

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

بررسی هدایت الکتریکی و عملکرد کاتالیزور  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  تقویت شده  
با منگنز، سریم و یا تنگستن برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان

توسط:

مهندس قیاسی کبیری

استاد راهنما:

دکتر عظیم ملکزاده

اساتید مشاور:

دکتر عباسعلی خدادادی

دکتر علیرضا طالبی زاده

شهریورماه 1389

به نام خدا

بررسی هدایت الکتریکی و عملکرد کاتالیزور  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  تقویت شده با منگنز،  
سربیم و یا تنگستن برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان

به وسیله‌ی:

مهندس قیاسی کبیری

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به‌عنوان بخشی  
از فعالیت‌های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

دکتر عظیم ملک‌زاده، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر عباسعلی خدادادی، استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران (استاد مشاور)

دکتر علیرضا طالبی‌زاده، استادیار دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران (استاد مشاور)

دکتر یدالله مرتضوی، استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران (استاد داور)

دکتر سید جواد معافی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر سید ناصر هاشمی، استادیار دانشکده علوم زمین دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریورماه ۱۳۸۹

تقدیم به زیباترین و اثره های زندگیم

پدر و مادر عزیزم

یاران مهربان، دوست داشتنی و صبور در لحظه های تلخ و شیرین زندگی.

و تقدیم به

محبوبه، مهدی و محمد عزیز

دوستان خوب کودکی و حامیان امروز، آنانکه همواره جرعه نوش جام محبتشان بودم.

و تمامی کسانی که دوستان دارم.

## سپاسگزاری

حمد و سپاس خداوندگاری را که ستایش او مایه رحمت و برکت است و بی لطف بی پایان او هیچ سرانجامی مقدور نمی باشد. اینک که به لطف و یاری خداوند متعال توانستم این مجموعه را به پایان برسانم، بر خود لازم می دانم تا از همه کسانی که در انجام آن یاری ام نموده اند تشکر و سپاسگزاری نمایم.

بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از وجود سرشار از تلاش و جدیت استادانهای ارجمندم، جناب آقای دکتر عظیم ملک زاده که در تمام مدت انجام این پایان نامه مرابراهنمایی، هم فکری و مساعدت های خودیاری نمودند ابراز می نمایم.

نهایت تشکر و قدردانی از اساتید مشاور، جناب آقای دکتر عباسعلی خدا دادی و جناب آقای دکتر علیرضا طالبی زاده.

تقدیر و تشکر فراوان از زحمات اساتید محترم جناب آقای دکتریداننده مرتضوی و جناب آقای دکتر سید جواد معانی که زحمات مطالعه، ارزیابی و داوری پایان نامه را تقبل نمودند و سپاس فراوان از جناب آقای دکتر سید ناصر هاشمی نماینده محترم شورای تحصیلات تکمیلی.

## چکیده

بررسی هدایت الکتریکی و عملکرد کاتالیزور  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  تقویت شده با منگنز، سریم و یا تنگستن برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان

به وسیله‌ی:

