

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

بسمه تعالى

خانم انسیه گنجی باباخانی رساله ۲۵ واحدی خود را با عنوان سنتزغشاء سرامیکی پروسکایتی جهت استفاده درفرآیند اکسیداسیون جزئی متان در تاریخ ۱۳۸۹/۸/۲٤ ارائه کردند.

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

pinine)	امضل	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هيات داوران
\langle		استاد	دکتر جعفر توفیقی داریان	استاد راهنما
\langle	4	استادیار	دکتر خداداد ن <u>ظری</u>	استاد مشاور
\langle		دانشيار	دکتر محمدرضا امیدخواہ نسرین	استاد ناظر
C	Juni	استاد	دکتر حسن پهلوانزاده	استاد ناظر
	- And	استاد ح	دکتر محمد سلطانیه	استاد ناظر
-	-	دانشيار	دکتر محمدرضا جعفری نصر	استاد ناظر
(timite	استاد	دکتر حسن پہلوانزادہ	استاد ناظر

and a



آییننامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاستهای پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفاپی ^ب علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانشآموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایاننامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ا- حق نشر و تکثیر پایان نامه/ رساله و در آمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

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 با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایاننامه/ رساله نیز منتشر می شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایاننامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنوارههای ملی، منطقهای و بینالمللی که حاصل نتایج مستخرج از پایاننامه/ رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آییننامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ۸۷/۴/۱ در شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازمالاجرا است.

«اینجانب انسیه گنجی بابا خانی دانشجوی رشته مهندسی شیمی ورودی سال تحصیلی۱۳۸۳مقطع دکتری دانشکده فنی و مهندسی متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

آیین نامه چاپ پایاننامه (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 میشوند:

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

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند: «کتاب حاضر، حاصل پایان نامه رساله دکتری نگارنده در رشته مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۸۹ در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی آقای دکتر جعفر توفیقی و مشاوره جناب آقای دکتر خداداد نظری از آن

دفاع شده است.»

ماده ۲: به منظور جبران بخشی از هزینههای انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبتچاپ) را به «دفتر نشر آثارعلمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه میتواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر درمعرض فروش قرار دهد. ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیتمدرس، تأدیه کند. ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه میتواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق میدهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریح دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب انسیه گنجی بابا خانی دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع دکتری تعهد فوق وضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: انسیه گنجی بابا خانی تاريخ و امضا:



دانشگاه تربیت مدرس دانشکده فنی و مهندسی

رساله برای دریافت درجه دکتری رشته مهندسی شیمی

سنتز غشاء سرامیکی پروسکایتی جهت استفاده در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان

نگارنده: انسیه گنجی باباخانی

استاد راهنما:

دكتر جعفر توفيقى

استاد مشاور:

دکتر خداداد نظری

آبان ۱۳۸۹

به مادر و پدر گرامی ام، به پاس محبت های بی دریغشان به همسر عزیزم، به پاس کمک و رهنمودهای صمیمانه اش

و

تقديم:

به دخترم سهره، به پاس اوقاتی که به من بخشید.

تقدیر و تشکر

سپاس ایزد منان را که توفیق سوق به عرصه دانش و اندیشه را به من عنایت فرمود. در آغاز از استاد راهنمای محترمم، جناب آقای دکتر توفیقی، که در انجام این رساله با رهنمودهای ارزنده اشان ، بنده را یاری نمودند، تشکر و قدردانی می نمایم. از آقای دکتر نظری از پژوهشگاه صنعت نفت، که تجارب ارزشمند خود را در این زمینه در اختیار بنده گذاشتند

سپاسگزارم.

از کلیه همکارانم در پژوهشکده گاز به ویژه همکارانم در واحد تبدیلات گاز که در طی این پروژه ، همکاری و همیاری کرده اند، تشکر می نمایم.

