بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - طراحی فرآیند

تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن

توسط:

پیام شعبان نشتایی

استاد راهنما:

دکتر بهنام خوش اندام

شهریور 1390

تقدیر و تشکر

در این جا از استاد راهنما دکتر خوش اندام به خاطر راهنمایی های ارزنده شان در مراحل مختلف انجام پروژه و تمامی عزیزانی که در این پروژه مرا یاری کردند تشکر و قدردانی می کنم.

پیشکشی ناچیز به

مادر مهربانم

که وجودم سرشار از محبت اوست.

چکیده

با توجه به استفاده های گسترده از کاربید تنگستن در صنعت، از جمله در ساخت ابزار آلات مکانیکی و استفاده به عنوان کاتالیست، تحقیق در مورد روش های مختلف تولید این ماده به خصوص از راه واکنش شیمیایی گاز جامد اهمیت روز افزونی یافته است. از طرف دیگر مدل سازی فرآیند تولید این ماده می تواند نقشی تعیین کننده در یافتن شرایط بهینه برای تولید این ماده ایفا کند. در این پژوهش به منظور پیش بینی تغییرات دما و جریان گاز و همچنین تغییرات درصد تبدیل حاصل از واکنش اکسید تنگستن با مونوکسیدکربن در یک راکتور بستر ثابت، یک مدل ریاضی دو بعدی و غیر همدما در نظر گرفته شده است. برای انتخاب روش مناسب برای حل معادلات حاکم در بستر و قرص های واکنش دهنده، سه روش حجم محدود، تفاضل محدود و اورتوگونال کولوکیشن برای اولین بار با هم مقایسه شدند. روش تفاضل محدود با توجه به سادگی و قابلیت بیشتر نسبت به دو روش دیگر برای حل معادلات حاکم انتخاب شد. با استفاده از نرم افزار متلب[1] برنامه ای کامپیوتری بر اساس مدل ریاضی و الگوریتم در نظر گرفته شده برای حل آن نوشته شد. به منظور اعتبار سنجی مدل و الگوریتم حل، نتایج شبیه سازی با کار راناد و همکارانش برای کاهش اکسید آهن و کار سمپاث و همکارانش در مورد تغییرات دما در بستر مقایسه شد. نتایج مدل سازی هم در پیش بینی تغییرات پیشرفت واکنش با زمان و هم پیش بینی تغییرات دما در راکتور، تطابق خوبی با نتایج کار این پژوهشگران دارد. شبیه سازی واکنش اکسید تنگستن با مونوکسید کربن در راکتور بستر ثابت نشان می دهد که تغییرات دمایی در بستر چندان بالا نیست و از طرفی انتخاب بهینه تخلخل و اندازه قرص های جامد در بستر، درصد تبدیل را افزایش می دهد.

کلید واژگان: کاربید تنگستن؛ مدل سازی واکنش های گاز- جامد؛ راکتور بستر ثابت؛ حل عددی معادلات دیفرانسیل

[1] MATLAB

مقدمه 1
فصل اول: مروری بر ویژگی های اکسید و کاربید تنگستن 3
1-1- مقدمه 4
1-2- تاریخچه تولید کاربید تنگستن 4
1-3-کاربرد های کاربید تنگستن 4
1-3-1- ماشین ابزار 4
1-3-2- کاربرد نظامی 4
1-3-3- کاتالیست 5
1-3-4- کاربرد های دیگر 5
1-4- خواص کاربید تنگستن 5
1-5- خواص اکسید تنگستن 6
1-6- جنبه های مهم شیمی اکسید تنگستن 6
1-6-1-کاهش اکسید تنگستن با هیدروژن 6
1-6-2- ملاحظات ترمودینامیکی 6
1-6-3- تشکیل هیدرات های فرار اکسید تنگستن [$WO_2(OH)_2$] 7
فصل دوم: روش های تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن 9
2-1- مقدمه 10
2-2- تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از کربن جامد 10
2-3- تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن به وسیله مخلوطی از متان و هیدروژن 11
2-4- تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از مونوکسید کربن 12
2-5- نتیجه گیری 15
فصل سوم: مدل سازی واکنش های گاز جامد در راکتور بستر ثابت 17
3-1- مقدمه 18
3-2- مدل سازی ریاضی 18
3-2-1- فرضیات 19
3-2-2- معادلات موازنه جرم در بستر 20
3-2-3- موازنه گرمایی در بستر 22
3-2-4- معادلات موازنه جرم در قرص 25
3-2-5- معادلات موازنه گرما در قرص 28

