸ و ۹]، سایر آروماتیک‌ها [۱۰ و ۱۱] و پروپانول [۱۲] همگی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته‌اند، اما به دلیل اینکه این فرآیندها دارای بازدهی پایینی می‌باشند و از لحاظ اقتصادی بسیار پر هزینه هستند لذا مقرون به صرفه نمی‌باشند [۱۳]. در حال حاضر روش‌های گفته شده به دلیل بازده کم محصولات تولیدی و مشکلات فرآیندی کمتر مورد توجه محققین می‌باشند.

۱-۲-۲- روش غیرمستقیم

روش غیرمستقیم، تبدیل گاز طبیعی از طریق تولید گاز سنتز (به عنوان حد واسطه)؛ به محصولات با ارزش افزوده بالاتر می‌باشد. در این روش ابتدا یک اصلاح شیمیایی بر روی متان که عمده‌ترین جزء تشکیل دهنده گاز طبیعی است انجام می‌گیرد. حاصل این اصلاح گاز سنتز^۱ نامیده می‌شود. تولید گاز سنتز از گاز طبیعی یک فرآیند مهم صنعتی است [۱۴ و ۱۵] که (حدود ۶۰٪) از سرمایه گذاری فرآیندهای تبدیل غیرمستقیم مربوط به این مرحله می‌باشد [۱۶].



شکل (۱-۱): دیاگرام تولید گاز سنتز و میزان اهمیت هر یک

¹ Synthesis gas or Syngas

۱-۳- گاز سنتز

گاز سنتز ترکیبی از هیدروژن و کربن مونوکسید است که اصلی ترین ماده میانی برای تولید هیدروژن و برخی ترکیبات شیمیایی از جمله متانول، آمونیاک، سوخت های مایع و حلال ها می باشد. گاز سنتز به مخلوط های گازی اطلاق می شود که محتوی منو کسید کربن و هیدروژن به نسبت های مختلف می باشند. با استفاده از این گاز و فرایندهای مختلف، می توان مواد متنوع شیمیایی تولید نمود که بسته به روش تولید آن نسبت های مختلف هیدروژن به منو کسید کربن به دست می آید [۱۷]. گاز سنتز مهم ترین ماده اولیه جهت تولید سوخت های ترکیبی خودرو و مواد شیمیایی مانند متانول و مشتقات آن می باشد [۱۸]. بعد از جداسازی کربن مونوکسید از گاز سنتز می توان از آن برای سنتز آمونیاک (هیدروژناسیون) و در پیل های سوختی استفاده کرد [۱۹].

۱-۳-۱- موارد مصرف گاز سنتز

عمده موارد مصرف گاز سنتز به شرح ذیل است :

۱- تهیه متانول : از آنجایی که متانول به مقدار زیاد در سنتز استیک اسید مصرف می شود، اهمیت فراوانی در صنعت دارد.

۲- تهیه آمونیاک

۳- واکنش های هیدروفرمیل دار کردن: در این نوع واکنش ها از اولفین ها با استفاده از گاز سنتز، آلدئید تولید می شود. این واکنش اکسو سنتز نیز نامیده می شود.

۴- سنتز فیشر- تروپش : در این فرایند گاز سنتز به مولکول های بنزینی در گستره تبدیل می شود. در اصل این واکنش اولیگومریزاسیون منو کسید کربن به وسیله هیدروژن جهت تشکیل محصولات آلی می باشد.

۵- احیای سنگ آهن: جهت احیای سنگ آهن به دست آمده از معادن، از گاز سنتز استفاده می شود در این فرایند آهن یا پودر آن به وسیله احیای مستقیم کانی های آهن به دست می آیند.

۶- سایر مصارف : از جمله دیگر مصارف گاز سنتز، می توان به تهیه الکل های سنگین، دی متیل اتر، استرها، کتون ها، هیدرو کربورها و غیره اشاره کرد [۲۰].