چکیدہ

اثر پارامترهای عملیاتی چون دما، فشارجزیی اکسیژن در جریان بالادستی،شدت جریان بالادستی و پایین دستی و ضخامت غشاء بر شار اکسیژن عبوری از غشاء Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃₋₆ مطالعه گردید. دمای عملیات بین C⁰ ۵۰۹– ۷۰۰، شدت جریان هوا و هلیوم (به عنوان گاز حامل)، به ترتیب برابر cm³/min ۱۷–۱۲۵ و ۲۰۰ cm³/min در حدیان هوا و هلیوم (به عنوان گاز حامل)، به ترتیب برابر اکسیژن به ضخامت، جهت بررسی مرحله کنترل کننده در عبور اکسیژن برابر این غشاء مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که اگر در شرایط عملیاتی صنعتی با افزایش فشار هوا، فشار جزئی اکسیژن به (atm) ۱ برسد، شار عبور اکسیژن غشاء به حدود (cc/min cm²) ۵ می رسد که این مقدار بسیار به لحاظ اقتصادی در مقیاس صنعتی، مقبول می باشد. افزایش شدت جریان هلیوم و هوا به ترتیب بالاتر از حدود ۵۰ و ۱۰۰۰ ۲۰۰ ۱۰۰ تاثیری بر میزان عبور دهی اکسیژن ندارد. همچنین ملاحظه شد که با کاهش ضخامت غشاء از ۱/۹mm ۰/۸۴mm ، انرژی فعالیت از ۴۱/۵ به ۵۵/۸۹ kJ/mol افزایش می یابد. این مشاهده نشانگر آنست که در ضخامتهای بالای ۱/۶۵mm، شار عبور اکسیژن توسط مرحله نفوذ از توده کنترل می شود و در مقادیر پایینتر ضخامت غشاء، مرحله تبادلی سطحی نیز تاثیرگذار بوده است.

جهت بررسی پایداری غشاء بعد از واکنش ، آنالیزهای XRD و SEM بر روی غشاء مصرف شده انجام شد و نتایج نشان داد که بعد از واکنش، برای دو سطح غشاء که در معرض هوا و در معرض محیط احیاء کننده قرار گرفته بودند، ساختار پروسکایتی حفظ شده است.

کلید واژهها: غشاء راکتور، غشاء سرامیکی، پروسکایت، اکسیداسیون جزئی متان، گاز سنتز

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
١	فصل اول: مقدمه
٢	۱ –مقدمه
۵	فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته
۶	 ۲-۱ غشاء ها و دسته بندی آنها
١.	۲-۲ غشاء – راکتورها
١.	۲-۳ مزایا و معایب غشاء – راکتورها
۱۱	۲-۴ اضافه کردن کنترل شده مواد واکنش دهنده
١٢	۲–۵ گاز سنتز
	۲-۶ توجیه فرآیند تولید گاز سنتز با استفاده از راکتورهای غشایی از نوع سرامیکهای
۱۵	پروسكايتى
١٩	۲–۷ مواد پروسکایتی
۲۱	۲–۸ تعریف بعضی از واژه ها
٢١	۲–۸–۱ نقص های ساختار بلوری
22	۲–۸–۲ موضع خالی
۲۳	۲–۸–۳ اتم های مهمان در شبکه یونی
74	۲–۸–۴ غشاء های هدایتگر
۲۵	۲–۸–۵ دانسیته تئوری
78	۲-۹ کاربرد غشاء های هدایتگر یونی الکترونی در جداسازی اکسیژن