مهناز قیاسی کبیری

در این تحقیق عملکرد کاتالیزورهای ترکیبی سولفات سدیم با فلزات مختلف منگنز، سریم و تنگستن بر پایه‌ی سیلیس، برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان در رآکتور بستر ثابت، در شرایط وزنی 500 میلی‌گرم کاتالیزور، جریان حجمی خوراک 140 میلی‌لیتر بر دقیقه و نسبت متان به اکسیژن 5 به 1 و نسبت متان به هوای 1 به 1 در دمای 775، 800 و 825 درجه‌ی سانتی‌گراد مطالعه شد. مشخصات کاتالیزورها توسط آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)، طیف‌سنجی رامان لیزری (LRS)، طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDS)، مطالعه‌ی ریخت شناسی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، پلاسمای جفت شده‌ی القائی (ICP) و نورسنجی شعله (FP) بررسی شد. میزان هدایت الکتریکی کاتالیزورها در جو اکسنده‌ی اکسیژن و هوا اندازه‌گیری و با میزان هدایت الکتریکی طی بررسی تست عملکرد کاتالیزوری تحت شرایط واکنش زوج شدن اکسایشی متان مقایسه شد. نتایج نشان داد که هدایت الکتریکی با فعالیت کاتالیزوری رابطه‌ی مستقیم دارد. کاتالیزورهای تهیه شده‌ی بی‌شکل، پس از قرار گرفتن در شرایط واکنش زوج شدن اکسایشی متان بلوری شدند. ارتباط مستقیمی بین درصد بلوری شدن و عملکرد کاتالیزورها مشاهده نشد. بهترین عملکرد با کاتالیزور  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  در حضور اکسنده‌ی هوا مشاهده شد. سینتیک فرایند زوج شدن اکسایشی متان بر روی این کاتالیزور در محدوده‌ی دمایی  $750-825^\circ\text{C}$ ، زمان تماسی  $267-472 \text{ kg.s.m}^{-3}$  و نسبت متان به اکسیژن 10-2/5 در فشار اتمسفریک مورد بررسی قرار گرفت. از میان مدل‌های سینتیکی متداول، چهار مدل انتخاب و پارامترهای بهینه‌ی آن تعیین شد. به‌منظور بررسی معادلات سینتیکی غیرخطی از الگوریتم ژنتیک استفاده گردید. مدل پیشنهادی استانچ در گستره‌ی وسیع‌تری در تطابق با رفتار کاتالیزور بود. نتایج نشان داد که این مدل قادر است میزان تبدیل متان و گزینش‌پذیری اکسیدهای کربن، اتان و اتیلن را با خطای متوسط کمتر از  $\pm 20\%$  پیش‌بینی کند.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه
3	1-1-1- تبدیل گاز طبیعی
4	1-1-1-1- فرایند تبدیل غیر مستقیم متان
5	1-1-1-2- فرایند تبدیل مستقیم متان
5	1-1-2-1-1- اکسیداسیون جزئی متان
5	1-1-2-2-1-1- زوج شدن متان با کلر (فرایند بنسون)
6	1-1-2-3-1-1- فرایند هالز
6	1-1-2-4-1-1- زوج شدن اکسایشی متان
7	1-2-1- نگاهی به فرایند زوج شدن اکسایشی متان
9	1-2-1- سینتیک و مکانیسم واکنش OCM
11	1-2-2-1- کاتالیزورهای فرایند زوج شدن اکسایشی متان
12	1-2-2-2-1- فلزات قلیایی و قلیایی خاکی
13	1-2-2-2-2-1- لانتانیدها و اکتینیدها
13	1-2-2-3-2-1- فلزات واسطه
14	1-2-3-2-1- رآکتورهای فرایند OCM
15	1-3-2-1- رآکتور بستر ثابت
17	3-1- هدف تحقیق
19	فصل دوم: بخش تجربی
20	1-1- روش ساخت کاتالیزورها
21	2-2- سیستم آزمایشگاهی بررسی عملکرد کاتالیزورها
23	3-2- رآکتور
24	4-2- اندازه گیری دبی حجمی

24.....	5-2- کروماتوگرافی گازی جهت آنالیز محصولات .....
25.....	6-2- روش انجام تست‌های عملکرد کاتالیزوری.....
26.....	1-6-2- تست‌های عملکرد جهت تعیین کاتالیزور بهینه .....
26.....	2-6-2- مطالعات سینتیکی کاتالیزور $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$ .....
27.....	7-2- تعیین مشخصات کاتالیزور .....
27.....	1-7-2- مطالعه‌ی پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری.....
28.....	2-7-2- مطالعه‌ی ریخت شناسی سطح کاتالیزورها.....
28.....	3-7-2- طیف‌بینی مادون قرمز (IR) .....
28.....	4-7-2- نورسنجی شعله .....
29.....	5-7-2- آنالیز عنصری توسط پلاسمای جفت شده القایی (ICP) .....
29.....	6-7-2- طیف‌بینی رامان (LRS) .....
29.....	7-7-2- اندازه گیری و محاسبات هدایت الکتریکی .....
32.....	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری .....</b>
33.....	1-3- نتایج بررسی عملکرد و هدایت الکتریکی .....
35.....	2-3- نتایج بررسی الگوی پراش پرتو ایکس.....
40.....	3-3- محاسبه‌ی اندازه ذرات .....
41.....	4-3- درصد بلوری شدن .....
42.....	5-3- نتایج طیف‌بینی مادون قرمز.....
47.....	6-3- نتایج طیف‌بینی رامان .....
51.....	7-3- نتایج بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز EDS.....
53.....	8-3- نتایج آنالیز نورسنجی شعله‌ای.....
54.....	9-3- نتایج آنالیز عنصری توسط پلاسمای جفت شده القایی.....
55.....	10-3- نتایج حاصل از مطالعات سینتیکی بر روی کاتالیزور بهینه .....
56.....	1-10-3- نتایج تجربی حاصل از فرایند OCM در شرایط عملیاتی مختلف.....
58.....	1-1-10-3- تاثیر دما .....
58.....	2-1-10-3- تاثیر نسبت متان به اکسیژن .....
59.....	3-1-10-3- تاثیر زمان تماسی .....
60.....	4-1-10-3- تاثیر سرعت فضایی جریان گاز (GHSV).....