3-2-6- معادلات حاکم 30
3-2-6-1- معادله موازنه جرم در بستر 30
3-2-6-2- معادله موازنه گرما در بستر 31
3-2-6-3- معادله موازنه جرم در قرص 31
3-2-6-4- معادله موازنه گرما در قرص 32
3-2-6-5- معادله تغییرات شعاع هسته واکنش نداده در هر ذره 32
3-3- معادلات کمکی 32
فصل چهارم: مقایسه روش های حل معادلات در راکتور بستر ثابت 37
4-1- مقدمه 38
4-2- روش های حل 40
4-2-1- روش تفاضل محدود 40
4-2-1-1- گسسته سازی معادلات با استفاده از روش تفاضل محدود 41
4-2-2- روش حجم محدود 45
4-2-2-1- معادلات بستر 46
4-2-2-2- معادلات قرص 47
4-2-3- روش اورتوگونال کولوکیشن 49
4-2-3-1- معادلات قرص 49
4-2-3-2- معادلات بستر 51
4-3- الگوریتم حل 53
4-4- اعتبارسنجی برنامه ها 55
4-5- مقایسه روش های حل 57
4-5-1- شیب کم غلظت در بستر و شیب تند غلظت در قرص 58
4-5-2- شیب کم غلظت در بستر و قرص 61
4-5-3- شیب تند غلظت در بستر و شیب کم غلظت در قرص 63
4-6- نتیجه 66
فصل پنجم: حل معادلات دو بعدی و غیر هم دما در راکتور بستر ثابت 67
5-1- مقدمه 68

5-2- گسسته سازی معادلات 68
5-2-1- گسسته سازی معادلات بستر 68
5-2-2- گسسته سازی معادلات قرص 69
5-3- الگوریتم حل و برنامه رایانه ای 70
5-3-1- شماره گذاری گره ها در بستر 70
5-3-2- شماره گذاری گره ها در قرص 71
5-3-3- الگوریتم حل 71
5-4- اعتبارسنجی برنامه ها 74
فصل ششم: پیش بینی واکنش اکسید تنگستن و مونوکسیدکربن در راکتور بستر ثابت 78
6-1- مقدمه 79
6-2- داده های آزمایشگاهی 79
6-3- معادلات کمکی 80
6-4- اثر تغییرات شرایط آزمایش 81
6-4-1- تغییر شعاع قرص جامد 82
6-4-2- تغییر تخلخل قرص جامد 83
6-4-3- تغییر دمای دیواره راکتور 84
6-4-4- تغییر سرعت گاز ورودی 86
6-5- نتیجه گیری 88
6-6- پیشنهادات 88
پیوست 89
فهرست علائم 109
مراجع 115

مقدمه

کاربید تنگستن به عنوان یکی از پرکاربردترین کاربید های فلزی زمانی نسبتا طولانی است که با روش های مختلف تولید می شود. با این وجود با توجه به استفاده های متنوع از این ماده در صنعت و دیگر موارد، تمایل زیادی برای شناخت بیشتر روش های ساخت این ماده و همچنین بهینه سازی خواص آن وجود دارد. تولید مواد در مقیاس آزمایشگاهی همواره نقشی بسزا در افزایش کیفیت تولید در مقیاس صنعتی داشته است. از فواید تولید در مقیاس آزمایشگاهی امکان بررسی پارامترهای تاثیر گذار بر میزان و کیفیت تولید است. کاهش و کربوریزه کردن اکسیدهای فلزی به خصوص اکسید آهن بارها مورد بررسی قرار گرفته است اما تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از واکنش های گاز- جامد در راکتورهایی با ابعاد آزمایشگاهی آن چنان که باید و شاید مورد توجه قرار نگرفته است و به همین دلیل نتایج کارهای آزمایشگاهی در این زمینه موجود نمی باشد. از طرف دیگر مدل سازی واکنش های گاز جامد از دیر باز به منظور پیش بینی تغییرات جریان و دما در راکتور و همچنین پیشرفت واکنش از اهمیت بالایی برخوردار بوده است. این امر به روشنی بیانگر اهمیت استفاده از روش های کارآمد برای حل مدل های ریاضی در واکنش های گاز جامد است. هدف از این پروژه مدل سازی واکنش و جریان در راکتور بستر ثابت و یافتن روش حل مناسب برای معادلات حاکم در راکتور از میان روش های تفاضل محدود، حجم محدود و اورتوگونال کولوکیشن برای پیش بینی واکنش تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از مونوکسید کربن است.