۲-۱۰ عمده پروسکایتهای مورد تحقیق در تولید گاز سنتز	29
۲–۱۱ سنتز پودرهای پروسکایتی و ساخت غشاء	٣٢
۲–۱۱–۱ سنتز پودرهای پروسکایتی	٣٢
۲–۱۱–۲ شکل دهی غشاء	34
۲–۱۲ چالش های موجود جهت استفاده از غشاء های پروسکایتی برای تولید گاز سنتز	۳۵
۲-۱۲-۲ بررسی اثر کاتیونهای مختلف برروی خواص عبوردهی اکسیژن و استحکام	
غشاء	36
۲-۱۲-۲ استفاده از غشاء های پروسکایتی دو فازی	۳۸
۲-۱۲-۳ استفاده از پایه های متخلخل سرامیکی برای لایه نازک غشاء پروسکایتی و یا	
نانو کریستال کامپوزیتی	۳۹
فصل سوم: تجهیزات ، مواد و آنالیزها	47
۳–۱ مواد شیمیایی	47
۳-۲ طراحی و ساخت راکتور و سامانه آزمایشی	44
۳-۲-۱ طراحی و ساخت راکتور	44
۳–۲–۲ سامانه آزمایشگاهی	40
۳-۳ سنتز مواد پروسکایتی و ساخت غشاء	49
۳-۴ ساخت کاتالیست اکسیداسیون جزئی متان	41
۳–۵ تعیین مشخصات مواد سنتز شده و غشاء های ساخته شده	۵۰
۳-۵-۱ شرحی بر آنالیزهای بکار رفته	۵١
۳-۵-۲ تعیین عبوردهی اکسیژن و عملکرد واکنش اکسیداسیون جزئی متان	۵۳
فصل چهارم: نتایج و تجزیه و تحلیل آنها	۵۵
۴–۱– مقدمه	۵۶

۵۷	۴-۲ جانشینی جزئی استرانسیوم با باریم در سایت A گروه پروسکایتی SCFO
۵۷	Ba _x Sr _{1-x} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-ð} بررسی ساختار فازی -۲-۴
۵۸	۲-۲-۴ نتایج آنالیز H ₂ -TPR برای مواد BSCFO
۶۱	۲-۲-۴ نتایج آنالیز O ₂ -TPD برای مواد BSCFO
99	۴-۲-۴ نتایج آنالیز ترموگراویمتری برای مواد BSCFO
۷۴	۴-۲-۵ بررسی پایداری ساختاری مواد در دمای بالا و فشار جزئی پایین اکسیژن
۷۶	۴-۲-۴ تعیین دمای سینترینگ مناسب برای غشاء های BSCFO
٨٠	۴-۲-۴ نتایج تستهای راکتوری برای غشاء های BSCFO
	۴-۳ بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر میزان عبور اکسیژن از غشاء
۸۳	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
	۴-۴ بررسی جانشینی جزئی کاتیون های مختلف در سایت B گروه پروسکایتی
٩٢	BSCFO
٩٢	۴-۴-۱ بررسی ساختار فازی BSCFMO
٩٣	۲-۴-۴ نتایج آنالیز H ₂ -TPR برای مواد BSCFMO
٩٧	۴-۴-۴ نتایج آنالیز O ₂ -TPD برای مواد BSCFMO
1	۴-۴-۴ نتایج آنالیز ترموگراویمتری برای مواد BSCFMO
	۴-۴-۵ بررسی پایداری ساختاری مواد در دمای بالا و فشار جزئی پایین اکسیژن برای
١٠٩	مواد BSCFMO
۱۱۰	۴-۴-۶ تعیین دمای سینترینگ مناسب برای غشاء های BSCFMO
۱۱۰	۴-۴-۷ نتایج تستهای راکتوری غشاء های BSCFMO

شماره صفحه	عنوان جدول
١٣	۲–۱ واکنشهای تولید گاز سنتز و کاربردهای آن
۱۵	۲-۲ واکنشهای مختلف تولید گاز سنتز
۲۷	۲-۳ غشاء های هدایتگر یونی- الکترونی مورد مطالعه در مراجع مختلف ، جهت جداسازی
	اكسيژن
۳۱	۲-۴ غشاء های هدایتگر یونی- الکترونی مورد مطالعه در مراجع مختلف ، جهت فرآیند
	توليد گاز سنتز
۴۳	۳-۱ مواد شیمیایی برای سنتز و ساخت غشاء های پروسکایتی
۵۶	۴–۱ فرمول اختصاری مواد مورد مطالعه
۲۶	۲-۴ دانسیته اندازه گیری شده به روش ارشمیدس برای مواد پروسکایتی BSCFO
	(gr/cm ³)
٨٢	۴-۳ عبوردهی اکسیژن از غشاهای BSCF0182 و BSCF5582 در تحقیق حاضر و سایر
	منابع در دمای $^{\circ}\mathrm{C}$ ، همه داده ها به L=1 mm نرمالایز شده اند.
٨٣	۴-۴ پارامترهای عملیاتی مورد بررسی در عبور دهی اکسیژن از غشاء
٩	و محدوده انها $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
٦.	۲-۵ میزان انرژی اکثیواسیون عشافه Ba _{0.5} Sr _{0.5} CO _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-۵} در صحامتهای مختلف
1 • 1	۴-۶ مقادیر انحراف استوکیومتری(δ) برای مواد پروسکایتی BSCFMO بر حسب دما
11.	۴-۷ دانسیته اندازه گیری شده با روش ارشمیدس برای مواد BSCFMO در دماهای
	مختلف
١١٣	۸-۴ انرژی فعالیت مواد اکسیدی BSCFMO
)) Y	۴-۹ پارامترهای عملیاتی مورد بررسی در فرآیند غشاء راکتورPOM و محدوده آنها
١١٨	۴-۱۰ تبدیل متان ، گزینش پذیریCO و شار اکسیژن عبوری در دمای C ^o ۸۵۰ برای
	دو غشاء BSCFNiO و BSCFNiO

