

دانشگاه رازی

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

عنوان :

بررسی عملکرد کاتالیستهای نیکل پایه فلزی در فرآیند کاتالیزتی اکسیداسیون

جزئی متان

استاد راهنما :

شهرام شریف نیا

نگارش :

سمیه کمالی فر

مهرماه 1387

چکیده:

استفادهٔ بهینه از گاز طبیعی به معنای پیشرفت تکنولوژی، استحصال انرژی، توسعهٔ فناوری‌های انتقال و تبدیل می‌باشد. اکثر روش‌های استفاده از گاز طبیعی جهت تولید فراورده‌های با ارزش، مستلزم تولید گاز سنتز به عنوان حد واسط می‌باشند. با توجه به اهمیت و جایگاه گاز سنتز در صنعت، فعالیت‌ها و تحقیقات گسترده‌ای جهت شناخت روش‌ها و تکنولوژی‌های مناسب تولید و ساخت کاتالیست‌های بهتر آغاز شده و در حال انجام است. 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 برای این فرایند گزارش شده است که در این میان کاتالیست‌های نیکلی بدلیل قیمت ارزان و دسترسی آسان، بیشتر مورد توجه بوده اند.

در این پروژه امکان استفاده از روش پاشش قوس سیمی (Wire Arc Spray) که یکی از زیر مجموعه‌های روش پاشش حرارتی می‌باشد، در ساخت کاتالیست‌های نیکلی برای تولید گاز سنتز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور چند نمونه کاتالیست به روش پاششی در شرایط مختلف، تهیه و عملکرد آنها در یک سیستم آزمایشگاهی تست راکتوری بستر ثابت (میکرو راکتور) ارزیابی گردید. جهت مقایسه بهتر یک نمونه کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ با درصد مشابه از نیکل موجود در ساختار کاتالیست‌های پاششی به روش تلقیح‌تر ساخته و عملکرد آنها با کاتالیست‌های تهیه شده به روش پاشش قوس سیمی مقایسه گردید.

همچنین ساختار کاتالیست‌های پاششی با استفاده از تست‌های تعیین مشخصات XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده بیانگر تأثیر قابل توجه شرایط تهیه بر روی کارایی کاتالیست‌های پاششی بود. مشاهده گردید با افزایش دمای عملیاتی، فشار گاز اتمایزر و سرعت خنک شدن ذرات، میزان تبدیل متان، گزینش پذیری CO و نسبت H_2/CO در کاتالیست‌های پاششی افزایش یافته و همچنین سبب کاهش میزان اختلاف بین کاتالیست‌های پاششی با $Ni/\gamma-Al_2O_3$ گردیده است. نتایج تست XRD و SEM نشان داد که پاشش ذرات در یخ سبب تولید فاز جدید FeO شده و همزمان با افزایش میزان تخلخل و مساحت سطح ویژه کاتالیست، باعث افزایش سایت‌های فعال برای تولید گاز سنتز گردیده است. بنظر می‌رسد با تغییر پارامترهایی که بر روی میزان اکسیداسیون و تخلخل ذرات پاششی مؤثرند می‌توان عملکرد کاتالیست‌های پاششی را هر چه بیشتر ارتقاء داد.

فصل اول: گاز طبیعی و روشهای تولید گازسنتز

۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- روشهای عمده برای استفاده از گاز طبیعی
۳	۱-۲-۱- روش مستقیم
۳	۲-۲-۱- روش غیرمستقیم
۴	۳-۱- گازسنتز
۴	۱-۳-۱- موارد مصرف گازسنتز
۵	۲-۳-۱- روش های تولید گازسنتز
۵	۱-۲-۳-۱- گازی کردن زغال سنگ
۶	۲-۲-۳-۱- تولید گازسنتز با استفاده از گاز طبیعی
۶	۱-۲-۲-۳-۱- ریفورمینگ با بخار آب
۷	۲-۲-۲-۳-۱- ریفورمینگ با دی اکسید کربن
۸	۳-۲-۲-۳-۱- اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان
۸	۴-۲-۲-۳-۱- روشهای جدید