پایان نامه شامل شش فصل است که در **فصل اول** به بررسی خواص فیزیکی، کاربردها و تاریخچه تولید کاربید تنگستن پرداخته شده است. **فصل دوم** به بررسی روش های تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن اختصاص داده شده است. **فصل سوم** به مدل سازی واکنش شیمیایی و جریان درون راکتور بستر ثابت اختصاص دارد و **فصل چهارم** مقایسه بین روش های حل معادلات بستر را در بر می گیرد. در **فصل پنجم** حل معادلات دو بعدی و غیر هم دما در بستر و قرص ها با استفاده از روش حجم محدود ارائه شده و با استفاده از داده های آزمایشگاهی، قابلیت برنامه و الگوریتم نوشته شده برای واکنش در بستر سنجیده

می شود. در نهایت **فصل ششم** به پیش بینی واکنش اکسید تنگستن با مونوکسید کربن در راکتور بستر ثابت با استفاده از برنامه نوشته شده اختصاص داده شده است. در **پیوست** به منظور آشنایی بیشتر با مدل های ریاضی پیشنهاد شده در واکنش های گاز جامد، به بررسی مدل های پیشنهاد شده در نیم قرن اخیر پرداخته شده است.

فصل اول

مروری بر ویژگی های
اکسید و کاربید تنگستن

1-1- مقدمه

کاربید تنگستن (WC)، یک ترکیب شیمیایی غیر آلی است که دارای دو بخش برابر از اتم های کربن و تنگستن می باشد. این ماده معمولا در شکل ساده اش به صورت پودر ریز به رنگ خاکستری است، اما بسته به زمینه ای که در آن مورد استفاده قرار می گیرد، می توان آنرا فشرده و به اشکال مختلف در آورد. کاربید تنگستن دارای سختی در حدود 3 برابر فولاد است و از فولاد و تیتانیوم چگالتر می باشد.

1-2- تاریخچه تولید کاربید تنگستن

شروع تولید کاربید تنگستن به اوایل دهه 1920 برمی گردد زمانیکه کارخانه آلمانی تولید لامپ به نام اوسرام[1] به دنبال جایگزینی برای قالب های کششی[2] گران قیمت ازجنس الماس برای استفاده در تولید سیم تنگستن بود. این تلاش ها منجر به ابداع کاربید سیمانی[3] گردید، که به سرعت تولید و از طریق کمپانی های مختلف به دلیل کاربرد های مختلف آن (خصوصا مقاومت سایشی) وارد بازار شد.

1-3-کاربرد های کاربید تنگستن

کاربید تنگستن کاربردهای فراوانی در صنعت و دیگر موارد دارد که تعدادی از آن ها در زیر آورده شده اند.

1-3-1- ماشین ابزار

سطوح برش از جنس کاربید تنگستن معمولا برای ماشین کاری درون موادی مانند فولاد کربنی یا فولاد زنگ نزن برای جلوگیری از فرسایش به کار می روند. در بیشتر موارد، کاربید تنگستن قطعه تمیزتری را در پایان کار بر جای می گذارد و ماشین کاری سریعتری را امکان پذیر می کند. ابزار ساخته شده از کاربید تنگستن نسبت به فلزات سخت و آلیاژ کبالت – تنگستن تحمل گرمایی بالاتری دارند.