فهرست جدولها

فهرست شکل ها

عنوان شکل	شماره صفحه
۲-۱ فرآیند غشاء راکتور	١.
۲-۲ میزان منابع اثبات شده گاز طبیعی در سالهای مختلف	١۴
۲-۳ یک ساختار ایده آل از پروسکایت با فرمول La(Sr)CoO ₃ یک ساختار ایده آل از	۲.
۲-۴ موضع خالی اکسیژن در ساختار پروسکایت	۲۳
۲-۵ انواع غشاء های هدایتگر ، الف- هدایتگر یونی ب- هدایتگر یونی و الکترونی ج-	74
غشاء های دو فازی	
۳-۱ راکتور کوارتزی جهت آزمایشهای عبوردهی اکسیژن	۴۵
۲-۳ سامانه آزمایشگاهی جهت آزمایشهای عبوردهی اکسیژن و تولید گاز سنتز	49
۱-۴ الگوی XRD مواد اکسیدی Ba _x Sr _{1-x} Fe _{0.2} Co _{0.8} O _{3-ð} با زوایای بین ۰ تا ۸۵ درجه	۵۷
۲-۴ بلندترین پیک XRD ساختار Ba _x Sr _{1-x} Fe _{0.2} Co _{0.8} O ₃ -۵ در زوایای بـین ۳۰/۰ تـا	۵۸
٣۵/٠	
۳-۴ نتایج آنالیز H ₂ -TPR برای مواد BSCF	۵۹
۴-۴ نتایج آنالیز O ₂ -TPD برای مواد BSCFO	۶۳
۴-۵ نتایج آنالیز TGA و DTG برای مواد BSCFO	۶۲
۴-۶ نتایج آنالیز DTA برای مواد اکسیدی BSCFO	٧٠
۴-۲ گرادیان غلظت جاهای خالی اکسیژن(ΔCv) در طول غشاء بـرای مـواد BSCFO ،	٨٤
محاسبه شده از نتایج TGA، در دماهای مختلف	
۴–۸ الگوی پراش اشعه ایکس برای مواد اکسیدی BSCFO بعد از آنالیز O2-TPD	۷۵
۹-۴ تصـاویر میکروسـکوپ الکترونـی مـواد پروسـکایتی Ba _x Sr _{1-x} Fe _{0.2} Co _{0.8} O _{3-δ} در	۷۷
دماهای مختلف	

Co, Fe)

مصرف شده در تماس با هوا، ج- سطح غشاء مصرف شده در سمت واکنش ۴-۴۳ الگوی پراش اشعه ایکس غشاء BSCFNiO برای سطح غشاء تازه، سطح غشاء مصرف شده در تماس با هوا و سطح غشاء مصرف شده در سمت واکنش

فهرست نمودارها

شماره صفحه	عنوان نمودار
Y	۲-۱ طبقه بندی غشاء ها بر اساس جنس
۴۷	۳-۱ روش ساخت غشاء پروسکایتی
۴۸	۲-۳ الگوریتم تحقیق در این رساله

فصل اول: مقدمه