فصل دوم: اکسیداسیون جزئی متان

۱۲	۱-۲- مقدمه
۱۳	۲-۲- مزایای اکسیداسیون جزئی متان نسبت به ریفورمینگ بخار آب
۱۴	۳-۲- مکانیزمهای انجام فرایند اکسیداسیون جزئی متان
۱۶	۱-۳-۲- بررسی روش DPO بر روی کاتالیستهای نیکلی
۱۸	۴-۲- کاتالیستهای واکنش اکسیداسیون جزئی متان
۱۹	۱-۴-۲- کاتالیستهای پایه دار نیکلی، کبالتی و یا آهنی
۲۱	۲-۴-۲- کاتالیستهای پایه دار فلزات نجیب
۲۲	۳-۴-۲- کاربرد فلزات واسطه
۲۳	۵-۲- اثر شرایط واکنش بر روی فرایند اکسیداسیون جزئی متان
۲۳	۱-۵-۲- تأثیر دما
۲۳	۲-۵-۲- تأثیر فشار
۲۴	۳-۵-۲- تأثیر نسبت واکنش دهنده ها
۲۵	۴-۵-۲- تأثیر دبی واکنش دهنده ها

فصل سوم: پاشش حرارتی

- ۲۷ ۱-۳-۱- مقدمه
- ۲۸ ۲-۳-۲- کاربردهای استفاده از پاشش حرارتی
- ۲۸ ۳-۳-۳- خصوصیت پوشش‌های تهیه شده
- ۲۹ ۴-۳-۴- تقسیم‌بندی فرآیندهای پاشش حرارتی
- ۲۹ ۱-۴-۳-۱- فرآیندهای احتراقی
- ۲۹ ۱-۴-۳-۱- پاشش شعله‌ای
- ۳۰ ۲-۴-۳-۲- پاشش با سرعت بالایی از سوخته‌های اکسیژنی (HVOF)
- ۳۱ ۳-۴-۳-۱- پاشش شعله‌ای انفجاری
- ۳۱ ۲-۴-۳-۲- فرآیندهای الکتریکی
- ۳۱ ۱-۴-۳-۲-۱- پاشش قوسی
- ۳۲ ۲-۴-۳-۲- پاشش پلاسمایی
- ۳۳ ۵-۳-۵- پاشش قوس سیمی
- ۳۳ ۱-۵-۳-۱- بررسی فرآیند
- ۳۶ ۲-۵-۳-۲- خصوصیات قوس الکتریکی
- ۳۷ ۳-۵-۳-۳- پارامترهای موثر بر فرآیند پاشش
- ۳۷ ۱-۵-۳-۳-۱- فاصله پاشش
- ۳۸ ۲-۵-۳-۳-۲- نوع نازل
- ۴۰ ۳-۵-۳-۳-۳- نوسانات ولتاژ و جریان
- ۴۵ ۴-۵-۳-۳-۴- سرعت گازتامایزر
- ۴۶ ۵-۵-۳-۳-۵- دبی گازتامایزر
- ۴۷ ۶-۵-۳-۳-۶- جنس گازتامایزر
- ۴۸ ۷-۵-۳-۳-۷- سرعت خنک شدن ذرات پاشش شده

فصل چهارم: فعالیت‌های تجربی

- ۵۱ ۱-۴-۱- مقدمه
- ۵۲ ۲-۴-۲- مراحل ساخت کاتالیست‌ها
- ۵۲ ۱-۴-۲-۱- ساخت کاتالیست‌های نیکلی با استفاده از روش WAS
- ۵۸ ۲-۴-۲-۲- ساخت کاتالیست نیکل ۰/۸ درصد بر پایه آلومینا ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)
- ۵۹ ۳-۴-۲-۳- نحوه احیای کاتالیست‌ها
- ۵۹ ۳-۴-۳-۳- تعیین مشخصات کاتالیست‌ها
- ۶۰ ۴-۴-۴-۴- سیستم آزمایشگاهی
- ۶۱ ۱-۴-۴-۴-۱- بخش خوراک‌دهی
- ۶۳ ۲-۴-۴-۴-۲- سیستم راکتور
- ۶۳ ۳-۴-۴-۴-۳- سیستم آنالیز