۱-۳-۲-روش‌های تولید گاز سنتز

گاز سنتز که ماده اولیه برای تولید بسیاری از مواد شیمیایی می‌باشد به وسیله گاز طبیعی، ذغال‌سنگ، نفتا، بیومس و حتی به وسیله پَس مانده‌های آلی قابل تولید است. در هر روش تولیدی نسبت H_2/CO مهم می‌باشد که باید بین محدوده ۱ تا ۲ باشد. از نقطه نظر دیگر می‌توان گفت که گاز سنتز بیشتر حاصل از تبدیل گاز طبیعی و هیدروکربن‌های سنگین و یا ذغال‌سنگ می‌باشد. از آنجایی که بیشتر صنایع تمایل به تولید گاز سنتز از گاز طبیعی و هیدروکربن‌ها را دارند می‌توان حدس زد که در آینده ذخایر ذغال‌سنگ ۶ برابر ذخایر نفت و گاز خواهند شد [۲۱]. در زیر به مهم‌ترین روش‌های تولید گاز سنتز اشاره می‌گردد.

۱-۳-۲-۱-گازی کردن ذغال‌سنگ^۱

گازی کردن ذغال‌سنگ مهم‌ترین روش تولید گاز سنتز در فرآیندهای سنتز ذغال‌سنگ می‌باشد. که شامل فرآیندهای مختلفی است. به عنوان مثال فرآیند گازی کردن فشاری لورجی^۲، فرآیند گازی کردن تکساکو^۳، فرآیند گازی کردن فشاری کوپرز-توتزک^۴ و فرآیند گازی کردن وینکلر^۵ در مقیاس صنعتی موفق بوده‌اند [۲۲]. ولی با این حال تولید گاز سنتز از ذغال‌سنگ به همراه آب و هوا (و یا اکسیژن) دارای معایب زیر می‌باشد:

۱. مقدار کم هیدروژن در محصول

۲. نشر مقدار زیاد CO_2 در طول فرایند گازی کردن و به دنبال واکنش شیفیتی بخار آب^۶

به طور تئوری چون هیدروکربن‌ها دارای هیدروژن بیشتر و کربن کمتر نسبت به ذغال‌سنگ می‌باشند، در نتیجه اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها تولید گازی با هیدروژن زیادتر و CO_2 کمتر نسبت به گاز تولیدی حاصل از گازی کردن ذغال‌سنگ می‌کند [۲۲].

¹. Coal Gazification

². Lorgy

³. Taxaco

⁴. Koppers Totzek

⁵. Winkler

⁶. Water Gas Shift Reaction

۱-۳-۲-۲- تولید گاز سنتز با استفاده از گاز طبیعی

مهم‌ترین روش تولید گاز سنتز، تهیه آن از گاز طبیعی (CH_4) می‌باشد. گاز سنتز با تکنولوژی‌هایی مانند رفورمینگ با بخار آب، رفورمینگ با دی‌اکسید کربن و اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان شروع شد [۱۹]، [۲۳-۲۸]. در ادامه به بررسی چند روش از آن‌ها خواهیم پرداخت:

- رفورمینگ با بخار آب^۱
- رفورمینگ با دی‌اکسید کربن^۲
- روش‌های جدید
- اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان^۳

