

الحق  
الله  
الرحمن



تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای علیرضا جهانگیری رساله ۲۲ واحدی خود را با عنوان ساخت نانوکاتالیستهای  
پروسکیتی، به منظور استفاده در فرآیند تبدیل ترکیبی خشک و اکسایشی جزئی  
متان در تاریخ ۱۳۹۲/۳/۲۷ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده، پذیرش آنرا  
برای اخذ درجه دکتری مهندسی شیمی پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر حسن بهلوانزاده	استاد	
استاد مشاور	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد	
استاد ناظر	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد	
استاد ناظر	دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر محمد کاظمینی	استاد	
استاد ناظر	دکتر فتح اله صالحی راد	استادیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر مجتبی صدر عاملی	استاد	
استاد ناظر راهنما	دکتر حمیدرضا آقابرگ	دانشیار	

## دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتیجه‌های پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتیجه‌های پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های پژوهش‌هایی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

**ماده ۱-** حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

**ماده ۲-** انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتیجه‌های به‌دست‌آمده از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

**ماده ۳-** انتشار کتاب به‌دست‌آمده از نتیجه‌های پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های پژوهش‌هایی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

**ماده ۴-** ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که به‌دست‌آمده نتیجه‌های مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرح‌های پژوهش‌هایی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

**ماده ۵-** این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌شود.

نام و نام خانوادگی: علیرضا جهانگیری

تاریخ و امضا: ۹۲/۴/۱۰



## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین، به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را پیشاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، به دست آمده پایان نامه رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر حسن پهلوانزاده و دکتر حمیدرضا آقابرگ و مشاوره جناب آقای دکتر جعفر توفیقی داریان از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

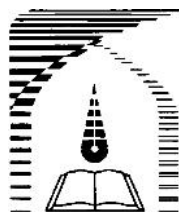
ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتاب های عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب علیرضا جهانگیری دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع دکتری تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: علیرضا جهانگیری

تاریخ و امضا: ۹۲/۴/۱۰





دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده مهندسی شیمی

گروه مهندسی شیمی

رساله دکتری

# ساخت نانوکاتالیست‌های پروسکائیتی، به منظور استفاده در فرایند تبدیل ترکیبی خشک و اکسایش جزیی متان

نگارنده:

علیرضا جهانگیری

استادان راهنما:

دکتر حسن پهلوانزاده

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

خرداد ۹۲

به پاس عبیر عظیم و انسانی‌تان از کله‌ایتار و از خودگذسلی

به پاس عاطفه‌سرتار و لرمای امیدکس وجودتان که در این سردترین روزکاران بهترین پستیان است.

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس درناشان به تجاعت می‌لراید.

و به پاس محبت‌های بی‌دینشان که حرلزفروش می‌کند.

این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم می‌کنم.

## تقدیر و سکر

حمد و سپاس خدای را که بر انسان جان بخشید و با زینت عشق جان را فرین نمود. انون که مدد لطف بیلرانش، زحمتم به بار نسته است و بای سادت به واسطه موبهت بر سررم بال و پرسترانیده است، دست به قلم نیایش بر دم و به کنگره لطفش جین به سجاده سکر می سایم و از لطف پرکراتش پاسگذاری می کنم.

لازم میدانم که از محبت و بذل بی شبه استادان ارجمند، جناب آقای دکتر حسن پهلوانزاده و جناب آقای دکتر حمیدرضا آفازرن که در تمامی مراحل انجام این پایان نامه راهنمایی اینجناب را بر عهده گرفتند و در سایه راهنمایی ها و حمایت های ایشان، تلاش بایم به بار نشست، کمال شکر و قدردانی نموده و رای ایشان و خانواده محترمشان آرزوی توفیق روز افزون و سلامت، از خداوند منان می نایم.

