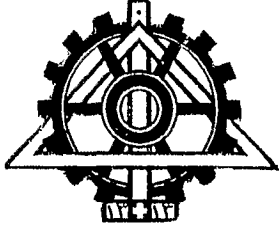


مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تیمت

۱۳۷۸ / ۷ / ۲۷

بنام خدا

دانشگاه تهران - دانشکده فنی



پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

مهندسی شیمی

عنوان

بررسی اثرات افزودن آب و دی اکسید کربن در واکنش

زوج شدن اکسایشی متان (OCM)

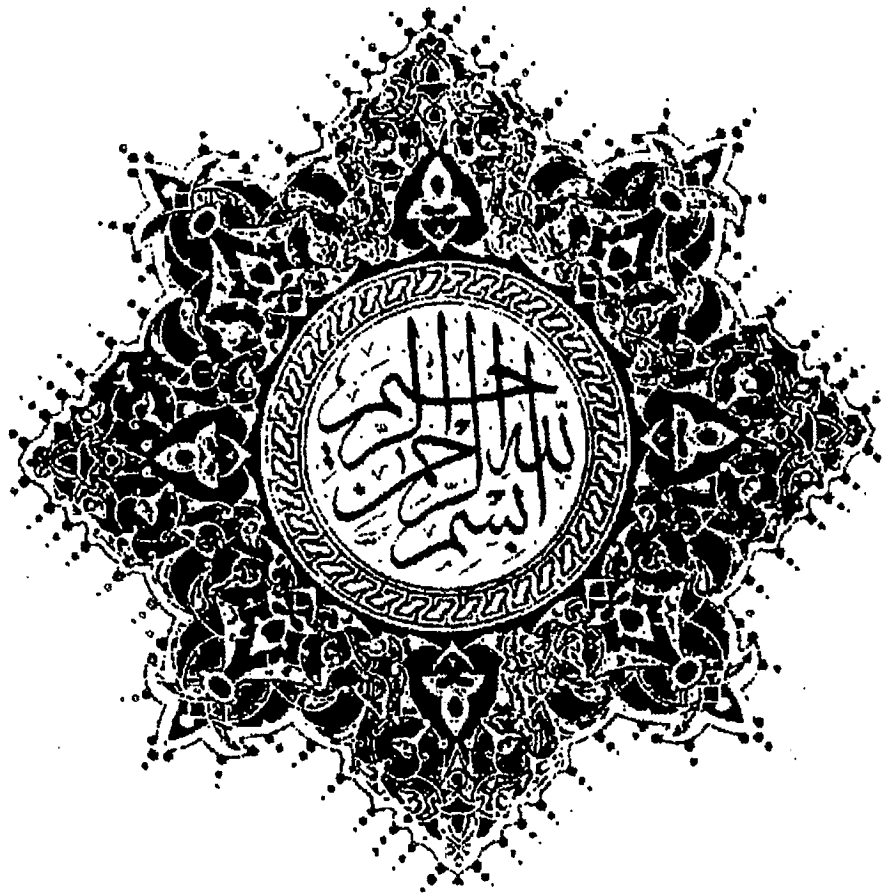
۳۹۸۲/ا

استاد راهنما: دکتر عباسعلی خدادادی

نگارنده: علیمراد رشیدی



شهریور ماه ۱۳۷۸



تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

تقدیر و تشکر

"الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي هَدَانَا لِهَذَا وَمَا كُنَّا لِنَهْتَدِيَ لَوْلَا أَنْ هَدَانَا اللَّهُ"

در آغاز این پایان نامه لازم می دانم که از زحمات بی دریغ استاد عزیز و ارجمندم، جناب آقای دکتر عباسعلی خدادادی و استاد مشاور خود جناب آقای دکتر یدالله مرتضوی که راهنمایی های ارزنده آنها همواره رهگشایم بوده اند تشکر و قدردانی می نمایم. همچنین از (اساتید بخش مهندسی شیمی دانشگاه واترلو - کانادا) *Prof.R.R.Hudgins* و *Prof.P.L.Silveston* از جهت اینکه بسیاری از دستگاههای مورد نیاز این پایان نامه را، از طریق استاد راهنمایم در اختیار من قرار دادند، تشکر و قدردانی می نمایم.