۱-۴- ریفورمینگ با بخار آب

ریفورمینگ گاز طبیعی به وسیله بخار آب تاکنون متداول‌ترین و به صرفه‌ترین روش تولید هیدروژن بوده است. از این روش برای تهیه حدوداً نیمی از هیدروژن مصرفی جهان استفاده می‌شود [۱۴]. مواد اولیه این روش H_2O و CH_4 می‌باشند که هر دو ارزان بوده و به وفور در دسترس قرار دارند. در این روش بخار آب با گاز متان و همراه با یک هیدروکربن (ترکیبات سبک نظیر Refinery off gas و یا نفتا با نقطه جوش $225^\circ C$ و حداکثر شامل ۲۵ درصد از ترکیبات آروماتیک) در راکتور در حضور کاتالیست و درجه حرارت ۷۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳ تا ۲۵ بار وارد واکنش می‌شوند [۱۹]. کاتالیست‌های واکنش گاز طبیعی با بخار آب عمدتاً از فلز نیکل بر روی یک پایه مقاوم در مقابل حرارت نظیر آلومینای سرامیکی، اسپینل آلومینات منیزیم و یا مخلوط این دو می‌باشند [۲۹]. واکنش کلی تولید گاز سنتز از این روش عبارت است از:



واکنش (۱-۱) از دو واکنش زیر تشکیل شده است که پشت سرهم انجام می‌گیرند.



¹. Steam Reforming

². Dry Reforming

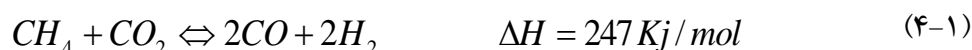
³. Catalytic Partial Oxidation of Methane

این واکنش به شدت گرماگیر بوده و با افزایش بسیار شدید آنتروپی همراه است. مزیت عمده این روش این است که نسبت مولی H_2/CO همواره اندکی بزرگتر از ۲ بدست می‌آید و به همین دلیل از این روش جهت تولید گاز سنتز در فرآیندهای FT، GTL^۱ و تولید متانول می‌توان استفاده نمود. واکنش (۳-۱) از اهمیت زیادی برخوردار است چرا که با طی مسیر معکوس می‌تواند نسبت H_2/CO را کنترل نماید. این واکنش بنام واکنش شیفتی گاز-آب معروف است. گاز سنتز تولیدی توسط این روش معمولاً دارای نسبت هیدروژن زیادی است. با افزایش دما، کاهش فشار و نسبت بخار آب به کربن (S/C) می‌توان نسبت هیدروژن به منواکسید کربن را در گاز سنتز تولیدی کاهش داد. شرایط واکنش باعث تغییر کوچکی در نسبت H_2/CO می‌شود در عوض برگشت دوباره CO_2 به سیکل یا اضافه کردن CO_2 در خوراک ورودی باعث تغییر بزرگی در کاهش این نسبت می‌گردد. می‌توان نسبت H_2/CO گاز خروجی را با تغییر نسبت CO_2/CH_4 یا H_2O/CH_4 نیز تغییر داد.

۱-۵- ریفورمینگ با دی‌اکسید کربن

ریفورمینگ با دی‌اکسید کربن واکنش بسیار جذاب و مورد توجه ای می‌باشد، زیرا مواد اولیه این واکنش متان و دی‌اکسید کربن هستند که هر دو از گازهای گلخانه‌ای می‌باشند. نسبت H_2/CO محصولات این واکنش برای سنتز فیشر تروپش مناسب می‌باشد. با این وجود ریفورمینگ با دی‌اکسید کربن واکنشی بسیار گرماگیر با مصرف انرژی بالا می‌باشد [۳۰].

معادله انجام این واکنش به صورت زیر می‌باشد:



مطالعه بر روی کاتالیست‌های ریفورمینگ CO_2 نشان داده که فلزات نجیب به عنوان مثال Rh, Pt, Ru, Ir به خوبی در این فرایند عمل می‌کنند [۳۱-۳۳]. قابل ذکر است که کاتالیست‌های نیکل نیز فعالیت و انتخاب پذیری مشابه فلزات نجیب از خود نشان می‌دهند با این تفاوت که با تشکیل سریع کربن بر روی سطح کاتالیست فعالیت خود را از دست می‌دهند [۳۴]. با توجه به قیمت بالای فلزات نجیب و این مطلب که کاتالیست نیکل دارای قیمت مناسب است و همواره تلاش زیادی برای تقویت کردن نیکل صورت می‌گیرد تا فعالیت و مقاومتش در برابر کک بالا رود.