1-3-2- کاربرد نظامی

کاربید تنگستن در ساخت گلوله به کار می رود، خصوصا زمانی که اورانیوم تخلیه شده (اورانیومی که ایزوتوپ 235 از آن برداشته شده) در دسترس نباشد. همچنین از این ماده در ساخت موشک های دور برد

[1] Osram
[2] Drawing die
[3] Cemented carbide

استفاده می شود. دلیل استفاده زیاد از این ماده در چنین مواردی قابلیت نفوذ بالای کاربید تنگستن همراه با سختی بالای آن است.

1-3-3- کاتالیست

از کاربید تنگستن با سطح ویژه بالا به عنوان کاتالیست در در فرآیند هایی مانند تولید گاز سنتز از متان[1]، هیدروژناسیون، متاناسیون و سنتز آمونیوم استفاده می شود.

1-3-4- کاربرد های دیگر

به تازگی از کاربید تنگستن در ساختن حلقه های ازدواج نیز استفاده می کنند که به دلیل مقاومت بالا کمتر خط می افتد و تا سالها براق می ماند. اغلب اضافه کردن کبالت به کاربید تنگستن باعث می شود که در هنگام تماس دست با مواد نفتی، کبالت از داخل کاربید تنگستن استخراج شده و پوست دست را تحریک کند و یا احیانا باعث ناراحتی های پوستی گردد. از کاربید تنگستن گاهی در ساختن نوک خودکار نیز استفاده می شود.

1-4- خواص کاربید تنگستن

کاربید تنگستن دارای دمای ذوبی در حدود 2870 درجه سانتیگراد و مقاومت الکتریکی پایینی است (1.7×10^{-7}ohm.m). که قابل مقایسه با فلزی مانند وانادیم (1.99×10^{-7}ohm.m) می باشد [2]. دو ساختار از کاربید تنگستن وجود دارد:

1) شش وجهی (α-WC)
2) مکعبی با دمای بالا (β-WC) که دارای ساختار صخره نمکی است.

فرم شش وجهی را می توان به صورت لایه های بسته شش پری از اتم های فلزی که در آن، لایه ها مستقیما در مقابل هم قرار گرفته اند تصور کرد. اتم های کربن نیمی از منافذ را پر کرده اند که این امر به تنگستن و کربن یک مختصات چندوجهی سه زاویه ای منظم می دهد. فاصله بین اتم های تنگستن در یک لایه بسته شش پر pm 291 است. کمترین فاصله بین اتم های تنگستن در لایه های مجاور pm 284 است.

1-5- خواص اکسید تنگستن

اکسید تنگستن (WO_3) که تری اکسید تنگستن نیز نامیده می شود معمولا از آهکی شدن[1] آمونیوم پاراتنگستیت بدست می آید. این ماده دارای ساختاری کاملا وابسته به دما بوده و در دماهای 720 و 1100 درجه سانتیگراد تغییر ساختار می دهد. دمای ذوب اکسید تنگستن در حدود 1470 درجه سانتیگراد و دمای جوش آن در حدود 1850 درجه سانتیگراد است [2].

1-6- جنبه های مهم شیمی اکسید تنگستن

1-6-1-کاهش اکسید تنگستن با هیدروژن

کاهش اکسید تنگستن به تنگستن توسط هیدروژن، در دمایی بین 600-1100 درجه سانتیگراد با واکنش زیر صورت می گیرد.

$$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O \qquad (1\text{-}1)$$

فرآیند کاهش علاوه بر این که یک تبدیل شیمیایی از اکسید به فلز است، جابه جایی شیمیایی بخار تنگستن را نیز به همراه دارد که تا حدود زیادی تعیین کننده خصوصیات نهایی پودر است (که یک ویژگی مربوط به سیستم سه فازی W-H-O است). باتغییردادن شرایط فرآیند کاهش، خصوصیات ذرات مانند مقدار میانگین اندازه آنها، توزیع اندازه ذرات، شکل ذرات، به هم چسبیدگی و ... را می توان در یک محدوده مشخص نگه داشت که این ویژگی منحصر به فرد این فرآیند است[3].