- 60.....2-10-3- واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن.....
- 61.....3-10-3- مدل‌های سینتیکی بررسی شده در این تحقیق.....
- 61.....1-3-10-3- مدل پاور- لو (مدل توانی).....
- 64.....2-3-10-3- مکانیسم الی- ریدل.....
- 66.....3-3-10-3- مکانیسم مارس- وانکرولن.....
- 68.....4-3-10-3- شبکه واکنش استانچ.....
- 73.....فصل چهارم: پیشنهادات.....
- 76.....مراجع.....
- 86.....پیوست.....
- 87.....پیوست 1- توزیع گازهای سیستم.....
- 88.....پیوست 2-.....
- شکل 1: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $5\%Na_2SO_4/SiO_2$  قبل از انجام تست کاتالیزوری، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجه‌ی سانتی‌گراد.....88
- شکل 2: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+4\%Mn)/SiO_2$  قبل از انجام تست کاتالیزوری، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجه‌ی سانتی‌گراد.....89
- شکل 3: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+4\%Ce)/SiO_2$  قبل از انجام تست کاتالیزوری، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجه‌ی سانتی‌گراد.....90
- شکل 4: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+3.13\%W)/SiO_2$  قبل از انجام تست کاتالیزوری، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجه‌ی سانتی‌گراد.....91
- شکل 5: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+4\%Mn+3.13\%W)/SiO_2$  قبل از انجام تست کاتالیزوری، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجه‌ی سانتی‌گراد.....92
- شکل 6: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+4\%Ce+3.13\%W)/SiO_2$  قبل از انجام تست کاتالیزوری، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجه‌ی سانتی‌گراد.....93
- شکل 7: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $5\%Na_2SO_4/SiO_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو OCM.....94
- شکل 8: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+4\%Mn)/SiO_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو OCM.....95
- شکل 9: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+4\%Ce)/SiO_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو OCM.....96
- شکل 10: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌ی  $(5\%Na_2SO_4+3.13\%W)/SiO_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو OCM.....97

- شکل 11: الگوی پراش اشعه ایکس نمونهی  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو OCM. 98.....
- شکل 12: الگوی پراش اشعه ایکس نمونهی  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Ce} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو OCM. 99.....
- شکل 13: تصویر SEM نمونهی  $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  قبل از واکنش، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجهی سانتی گراد. 100.....
- شکل 14: تصویر SEM نمونهی  $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو واکنش زوج شدن اکسایشی متان. 100.....
- شکل 15: تصویر SEM نمونهی  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  قبل از واکنش، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجهی سانتی گراد. 101.....
- شکل 16: تصویر SEM نمونهی  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو واکنش زوج شدن اکسایشی متان. 101.....
- شکل 17: آنالیز EDS کاتالیزور  $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  قبل از واکنش، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجهی سانتی گراد. 102.....
- شکل 18: آنالیز EDS کاتالیزور  $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو واکنش زوج شدن اکسایشی متان. 103.....
- شکل 19: آنالیز EDS کاتالیزور  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  قبل از واکنش، 8 ساعت کلسینه شده در دمای 800 درجهی سانتی گراد. 104.....
- شکل 20: آنالیز EDS کاتالیزور  $(5\% \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{Mn} + 3.13\% \text{W})/\text{SiO}_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری در جو واکنش زوج شدن اکسایشی متان. 105.....
- پیوست 3- منحنی کالیبراسیون نورسنجی شعله‌ای. 106.....
- پیوست 4- 107.....
- 1- الگوریتم ژنتیک. 107.....
- 2- اجزای الگوریتم ژنتیک. 108.....
- 3- جعبه ابزار الگوریتم ژنتیک در نرم افزار Matlab. 109.....