کاتالیست نیکل پایه دار از لحاظ تجاری برای ریفورمینگ متان بسیار مناسب می‌باشد زیرا دارای فعال بالایی بوده و کاملاً در دسترس می‌باشد [۳۵ و ۳۶]. سیلیکا (SiO_2) یکی از مناسب‌ترین پایه‌ها به دلیل داشتن

^۱. Gas to liquid

سطح ویژه و استحکام بالا می‌باشد [۳۷-۴۰]. با این وجود کاتالیست Ni/SiO_2 با بالا رفتن زمان واکنش دچار کاهش فعالیت و کک گرفتگی و سینترینگ نیکل می‌شود [۴۱-۴۴].

پس بهترین راه معرفی بهبود دهنده‌ها برای کاتالیست نیکل می‌باشد. این تغییرات را می‌توان با اضافه کردن اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی که خاصیت اسیدی بالایی دارند بر روی پایه‌های فلزی ایجاد نمود [۴۵]. مطالعات زیادی روی اثر سریا بروی کاتالیست نیکل پایه دار به منظور ریفورمینگ متان صورت گرفته است [۴۶-۵۱]. CeO_2 اثرات مفیدی را روی بازدهی کاتالیست‌های نیکلی به همراه خواهد داشت [۵۳ و ۵۲]. آقای لی و همکارانش [۵۴] اثر بهبود دهنده سریم را روی کاتالیست Ni/SiO_2 بررسی کردند و گزارش دادند که بازدهی کاتالیست Ni/SiO_2 به صورت خیلی موثری به بهبود دهنده بستگی دارد کاتالیست‌های NiSm/SiO_2 , NiCo/SiO_2 و NiPt/SiO_2 از کاتالیست Ni/SiO_2 فعالیت بسیار پایین‌تری دارند. کاتالیست‌های (۸۴، ۶۷، ۵۰، ۱۷) NiCe-x/SiO_2 همگی بازدهی و مقاومت بالاتری از کاتالیست Ni/SiO_2 بدون بهبود دهنده دارند و در میان کاتالیست‌های با بهبود دهنده کاتالیستی که بالاترین درصد Ce را داراست فعالیت و مقاومت بالاتری از بقیه دارد Ce نقش مهمی را در نگهداری نیکل فلزی و جلوگیری از تجمع نیکل در طول فرایند ریفورمینگ متان بازی می‌کند. وانگ و لو [۴۶] تأثیر CeO_2 را روی فعالیت کاتالیست $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ در ریفورمینگ کاتالیستی متان با کربن دی‌اکسید بررسی کردند و در یافتند که Ce اثر متقابل نیکل و پایه را کاهش داده و قابلیت احیا و پراکندگی فلز نیکل را افزایش می‌دهد. پاسوس و همکارانش [۵۰ و ۵۱] گزارش دادند که کاتالیست Ni/Ce-ZrO_2 دارای بالاترین فعالیت و مقاومت برای تشکیل کک برای تبدیل متان را دارد و علت آن را فیزیک خاص ساختاری و جذب قوی فلز نیکل با پایه دانستند.

۱-۶- تکنولوژی‌های جدید تولید گاز سنتز:

با توجه به آنچه تاکنون گفته شد فرآیند تولید گاز سنتز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، لذا تحقیقات بسیاری بر روی توسعه روش‌های جدید و پیشرفته تولید گاز سنتز صورت گرفته است. نتایج این تحقیقات به طور عمده در چهار روش جدید، (۱) ریفورمر مبدل حرارتی، (۲) ریفورمر اتوترمال با دمش باد^۱، (۳) رآکتور غشایی، (۴) رآکتورهای پلاسما معرفی می‌شوند. روش‌های فوق هر کدام دارای معایب و مزایایی هستند که در شرایط خاص می‌توانند مطلوب به نظر رسند [۵].

^۱ - Air Blown