1-6-2- ملاحظات ترمودینامیکی

بر پایه توابع انرژی آزاد گیبس، دماهای مربوط به تعادلات نامتغیر سه فازی قابل محاسبه هستند[3].

560-620 درجه سانتیگراد برای تعادل:

$$5WO_{2.72}(s) \leftrightarrow 4WO_{2.9}(s) + WO_2(s) \qquad (2\text{-}1)$$

260-280 درجه سانتیگراد برای تعادل:

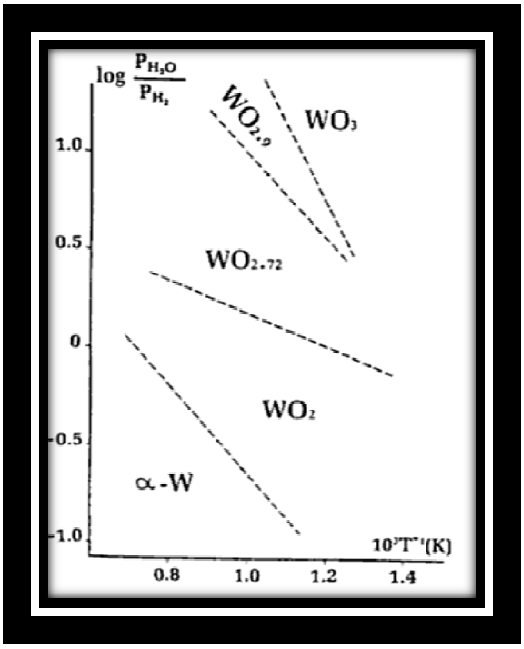
[1] calcination

$$10WO_{2.9}(s) \leftrightarrow 9WO_3(s) + WO_2(s) \quad (3\text{-}1)$$

1480 درجه سانتیگراد برای تعادل:

$$WO_2(s) \leftrightarrow \frac{2}{0.72}WO_3(s) + \frac{0.72}{2.72}W(s) \quad (4\text{-}1)$$

نواحی پایداری اکسیدها با دما ونسبت P_{H2O}/P_{H2} (همانطور که در شکل1 نشان داده شده است) تعیین می شود. هر کدام از اکسیدهای تعادلی زیر را می توان با قرار دادن اکسید تنگستن در دما و شرایط رطوبتی مناسب به دست آورد.



شکل(1-1): نمودار پایداری ترکیبات تنگستن[3].

1-6-3- تشکیل هیدرات های فرار اکسید تنگستن [$WO_2(OH)_2$]

اکسیدهای تنگستن و فلز تنگستن در دماهای بالا در حضور آب فشار بخار بالایی خواهند داشت. این افزایش به دلیل واکنش بین این اکسیدها و فلز تنگستن و بخار آب به منظور تشکیل هیدرات فرار اکسید تنگستن است. این واکنش ها با معادلات زیر نشان داده می شوند.

$$WO_3(s) + H_2O(g) \leftrightarrow WO_2(OH)_2(g) \quad (5\text{-}1)$$

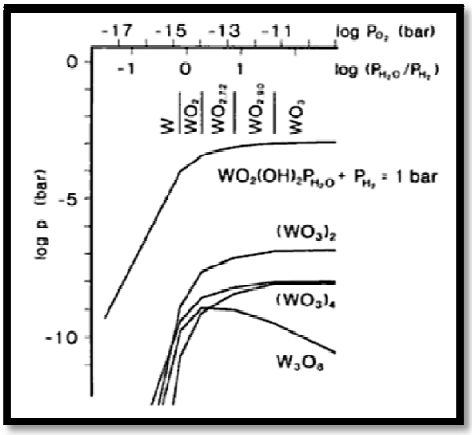
$$0.5W_{20}O_{58}(s) + 11H_2O(g) \leftrightarrow 10WO_2(OH)_2(g) + H_2(g) \quad (6\text{-}1)$$

$$W_{18}O_{49}(s) + 23H_2O(g) \leftrightarrow 18WO_2(OH)_2(g) + 5H_2(g) \quad (7\text{-}1)$$