از جناب آقای دکتر جعفر توفیقی که مشاوره اینجناب را در انجام پایان نامه بر عهده داشتند سکر و قدردانی می کنم. همچنین از تمامی افراد متاعل در پژوهشگاه نانو فناوری و کاتالیست پژوهشگاه صنعت نفت که در انجام این پایان نامه از راهنمایی های سودمندان خویش دین نگرددند، کمال شکر و قدردانی را دارم. همچنین از بهکاران محترم در آزمایشگاه جداسازی دانشگاه تربیت مدرس بویژه آقای احمد جامه خورشید، هم اتاقی های مهربانم و تمامی دوستان خویم که در این مدت بای اینجناب بهکاری داشتند شکر و قدردانی می نایم.

همچنین از مدیریت پژوهشگاه صنعت نفت جهت حمایت مالی از این پایان نامه کمال شکر و قدردانی به عمل می آید.

امیدوارم آنچه در قالب رساله حاضر ارائه می شود، در راه گسترش علم موثر بوده و راحلکهای ادامه تحقیقات و بررسی های بیشتر در مسیر معطلات و کاستی های موجود در صنعت نفت

کشور باشد.

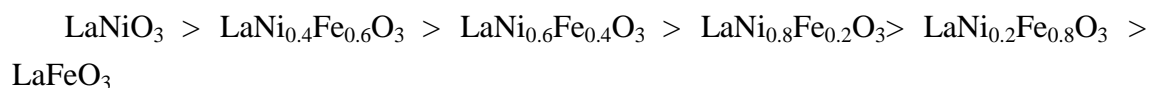
## چکیده

با آغاز هزاره سوم، بررسی فرایند تبدیل خشک متان در روند تولید گاز سنتز (هیدروژن و کربن مونوکسید) مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. مصرف گازهای گلخانه‌ای متان و کربن‌دی‌اکسید به عنوان خوراک واکنش و تولید گاز سنتز با نسبت مناسب به منظور تولید سوخت‌های مایع و مواد شیمیایی مورد نیاز صنعت از مهمترین مزیت‌های فرایند تبدیل خشک متان است. مصرف انرژی بالا و تولید کک، اصلی ترین مانع‌ها در مسیر صنعتی سازی این فرایند محسوب می‌شوند. انتخاب کاتالیست مناسب و افزودن اکسیژن در خوراک از جمله راه‌های موثر به منظور غلبه بر مشکلات یادشده هستند. در چند سال اخیر استفاده از نانوکاتالیست‌های پروسکایتی ( $ABO_3$ ) در فرایند تبدیل متان به خاطر پایداری قابل توجه در برابر تشکیل کک، فعالیت کاتالیتیکی بالا، پایداری گرمایی در دماهای بالا، حضور کلیه اجزای ساختار کاتالیست در فرایند و نقش دو کاره کاتالیست‌های پروسکایتی هم در نقش پایه و هم فاز فعال از اهمیت قابل توجهی برخوردار گردیده است.

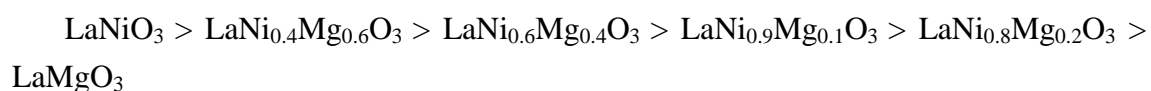
در این پژوهش سعی شده است از نانوکاتالیست‌های پروسکایتی جدید در فرایند ترکیبی تبدیل خشک و اکسایشی جزئی متان استفاده شود تا افزون بر تولید کک کمتر در راکتور، با تنظیم نسبت خوراک و شرایط عملیاتی نسبت دلخواه  $H_2/CO$  تولید شود. برای این منظور، در ابتدا کاتالیست‌های پروسکایتی جدید شامل عناصر La و Sm در موقعیت A و عناصر انتقالی Ni، Co، Fe و عنصر قلیایی خاکی Mg در موقعیت B با روش بهبود یافته سل-ژل ساخته شد. در ادامه، سامانه میکروراکتوری طراحی و ساخته شد و فعالیت کاتالیتیکی تمامی نمونه‌ها بر حسب درجه جانشانی، دما و زمان واکنش بررسی شدند و بهترین آن‌ها در شرایط متفاوت عملیاتی و نسبت‌های متفاوت خوراک انتخاب شدند. مشخصات فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های ساخته شده پیش و پس از آزمون راکتوری با روش‌های تجزیه عنصری، پراش پرتو ایکس (XRD)، تجزیه گرماوزنی (TGA)، کاهش برنامه ریزی شده گرمایی (TPR) تعیین شد. هم‌چنین مساحت سطح نمونه‌ها با روش BET اندازه‌گیری و ریخت شناسی آن‌ها با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی و عبوری (SEM و TEM) بررسی شد.



نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که روش بهبود یافته سل-ژل، روشی مناسب به‌منظور ساخت نمونه‌های یادشده در مقیاس نانومتر و البته با سطح فعال پایین است و تغییر در روش ساخت به منظور افزایش سطح فعال باعث تغییر محسوسی در فعالیت کاتالیتیکی نمونه‌ها نخواهد شد. بررسی الگوهای پراش نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ،  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  نشان می‌دهند همه نمونه‌ها، دارای ساختار پروسکایتی بلوری بدون هر گونه فاز آلوده کننده هستند. درحالی‌که الگوهای پراش نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$  و  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  نشان می‌دهند که عناصر Sm و Mg را حداکثر به میزان ۱/۰ می‌توان در ساختار پروسکایتی  $\text{LaNiO}_3$  جانشانی کرد. بررسی آزمون‌های TPR نمونه‌ها نشان می‌دهند جانشانی عناصر Co، Fe و Mg با Ni و عنصر Sm با La در ساختار  $\text{LaNiO}_3$ ، موجب افزایش پایداری گرمایی نمونه‌های ساخته‌شده می‌شود. در نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ، با افزایش میزان کبالت فعالیت کاتالیتیکی کاهش پیدا می‌کند. در نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ، میزان فعالیت کاتالیتیکی نمونه‌ها به ترتیب زیر است:



برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ ، فعالیت کاتالیتیکی نمونه‌ها به ترتیب زیر است:



نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$  به ازای جانشانی‌های ۱/۰، ۹/۰ و ۱، بهترین عملکرد را نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان می‌دهند.

**واژگان کلیدی:** سل-ژل، نانوکاتالیست پروسکایتی، جانشانی، فرایند تبدیل ترکیبی، فعالیت

کاتالیتیکی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱ کاتالیست	۱
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ تعریف کاتالیست	۲
۱-۲-۱ فعالیت کاتالیست	۴
۲-۲-۱ گزینش پذیری کاتالیست‌ها	۴
۳-۲-۱ پایداری کاتالیست	۵
۳-۱ انواع کاتالیست‌ها	۵
۱-۳-۱ کاتالیست‌های همگن	۵
۲-۳-۱ کاتالیست‌های ناهمگن	۶
۴-۱ تهیه کاتالیست	۷
۱-۴-۱ روش هم‌رسوبی	۹
۲-۴-۱ روش اشباع‌سازی	۹
۳-۴-۱ روش سل-ژل	۹
۵-۱ کاتالیست‌های پروسکایتی	۱۰
فصل ۲ تولید گاز سنتز	۱۳
۱-۲ مقدمه	۱۴
۲-۲ فرایندهای تولید گاز سنتز	۱۴
۱-۲-۲ تبدیل بخار	۱۵
۲-۲-۲ تبدیل اکسایشی	۱۶
۳-۲-۲ تبدیل خشک	۱۸
۱-۳-۲-۲ مروری بر پژوهش‌های انجام شده بر روی کاتالیست‌های فرایند تبدیل خشک	۱۹
۴-۲-۲ تبدیل ترکیبی	۲۹
۱-۴-۲-۲ مروری بر پژوهش‌های انجام شده بر روی کاتالیست‌های فرایند تبدیل ترکیبی	۳۱
۳-۲ جمع بندی	۳۳
فصل ۳ کارهای تجربی	۳۵
۱-۳ مقدمه	۳۶