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول 1-1: نتایج انجام واکنش OCM در رآکتورهای مختلف	16
جدول 1-2: کاتالیزورهای بررسی شده در این تحقیق	20
جدول 2-2: فشار تنظیم شده قسمت‌های مختلف کروماتوگراف گازی	25
جدول 3-2: دمای تنظیم شده قسمت‌های مختلف کروماتوگراف گازی	25
جدول 1-3: نتایج تست عملکرد کاتالیزوری در خوراک شامل نسبت 1/1 متان به هوا	34
جدول 2-3: نتایج تست عملکرد کاتالیزوری در خوراک شامل نسبت 5/1 متان به اکسیژن	35
جدول 3-3: اندازه ذرات کاتالیزورها بر اساس معادله‌ی شرر	40
جدول 4-3: درصد بلوری شدن کاتالیزورها	41
جدول 5-3: ترتیب افزایش شدت پیک‌های مادون قرمز کاتالیزورها پس از قرار گرفتن در شرایط واکنش	44
جدول 6-3: مقایسه‌ی مقادیر سدیم تئوری و تجربی حاصل از نورسنجی شعله‌ای	54
جدول 7-3: مقایسه‌ی مقادیر گوگرد تئوری و تجربی و هم‌چنین درصد گوگرد باقی‌مانده	55
جدول 8-3: مقایسه‌ی مقادیر سدیم تئوری و تجربی حاصل از پلاسمای جفت شده القایی	55
جدول 9-3: نتایج عملکرد کاتالیزوری در زمان تماسی $267/86 \text{ kg.s.m}^{-3}$ و نسبت $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$	57
جدول 10-3: نتایج عملکرد کاتالیزوری در دمای $800^\circ\text{C}$ و زمان تماسی $267/86 \text{ kg.s.m}^{-3}$	57
جدول 11-3: نتایج عملکرد کاتالیزوری در دمای $800^\circ\text{C}$ و نسبت $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$	57
جدول 12-3: نتایج عملکرد کاتالیزوری در شرایط نسبت متان به اکسیژن و سرعت‌های فضایی مختلف در دمای $800^\circ\text{C}$	57
جدول 13-3: واکنش‌های مدل پاور - لو	62
جدول 14-3: ثوابت سرعت مکانیسم پاور - لو	63
جدول 15-3: مقایسه‌ی سرعت تبدیل متان تجربی با سرعت تبدیل متان حاصل از پیش‌بینی مدل پاور - لو	64
جدول 16-3: ثوابت سرعت مکانیسم الی - ریدل	65

- جدول 3-17: ثوابت سینتیکی مکانیسم ماریس - وانکرولن ..... 67
- جدول 3-18: واکنش‌های مدل استانچ ..... 70
- جدول 3-19: معادله‌های سرعت مدل استانچ ..... 70
- جدول 3-20: ضرایب سینتیکی مدل استانچ، تعیین شده توسط الگوریتم ژنتیک ..... 71

