

بِسْمِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

خانم فرانک اخلاقیان رساله ۲۴ واحدی خود را با عنوان بررسی آزمایشگاهی اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان برای تولید گاز سنتز در میکروراکتور در تاریخ ۱۳۸۹/۸/۱۱ 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.

| عضو هیات داوران              | نام و نام خانوادگی      | رتبه علمی | امضا |
|------------------------------|-------------------------|-----------|------|
| استاد راهنما                 | دکتر جعفر توفیقی داریان | استاد     |      |
| استاد راهنمای دوم            | دکتر علی مهاجری         | استادیار  |      |
| استاد ناظر                   | دکتر علی حق طلب         | استاد     |      |
| استاد ناظر                   | دکتر حسن پهلوانزاده     | استاد     |      |
| استاد ناظر                   | دکتر رحمت ستوده         | استاد     |      |
| استاد ناظر                   | دکتر حمید رضا بزرگ زاده | استادیار  |      |
| نماینده شورای تحصیلات تکمیلی | دکتر حسن پهلوانزاده     | استاد     |      |

## 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 قبلاً 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، حاصل رساله دکتری نگارنده در رشته **مهندسی شیمی** است که در سال **۱۳۸۹** در دانشکده **مهندسی شیمی** دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی جناب آقای دکتر **جعفر توفیقی** و جناب آقای دکتر **علی مهاجری** 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 کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب **فرانک اخلاقیان** دانشجوی رشته **مهندسی شیمی** مقطع **دکترای** تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: **فرانک اخلاقیان**

تاریخ و امضا:

## دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج 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، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی 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 دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

**ماده ۳-** انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آیین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

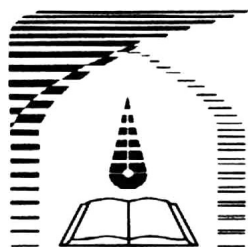
**ماده ۴-** ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

**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: **فرانک اخلاقیان**

امضاء



دانشگاه تربیت مدرس

دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده مهندسی شیمی

رساله دکتری  
رشته مهندسی شیمی

# ساخت کاتالیست های ساختاردار رودیم و پلاتین برای اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان به گاز سنتز

نگارنده: فرانک اخلاقیان

اساتید راهنما: دکتر جعفر توفیقی

و

دکتر علی مهاجری

آبان ماه ۱۳۸۹

تقدیم به

پدر و مادرم

## تشکر و قدردانی

با حمد و سپاس فراوان از ایزد منان که توفیق کسب علم را نصیب من نمود و با سپاس از تمامی اساتید محترمی که در طول تحصیل از علمشان بهره برده ام.

بدین وسیله از اساتید گرانقدر جناب **آقای دکتر جعفر توفیقی** (استاد راهنمای دانشگاه) و جناب **آقای دکتر علی مهاجری** (استاد راهنمای پژوهشگاه) که همواره مشوق من بوده اند، و با راهنماییهای ارزنده و صبر و حوصله بی نظیر اینجانب را در به اتمام رسانیدن رساله مساعدت و یاری فرمودند، کمال تشکر را دارم.

از کلیه بزرگواران و سرورانی که در دانشگاه تربیت مدرس و پژوهشگاه صنعت نفت اینجانب را صمیمانه در به اتمام رسیدن این رساله کمک کردند نیز کمال تشکر و قدردانی را دارم.

فرانک اخلاقیان

## چکیده

هدف از انجام این پروژه تولید گاز سنتز با روش اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان با استفاده از کاتالیست های ساختاردار بوده است. به منظور پوشش دادن میکروراکتورها و منولیت های فلزی با کاتالیست، روش های سل-ژل برای پوشش دادن ورقه های فلزی FeCrAl با آلومینا مورد بررسی کامل قرار گرفت. از مواد پیشگام معدنی و آلی برای پوشش دادن ورقه های فلزی استفاده شد. تکنیک هایی مثل XRD، رامان اسپکتروسکوپی، BET و تخلخل سنجی، SEM و TEM برای تعیین مشخصات بکار برده شدند. کیفیت چسبندگی لایه نشاندۀ شده با آزمایش های آلتراسونیک و تنش حرارتی بررسی شدند. مشخص شد که توانایی همه روش های سل-ژل برای پوشش دادن ورقه فلزی FeCrAl یکسان نیست. در روش های سل-ژل که مولکول های ژل بزرگ دارند توانایی لایه نشانی کاهش می یابد و یا از بین می رود. نتایج آزمایش ها نشان دادند که در زمانی در مرحله در مرحله تشکیل ژل که همراه با اختلاط است و آلومینا با حداکثر مساحت سطح بدست می آید کیفیت لایه نشاندۀ شده نیز بهترین است.