۳۶	۲-۳ مواد مورد استفاده.....
۳۷	۳-۳ روش ساخت کاتالیست‌های پروسکایتی.....
۴۰	۱-۳-۳ روش ساخت کاتالیست پروسکایتی $\text{LaNiO}_3$ با سطح فعال بیشتر.....
۴۲	۴-۳ روش‌های شناسایی کاتالیست‌ها.....
۴۲	۱-۴-۳ پراش پرتو ایکس.....
۴۳	۲-۴-۳ پلاسمای جفت شده القایی.....
۴۴	۳-۴-۳ اندازه‌گیری سطح ویژه.....
۴۴	۴-۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۴۵	۵-۴-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری.....
۴۵	۶-۴-۳ کاهش برنامه ریزی شده گرمایی.....
۴۶	۷-۴-۳ تجزیه گرمائزنی.....
۴۶	۵-۳ سامانه آزمون راکتوری.....
۴۹	۱-۵-۳ آزمایش‌های راکتوری.....
۵۳	۲-۵-۳ روش انجام محاسبات آزمون راکتوری.....
۵۶	<b>فصل ۴ نتیجه‌ها و بحث.....</b>
۵۷	۱-۴ مقدمه.....
۵۸	۲-۴ بررسی کاتالیست $\text{LaNiO}_3$ .....
۵۸	۱-۲-۴ مقدمه.....
۵۹	۲-۲-۴ شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پیش از آزمون راکتوری.....
۵۹	۱-۲-۲-۴ آزمون XRD.....
۶۱	۲-۲-۲-۴ آزمون ICP و BET.....
۶۲	۳-۲-۲-۴ آزمون SEM-EDX و TEM.....
۶۳	۴-۲-۲-۴ آزمون TPR.....
۶۴	۳-۲-۴ آزمون راکتوری.....
۷۰	۴-۲-۴ شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پس از آزمون راکتوری.....
۷۳	۳-۴ بررسی اثر جانمایی فلزات انتقالی Co و Fe با Ni در ساختار $\text{LaNiO}_3$ .....
۷۳	۱-۳-۴ مقدمه.....
۷۴	۲-۳-۴ شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پیش از آزمون راکتوری.....
۷۴	۱-۲-۳-۴ آزمون XRD.....

۷۸	.....آزمون ICP و BET
۷۹	.....آزمون SEM-EDX و TEM
۸۲	.....آزمون TPR
۸۴	.....آزمون راکتوری
۹۷	.....شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پس از آزمون راکتوری
۱۰۱	.....بررسی اثر جانمایی فلز قلیایی حاکی Mg با Ni در ساختار $\text{LaNiO}_3$
۱۰۱	.....مقدمه
۱۰۱	.....شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پیش از آزمون راکتوری
۱۰۱	.....آزمون XRD
۱۰۳	.....آزمون ICP و BET
۱۰۴	.....آزمون SEM-EDX و TEM
۱۰۵	.....آزمون TPR
۱۰۶	.....آزمون راکتوری
۱۱۳	.....شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پس از آزمون راکتوری
۱۱۵	.....بررسی اثر جانمایی عنصر گروه لانتانیدها (Sm) با La در ساختار $\text{LaNiO}_3$
۱۱۵	.....مقدمه
۱۱۶	.....شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پیش از آزمون راکتوری
۱۱۶	.....آزمون XRD
۱۱۷	.....آزمون ICP و BET
۱۱۸	.....آزمون SEM-EDX و TEM
۱۲۱	.....آزمون TPR
۱۲۲	.....آزمون راکتوری
۱۳۵	.....شناسایی فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ها پس از آزمون راکتوری
۱۳۹	.....فصل ۵ نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۱۴۰	.....نتیجه‌گیری
۱۴۳	.....پیشنهادها برای پژوهش‌های آتی
۱۴۵	.....مراجع