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل 1-1: شمایی از رآکتور بستر ثابت .....	15
شکل 1-2: شماتیک سیستم آزمایشگاهی بررسی فعالیت کاتالیزورها .....	22
شکل 2-2: شمایی از رآکتور آزمایشگاهی مورد استفاده .....	23
شکل 3-2: جریان سنج حبابی .....	24
شکل 4-2: شمایی از مدار اندازه‌گیری هدایت الکتریکی .....	30
شکل 5-2: نمای سیستم اندازه‌گیری هدایت الکتریکی .....	31
شکل 1-3: الگوی پراش پرتو ایکس قبل از واکنش کاتالیزورهای (a) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ , (b) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}/\text{SiO}_2$ , (c) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}/\text{SiO}_2$ , (d) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (e) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (f) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ که به مدت 8 ساعت در دمای $800^\circ\text{C}$ کلسینه شد .....	38
شکل 2-3: الگوی پراش پرتو ایکس پس از واکنش کاتالیزورهای (a) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ , (b) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}/\text{SiO}_2$ , (c) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}/\text{SiO}_2$ , (d) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (e) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (f) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ که به مدت 3 ساعت در جو واکنش OCM قرار گرفت .....	39
شکل 3-3: طیف مادون قرمز $\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ بی‌شکل و کاتالیزورهای قبل از واکنش که به مدت 8 ساعت در دمای $800^\circ\text{C}$ کلسینه شد. ....	45
شکل 4-3: طیف مادون قرمز $\text{SiO}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ بی‌شکل و کاتالیزورهای ساخته شده که به مدت 3 ساعت در جو واکنش OCM قرار گرفت. ....	46
شکل 5-3: طیف رامان قبل از واکنش کاتالیزورهای (a) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ , (b) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}/\text{SiO}_2$ , (c) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}/\text{SiO}_2$ , (d) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (e) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (f) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ که به مدت 8 ساعت در دمای $800^\circ\text{C}$ کلسینه شد. ....	49
شکل 6-3: طیف رامان کاتالیزورهای (a) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ , (b) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}/\text{SiO}_2$ , (c) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}/\text{SiO}_2$ , (d) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (e) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Mn}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ , (f) $5\% \text{Na}_2\text{SO}_4+4\% \text{Ce}+3.13\% \text{W}/\text{SiO}_2$ که به مدت 3 ساعت در جو واکنش OCM قرار گرفت .....	50

- شکل 3-7: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی 23193 و آنالیز EDS کاتالیزور  $(5\%Na_2SO_4)/SiO_2$  قبل از قرار گرفتن در شرایط واکنش. 52.....
- شکل 3-8: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی 23193 و آنالیز EDS کاتالیزور  $(5\%Na_2SO_4)/SiO_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری. 52.....
- شکل 3-9: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی 23193 و آنالیز EDS کاتالیزور  $(5\%Na_2SO_4+4\%Mn+3.13\%W)/SiO_2$  قبل از قرار گرفتن در شرایط واکنش. 53.....
- شکل 3-10: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی 23193 و آنالیز EDS کاتالیزور  $(5\%Na_2SO_4+4\%Mn+3.13\%W)/SiO_2$  پس از 3 ساعت تست کاتالیزوری. 53.....
- شکل 3-11: تاثیر دما بر تبدیل متان و گزینش‌پذیری محصولات  $C_2$  در  $CH_4/O_2=5$  و زمان تماسی  $267/86\text{ kg.s.m}^{-3}$ . 58.....
- شکل 3-12: تاثیر نسبت  $CH_4/O_2$  بر گزینش‌پذیری محصولات  $C_2$  و نسبت  $C_2H_4/C_2H_6$  در دمای  $800^\circ C$  و زمان تماسی  $267/86\text{ kg.s.m}^{-3}$ . 59.....
- شکل 3-13: تاثیر نسبت  $CH_4/O_2$  بر نسبت  $C_2H_4/C_2H_6$  در دمای  $800^\circ C$  و زمان تماسی  $267/86\text{ kg.s.m}^{-3}$ . 59.....
- شکل 3-14: تاثیر زمان تماسی بر تبدیل متان و گزینش‌پذیری محصولات  $C_2$  در  $CH_4/O_2=5$  و دمای  $800^\circ C$ . 60.....
- شکل 3-15: بررسی خطی بودن معادله‌ی 3-7. 62.....
- شکل 3-16: بررسی خطی بودن معادله‌ی 3-8. 62.....
- شکل 3-17: بررسی تطابق پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی در معادله‌ی 3-7. 63.....
- شکل 3-18: بررسی تطابق پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی در معادله‌ی 3-8. 63.....
- شکل 3-19: بررسی خطی بودن معادله‌ی 3-16. 65.....
- شکل 3-20: بررسی تطابق پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی در معادله‌ی 3-16. 65.....
- شکل 3-21: بررسی خطی بودن معادله‌ی 3-22. 67.....
- شکل 3-22: بررسی خطی بودن معادله‌ی 3-23. 67.....
- شکل 3-23: بررسی تطابق پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی در معادله‌ی 3-22. 68.....
- شکل 3-24: بررسی تطابق پیش‌بینی مدل با داده‌های تجربی در معادله‌ی 3-23. 68.....
- شکل 3-25: شبکه واکنش OCM بر اساس مدل پیشنهادی استانچ. 69.....
- شکل 3-26: مقایسه داده‌های حاصل از مدل‌سازی با مقادیر تجربی (a) درصد تبدیل متان، (b) گزینش‌پذیری اکسیدهای کربن، (c) گزینش‌پذیری اتان، (d) گزینش‌پذیری اتیلن. 72.....