واکنش اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان بر روی کاتالیست های منولیتی  $Rh/TiO_2$  و  $Rh/WO_3/TiO_2$  انجام شد. از روش های سل-ژل و از ماده پیشگام آلی ایزوپروپوکساید تیتانیوم و ماده پیشگام معدنی تتراکلراید تیتانیوم برای ساخت کاتالیست های  $Rh/TiO_2$  و  $Rh/WO_3/TiO_2$  بترتیب استفاده شد. تغییرات شدید فعالیت کاتالیست  $Rh/WO_3/TiO_2$  درمقایسه با کاتالیست  $Rh/TiO_2$  با دما نشان دهنده تفاوت مسیر وسینتیک انجام واکنش اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان در این دو کاتالیست می باشد. افزایش فعالیت کاتالیست با بیشتر شدن مقدار اکسید تنگستن نشان دهنده نقش تقویت کنندگی اکسید تنگستن می باشد.

واکنش اکسیداسیون زمان تماس کوتاه متان به گاز سنتز بر روی کاتالیست  $5.75\%Pt/Al_2O_3$  لایه نشانی شده بر روی منولیت لانه زنبوری از جنس کردرایت نیز بررسی شد. کاتالیست  $5.75\%Pt/Al_2O_3$  با روش سل-ژل از نانو ذرات Pt پخش شده در آلومینا ساخته شد. سل های منوهیدروکسید آلومینیم (بوهمایت) بوسیله هیدرولیز گرم آلومینیم آلکواکساید (فرآیند Yoldas) سنتز شدند. تکنیک هایی مثل تفرق اشعه X، BET و تخلخل سنجی، TPR، SEM، TEM و XPS برای تعیین مشخصات استفاده شدند. نتایج آزمایش های تعیین مشخصات مساحت سطح بالا، چسبندگی خوب به زیر پایه، گونه های پلاتین به شکل  $Pt^0$  و با اندازه نانو پراکنده شده در این کاتالیست را تایید کردند. بکار بردن این کاتالیست منولیتی در واکنش اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان منجر به میزان تبدیل بالای متان، گزینش پذیری بالا به گاز سنتز و عملکرد پایدار کاتالیست شد.

**کلید واژه ها:** گاز طبیعی، گاز سنتز، متان، اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه، تولید هیدروژن، منولیت، میکروراکتور، کاتالیست ساختاردار، نانوپراکندن، نانو ساختار



## فهرست مطالب

| صفحه | عنوان  |       |
|------|--|-------|
| أ    | فهرست مطالب.....   |       |
| هـ   | فهرست جدول ها.....   |       |
| و    | فهرست شکل ها.....  |       |
| ی    | فهرست نمادهای مورد استفاده.....                            |       |
| ۱    | مقدمه.....   | ۱     |
| ۳    | واکنش اکسیداسیون ناقص کاتالیستی زمان تماس کوتاه متان.....  | ۱-۱   |
| ۵    | کاتالیست ها و راکتورهای ساختاردار.....                     | ۲-۱   |
| ۷    | لایه نشانی.....  | ۳-۱   |
| ۸    | هدف و خلاصه مطالب این رساله.....                           | ۴-۱   |
| ۹    | مروری بر مطالعات انجام شده.....                            | ۲     |
| ۱۰   | لایه نشانی.....  | ۱-۲   |
| ۲۲   | فرآیند اکسیداسیون ناقص کاتالیستی زمان تماس کوتاه متان..... | ۲-۲   |
| ۳۴   | ارتباط با این رساله.....                                   | ۳-۲   |
| ۳۶   | آزمایش ها و سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده.....            | ۳     |
| ۳۶   | روش انجام آزمایش های لایه نشانی.....                       | ۱-۳   |
| ۳۶   | آماده سازی زیر پایه های فلزی.....                          | ۱-۱-۳ |
| ۳۸   | روش سل-ژل.....   | ۲-۱-۳ |