$$WO_2(s) + 2H_2O(g) \leftrightarrow WO_2(OH)_2(g) + H_2(g) \quad (8\text{-}1)$$

$$W(s) + 4H_2O(g) \leftrightarrow WO_2(OH)_2(g) + 3H_2(g) \quad (9\text{-}1)$$

با استفاده از اطلاعات مربوط به انرژی آزاد و اطلاعات ترمودینامیکی می توان فشار جزئی اجزا فرار را به صورت تابعی از رطوبت به دست آورد. نتیجه این محاسبات برای دمای 1000 درجه سانتیگراد در شکل (1-2) نشان داده شده است. علاوه بر این، فشار بخار دیگر ترکیبات فرار تنگستن نیز آورده شده است. از این محاسبات مشهود است که هیدرات ها با فاصله زیاد نسبت به سایر ترکیبات، فرارترین ترکیب تنگستن در سیستم W-O-H هستند. هیدرات اکسید عامل جابه جایی شیمیایی بخار تنگستن است که در طی مراحل کاهش (شکل(1-2)) اتفاق می افتد و در تعیین خصوصیات فیزیکی و شیمیایی پودرهای فلز نیز نقش دارد. فشار جزئی واقعی در طول فرآیند کاهش به دما و رطوبت موجود بستگی دارد و در انتهای فرآیند با توجه به پایین آمدن فشار جزئی اکسیژن، کم خواهد شد.



شکل(1-2): ترتیب مراحل کاهش در دمای 1000 درجه سانتیگراد [3].

فصل دوم

روش های تولید کاربید تنگستن

از اکسید تنگستن

2-1- مقدمه

با توجه به اینکه نیاز به تولید پودرهای کاربید تنگستن در اندازه های میکرو (ذرات با قطر 0.05 تا 0.2 میکرومتر) به منظور استفاده در ساخت ابزار مکانیکی روز به روز بیشتر می شود و با دانستن این امر که به دست آوردن این پودرها از ذرات بزرگتر با استفاده از خرد کردن و شکستن ذرات امکان پذیر نیست (به دلیل مقاومت بالای آنها)، توجه به سوی تهیه این ماده از روش های شیمیایی بیشتر می گردد. بنابراین روشی مورد نظر خواهد بود که علاوه بر بدست آوردن پودرهای ریز کاربید تنگستن، از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد. تولید کاربید تنگستن از مواد اولیه دیگری که حاوی تنگستن باشند مانند آمونیوم پاراتنگستیت و یا تنگستیک اسید [4] و همچنین تیوسولفید تنگستن[1] (WS_2) و سابنیترید تنگستن[2] (WN_2) [5] توسط پژوهشگران انجام شده است. استفاده از این مواد به جای اکسید تنگستن (WO_3)، عموما برای بدست آوردن کاربید تنگستن با سطوح ویژه بالاتر به منظور استفاده از آن به عنوان کاتالیست می باشد.

معایب استفاده از تیوسولفید و سابنیترید تنگستن، نیاز به تولید آنها توسط واکنش های دیگر و همچنین امکان مسموم شدن کاربید تنگستن با سطح ویژه بالا (کاتالیست کاربید تنگستن) است. از طرف دیگر آمونیوم پاراتنگستیت همواره دارای ناخالصی بوده و همچنین به اندازه تری اکسید تنگستن در دسترس نیست. شایان ذکر است که بدست آوردن ذرات کاربید تنگستن با سطح ویژه بسیار بالا واکنش پذیری این ماده را بالا می برد و از این رو نمی توان از آن به منظور استفاده در ابزار مکانیکی استفاده نمود. بنابراین می توان تری اکسید تنگستن را ماده اولیه بهینه برای تولید کاربید تنگستن دانست.