## فهرست نشانه های اختصاری

ASTM = American Society for testing of Materials  
A to D = Analog to Digital  
BET = Brunauer–Emmett–Teller Surface Area Determination  
C = Conversion  
Cat = Catalyst  
 $C_{\text{Balance}}$  = Carbon Balance  
C+S = Conversion + Selectivity  
 $C_{2+}$  = Hydrocarbon Molecules  
 $CO_x$  = Carbon Oxides  
EDS = Energy Dispersive Spectrometry  
FBR = Fixed Bed Reactor  
FID = Flammable Ionization Detector  
FP = Flame Photometry  
FT-IR = Fourier Transform Infrared Spectroscopy  
FWHM = Full Width at Half Maximum  
GA = Genetic Algorithm  
G.C = Gas Chromatograph  
GHSV = Gas Hourly Space Velocity  
I = Intensity  
ICP = Inductively Coupled Plasma  
LRS = Laser Raman Spectroscopy  
MFC = Mass Flow Controller  
OCM = Oxidative Coupling of Methane  
PMR = Porous Membrane Reactor  
Redox = Oxidation-Reduction  
RFR = Reverse Flow Reactor  
S = Selectivity  
SEM = Scanning Electron Microscopy  
STP = Standard Temperature & Pressure  
T = Temperature  
TWV = Three Way Valve  
TZFBR = Tow Zone Fluidized Bed Reactor  
XRD = X-Ray Diffraction  
Y = Yield



# فصل اول

## مقدمہ





## 1- مقدمه

مصرف رو به رشد گاز طبیعی در جهان و روند رو به کاهش منابع فسیلی و تجدیدناپذیر در دنیا نوید تحولی بزرگ در چگونگی به کارگیری گاز طبیعی توسط بشر در سال‌های آتی است. بحران نفتی دهه‌ی 70 میلادی و اکتشاف مقادیر زیاد میدان‌های گاز طبیعی سبب شد تا تلاش زیادی برای تحقیق در زمینه‌ی تبدیل گاز طبیعی به سوخت‌های مایع و مهم‌تر از آن به منبع تولید محصولات پتروشیمی صورت گیرد. در ابتدا این تلاش‌ها بر روی بهبود روش‌های موجود بر مبنای هیدروژناسیون مونوکسیدکربن متمرکز گردید. این طرح به دلیل غیر اقتصادی بودن کنار گذاشته شد و به جای آن تحقیقات در راستای استفاده از گاز طبیعی به عنوان منبع سوختی و شیمیایی فراوان و ارزان دنبال شد.

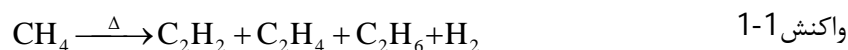
با توجه به مصرف جهانی سالانه گاز طبیعی و افزایش ذخایر شناخته شده‌ی گاز طبیعی جهان پیش‌بینی می‌شود که دست کم تا صد سال آینده بتوان از ذخایر گاز طبیعی استفاده کرد [1]. منابع گازی با سرعت بیشتری نسبت به منابع نفتی در حال افزایش هستند. انتظار می‌رود این روند در طول قرن 21 نیز ادامه داشته باشد [2]. حدود 30 درصد ذخایر ثبت شده‌ی گاز طبیعی در منطقه‌ی خاورمیانه قرار دارد. کشور ما ایران، با توجه به اعداد و ارقام منتشر شده در سال 1994 میلادی، دارای 141 تریلیون متر مکعب ذخیره‌ی گازی ثبت شده است که این مقدار حدود 17 درصد کل ذخایر جهان را شامل می‌شود. از این نظر بعد از کشور روسیه در مقام دوم قرار داریم. در واقع ایران نیمی از گاز طبیعی منطقه‌ی خاورمیانه را در اختیار دارد.