|    |  |        |
|----|--|--------|
| ۳۹ | ..... روش های تهیه محلول های لایه نشانی.                   | ۱-۱-۳  |
| ۴۰ | ..... تهیه پودر آلومینا.                                   | ۴-۱-۳  |
| ۴۱ | ..... نشاندن محلول های لایه نشانی.                         | ۵-۱-۳  |
| ۴۱ | ..... آزمایش های تعیین مشخصات و چسبندگی.                   | ۶-۱-۳  |
| ۴۱ | ..... روش های بکار برده شده برای ساخت کاتالیست ها.         | ۲-۳    |
| ۴۱ | ..... آماده سازی منولیت های سرامیکی.                       | ۱-۲-۳  |
| ۴۲ | ..... ساخت کاتالیست ها برای بررسی اثر تقویت کنندگی تنگستن. | ۲-۲-۳  |
| ۴۵ | ..... ساخت کاتالیست $0.2\%Pt/3.36\%Al_2O_3/cordierite$ .   | ۳-۲-۳  |
| ۴۵ | ..... آزمایش ها روی کاتالیست های منولیتی.                  | ۴-۲-۳  |
| ۴۶ | ..... روش های مورد استفاده برای تعیین مشخصات.              | ۳-۳    |
| ۴۹ | ..... دستگاه های مورد استفاده برای تعیین مشخصات.           | ۴-۳    |
| ۵۱ | ..... شرح سامانه آزمایشگاهی.                               | ۵-۳    |
| ۵۹ | ..... <b>نتایج و بحث.</b>                                  |        |
| ۶۰ | ..... تعیین مشخصات زیرپایه فلزی.                           | ۱-۴    |
| ۶۰ | ..... تفرق اشعه X.   | ۱-۱-۴  |
| ۶۱ | ..... میکروسکپی روبش الکترونی (SEM).                       | ۲-۱-۴  |
| ۶۱ | ..... لایه نشانی.  | ۲-۴    |
| ۶۱ | ..... pH و دانسیته.  | ۱-۲-۴  |
| ۶۲ | ..... ویسکوزیته محلول های لایه نشانی.                      | ۲-۲-۴  |
| ۶۳ | ..... آنالیز وزنی حرارتی TGA.                              | ۳-۲-۴  |
| ۶۴ | ..... تفرق اشعه X.   | ۴-۲-۴  |
| ۶۵ | ..... مساحت سطح و تخلخل سنجی.                              | ۵-۲-۴  |
| ۶۷ | ..... رامان اسپکتروسکپی.                                   | ۶-۲-۴  |
| ۶۸ | ..... میکروسکپی انتقال الکترونی (TEM).                     | ۷-۲-۴  |
| ۶۹ | ..... تبدیل فوریه مادون قرمز.                              | ۸-۲-۴  |
| ۷۰ | ..... آزمایش های چسبندگی.                                  | ۹-۲-۴  |
| ۷۲ | ..... بار.   | ۱۰-۲-۴ |
| ۷۲ | ..... میکروسکپی روبش الکترونی (SEM).                       | ۱۱-۲-۴ |
| ۷۶ | ..... اثر زمان اختلاط.                                     | ۱۲-۲-۴ |

|     |   |          |
|-----|---|----------|
| ۷۶  | ..... روش A   | ۱-۱۲-۲-۴ |
| ۷۸  | ..... روش B   | ۲-۱۲-۲-۴ |
| ۸۱  | ..... روش E   | ۳-۱۲-۲-۴ |
| ۸۳  | ..... تعیین مشخصات زیرپایه سرامیکی.   | ۳-۴      |
| ۸۴  | ..... تفرق اشعه X   | ۱-۳-۴    |
| ۸۴  | ..... میکروسکپی روبش الکترونی (SEM)   | ۲-۳-۴    |
| ۸۵  | ..... اثر تقویت کنندگی تنگستن.  | ۴-۴      |
| ۸۵  | ..... تجزیه شیمیایی کاتالیست ها.  | ۱-۴-۴    |
| ۸۶  | ..... تفرق اشعه X   | ۲-۴-۴    |
| ۸۸  | ..... مساحت سطح و تخلخل سنجی.   | ۳-۴-۴    |
| ۹۱  | ..... احیاء برنامه ریزی شده با دما.   | ۴-۴-۴    |
| ۹۱  | ..... میکروسکپی روبش الکترونی (SEM)   | ۵-۴-۴    |
| ۹۶  | ..... اسپکتروسکپی فتوالکترونی اشعه X (XPS)                                      | ۶-۴-۴    |
| ۹۸  | ..... XPS زیرپایه.  | ۱-۶-۴-۴  |
| ۹۸  | ..... XPS رودیم.  | ۲-۶-۴-۴  |
| ۹۹  | ..... XPS تیتانیوم  | ۳-۶-۴-۴  |
| ۱۰۰ | ..... XPS تنگستن.   | ۴-۶-۴-۴  |
| ۱۰۲ | ..... آزمایش آلتراسونیک.  | ۷-۴-۴    |
| ۱۰۲ | ..... آزمایش های فعالیت.  | ۸-۴-۴    |
| ۱۰۶ | ..... کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                | ۵-۴      |
| ۱۰۶ | ..... تجزیه شیمیایی کاتالیست.   | ۱-۵-۴    |
| ۱۰۶ | ..... تفرق اشعه X   | ۲-۵-۴    |
| ۱۰۷ | ..... مساحت سطح و تخلخل سنجی.   | ۳-۵-۴    |
| ۱۰۹ | ..... میکروسکپی انتقال الکترونی پودر کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ۴-۵-۴    |
| ۱۱۰ | ..... احیاء برنامه ریزی شده با دما.   | ۵-۵-۴    |
| ۱۱۱ | ..... میکروسکپی روبش الکترونی (SEM)   | ۶-۵-۴    |
| ۱۱۳ | ..... اسپکتروسکپی فتوالکترونی اشعه X کاتالیست IV                                | ۷-۵-۴    |
| ۱۱۳ | ..... XPS زیرپایه.  | ۱-۷-۵-۴  |
| ۱۱۴ | ..... XPS پلاتین.   | ۲-۷-۵-۴  |
| ۱۱۵ | ..... آزمایش آلتراسونیک.  | ۸-۵-۴    |