همچنین از اساتید گرامی جناب آقای دکتر علی اصغر حمیدی و جناب آقای دکتر محمد مهدی منتظر رحمتی که زحمت بازخوانی این پایان نامه را متقبل گردیدند، کمال تشکر و سپاس را دارم.

چکیده

در این تحقیق اثرات افزودن بخار آب و دی‌اکسیدکربن روی واکنش زوج شدن اکسایشی متان با عملکرد حالت پایدار در حضور کاتالیزورهای Li/MgO و Ce/Li/MgO بررسی شده است. در ابتدا دو کاتالیزور Li:MgO با نسبت ۵:۴۵ و Ce:Li:MgO با نسبت ۵:۴۵:۵۰ تهیه گردید. هر دو کاتالیزور در دماهای 800°C و 500°C کلسینه شد. مقایسه این دو دما نشان داد که در 500°C انتخاب پذیری با گذشت زمان افت می‌کند حال آنکه در 800°C تقریباً بدون تغییر می‌ماند.

آزمایشات حالت پایدار نشان می‌دهد که شرایط بهینه برای هر دو کاتالیزور بصورت $\frac{\text{CH}_4}{\text{O}_2} = 3$ و 800°C و $\frac{3}{2}$ رقیق کننده می‌باشد.

نتایج آزمایش نشان می‌دهد که افزودن بخار آب به واکنشگرها در حضور کاتالیزور Li/MgO باعث افزایش انتخاب پذیری C_2 ، به میزان ۱۴ درصد شد ولی میزان تبدیل تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرد. برای کاتالیزور Ce/Li/MgO ، درصد تبدیل و انتخاب پذیری هر دو بدون تغییر ماند. افزودن بخار آب همچنین نسبت اتیلن به اتان در محصولات را برای هر دو کاتالیزور به میزان ۶۰ درصد نسبت به بدون آب افزایش می‌دهد. همچنین آب دمای بهینه عملکرد دو کاتالیزور را از 800°C به 775°C کاهش می‌دهد.

اثر CO_2 روی واکنش OCM بررسی شد و نتایج نشان می‌دهد که غلظتهای مختلف CO_2 (۹/۶٪ - ۰) اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی درصد تبدیل و انتخاب پذیری ندارد. با تغییر دما از 775°C تا 850°C ، وقتی که غلظت CO_2 ۹/۶٪ باشد انتخاب پذیری به میزان ۱۷ درصد کاهش و میزان تبدیل ۴ درصد افزایش می‌یابد.

اثر CO_2 همچنین بر روی واکنش ODE در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO بررسی شد و نتایج نشان می‌دهد غلظتهای کم CO_2 (۵٪ - ۰) تغییری در درصد تبدیل و انتخاب پذیری ایجاد نمی‌کند ولی با افزایش CO_2 (۹/۶٪ - ۵٪) پارامتر انتخاب پذیری به میزان ۱۳٪ کاهش یافت و میزان تبدیل تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرد.

Effects of H₂O and CO₂ on oxidative coupling of Methane and Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Li/MgO and Ce/Li/MgO

By: Ali Morad Rashidi

Supervisor: Dr. Abass Ali Khodadadi

Field: Chemical Engineering

Date: 29 Sept, 1999

Abstract of M.Sc. Thesis

In this study, the effects of water and carbon dioxide on the performance of oxidative coupling of methane (OCM) on Li:MgO with 5% Li and Ce:Li:MgO with 50% CeO_x and 1% Li catalysts were investigated. Both catalysts were calcined at 800°C. Calcination at 500°C showed that the C₂ selectivity decreases with time, while no reduction in methane conversion was observed.

Experiments under steady-state conditions show the optimum performance of the catalysts at 800°C and CH₄ to O₂ ratio of 3.

Replacement of diluent (He) with water in OCM on Li/MgO has no significant effect on methane conversion however it increases the selectivity by 14%. In addition, the ethylene to ethane ratio increases by 60%. Replacement of the diluent by water in OCM on Ce/Li/MgO showed no significant effect on the performance of the catalyst.

Partial replacement of the diluent by CO₂ (0 - 9.6% CO₂ in the feed) shows negligible effects on the performance of the OCM on both Li/MgO and Ce/Li/MgO. The effects were investigated in a temperature range of 775°C to 850°C.