بیشتر منابع گاز طبیعی در مناطق دور از مجتمع‌های صنعتی و یا به صورت فراساحلی قرار دارند. اغلب خطوط لوله برای انتقال گاز مناطق دوردست به بازارهای احتمالی وجود ندارد. مایع سازی گاز طبیعی برای حمل با کشتی‌های اقیانوس پیما گران است. تقریباً 11 درصد گاز تولید شده دوباره به منابع تزریق می‌شود و متاسفانه 4 درصد دیگر نیز به صورت مشعل به هدر می‌رود که باعث اتلاف منابع هیدروکربنی می‌شود. از این رو تلاش می‌شود تا با احداث مراکز تبدیل، گاز طبیعی در محل به دست آمدن، به مواد با ارزش‌تری تبدیل گردد.

متان جزء عمده‌ی گاز طبیعی است که در حفاری چاه‌های نفت و گاز در نقاط مختلف جهان از دل زمین خارج می‌شود. با توجه به ناحیه‌ی مورد نظر متان بین 83 تا 97 درصد حجمی گاز طبیعی را تشکیل می‌دهد. موادی نظیر هیدروکربن‌های سبک و سنگین از ترکیبات دو کربنه تا سی کربنه،  $N_2$ ،  $H_2S$ ،  $H_2O$  و غیره همراه متان استخراج می‌شوند که هر یک با روش‌های مختلفی از متان جدا می‌گردند. برای مثال  $H_2S$  طی فرایندهای مختلف و با استفاده از برج‌های جذب و دفع آمین از متان جدا می‌گردد. سایر مواد نیز طی فرایندهای پیچیده‌ی دیگری از متان جدا می‌شوند. تمام این فرایندها دست به دست هم می‌دهند تا متان جداسازی شده به عنوان محصول نهایی خلوص بالایی، حدود 99/98 درصد، داشته باشد. در حال حاضر متان به عنوان سوختی تمیز و ارزان در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد، هم‌چنین از متان جهت گرم کردن منازل استفاده می‌شود. مصرف عمده‌ی دیگر متان در نیروگاه‌ها برای تولید نیروی برق است. متان از بسیاری جهات، مانند در دسترس بودن در مراکز پر جمعیت، راحت بودن خالص‌سازی برای گرفتن ترکیبات گوگرددار و این واقعیت که در میان هیدروکربن‌ها بیشترین مقدار گرمای سوخت نسبت به مقدار  $CO_2$  تشکیل شده را دارد، سوختی ایده‌آل می‌باشد. گاز طبیعی، به عنوان خوراک اولیه‌ی واحدهای تبدیل متان به محصولات با ارزش‌تر، در کشور ما به مقدار فراوان و با قیمت پایین وجود دارد. این امر نقش بسیار اساسی در توجیه پذیری لزوم انجام تحقیقات بر روی طرح تبدیل متان به محصولات با ارزش دارد.

## 1-1- تبدیل گاز طبیعی

متان از نظر ترمودینامیکی پایدارترین آلکان است که ناشی از مقدار انرژی آزادگیس منفی آن می‌باشد. وارد کردن متان در واکنش به معنای شکستن پیوند بسیار قوی کربن- هیدروژن آن می‌باشد (انرژی پیوند  $105 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). بنابراین واکنش متان برای تولید هیدروکربن‌هایی که نسبت به متان پایداری کمتری دارند توسط تعادل ترمودینامیکی محدود و به انرژی اعمال شده‌ی زیادی نیاز دارد. پیرولیز متان، شکستن پیوند کربن- هیدروژن مولکول متان توسط گرما، فرایندی است که طی آن متان در دمای بالا هیدروژن‌زدایی و سپس به محصولات دوکربنه تبدیل می‌شود (واکنش 1-1).



گزارشات منتشر شده در مورد فرایند پیرولیز متان نشان می‌دهد که فقط در دمای بیش از 1200 درجه‌ی سانتی‌گراد و زمان اقامت کم خوراک ورودی (گاز متان)، مقدار اتیلن و استیلن تولیدی زیاد خواهد بود. بنابراین استفاده از این روش در مقیاس‌های بزرگ مقرون به صرفه نیست.