۶۴	۵-۴- برنامه آزمایشها در شرایط واکنش CPOM
۶۴	۴-۵-۱- برنامه آزمایش کاتالیستها در شرایط معمولی واکنش CPOM
۶۷	۴-۵-۲- برنامه آزمایشهای تست راکتور خالی، در شرایط معمولی واکنش CPOM
۶۷	۴-۶- محاسبات و موازنه‌های جرمی
۶۸	۴-۶-۱- محاسبات موازنه کربن
۶۸	۴-۶-۲- محاسبه میزان تبدیل CH_4
۶۹	۴-۶-۳- محاسبه راندمان تولید، گزینش پذیری محصولات و نسبت H_2/CO

فصل پنجم: نتایج و بحث

۷۲	۵-۱- مقدمه
۷۲	۵-۲- بررسی تست‌های شناسایی کاتالیست
۷۳	۵-۲-۱- نتایج تست XRD
۷۶	۵-۲-۲- نتایج تست SEM
۷۹	۵-۳- بررسی تست راکتوری
۸۱	۵-۳-۱- تست Blank
۸۱	۵-۳-۲- ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های پاششی
۸۳	۵-۳-۲-۱- تأثیر دما
۸۶	۵-۳-۲-۲- تأثیر شرایط تهیه کاتالیست
۸۸	۵-۳-۲-۳- تأثیر فشار گاز اتمایزر
۹۰	۵-۳-۲-۴- تأثیر سرعت خنک شدن ذرات
۹۳	۵-۳-۲-۵- تأثیر همزمان دو عامل
۹۳	۵-۳-۳- ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های پاششی نسبت به کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$
۹۷	۵-۳-۴- میزان تبدیل متان روی گزینش پذیری CO

فصل ششم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۰۰	۶-۱- مقدمه
۱۰۰	۶-۲- نتیجه گیری
۱۰۲	۶-۳- پیشنهادات

پیوست

- ۱۰۷ پیوست الف- محاسبات ساخت کاتالیست ها
۱۱۰ پیوست ب- نحوه ساخت گاز خوراک
۱۱۲ پیوست ج- موازنه جرمی
۱۱۶ پیوست د- کارت های شناسایی (JCPDS)