Addition of CO₂ to the feed of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene (ODE) on the same catalysts as OCM was investigated. 0 - 5% CO₂ in the feed has no significant effects on the performance of ODE, however higher concentrations (5 - 9%) reduces the selectivity by 13% and increases the conversion by 4%.

.....	چکیده فارسی
.....	چکیده انگلیسی
.....	فهرست جدول‌ها
.....	فهرست اشکال

فصل اول: کلیات

.....	۱-۱- مقدمه
.....	۳-۱-۲- ملاحظات ترمودینامیکی در تبدیل متان
.....	۶-۱-۳- اکسیداسیون کاتالیستی غیرهمگن متان
.....	۸-۱-۳-۱- تغییرات متناوب اکسیداسیون - احیاء سیستم‌های اکسیدی
.....	۱۰-۲-۳-۱- عملکرد اکسیداسیون متان با استفاده از Co-feed
.....	۱۳-۱-۴- مکانیسم زوج شدن اکسایش متان
.....	۱۳-۱-۴-۱- مکانیسم فعال سازی متان
.....	۱۷-۲-۴-۱- مکانیسم تشکیل محصولات هیدروکربن اولیه
.....	۱۷-۱-۲-۴-۱- مکانیسم تشکیل محصولات اولیه
.....	۱۸-۳-۴-۱- دومین تشکیل اتیلن از اتان
.....	۱۹-۴-۴-۱- منابع اکسیدهای کربن در OCM
.....	۲۱-۵-۱- نقش اکسیژن شبکه در تغییرات واکنش
.....	۲۳-۶-۱- اثر آب و دی‌اکسیدکربن بر پایداری و انتخاب‌پذیری و میزان تبدیل کاتالیست‌ها

فصل دوم: سیستم آزمایشگاهی

.....	۲۹-۱-۲- دستگاه آزمایش
.....	۳۲-۲-۲- توصیف راکتور
.....	۳۳-۳-۲- سیستم اندازه‌گیری دبی

۳۴	۴-۲- آنالیز محصولات
۳۴	۲-۴-۱- سیستم آنالیز محصولات
۳۶	۲-۴-۱-۱- آشکارسازها (Detectors)
۳۷	۲-۴-۱-۲- ستونها (Columns)
۳۸	۲-۴-۱-۳- شرایط عملیاتی
۳۸	۲-۴-۱-۴- نمونه گیری (Sampling)
۳۹	۲-۴-۱-۵- شناسایی
۴۰	۲-۵- توصیه‌های ایمنی

فصل سوم : آزمایشهای اولیه

۴۱	۳-۱- تهیه گاز نرمالیزاسیون
۴۲	۳-۲- تهیه گاز کالیبراسیون
۴۳	۳-۳- کالیبره کردن دستگاهها
۴۳	۳-۳-۱- گازگروماتوگراف (CC)
۴۴	۳-۳-۲- سیستم کنترل کننده دبی (MFC)
۴۵	۳-۳-۳- روتامتر
۴۶	۳-۴- تهیه کاتالیزوهای (Li/MgO و Ce/Li/MgO)
۴۷	۳-۵- آزمایشهای حالت پایدار
۴۷	۳-۶- آزمایش مرجع
۴۸	۳-۷- بررسی فعالیت کاتالیست‌ها
۴۸	۳-۸- آزمایش Blank Run
۵۰	۳-۹- آزمایش بررسی و تعیین کاهش وزن مواد تشکیل دهنده کاتالیست‌ها
۵۱	۳-۱۰- پارامترهای مورد بررسی در آزمایشات