در ادامه فرایندهای مختلف به کار گرفته شده برای تولید محصولات با ارزش‌تر از متان بررسی می‌شود. این فرایندها، با توجه به نحوه‌ی تبدیل متان، به دو دسته قابل تقسیم است:

الف) تبدیل غیر مستقیم متان و

ب) تبدیل مستقیم متان

فرایندهای مربوط به هر یک از این تقسیم‌بندی به صورت خلاصه در ذیل آمده است.

### 1-1-1- فرایند تبدیل غیر مستقیم متان

در این روش، ابتدا متان به گاز سنتز<sup>1</sup>، مخلوطی از هیدروژن و مونوکسید کربن، تبدیل و سپس از طریق فرایندهای دیگر به محصولات با ارزش‌تر تبدیل می‌گردد. گاز سنتز از طریق واکنش رفرمینگ با بخار آب<sup>2</sup> تولید می‌شود (واکنش 2-1).



این واکنش به شدت گرماگیر است و با استفاده از کاتالیزور نیکل در فشار 20 اتمسفر و دمای 900 درجه‌ی سانتی‌گراد انجام می‌گیرد. هیدروژن تولید شده از واکنش را می‌توان برای تولید آمونیاک استفاده کرد. آمونیاک مصرف عمده‌ای در صنایع تولید کود شیمیایی دارد. تولید کودهای شیمیایی به صورت مداوم در حال افزایش است. در مقایسه با گستردگی منابع گازی، مصرف متان از این طریق بسیار ناچیز است. گاز سنتز در فرایندهای متنوع صنعتی قابل تبدیل به متانول، بنزین، و دیگر سوخت‌های مایع است. طی هیدروژن‌دار کردن CO متانول تشکیل می‌شود که می‌تواند ماده اولیه برای تولید محصولات شیمیایی دیگر باشد (واکنش 3-1).



متانول تولیدی قابل تبدیل به بنزین است، بنزین تهیه شده از فرایندهای فوق، گران‌تر از بنزین تهیه شده از نفت خام است. دلیل این امر پرهزینه بودن فرایند تهیه گاز سنتز است [3].

<sup>1</sup> Synthetic Gas

<sup>2</sup> Steam Reforming

هم‌چنین در فرایند فیشر-تراپس<sup>1</sup>، از طریق بسپارش کاهشی مونوکسیدکربن و هیدروژن، هیدروکربن‌های خطی، اولفین‌های مختلف و الکل‌ها، تولید می‌گردند. در روش‌های مذکور، ابتدا متان به گاز سنتز تبدیل و سپس به محصولات سوختی مایع تبدیل می‌شود. به‌همین دلیل این روش‌ها گران هستند. لذا فرایند تبدیل مستقیم متان بیشتر مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است.

### 1-1-2- فرایند تبدیل مستقیم متان

تحقیقات با هدف شناسایی فرایندهای جدید برای تبدیل مستقیم متان و اجتناب از تولید گاز سنتز به‌عنوان محصول واسطه، به‌طور عمده از دهه‌ی هشتاد میلادی توسعه یافته است. فرایندهای ذیل مهم‌ترین روش‌های مستقیم تبدیل متان هستند. این فرایندها به‌طور بالقوه، راندمان بیشتری از نظر انرژی نسبت به روش‌های غیر مستقیم دارند. دلیل این امر فقدان مرحله‌ی تولید گاز سنتز است که نیاز به انرژی زیاد و دمای بالا دارد.

### 1-1-2-1- اکسیداسیون جزئی متان

طی این فرایند، متان در مجاورت اکسیژن، طبق واکنش 1-4 به متانول تبدیل می‌شود.



محصول متانول نسبت به متان پایداری کمتری دارد و می‌تواند به‌راحتی به محصولات نامطلوب، اکسیدهای کربن، اکسید شود. برای افزایش گزینش‌پذیری متانول و ترکیبات اکسیژنه مطلوب تا حدود 80 درصد، لازم است که میزان تبدیل متان در حدود 8 درصد نگه داشته شود. این امر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

### 1-1-2-2- زوج شدن متان با کلر (فرایند بنسون<sup>2</sup>)

کلر به آسانی با متان واکنش داده و کلرومتان و کلرید هیدروژن تولید می‌شود. پیرولیز کلرومتان منجر به تولید رادیکال‌های متیل می‌گردد. در دماهای بسیار زیاد (حدود 1200

<sup>1</sup> Fischer-Tropsch Process (F.T)

<sup>2</sup> Benson Process