|     |   |         |   |
|-----|---|---------|---|
| ۱۱۶ | ..... آزمایش های فعالیت.                              | ۹-۵-۴   |   |
| ۱۱۶ | ..... اثر دما.  | ۱-۹-۵-۴ |   |
| ۱۱۸ | ..... اثر سرعت فضایی ساعتی گاز (GHSV).                | ۲-۹-۵-۴ |   |
| ۱۱۹ | ..... اثر ترکیب درصد متان در خوراک.                   | ۳-۹-۵-۴ |   |
| ۱۲۱ | ..... پایداری کاتالیست.                               | ۴-۹-۵-۴ |   |
| ۱۲۴ | ..... نتیجه گیری.                                     |         | ۵ |
| ۱۲۵ | ..... روش های سل-ژل برای لایه نشانی زیرپایه های فلزی. | ۱-۵     |   |
| ۱۲۶ | ..... اثر تقویت کننده تنگستن.                         | ۲-۵     |   |
| ۱۲۶ | ..... کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .    | ۳-۵     |   |
| ۱۲۷ | ..... پیشنهادها برای ادامه پژوهش.                     | ۴-۵     |   |
| ۱۲۸ | ..... مراجع.  |         |   |
| ۱۳۴ | ..... واژه نامه انگلیسی به فارسی.                     |         |   |
| ۱۴۳ | ..... چکیده به زبان انگلیسی.                          |         |   |
| ۱۴۴ | ..... صفحه عنوان به زبان انگلیسی.                     |         |   |

## فهرست جدول ها

| صفحه | عنوان  |            |
|------|--|------------|
| ۲۰   | کارهای انجام شده در زمینه لایه نشانی.....  | جدول ۱-۲:  |
|      | کارهای انجام شده در زمینه اکسیداسیون ناقص زمان تماس کوتاه متان به                    | جدول ۲-۲:  |
| ۳۲   | گاز سنتز.....  |            |
|      | داده های فیزیکی منولیت لانه زنبوری که بعنوان زیر پایه در ساخت                        | جدول ۱-۳:  |
| ۴۲   | کاتالیست استفاده شد.....   |            |
| ۶۲   | دانسیته و pH محلول های لایه نشانی.....   | جدول ۱-۴:  |
|      | مساحت سطح ویژه، حجم حفره و قطر متوسط حفره نمونه های پودری                            | جدول ۲-۴:  |
| ۶۶   | آلومینای <b>A</b> ، <b>B</b> ، <b>C</b> ، <b>D</b> و <b>E</b> .....                  |            |
| ۷۱   | بار لایه نشانده شده و پاسخ به آزمایش های آلتراسونیک و تنش حرارتی..                   | جدول ۳-۴:  |
|      | مساحت سطح ویژه، حجم حفره و قطر متوسط حفره نمونه های پودری                            | جدول ۴-۴:  |
| ۷۶   | آلومینای <b>A</b> ، <b>A'</b> و <b>A''</b> .....                                     |            |
| ۷۹   | مساحت سطح ویژه نمونه های پودری آلومینای <b>B</b> ، <b>B'</b> و <b>B''</b> .....      | جدول ۵-۴:  |
|      | مساحت سطح ویژه، حجم حفره و قطر متوسط حفره نمونه های پودری                            | جدول ۶-۴:  |
| ۸۰   | آلومینای <b>B8</b> ، <b>B</b> و <b>B10</b> .....                                     |            |
|      | مساحت سطح ویژه، حجم حفره و قطر متوسط حفره نمونه های پودری                            | جدول ۷-۴:  |
| ۸۲   | آلومینای <b>E</b> و <b>E'</b> .....  |            |
|      | مساحت سطح ویژه، حجم حفره و قطر متوسط حفره کردرایت خام،                               | جدول ۸-۴:  |
| ۸۸   | کاتالیست های <b>I</b> ، <b>II</b> و <b>III</b> .....                                 |            |
| ۱۰۲  | پاسخ به آزمایش آلتراسونیک نمونه کاتالیست های <b>I</b> ، <b>II</b> و <b>III</b> ..... | جدول ۹-۴:  |
| ۱۰۷  | مساحت سطح ویژه، حجم حفره و قطر متوسط حفره پودر $Pt/Al_2O_3$ ....                     | جدول ۱۰-۴: |

## فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان   | شکل      |
|------|---|----------|
| ۳۸   | فلز FeCrAl قبل و بعد از تکلیس در 900°C  | شکل ۱-۳  |
| ۴۲   | عکس قطعات منولیت بریده شده و مورد استفاده در این پژوهش  | شکل ۲-۳  |
| ۵۳   | شماتیک سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده   | شکل ۳-۳  |
| ۵۴   | تصویری از سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده  | شکل ۴-۳  |
| ۵۴   | پروفایل های دما در امتداد محور راکتور و در دماهای مختلف دیواره کوره                                   | شکل ۵-۳  |
| ۵۵   | شماتیک راکتور مورد استفاده در سامانه  | شکل ۶-۳  |
| ۶۰   | الگوی تفرق اشعه X ورقه FeCrAl   | شکل ۱-۴  |
| ۶۱   | تصاویر SEM از پرزهای آلومینای تولید شده بوسیله گرم کردن در هوای ورقه FeCrAl به مدت 22 h در 900°C      | شکل ۲-۴  |
| ۶۲   | ویسکوزیته در مقابل تنش برشی برای محلول های لایه نشانی A، C، D و E                                     | شکل ۳-۴  |
| ۶۳   | ویسکوزیته در مقابل تنش برشی برای محلول های لایه نشانی B   | شکل ۴-۴  |
| ۶۳   | منحنی TGA محلول های لایه نشانی مختلف  | شکل ۵-۴  |
| ۶۴   | الگوی XRD پودرهای آلومینای مختلف تهیه شده از روش های مختلف  | شکل ۶-۴  |
| ۶۴   | ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن مایع در نمونه های پودری آلومینای A، B، C، D و E                           | شکل ۷-۴  |
| ۶۶   | دیاگرام های حجم جمعی ایزوترم دفع BJH نمونه های پودری آلومینای A، B، C، D و E                          | شکل ۸-۴  |
| ۶۶   | توزیع اندازه حفره ها با ایزوترم دفع BJH نمونه های پودری آلومینای A، B، C، D و E                       | شکل ۹-۴  |
| ۶۷   | طیف های رامان اسپکتروسکوپی نمونه های مختلف  | شکل ۱۰-۴ |
| ۶۸   | تصاویر TEM سل آلومینا نمونه های A، B و E  | شکل ۱۱-۴ |
| ۶۹   | تصاویر TEM نمونه های پودری آلومینا A، B و E   | شکل ۱۲-۴ |
| ۷۰   | طیف های FTIR نمونه های آلومینای A، B و E  | شکل ۱۳-۴ |
| ۷۳   | تصاویر SEM ورقه های FeCrAl لایه نشانی شده با آلومینا و با روش های A، C، D و E با بزرگنمایی 125 برابر  | شکل ۱۴-۴ |
| ۷۳   | تصاویر SEM ورقه های FeCrAl لایه نشانی شده با آلومینا و با روش های A، C، D و E با بزرگنمایی 2000 برابر | شکل ۱۵-۴ |
| ۷۴   | تصاویر SEM ورقه های FeCrAl لایه نشانی شده با آلومینا و با روش های A، A' و A'' با بزرگنمایی 5000 برابر | شکل ۱۶-۴ |