فصل چهارم: انجام آزمایشات و بحث

۵۲	۱-۴-۱- روش انجام آزمایش
۵۳	۲-۴-۲- نتایج آزمایشات حالت پایدار در حضور کاتالیزورهای Li/MgO و Ce/Li/MgO
۵۴	۲-۴-۱- اثر تغییر دما روی واکنش زوج شدن اکسایش متان (OCM)
۶۰	۲-۴-۲- اثر تغییر غلظت واکنشگرها
۶۵	۲-۴-۳- اثر تغییر میزان دبی جریان
۶۸	۳-۴-۱- اثر بخار آب روی واکنشهای OCM
۶۸	۳-۴-۱- روش انجام آزمایش
۷۰	۳-۴-۲- نتایج آزمایشات و بحث
۷۷	۴-۴-۱- اثرات دی اکسیدکربن روی واکنشهای OCM و ODE
۷۷	۳-۴-۱- روش انجام آزمایش
۷۹	۳-۴-۲- نتایج آزمایشات و بحث
۸۴	۳-۴-۳- اثر دی اکسیدکربن بر روی واکنش ODE
۸۶	۴-۵-۱- اثرات تغییر دمای کلسینه کردن روی فعالیت کاتالیزور
۸۸	۴-۶-۱- قابلیت تکرار عملکرد در حضور کاتالیزورهای Li/MgO و Ce/Li/MgO

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۹۱	نتیجه گیری و پیشنهادات
۹۴	مراجع

لیست جداول

- ۱-۱-۱- مشخصه اهم کاتالیستهای تبدیل متان به اتان و اتیلن ۷
- ۱-۲-۱- انرژی اکتیواسیون و واکنشهای متان روی بعضی کاتالیستهای اکسیدی ۱۴
- ۲- شرح کلی ستونهای آنالیز و عملکرد آنها ۳۷
- ۲-۲- زمان سوپچ کردن شیرها ۳۸
- ۲-۳- زمان باقی ماندن اجزاء مخلوط گازی ۳۹
- ۲-۴- محدودیتهای سمی و اشتغالزا بودن گازهای مورد استفاده ۴۰
- ۳-۱- ترکیب گاز نرمالیزاسیون ۴۱
- ۳-۲- ترکیب گاز کالیبراسیون ۴۲
- ۳-۳- معادلات اجزاء تشکیل دهنده گاز کالیبراسیون ۴۴
- ۳-۴- ضرائب تبدیل برای گازهای مختلف در کالیبراسیون ۴۵
- ۳-۵- ثابتهای معادله کالیبراسیون MFC_1 و MFC_2 ۴۵
- ۳-۶- شرایط آزمایش مرجع برای OCM و ODE ۴۸
- ۳-۷- بررسی تغییرات وزن مواد تشکیل دهنده کاتالیست ۵۰
- ۴-۱- شرایط و نتایج تغییرات دما روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۵۷
- ۴-۲- شرایط و نتایج اثرات تغییرات دما و غلظت و دبی کل روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Li/MgO ۵۷
- ۴-۳- شرایط و نتایج اثرات تغییر غلظت و دبی کل روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۵۸
- ۴-۴- شرایط و نتایج اثر آب در حضور کاتالیزور Li/MgO ۷۲
- ۴-۵- شرایط و نتایج اثر آب در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۷۲
- ۴-۶- کالیبراسیون MFC برای گاز دی اکسیدکربن ۷۷
- ۴-۷- شرایط و نتایج اثر دی اکسیدکربن در حضور کاتالیزور Li/MgO ۸۰

- ۸۰ Ce/Li/MgO ۸-۴- شرایط و نتایج اثر دی اکسیدکربن با تغییر غلظت کاتالیزور
- ۸۳ Ce/Li/MgO ۹-۴- شرایط و نتایج اثر دی اکسیدکربن با تغییر دما روی کاتالیزور
- ۸۴ . Ce/Li/MgO ۱۰-۴- شرایط و نتایج اثر دی اکسیدکربن روی واکنش ODE در حضور کاتالیزور
- ۸۷ 500°C ۱۱-۴- شرایط و نتایج آزمایش کلسینه کردن در دمای
- ۸۹ Li/MgO ۱۲-۴- شرایط و نتایج قابلیت برگشت پذیری واکنش در حضور کاتالیزور
- ۸۹ Ce/Li/MgO ۱۳-۴- شرایط و نتایج قابلیت برگشت پذیری واکنش در حضور کاتالیزور