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ نمونه ای از کاتالیست ..... ۳
- شکل ۲-۱ چرخه کاتالیست ..... ۳
- شکل ۳-۱ نوعی کاتالیست همگن ..... ۶
- شکل ۴-۱ مراحل یک فرایند کاتالیستی ناهمگن ..... ۷
- شکل ۵-۱ روند تهیه کاتالیست ..... ۸
- شکل ۶-۱ نمایی از ساختار پروسکایتی مکعبی ..... ۱۰
- شکل ۱-۲ پروفایل دمایی روی بستر کاتالیست در فرایند اکسایش جزئی متان ..... ۱۸
- شکل ۲-۲ مسیر واکنش تبدیل متان به گاز سنتز در فرایند اکسایش متان ..... ۱۸
- شکل ۳-۲ نتیجه‌های آزمون کاهش کاتالیست‌های پروسکایتی  $\text{LaNiO}_3$  و اسپینلی  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  در مقاله گالگو و همکارانش ..... ۲۳
- شکل ۴-۲ مکانیسم پیشنهادی واکنش تبدیل خشک در مقاله گالگو و همکاران ..... ۲۵
- شکل ۵-۲ ادامه مکانیسم پیشنهادی واکنش تبدیل خشک در مقاله گالگو و همکارانش ..... ۲۶
- شکل ۱-۳ نمایی از تهیه ژل اولیه برای تهیه کاتالیست پروسکایتی با روش پچینی ..... ۳۸
- شکل ۲-۳ نمایی از ساخت کاتالیست پروسکایتی به روش بهبود یافته سل-ژل ..... ۳۹
- شکل ۳-۳ تصویرهایی از کاتالیست  $\text{LaNiO}_3$  در مرحله عمردهی و تشکیل ژل ..... ۴۰
- شکل ۴-۳ نمایی از ساخت کاتالیست پروسکایتی  $\text{LaNiO}_3$  با سطح فعال بالا ..... ۴۱
- شکل ۵-۳ نمایی از یک قله و متغیرهای آن ..... ۴۳
- شکل ۶-۳ برنامه دمایی استفاده‌شده در فرایند تبدیل ترکیبی خشک و اکسایشی جزئی متان ..... ۵۱
- شکل ۷-۳ نمای کلی سامانه راکتوری مورد استفاده در این پژوهش ..... ۵۲
- شکل ۱-۴ الگوی پراش پرتو x واقعی و شبیه سازی شده نمونه  $\text{LaNiO}_3$  (A) ساخته شده به روش سل-ژل و کلسینه شده به مدت ۴ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$  ..... ۵۹

- شکل ۴-۲ الگوی پراش پرتو x نمونه  $\text{LaNiO}_3$  (B) پیش و پس از اسیدزنی به همراه الگوهای مرجع..... ۶۰
- شکل ۴-۳ تصویرهای SEM و TEM نمونه‌های پروسکائیتی کلسینه  $\text{LaNiO}_3$  (A) و  $\text{LaNiO}_3$  (B)..... ۶۳
- شکل ۴-۴ منحنی‌های TPR برای نمونه‌های کلسینه‌شده  $\text{LaNiO}_3$  (A,B)..... ۶۴
- شکل ۴-۵ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )..... ۶۵
- شکل ۴-۶ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )..... ۶۶
- شکل ۴-۷ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )..... ۶۸
- شکل ۴-۸ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )..... ۶۹
- شکل ۴-۹ نسبت‌های  $\text{H}_2/\text{CO}$  (a) و  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (Conv) (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )..... ۷۰
- شکل ۴-۱۰ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) پس از آزمون تبدیل ترکیبی  $\text{Ni}^0$  (M),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (H),  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (C)..... ۷۱
- شکل ۴-۱۱ منحنی‌های TGA نمونه‌های  $\text{LaNiO}_3$  (A,B) پس از اتمام زمان واکنش (Feed ratio  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ , reaction temperature =  $800^\circ\text{C}$ ). ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۲ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ساخته‌شده به روش سل-ژل و کلسینه شده به مدت ۴ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$ ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۳ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ساخته‌شده به روش سل-ژل و کلسینه شده به مدت ۴ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$  Orthorombic (O), Rhombohedral (R)..... ۷۶