- شکل ۴-۱۷: تصاویر SEM ورقه های FeCrAl لایه نشانی شده با آلومینا و با روش های E و E' با بزرگنمایی 5000 برابر. .... ۷۴
- شکل ۴-۱۸: تصاویر SEM سطح مقطع ورقه های FeCrAl لایه نشانی شده با آلومینا و با روش A با بزرگنمایی 2000 برابر. .... ۷۵
- شکل ۴-۱۹: تصاویر SEM سطح مقطع ورقه های FeCrAl لایه نشانی شده با آلومینا و با روش های C، D و E با بزرگنمایی 2000 برابر. .... ۷۵
- شکل ۴-۲۰: الگوی XRD نمونه های پودری آلومینای A، A' و A'' ..... ۷۷
- شکل ۴-۲۱: ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن مایع در نمونه های پودری آلومینای A، A' و A'' ..... ۷۷
- شکل ۴-۲۲: توزیع اندازه حفره ها با ایزوترم دفع BJH نمونه های پودری آلومینای A، A' و A'' ..... ۷۸
- شکل ۴-۲۳: الگوی XRD نمونه های پودری آلومینای B، B' و B'' ..... ۷۹
- شکل ۴-۲۴: الگوی XRD نمونه های آلومینای پودری B8، B و B10 ..... ۸۰
- شکل ۴-۲۵: ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن مایع در نمونه های پودری آلومینای B، B8 و B10 ..... ۸۱
- شکل ۴-۲۶: توزیع اندازه حفره ها با ایزوترم دفع BJH نمونه های پودری آلومینا B، B8 و B10 ..... ۸۱
- شکل ۴-۲۷: الگوی XRD نمونه های پودری آلومینا E و E' ..... ۸۲
- شکل ۴-۲۸: ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن مایع در نمونه های پودری آلومینای E و E' ..... ۸۳
- شکل ۴-۲۹: توزیع اندازه حفره ها با ایزوترم دفع BJH نمونه های پودری آلومینا E و E' ..... ۸۳
- شکل ۴-۳۰: الگوی تفرق اشعه X کردرایت. .... ۸۴
- شکل ۴-۳۱: تصاویر SEM از سطح کردرایت. .... ۸۵
- شکل ۴-۳۲: الگوی XRD پودر کاتالیست Rh/TiO<sub>2</sub> ..... ۸۶
- شکل ۴-۳۳: الگوی XRD پودر کاتالیست Rh/WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ..... ۸۷
- شکل ۴-۳۴: ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن مایع در کاتالیست های I، II و III ..... ۸۹
- شکل ۴-۳۵: توزیع اندازه حفره ها با ایزوترم دفع BJH کردرایت خام، کاتالیست های I، II و III ..... ۹۰
- شکل ۴-۳۶: نمودار TPR کاتالیست های I، II و III ..... ۹۱
- شکل ۴-۳۷: تصاویر SEM از کاتالیست Rh/TiO<sub>2</sub>/cordierite ..... ۹۲
- شکل ۴-۳۸: تصاویر SEM با بزرگنمایی های 10,000، 20,000 و 40,000 برابر لایه نشاندگی شده در کاتالیست I ..... ۹۳
- شکل ۴-۳۹: تصویر SEM از بالا و از کاتالیست I ..... ۹۳

|     |  |           |
|-----|--|-----------|
| ۹۴  | ..... تصویر SEM از سطح مقطع کاتالیست I   | شکل ۴-۴۰: |
| ۹۴  | ..... تصویر SEM از بالا و از کاتالیست III  | شکل ۴-۴۱: |
| ۹۵  | ..... تصویر SEM از کاتالیست III  | شکل ۴-۴۲: |
| ۹۶  | ..... تصاویر SEM از کاتالیست III با بزرگنمایی های 15,000، 10,000، 5000 و 20,000 برابر.                           | شکل ۴-۴۳: |
| ۹۷  | ..... طیف XPS گسترده کاتالیست های I و III  | شکل ۴-۴۴: |
| ۹۷  | ..... پیک های XPS شانه دار اکسیژن در کاتالیست های I و III  | شکل ۴-۴۵: |
| ۹۸  | ..... می دهد. ....   | شکل ۴-۴۶: |
| ۹۹  | ..... طیف XPS از Rh 3d در کاتالیست های I و III   | شکل ۴-۴۷: |
| ۱۰۰ | ..... طیف XPS از Ti 2p در کاتالیست های I و III   | شکل ۴-۴۸: |
| ۱۰۱ | ..... طیف XPS از W 4f در کاتالیست های I و III  | شکل ۴-۴۹: |
| ۱۰۳ | ..... دیواره کوره. .... نمودار نحوه تغییر میزان تبدیل متان کاتالیست های I، II و III با دمای                      | شکل ۴-۵۰: |
| ۱۰۴ | ..... دیواره کوره. .... نمودار نحوه تغییر میزان تبدیل اکسیژن کاتالیست های I، II و III با دمای                    | شکل ۴-۵۱: |
| ۱۰۴ | ..... دیواره کوره. .... نمودار نحوه تغییر پذیرش منواکسید کربن کاتالیست های I، II و III با دمای                   | شکل ۴-۵۲: |
| ۱۰۴ | ..... دیواره کوره. .... نمودار نحوه تغییر پذیرش هیدروژن کاتالیست های I، II و III با دمای                         | شکل ۴-۵۳: |
| ۱۰۵ | ..... دیواره کوره. .... نمودار نحوه تغییر پذیرش دی اکسید کربن کاتالیست های I، II و III با دمای                   | شکل ۴-۵۴: |
| ۱۰۵ | ..... دیواره کوره. .... نمودار نحوه تغییر پذیرش دی اکسید کربن کاتالیست های I، II و III با دمای                   | شکل ۴-۵۵: |
| ۱۰۶ | ..... نمودار نحوه نسبت H <sub>2</sub> /CO کاتالیست های I، II و III با دمای دیواره کوره.                          | شکل ۴-۵۶: |
| ۱۰۷ | ..... الگوی XRD پودر کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | شکل ۴-۵۷: |
| ۱۰۸ | ..... ایزوترم های جذب/دفع نیتروژن مایع در پودر کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | شکل ۴-۵۸: |
| ۱۰۸ | ..... دیگرام های حجم جمعی ایزوترم دفع BJH پودر Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                 | شکل ۴-۵۹: |
| ۱۰۹ | ..... نمودار توزیع اندازه حفره مطابق با ایزوترم دفع BJH پودر Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | شکل ۴-۶۰: |
| ۱۱۰ | ..... تصاویر TEM پودر کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | شکل ۴-۶۱: |
| ۱۱۱ | ..... نمودار TPR پودر کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | شکل ۴-۶۲: |
| ۱۱۱ | ..... تصاویر SEM او از بالای کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierite                              | شکل ۴-۶۳: |
| ۱۱۲ | ..... تصویر SEM با بزرگنمایی 16149 برابر از کاتالیست Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierite همراه با EDAX |           |