مراجع

- ۱۱۹ فهرست مراجع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۳	جدول (۱-۱): میزان تولید گاز طبیعی در پالایشگاه‌های ایران
۵۸	جدول (۱-۴): شرایط ثابت ساخت کاتالیست‌های نیکلی با استفاده از روش پاشش قوس سیمی
۵۸	جدول (۲-۴): شرایط متغیر ساخت کاتالیست‌های نیکلی با استفاده از روش پاشش قوس سیمی
۶۲	جدول (۳-۴): مشخصات گازهای مورد استفاده در سیستم‌های آزمایشگاهی CPOM
۶۶	جدول (۴-۴): برنامه‌ی آزمایشات تولید گاز سنتز
۸۰	جدول (۱-۵): نتایج آزمون راکتوری کاتالیست‌های پاششی و $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۴	شکل (۱-۱): دیاگرام تولید گاز سنتز و میزان اهمیت هر یک
۱۵	شکل (۱-۲): (a) پرفایل دمایی در یک بستر کاتالیستی به همراه واکنش اکسیداسیون جزئی متان (b) تشکیل نقاط داغ بر روی بستر کاتالیستی Ni/MgO در دبی های بالای خوراک
۱۶	شکل (۲-۲): شماتیکی از مکانیزم DPO بر روی بستر کاتالیستی Ni/Al ₂ O ₃
۱۷	شکل (۳-۲): دمای بستر کاتالیستی به عنوان تابعی از دمای کوره، کاتالیست مصرفی Ni
۲۳	شکل (۴-۲): بررسی اثر افزایش دما بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇
۲۴	شکل (۵-۲): بررسی اثر افزایش فشار بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇
۲۴	شکل (۶-۲): بررسی اثر نسبت واکنش دهنده ها بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇
۲۵	شکل (۷-۲): بررسی اثر دبی واکنش دهنده ها بر روی واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان در کاتالیست Ln ₂ Ru ₂ O ₇
۲۸	شکل (۱-۳): برش عرضی از یک پوشش تهیه شده به روش پاشش حرارتی
۲۹	شکل (۲-۳): پاشش شعله ای سیم
۲۹	شکل (۳-۳): پاشش شعله ای پودر
۳۰	شکل (۴-۳): پاشش سوخت اکسیژنی با سرعت بالا
۳۱	شکل (۵-۳): پاشش شعله ای انفجاری
۳۲	شکل (۶-۳): پاشش قوس الکتریکی
۳۳	شکل (۷-۳): پاشش قوس پلاسمایی
۳۴	شکل (۸-۳): فرآیند پاشش قوس سیمی
۳۷	شکل (۹-۳): شکل الکترودها در هنگام پاشش
۳۹	شکل (۱۰-۳): ساختار سه نازل مختلف
۴۰	شکل (۱۱-۳): مقایسه سرعت گاز اتمایزر خروجی از سه نازل مختلف
۴۱	شکل (۱۲-۳): نحوه گرم شدن متفاوت آند و کاتد
۴۲	شکل (۱۳-۳): عکس قطرات تولیدی توسط الکترودهای آلومینیمی و تیتانیمی در شرایط ۳۰ ولت، ۱۵۰ آمپر فشار گاز اتمایزر ۳۰۰ کیلو پاسکال
۴۲	شکل (۱۴-۳): نوسانات ولتاژ قوس با الکترودهای آلومینیمی، تیتانیمی و ترکیب آنها در شرایط ۳۰ ولت، ۲۰۰ آمپر و ۳۰۰ کیلو پاسکال
۴۳	شکل (۱۵-۳): توزیع اندازه اجزاء در الکترودهای آلومینیمی و تیتانیمی
۴۴	شکل (۱۶-۳): اثر ولتاژ قوس بر روی انحراف استاندارد نوسانات ولتاژ
۴۴	شکل (۱۷-۳): اثر فشار گاز اتمایزر بر روی انحراف استاندارد نوسانات ولتاژ
۴۵	شکل (۱۸-۳): اثر ولتاژ قوس بر روی قطر متوسط قطرات در حالتی که تیتانیم الکترودها و آلومینیم الکترودها کاندی