- شکل ۴-۱۴ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  برای تیزترین قله در گستره زاویه‌ای ۳۰-۳۵ درجه..... ۷۷
- شکل ۴-۱۵ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  برای تیزترین قله در گستره زاویه‌ای ۳۰-۳۵ درجه..... ۷۸
- شکل ۴-۱۶ تصویرها SEM و TEM نمونه‌های پروسکایتی کلسینه  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  (B, x=0.2) و  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  (C, x=0.6)..... ۸۰
- شکل ۴-۱۷ توزیع عناصر La, Ni, Co در دو نقطه از نمونه‌های کلسینه‌شده  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  در دمای  $800^\circ\text{C}$  (x=0 (A), x=0.2 (B), x=0.4 (C), x=0.8 (D))..... ۸۱
- شکل ۴-۱۸ توزیع عناصر La, Ni, Fe در دو نقطه از نمونه‌های کلسینه‌شده  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  در دمای  $800^\circ\text{C}$  (x=0 (A), x=0.2 (B), x=0.6 (C), x=0.8 (D))..... ۸۱
- شکل ۴-۱۹ منحنی‌های TPR برای نمونه‌های کلسینه‌شده  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  به ازای مقدارهای مختلف x..... ۸۲
- شکل ۴-۲۰ منحنی‌های TPR برای نمونه‌های کلسینه‌شده  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  به ازای مقدارهای مختلف x..... ۸۳
- شکل ۴-۲۱ میزان مصرف هیدروژن در قله اول بر حسب میزان جانمایی آهن در نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ..... ۸۴
- شکل ۴-۲۲ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ , WHSV=15L/(h.g))..... ۸۵
- شکل ۴-۲۳ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ , WHSV=15L/(h.g))..... ۸۶
- شکل ۴-۲۴ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ , WHSV=15L/(h.g))..... ۸۸
- شکل ۴-۲۵ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ , WHSV=15L/(h.g))..... ۸۹

شکل ۴-۲۶ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های

۹۱ ..... $(\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5, \text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})) \text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

شکل ۴-۲۷ بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

۹۲ ..... $(\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5, \text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g}))$

شکل ۴-۲۸ نسبت‌های  $\text{H}_2/\text{CO}$  (a) و  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (Conv) (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های

۹۳ ..... $(\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5, \text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})) \text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

شکل ۴-۲۹ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های

۹۴ ..... $(\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5, \text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})) \text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

شکل ۴-۳۰ بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

۹۵ ..... $(\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5, \text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g}))$

شکل ۴-۳۱ نسبت‌های  $\text{H}_2/\text{CO}$  (a) و  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (Conv) (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های

۹۶ ..... $(\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5, \text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})) \text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

شکل ۴-۳۲ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  پس از آزمون تبدیل ترکیبی

۹۷ ..... (C)  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , (H)  $\text{La}(\text{OH})_3$ , (M)  $\text{Ni}^0$ , (O)  $\text{CoO}$ , (\*)  $\text{La}_2\text{CoO}_4$

شکل ۴-۳۳ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  پس از آزمون تبدیل ترکیبی

۹۸ ..... (C)  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , (H)  $\text{La}(\text{OH})_3$ , (M)  $\text{Ni}^0$ , (P)  $\text{LaFeO}_3$

شکل ۴-۳۴ منحنی‌های TGA نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  پس از زمان واکنش

۱۰۰ ..... $(\text{Feed ratio } \text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5, \text{reaction temperature} = 800^\circ\text{C})$ .