لیست اشکال و نمودارها

- ۱-۱- نمایش انرژی آزاد استاندارد واکنشها برای تبدیل انتخابی متان ۵
- ۲-۱- انرژی آزاد استاندارد واکنشهای شامل متان و اکسیژن ۵
- ۳-۱- شکل حالت گذاری با عبور مخلوط متان و $\frac{\text{متان}}{\text{اکسیژن}}$ از کاتالیستهای
 Pr_2O_3 (d-f) , Sm_2O_3 (a-c) ۲۲
- ۱-۲- شماتیک دستگاه آزمایش تبدیل متان و اتان ۲۰
- ۲-۲- راکتور مورد استفاده در سیستم آزمایش ۳۲
- ۳-۲- وسیله اندازه گیری دبی در سیستم آزمایش ۳۳
- ۴-۲- گاز کروماتوگراف مورد استفاده در سیستم آزمایش ۳۵
- ۱-۳- نمودار کالیبراسیون روتامتر ۴۶
- ۲-۳- شکل بررسی پایداری کاتالیست Li/MgO در شرایط آزمایش ۴۹
- ۳-۳- شکل بررسی پایداری کاتالیست Ce/Li/MgO در شرایط آزمایش ۴۹
- ۱-۴- تغییرات دما روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Li/MgO ۵۸
- ۲-۴- تغییرات دما روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۶۰
- ۳-۴- مقایسه انتخاب پذیری دو کاتالیزور در حضور دماهای مختلف ۶۰
- ۴-۴- مقایسه میزان تبدیل دو کاتالیزور در حضور دماهای مختلف ۶۱
- ۵-۴- تغییر غلظت متان در حضور کاتالیزور Li/MgO ۶۳
- ۶-۴- تغییر غلظت متان در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۶۳
- ۷-۴- مقایسه انتخاب پذیری دو کاتالیزور در حضور غلظتهای مختلف متان ۶۴
- ۸-۴- مقایسه میزان تبدیل دو کاتالیزور در حضور غلظتهای مختلف متان ۶۴
- ۹-۴- تغییر میزان دبی جریان ورودی در حضور کاتالیزور Li/MgO ۶۶
- ۱۰-۴- تغییر میزان دبی جریان ورودی در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۶۶
- ۱۱-۴- مقایسه انتخاب پذیری دو کاتالیزور در حضور جریانهای مختلف ورودی ۶۷

- ۶۷ مقایسه میزان دو کاتالیزور در حضور جریانهای مختلف ورودی ۱۲-۴
- ۶۹ شماتیک سیستم انجام آزمایش اثر تزریق آب روی واکنش OCM ۱۳-۴
- ۷۳ اثر بخار آب روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Li/MgO ۱۴-۴
- ۷۳ اثر بخار آب روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۱۵-۴
- ۷۵ مقایسه میزان تبدیل با و بدون بخار آب در حضور کاتالیزور Li/MgO ۱۶-۴
- ۷۵ مقایسه میزان تبدیل با و بدون بخار آب در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۱۷-۴
- ۷۶ مقایسه انتخاب پذیری با و بدون بخار آب در حضور کاتالیزور Li/MgO ۱۸-۴
- ۷۶ مقایسه انتخاب پذیری با و بدون بخار آب در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۱۹-۴
- ۷۸ شماتیک سیستم انجام آزمایشات اثر دی اکسید کربن روی واکنش OCM و ODE ۲۰-۴
- ۸۱ اثر غلظتهای مختلف دی اکسید کربن روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Li/MgO ۲۱-۴
- ۸۱ اثر غلظتهای مختلف دی اکسید کربن روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۲۲-۴
- ۸۲ مقایسه اثر CO₂ روی واکنش OCM در حضور دو کاتالیزور مورد مطالعه Ce/Li/MgO ۲۳-۴
- ۸۳ اثر دی اکسید کربن با تغییر دما روی واکنش OCM در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۲۴-۴
- ۸۵ اثر دی اکسید کربن روی واکنش ODE در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۲۵-۴
- ۸۵ اثر دی اکسید کربن روی واکنش ODE در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۲۶-۴
- ۸۷ بررسی پایداری کاتالیست Li/MgO با دمای کلسینه ۵۰۰ ۲۷-۴
- ۸۷ مقایسه دمای کلسینه ۵۰۰ و ۸۰۰ و اثر آن بر روی پایداری کاتالیست ۲۸-۴
- ۹۰ قابلیت تکرار پذیری واکنش در حضور کاتالیزور Li/MgO ۲۹-۴
- ۹۰ قابلیت تکرار پذیری واکنش در حضور کاتالیزور Ce/Li/MgO ۳۰-۴

۱ کلیات

هدف این فصل مروری بر خلاصه مقالات مربوط به واکنش زوج شدن اکسایشی متان است که به منظور طراحی آزمایشهای موثر و محاسبه و تعبیر و تفسیر نتایج بیان شده است. در این فصل مکانیسم تبدیل متان و اثرات افزودن آب و CO_2 بطور کامل تشریح شده است.