|     |  |  |           |
|-----|--|--|-----------|
| ۱۱۲ | .....Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /cordierite | تصاویر SEM از سطح مقطع کاتالیست  | شکل ۴-۶۴: |
| ۱۱۳ | .....IV  | طیف XPS گسترده کاتالیست  | شکل ۴-۶۵: |
| ۱۱۴ | .....  | طیف XPS کاتالیست IV که عناصر تشکیل دهنده زیر پایه را نشان می دهد.                | شکل ۴-۶۶: |
| ۱۱۵ | .....IV  | طیف XPS از Pt 4d در کاتالیست   | شکل ۴-۶۷: |
| ۱۱۵ | .....IV  | طیف XPS از Pt 4f و Al 2p در کاتالیست   | شکل ۴-۶۸: |
| ۱۱۶ | .....  | نمودار تغییرات میزان تبدیل متان و اکسیژن با دمای دیواره کوره.                    | شکل ۴-۶۹: |
|     |  | نمودار تغییرات گزینش پذیری منواکسید کربن و دی اکسید کربن با دمای دیواره کوره.    | شکل ۴-۷۰: |
| ۱۱۷ | .....  | نمودار تغییرات گزینش پذیری هیدروژن و آب با دمای دیواره کوره.                     | شکل ۴-۷۱: |
| ۱۱۸ | .....  | نمودار تغییرات میزان تبدیل متان و اکسیژن با سرعت فضایی ساعتی گاز.                | شکل ۴-۷۲: |
|     |  | اکسیدکربن با سرعت نمودار تغییرات گزینش پذیری منواکسید کربن و دی فضایی ساعتی گاز. | شکل ۴-۷۳: |
| ۱۱۹ | .....  | نمودار تغییرات بازده هیدروژن و آب با سرعت فضایی ساعتی گاز.                       | شکل ۴-۷۴: |
| ۱۱۹ | .....  | نمودار تغییرات میزان تبدیل متان و اکسیژن با ترکیب درصد متان در خوراک.            | شکل ۴-۷۵: |
| ۱۲۰ | .....  | نمودار تغییرات بازده منو اکسید کربن و دی اکسید کربن با ترکیب درصد متان در خوراک. | شکل ۴-۷۶: |
| ۱۲۰ | .....  | نمودار تغییرات گزینش پذیری هیدروژن و آب با ترکیب درصد متان در خوراک.             | شکل ۴-۷۷: |
| ۱۲۰ | .....  | نمودار پایداری میزان تبدیل متان و اکسیژن کاتالیست IV با زمان.                    | شکل ۴-۷۸: |
|     |  | نمودار پایداری گزینش پذیری به منواکسید کربن و دی اکسید کربن کاتالیست IV با زمان. | شکل ۴-۷۹: |
| ۱۲۲ | .....  | نمودار پایداری گزینش پذیری هیدروژن و آب کاتالیست IV با زمان.                     | شکل ۴-۸۰: |
| ۱۲۳ | .....  | نمودار پایداری دمای گاز وردی به منولیت کاتالیستی IV با زمان.                     | شکل ۴-۸۱: |

## فهرست نمادهای مورد استفاده

|   |                     |
|---|---------------------|
| C | ترکیب درصد          |
| F | سرعت جریان (ml/min) |
| S | گزینش پذیری         |
| V | حجم (ml)            |
| X | میزان تبدیل         |
| Y | بازده               |

\*\*\*\*\*

## حروف یونانی

|        |                 |
|--------|-----------------|
| $\tau$ | زمان اقامت (ms) |
|--------|-----------------|

\*\*\*\*\*

## بالا نویس ها

|     |       |
|-----|-------|
| in  | ورودی |
| out | خروجی |

\*\*\*\*\*

## زیرنویس ها

|                 |                       |
|-----------------|-----------------------|
| channels        | کانال های میکروراکتور |
| CH <sub>4</sub> | متان                  |
| CO              | منواکسید کربن         |
| CO <sub>2</sub> | دی اکسید کربن         |
| H <sub>2</sub>  | هیدروژن               |
| N <sub>2</sub>  | نیتروژن               |
| O <sub>2</sub>  | اکسیژن                |
| tot             | کلی                   |