- شکل (۳-۱۹): اثر فشار گاز اتمایزر بر روی قطر متوسط قطرات در حالیکه تیتانیوم الکتروود آندی و آلومینیم الکتروود کاتدی
- شکل (۳-۲۰): مقدار اکسید پوشش‌های تهیه شده با گازهای اتمایزر مختلف
- شکل (۳-۲۱): اثر سه نازل مختلف بر میزان اکسید لایه نازک
- شکل (۴-۱): تفنگ پاشش قوس سیمی
- شکل (۴-۲): دستگاه کنترل پاشش قوس سیمی و محرک‌ها
- شکل (۴-۳): محل شکل‌گیری قوس الکتریکی
- شکل (۴-۴): شمایی از تهیه کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۴-۵): شمایی از سیستم آزمایشگاهی واکنش CPOM
- شکل (۵-۱): الگوهای تست XRD کاتالیست‌های TS_1 و TS_2
- شکل (۵-۲): تست SEM از کاتالیست TS_1 با بزرگنمایی (a) ۲۰۰ و (b) ۱۰ میکرومتر
- شکل (۵-۳): تست SEM از کاتالیست TS_2 با بزرگنمایی (c) ۲۰۰ و (d) ۱۰ میکرومتر
- شکل (۵-۴): میزان تبدیل متان بر حسب دما در کاتالیست‌های پاششی (TS_2, TS_1, TS_0)
- شکل (۵-۵): میزان گزینش پذیری بر حسب دما در هر سه نوع کاتالیست پاششی
- شکل (۵-۶): میزان راندمان تولید H_2 بر حسب دما در هر سه نوع کاتالیست پاششی
- شکل (۵-۷): مقادیر نسبت H_2/CO بر حسب دما برای هر سه نوع کاتالیست پاششی
- شکل (۵-۸): بررسی تفاوت میزان تبدیل متان در بین کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۹): بررسی تفاوت گزینش پذیری CO در بین کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۱۰): بررسی تفاوت راندمان تولید H_2 در بین کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۱۱): بررسی تفاوت نسبت H_2/CO در بین کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۱۲): اکسیداسیون ذرات در حین مسیر عبور از جو اتمسفریک، (a) روی سطح، (b) درون ذره
- شکل (۵-۱۳): میزان اختلاف تبدیل متان در کاتالیست‌های پاششی نسبت به کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$
- شکل (۵-۱۴): میزان تفاوت راندمان تولید CO در کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ نسبت به کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۱۵): میزان تفاوت گزینش پذیری CO در کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ نسبت به کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۱۶): میزان تفاوت راندمان تولید H_2 در کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ نسبت به کاتالیست‌های پاششی
- شکل (۵-۱۷): گزینش پذیری CO بر حسب میزان تبدیل متان در کاتالیست‌های پاششی و کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ در دمای $850^\circ C$

فصل اول

گاز طبیعی

و

روشهای تولید گاز سنتز

۱-۱- مقدمه

مخازن گاز طبیعی جهان، در حدود $10^{14} \times 1/4$ Nm^3 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 [۱-۳]. اغلب ذخایر گاز طبیعی، در مکانهای دور از بزرگترین مصرف کنندهای 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. پراکنندگی ذخایر گاز طبیعی، دسترسی به آنها را نیز با مشکل مواجه نموده است. کشور ایران دارای حداقل ۲۲/۷ تریون متر مکعب منابع ثبت شده گاز طبیعی، یعنی بیش از ۱۸٪ منابع به ثبت رسیده 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 (جدول (۱-۱)). 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 [۴].

جدول (۱-۱): میزان تولید گاز طبیعی در پالایشگاه‌های ایران

پالایشگاه	تولید گاز طبیعی (میلیون مترمکعب)	پارس جنوبی	تولید گاز طبیعی (میلیون مترمکعب)
فجر	۱۱۰	فاز ۱	۲۵
خانگیران	۴۴/۵	فازهای ۳ و ۲	۵۰
بیدبلند	۲۲/۵	فازهای ۴ و ۵	۵۰
سرخون	۱۴/۱	فازهای ۶، ۷ و ۸	۷۵
گورزین	۸۴/۸۸	فازهای ۹ و ۱۰	۵۰

۱-۲-۲- روش‌های عمده برای 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 هزینه بالای انتقال گاز در مسافت‌های طولانی چندان مقرون به صرفه نمی‌باشد.