شکل ۴-۳۵ منحنی‌های TGA نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  پس از زمان واکنش

۱۰۱ ..... $(\text{Feed ratio } \text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5, \text{reaction temperature} = 800^\circ\text{C})$ .

شکل ۴-۳۶ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ساخته شده به روش سل-ژل و

کلسینه شده به مدت ۴ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$

۱۰۲ ..... $(\text{Perovskite (P), Spinel (S), NiO (O), MgO (*)})$

شکل ۴-۳۷ تصویرها SEM و TEM نمونه کلسینه  $\text{LaNi}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$  ..... ۱۰۴



- شکل ۴-۳۸ توزیع عناصر La, Ni و Mg در دو نقطه از نمونه‌های کلسینه شده  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  در دمای  $800^\circ\text{C}$  ( $x=0$  (A),  $x=0.1$  (B),  $x=0.2$  (C),  $x=0.4$  (D),  $x=0.6$  (E),  $x=1$  (F)) ..... ۱۰۵
- شکل ۴-۳۹ منحنی‌های TPR برای نمونه‌های کلسینه شده  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  به ازای مقادیرهای مختلف x ..... ۱۰۶
- شکل ۴-۴۰ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ ) ..... ۱۰۷
- شکل ۴-۴۱ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ ) ..... ۱۰۸
- شکل ۴-۴۲ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ ) ..... ۱۱۰
- شکل ۴-۴۳ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ ) ..... ۱۱۱
- شکل ۴-۴۴ نسبت‌های  $\text{H}_2/\text{CO}$  (a) و  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (Conv) (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ ) ..... ۱۱۲
- شکل ۴-۴۵ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  پس از آزمون تبدیل ترکیبی  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (C),  $\text{La}(\text{OH})_3$  (H),  $\text{Ni}^0$  (M),  $\text{Ni}(\text{Mg})\text{O}$  (O) ..... ۱۱۳
- شکل ۴-۴۶ منحنی‌های TGA نمونه‌های  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  پس از زمان واکنش (Feed ratio  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ , reaction temperature =  $800^\circ\text{C}$ ) ..... ۱۱۴
- شکل ۴-۴۷ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$  ساخته شده به روش سل-ژل و کلسینه شده به مدت ۴ ساعت در دمای  $800^\circ\text{C}$  ..... ۱۱۶
- شکل ۴-۴۸ تصویرهای SEM نمونه‌های کلسینه شده  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$  ( $x=0$  (A),  $x=0.1$  (B),  $x=0.5$  (C),  $x=0.9$  (D)) ..... ۱۱۹

شکل ۴-۴۹ تصویرهای TEM نمونه های کلسینه شده  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$

۱۲۰..... $x=0$  (A),  $x=0.1$  (B)

شکل ۴-۵۰ توزیع عناصر La، Ni و Ni در دو نقطه از نمونه های کلسینه شده  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$  در

دمای  $800^\circ\text{C}$  ( $x=0$  (A),  $x=0.1$  (B),  $x=0.3$  (C),  $x=0.5$  (C),  $x=0.7$  (C),  $x=1$ )

۱۲۰.....(D)

شکل ۴-۵۱ منحنی های TPR برای نمونه های کلسینه شده  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$  به ازای مقادیرهای

مختلف  $x$ .....۱۲۱

شکل ۴-۵۲ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه های

۱۲۳.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۵۳ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه های

۱۲۴.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۵۴ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه های

۱۲۶.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۵۵ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه های

۱۲۸.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۵۶ نسبت های  $\text{H}_2/\text{CO}$  (a) و  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  (Conv) (b) بر حسب زمان واکنش برای

نمونه های  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .....۱۲۹.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/0.5/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )

شکل ۴-۵۷ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه های

۱۳۰.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۵۸ درصد بازده  $\text{H}_2$  (a) و  $\text{CO}$  (b) بر حسب دمای واکنش برای نمونه های

۱۳۱.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۵۹ درصد تبدیل  $\text{CH}_4$  (a) و  $\text{CO}_2$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه های

۱۳۲.....( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2=1/1/0.5$ ,  $\text{WHSV}=15\text{L}/(\text{h.g})$ )  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ .

شکل ۴-۶۰ درصد بازده  $H_2$  (a) و  $CO$  (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های  $La_{1-x}Sm_xNiO_3$ -

۱۳۳.....( $CH_4/CO_2/O_2=1/1/0.5$ ,  $WHSV=15L/(h.g)$ )

شکل ۴-۶۱ نسبت‌های  $H_2/CO$  (a) و  $H_2/CH_4$  (Conv) (b) بر حسب زمان واکنش برای نمونه‌های

۱۳۴.....( $CH_4/CO_2/O_2=1/1/0.5$ ,  $WHSV=15L/(h.g)$ )  $La_{1-x}Sm_xNiO_3$ -

شکل ۴-۶۲ الگوی پراش پرتو x نمونه‌های  $La_{1-x}Sm_xNiO_3$ - پس از آزمون تبدیل ترکیبی

۱۳۶.....(H)  $La(OH)_3$  or  $Sm(OH)_3$ , (O)  $La_2O_3$  or  $Sm_2O_3$ , (\*)  $NiO$ , (#)  $Ni^0$

شکل ۴-۶۳ منحنی‌های TGA نمونه‌های  $La_{1-x}Sm_xNiO_3$ - پس از زمان واکنش

۱۳۸..... (Feed ratio  $CH_4/CO_2/O_2=1/0.5/0.5$ , reaction temperature =  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## فهرست جدول‌ها

عنوان .....	صفحه
جدول ۱-۳ ترکیب درصد کپسول استاندارد و نتیجه‌های آزمون T-test پیش و پس از کالیبراسیون	
دستگاه GC.....	۴۹
جدول ۲-۳ جدول محاسبه متغیرهای مد نظر در آزمون راکتوری.....	۵۴
جدول ۱-۴ مهمترین واکنش‌های تاثیر گذار در تحلیل آزمون‌های راکتوری.....	۵۸
جدول ۲-۴ نتیجه‌های آزمون‌های ICP و BET برای نمونه $\text{LaNiO}_3$ پیش و پس از اسیدزنی.....	۶۱
جدول ۳-۴ مقادیر اندازه ذره نیکل و سرعت تشکیل کک نمونه‌های $\text{LaNiO}_3$ (A,B) پس از آزمون راکتوری.....	۷۲
جدول ۴-۴ نتیجه‌های آنالیز عنصری و سطح فعال تعدادی از نمونه‌های $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ و $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ سطح فعال نمونه (SA)، اندازه بلوری ذره (D).....	۷۹
جدول ۵-۴ مقادیر اندازه ذره نیکل و سرعت تشکیل کک نمونه‌های $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ و $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ پس از آزمون راکتوری.....	۹۹
جدول ۶-۴ نتیجه‌های آنالیز عنصری و سطح فعال تعدادی از نمونه‌های $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ سطح فعال نمونه (SA).....	۱۰۳
جدول ۷-۴ مقادیر اندازه ذره نیکل و سرعت تشکیل کک نمونه‌های $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ پس از آزمون راکتوری.....	۱۱۵
جدول ۸-۴ نتیجه‌های تحلیل عنصری و سطح فعال تعدادی از نمونه‌های $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ سطح فعال نمونه (SA).....	۱۱۸
جدول ۹-۴ مقادیر اندازه ذره نیکل و سرعت تشکیل کک نمونه‌های $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ پس از آزمون راکتوری.....	۱۳۷