## مقدمه

منابع محدود و قیمت رو به افزایش نفت خام، توجه را به سمت استفاده از منابع فراوان گاز طبیعی<sup>۱</sup> که در سراسر دنیا و بویژه در ایران وجود دارند، معطوف کرده است. انتقال محدودیت اصلی بهره‌برداری از منابع گاز طبیعی می‌باشد. بنابراین نیاز به توسعه واحدهای فرآیندی برای تبدیل کردن این ماده خام به محصولات با ارزش تر و قابل انتقال تر مشخص می‌شود [۱].

۸۰ تا ۹۰٪ منابع گاز طبیعی را متان تشکیل می‌دهد. متان پایدارترین ترکیب آلی موجود در طبیعت است و انجام واکنش‌های انتخابی با متان مشکل است [۲]. تبدیل متان به ترکیبات با ارزش با روش‌های مستقیم و غیرمستقیم انجام می‌شود. در روش مستقیم از طریق واکنش زوج شدن اکسایشی متان<sup>۲</sup> (OCM) به اتیلن تبدیل می‌شود که به علت بازده پایین، اقتصادی و مورد توجه نیست. در روش غیرمستقیم، متان ابتدا به گاز سنتز<sup>۳</sup> (که syngas نیز نامیده می‌شود)، مخلوطی

---

<sup>1</sup> Natural Gas

<sup>2</sup> Oxidative Coupling of Methane

<sup>3</sup> Synthesis Gas

از  $H_2$  و  $CO$ ، تبدیل می‌شود، و سپس در فرآیندهای ثانویه‌ای مثل سنتز فیشر-تروپش<sup>۱</sup> یا متانل به محصولات با ارزش تبدیل می‌شود. این فرآیندهای غیر مستقیم تبدیل متان، تبدیل گاز به مایعات<sup>۲</sup> (GTL) نامیده می‌شوند. هیدروژن حاصل از گاز سنتز می‌تواند به صورت مستقیم در پیل‌های سوختی<sup>۳</sup> و یا موتورهای درون سوز<sup>۴</sup>، مورد استفاده قرار بگیرد. در واحدهای متالورژی، هیدروژن حاصل از گاز سنتز می‌تواند برای احیاء فلزات مورد استفاده قرار بگیرد [۳، ۴].

روشهای متعددی برای تولید گاز سنتز وجود دارد که معروفترین آنها ریفورمینگ با بخار آب متان<sup>۵</sup> (SRM) می‌باشد. در این فرآیند متان و آب به کمک کاتالیزورها بر پایه Ni در واکنش شدیداً گرماگیر، تولید گاز سنتز می‌کنند و نسبت مولی  $H_2/CO$  برابر 3 حاصل می‌شود [۵].

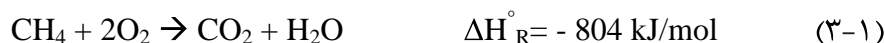


این فرآیند خیلی گرماگیر است و در ریفورمرهای لوله‌ای بزرگ که با مشعل‌های<sup>۶</sup> خارجی گرم می‌شوند، انجام می‌گیرد. واکنش ریفورمینگ با بخار آب یکی از بزرگترین مصرف‌کننده‌های انرژی در صنایع شیمیایی است و منجر به انتشار قابل توجه گازهای احتراق می‌شود. این روش هزینه سرمایه‌گذاری بالایی دارد [۵].

روش اکسیداسیون ناقص متان<sup>۷</sup> (POM) انتخاب دیگری برای تولید گاز سنتز است. این واکنش بر خلاف واکنش ریفورمینگ با بخار آب گرمازای ملایم<sup>۸</sup> است.



واکنش احتراق کامل<sup>۹</sup> واکنش جانبی است که همراه با واکنش اکسیداسیون ناقص انجام می‌گیرد:



ریفورمینگ خشک<sup>۱۰</sup> (DR) که ریفورمینگ با  $CO_2$ <sup>۱۱</sup> نیز نامیده می‌شود، روش دیگری برای تولید گاز سنتز است:

<sup>1</sup> Fischer-Tropsch Synthesis

<sup>2</sup> Gas To Liquids

<sup>3</sup> Fuel Cells

<sup>4</sup> Internal Combustion Engines

<sup>5</sup> Steam Reforming of Methane

<sup>6</sup> Burners

<sup>7</sup> Partial Oxidation of Methane

<sup>8</sup> Mild Exothermic

<sup>9</sup> Deep Combustion or Total Combustion

<sup>10</sup> Dry Reforming

<sup>11</sup>  $CO_2$  Reforming