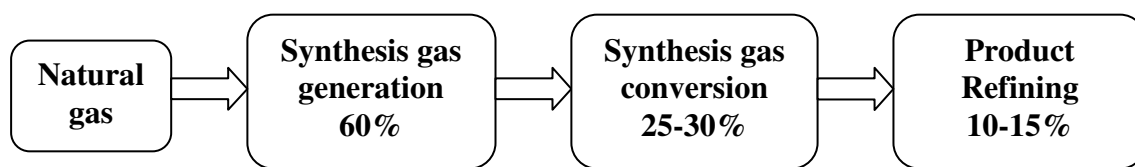
علاوه بر آن در سال‌های گذشته از سوی مراکز تحقیقاتی بزرگ نفتی دنیا، تحقیقات زیادی بر روی روش مستقیم تبدیل متان به مایعات و هیدروکربن‌های سنگین‌تر به منظور تبدیل متان به یک منبع سوختی جذاب و در دسترس، انجام گرفته است. به عنوان مثال تبدیل اکسیداسیونی مستقیم متان به متانول [۶۵]، فرمالدئید [۸۷]، سایر آروماتیکها [۹ و ۱۰] و پروپانول [۱۱] همگی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته اند، اما بدلیل اینکه این فرآیندها دارای بازدهی پایینی می‌باشند و از لحاظ اقتصادی بسیار پر هزینه هستند لذا مقرون به صرفه نمی‌باشند [۱۲]. 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

امکان دیگر تبدیل نمودن گاز طبیعی به محصولات با ارزش‌تر از طریق تولید گازستز به عنوان حد واسط می‌باشد. در این روش برای بهره‌برداری از گاز طبیعی ابتدا یک اصلاح شیمیایی بر روی متان که عمده‌ترین

جزء تشکیل دهنده گاز طبیعی است انجام می‌گیرد و حاصل این اصلاح گاز سنتز^۱ نامیده می‌شود. این روش مؤثرترین روش تولید مواد شیمیایی از گاز طبیعی می‌باشد. لذا تولید گاز سنتز از گاز طبیعی یک فرآیند مهم صنعتی است [۱۳ و ۱۴].

تولید گاز سنتز به طور فوق العاده ای از نظر انرژی و سرمایه حساس می‌باشد. همان طور که در دیاگرام شکل (۱-۱) نشان داده شده است، بیش از نصف سرمایه گذاری فرآیندهای تبدیل غیرمستقیم (حدود ۶۰٪) مربوط به مرحله تولید گاز سنتز می‌باشد [۱۵].



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

۱-۳-۳- گاز سنتز

گاز سنتز به مخلوط‌های گازی اطلاق می‌شود که محتوی منوکسید کربن و هیدروژن به نسبت‌های مختلف می‌باشند. گاز سنتز، گازی است بی‌رنگ، بی‌بو و سمی می‌باشد که در حضور هوا و دمای ۵۷۴ درجه سانتیگراد بدون شعله می‌سوزد. با استفاده از این گاز و فرایندهای مختلف، می‌توان مواد متنوع شیمیایی تولید نمود که بسته به روش تولید آن، نسبت‌های مختلف هیدروژن به منوکسید کربن به دست می‌آید. از گاز سنتز می‌توان به عنوان منبع هیدروژن برای تولید آمونیاک، متانول و هیدروژن‌دهی در عملیات پالایش و یا به عنوان سوخت استفاده نمود [۱۶].

۱-۳-۱- موارد مصرف گاز سنتز

عمده موارد مصرف گاز سنتز تهیه متانول، اتیلن گلیکول، واکنش‌های هیدروفرمیل دار کردن، احیای سنگ آهن و سنتز فیشر- تراپش^۲ می‌باشد.

^۱. Synthesis gas or Syngas

^۲. Fischer Tropsch

۱-۳-۲- روشهای تولید گازستنز

گازستنز که ماده اولیه برای تولید بسیاری از مواد شیمیایی میباشد بوسیله گاز طبیعی، ذغال سنگ، نفتا، بیومس و حتی بوسیله پسماندهای آلی قابل تولید است. در هر روش تولیدی نسبت H_2/CO مهم می باشد که باید بین محدوده ۱ تا ۲ باشد. از نقطه نظر دیگر میتوان گفت که گازستنز بیشتر حاصل از تبدیل گاز طبیعی و هیدروکربنهای سنگین و یا ذغال سنگ می باشد. از آنجایی که بیشتر صنایع تمایل به تولید گازستنز از گاز طبیعی و هیدروکربنها را دارند می توان حدس زد که در آینده ذخایر ذغال سنگ ۶ برابر ذخایر نفت و گاز خواهند شد [۱۷]. در زیر به مهمترین روشهای تولید گازستنز اشاره می گردد.