۱-۱) مقدمه

تبدیل متان، ترکیب اصلی گاز طبیعی، به خوراکیهای پتروشیمی یا سوختهای مایع قابل انتقال، هم از لحاظ علمی و همچنین از دید اقتصادی، مورد توجه محققان فعال در دو دهه اخیر بوده است. تکنولوژی اثبات شده شامل، تبدیل متان به گاز سنتز از طریق رفرمینگ بخار^۱ و سپس تبدیل گاز سنتز حاصل به اکسایش و ئیدروکربنهای سنگین تر است این روش غیر مستقیم، بنظر می رسد که بهره اقتصادی ندارد. چون تمام هیدروژن موجود در متان ابتدا دفع می شود و بطور پیوسته دوباره القاء می شود. اتیلن و استیلن از متان بوسیله یک واکنش گازی همگن تک مرحله ای در دماهای خیلی بالا در حدود 1700 K بدست می آید.

1- Steam reforming

در سال ۱۹۸۰ Mitchell و Waghorne [۱] تبدیل متان به تیدروکربنهای C_2^+ را شرح دادند آنها از یک کاتالیست ترکیبی که شامل فلزات نجیب (مانند Ir و Pt) و اکسید فلزات قابل احیاء (مانند اکسید Cr و Mo و W) و اکسید فلزات قلیایی خاکی (مانند اکسید منیزیم MgO) استفاده کردند بنابراین پس از آن دانشمندان زیادی دامنه تحقیقاتشان را به این سمت متمایل ساختند.

Yeh و Fang [۲] در سال ۱۹۸۱ نشان دادند که تیدروکربنهای C_2H_2 و C_2H_4 و C_2H_6 و C_3H_8 در طول تماس متان با ThO_2/SiO_2 در دمای $800^\circ C$ تشکیل می شوند.

در سال ۱۹۸۲ Keller و Bhasin [۸] Screening اکسید فلزات به عنوان کاتالیست برای زوج شدن اکسایشی متان به اتان و اتیلن را با استفاده از اکسیژن به عنوان یک اکسید کننده گزارش دادند. در مجموعه‌ای از اختراعات^۱ Jones [۴] و همکارانش زوج شدن اکسایشی متان بر روی تعدادی از اکسیدها را شرح دادند که از میان آنها، اکسیدهای Pr, Mn مؤثرتر بود. آنها همچنین راههایی را که عملکرد کاتالیست با افزودن [۵] HCl و [۶] SO_2 و [۷] H_2S و [۸] H_2O به خوراک بهبود می یابد گزارش دادند.

لیتیم بر پایه اکسید منیزیم اولین بار توسط Lansford و همکارانش [۹, ۱۰] گزارش شده است و سیستم کاتالیستی است که بیشتر روی آن مطالعه شده است. بر خلاف سیستم کاتالیستی Lansford، Keller و Bhasin گزارش دادند که ترکیب فلزات در این کاتالیست قابل احیاء نیست. در بسیاری حالات کاتالیستهایی که برای اکسایش متان بکار می روند بخاطر سینتر شدن و فراریت ترکیبات فعال بیشتر فعالیتشان را از دست می دهند. Bartch و همکارانش [۱۱] اکسید سریم را به کاتالیست Li/MgO به عنوان ترکیب سوم افزودند و یافتند که کاهش فعالیت^۲ آن همچون Li/MgO نیست کاتالیست $Ce/Li/MgO$ انتخاب پذیری^۳ نسبتاً بالایی را نسبت به کاتالیست Li/MgO دارد. سریم دو حالت اکسیداسیون IV و VI دارد که کاتالیست را قادر می سازد تا اکسیژن را در غیاب اکسیژن فازگازی در طول واکنش زوج شدن اکسایش ذخیره کند بنابراین این کاتالیست برای مطالعه تحقیقات موجود در نظر گرفته

1- Patent

2- deactivation

3- Selectivity