۱-۳-۲-۱- گازی کردن ذغال سنگ^۱

گازی کردن ذغال سنگ مهمترین روش تولید گازستنز در فرآیندهای سنتز ذغال سنگ می باشد. 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 بوده اند [۱۸]. ولی با این حال تولید گازستنز از ذغال سنگ به همراه آب و هوا (و یا اکسیژن) دارای معایب زیر می باشد:

۱. مقدار کم هیدروژن در محصول

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

به طور تئوری چون هیدروکربنها دارای هیدروژن بیشتر و کربن کمتر نسبت به ذغال سنگ میباشد، در نتیجه اکسیداسیون جزئی هیدروکربنها تولید گازی با هیدروژن زیادت و CO_2 کمتر نسبت به گاز تولیدی حاصل از گازی کردن ذغال سنگ می کند [۱۸].

^۱. Coal Gazification

^۲. Lorgy

^۳. Taxaco

^۴. Koppers Totzek

^۵. Winkler

^۶. Water Gas Shift Reaction

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

مهمترین روش تولید گازستنز، تهیه آن از گاز طبیعی (CH_4) میباشد. برای این منظور روشهای متعددی مورد استفاده قرار می گیرند که در ادامه به بررسی چند روش از آنها خواهیم پرداخت:

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

۱-۳-۲-۲-۱- 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 می شود [۱۳]. مواد اولیه این روش H_2O و CH_4 میباشد 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 می شوند [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 می باشند [۱۹]. واکنش کلی تولید گازستنز از این روش عبارت است از:



¹. Steam Reforming

². Dry Reforming

³. Catalytic Partial Oxidation of Methane

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



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 می آید و به همین دلیل از این روش جهت تولید گاز سنتز در فرآیندهای FT، GTL^۱ و تولید متانول می توان استفاده نمود. واکنش (۳-۱) از اهمیت زیادی برخوردار است چرا که با طی مسیر معکوس می تواند 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) می توان نسبت هیدروژن به منواکسید کربن را در گاز سنتز تولیدی کاهش داد. شرایط واکنش باعث تغییر کوچکی در نسبت H_2/CO می شود، در عوض برگشت دوباره CO_2 به سیکل یا اضافه کردن CO_2 در خوراک ورودی باعث تغییر بزرگی در کاهش این نسبت می گردد. می توان نسبت H_2/CO گاز خروجی را با تغییر نسبت CO_2/CH_4 یا H_2O/CH_4 نیز تغییر داد.

۱-۳-۲-۲-۲- ریفورمینگ با دی اکسید کربن

این روش نسبت به روشهای قبلی مزایا و معایبی دارد، که از جمله آنها می توان به موارد ذیل اشاره نمود.

مزایای واکنش ریفورمینگ با دی اکسید کربن:

- سوزاندن و مصرف گازهای CH_4 و CO_2 که هر دو جزء گازهای گلخانه ای به شمار می آیند.
- رسیدن به نسبت مولی H_2/CO ، که برای تولید پاره ای سوخت های مایع مناسب می باشد.
- مصرف کم متان.

^۱. Gas to liquid

معایب واکنش ریفرمینگ با دی اکسید کربن:

- مشکل عمده این روش تشکیل کربن در نتیجه تجزیه متان میباشد که سبب غیرفعال شدن کاتالیست، هزینه زیاد فعال سازی دوباره کاتالیست و همچنین باعث بی شکل شدن کاتالیست میگردد. معادله انجام این واکنش به صورت زیر می باشد:



مطالعه بر روی کاتالیستهای ریفرمینگ CO₂ نشان داده که فلزات نجیب به عنوان مثال Rh, Pt, Ru, Ir به خوبی در این فرایند عمل می کنند [۲۰-۲۲]. قابل ذکر است که کاتالیستهای نیکل نیز فعالیت و انتخاب پذیری مشابه فلزات نجیب از خود نشان می دهند با این تفاوت که با تشکیل سریع کربن بر روی سطح کاتالیست فعالیت خود را از دست می دهند [۲۳]. با توجه به قیمت بالای فلزات نجیب همواره تلاش زیادی برای تقویت کردن Ni صورت می گیرد تا فعالیت و مقاومتش در برابر تشکیل کک بالا رود. این تغییرات را می توان با اضافه کردن اکسیدهای فلزات قلیایی خاکی که خاصیت اسیدی بالایی دارند بر روی پایه های فلزی ایجاد نمود [۲۴].

۱-۳-۲-۲-۳-۱- اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان

در فصل دوم این فرایند به طور کامل بررسی خواهد شد.

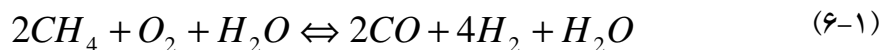
۱-۳-۲-۲-۴- روشهای جدید

امروزه ریفرمینگها در حضور CO₂ و یا H₂O به همراه O₂ (به عنوان خوراک اولیه) و با کمک کاتالیستهای جدید روند واکنش های تشکیل گازستز از ریفرمینگهای مزبور را به صورت های زیر تغییر داده اند [۲۵]:

- ریفرمینگ CH₄ در حضور CO₂ و O₂



- ریفورمینگ CH₄ در حضور H₂O و O₂



- ریفورمینگ سه تایی^۱

فرآیند تری ریفورمینگ ترکیبی از سه فرآیند ریفورمینگ بخار آب، CO₂ و اکسیداسیون جزئی متان می باشد که هر سه فرآیند در یک راکتور به صورت همزمان انجام می گیرند. آزمایشات نشان می دهد که ریفورمینگ سه تایی نه تنها تولید گاز سنتز به نسبت دلخواه H₂/CO=1.5-2 می کند بلکه قادر است از تشکیل کربن که یکی از مشکلات ریفورمینگ CO₂ می باشد نیز جلوگیری کند [۲۶]. ریفورمینگ سه تایی یک راه جدید مصرف و تبدیل دی اکسید کربن بدون هیچ گونه جداسازی است. در این روش برای تولید گاز سنتزی با نسبت دلخواه H₂/CO گاز طبیعی و گازهای سوختنی با هم مورد استفاده قرار می گیرند.

فرآیند ریفورمینگ سه تایی شامل واکنشهای زیر است [۲۶]:



- روش^۲ CNCP

این روش بر اساس جفت شدن همزمان دو فرآیند ریفورمینگ بخار آب و گازی کردن ذغال سنگ می باشد. این فرآیند یک فرآیند گرمازا، گرماگیر است که در یک راکتور انجام می گیرد. فرآیند تولید گاز سنتز از گاز طبیعی گرماگیر است در صورتی که گازی کردن ذغال سنگ گرمازا است. فرآیند گازی

¹. Tri Reforming

². Coal and Natural Gas Co-Conversion Process

کردن همزمان ذغال سنگ و هیدرو کربنها و تلاش برای تولید گازی با نسبت مناسب H_2/CO هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ نشر کمتر CO_2 در فضا که یک گاز گلخانه‌ای می‌باشد مقرون به صرفه می‌باشد. ماده اولیه این روش کک و یا ذغال سنگ به همراه گاز طبیعی می‌باشد که تولید نسبت H_2/CO بین ۱ و ۲ می‌کند. مزایای این روش نسبت به روش گازی کردن ذغال سنگ به قرار زیر می‌باشد [۲۷]:

- هزینه کمتر و تولید CO_2 کمتر
- تطبیق نسبت H_2/CO بین ۱ و ۲
- صرفه جویی در انرژی

فصل دوم

اکسیداسیون جزئی متان