2-2- تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از کربن جامد

در این روش اکسید تنگستن با کربن جامد (گرافیت، کربن سیاه) مخلوط شده و در یک کوره قرار داده می شود. سپس در محیطی از آرگون گرما داده شده تا در دمایی بیش از 1400 درجه سانتیگراد، بعد از چندین ساعت (بسته به شرایط آزمایش) واکنش کامل شود. در دیگر روش های تهیه کاربید تنگستن استفاده از

[1] Tungsten thiosolfide
[2] Tungsten subnitride

هیدروژن به جای آرگون بررسی شده است[6]. نتیجه افزودن هیدروژن به مخلوط جامد اکسید تنگستن و کربن، پایین آمدن دمای مورد نیاز برای واکنش و تولید محصول با خلوص بیشتر و از معایب این روش رشد ذرات در اثر تولید بخار آب است. برای جلوگیری از این اتفاق، میاکی و همکارانش[1] واکنش را در دو مرحله انجام دادند. در مرحله اول (تولید تنگستن فلزی از اکسید تنگستن)، از گاز بی اثر و کربن جامد برای واکنش با اکسید تنگستن استفاده شد و در مرحله دوم (کربوریزه کردن تنگستن فلزی) هیدروژن و کربن جامد مورد استفاده قرار گرفتند. از دیگر معایب استفاده از کربن جامد، زمان طولانی واکنش و همچنین تشکیل شدن محصول دیگری به نام دی تنگستن کارباید (W_2C) است که در مقایسه با خواص با ارزش تر کاربید تنگستن، محصول ناخواسته به حساب می آید. برای از میان بردن این معایب، در سالهای اخیر افزودن دیگر مواد به جامد واکنش دهنده مرسوم شده است به طور مثال با افزودن، کلرید پتاسیم و نیکل می توان از پیدایش دی تنگستن کارباید جلوگیری کرد[7] و همچنین در این شرایط مقادیر کمتری از تنگستن فلزی تشکیل می شود. افزودن نیکل و آهن باعث افزایش اندازه متوسط ذرات می شود و افزودن کلرید پتاسیم به تنهایی، به کاهش اکسید تنگستن کمک می کند ولی باعث افزایش اندازه ذرات نمی شود.

2-3- تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن به وسیله مخلوطی از متان و هیدروژن

با توجه به اینکه تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از کربن جامد، نیازمند دمای بالایی است، تلاش برای تولید کاربید تنگستن از روشی که نیازمند دمای کمتری باشد همواره مورد توجه بوده است. با جایگزین کردن یک عامل گازی حاوی کربن به جای کربن جامد، می توان در دماهای پایین تر به کاربید تنگستن دست پیدا کرد. در این روش اکسید تنگستن در محیطی از هیدروژن و متان قرار می گیرد. تبدیل شدن اکسید تنگستن به کاربید تنگستن دارای دو مرحله است. در ابتدا اکسید تنگستن با هیدروژن وارد واکنش شده و به اکسیدهای پایینتری مانند WO_2 ، $WO_{2.8}$ و ... تبدیل می شود و در مرحله دوم که همان کربوریزه شدن اکسیدهای پایینتر یا تنگستن فلزی است (بسته به دما و نسبت هیدروژن به متان)،

[1] Miyake et al.

کاربید تنگستن تولید می شود. به منظور بهینه کردن شرایط آزمایش و کاهش هزینه ها و افزایش خلوص کاربید تنگستن حاصل، پژوهشگران در سالهای اخیر این واکنش را در شرایط آزمایشی مختلفی به انجام رسانده اند[8،9] این آزمایشات نشان می دهند که در مرحله اول که کاهش اکسید تنگستن است، متان وارد واکنش با اکسید تنگستن نمی شود بلکه هیدروژن با اکسید تنگستن واکنش داده و آب تولید می کند. با گذشت زمان و تشکیل اکسیدهای پایین تر، متان وارد واکنش می شود. کربن تجزیه و روی سطح جامد رسوب کرده و به درون جامد نفوذ می کند. چنانچه شرایط آزمایش به گونه ای باشد که مرحله اول واکنش به طور یکنواخت در کل جامد واکنش دهنده صورت نگیرد، محصول نیز یکنواخت نخواهد بود. به طور مثال اگر در شروع واکنش نسبت متان ورودی به هیدروژن بالا باشد، کاهش اکسید تنگستن در سطح جامد کامل می شود و پیش از آن که در مرکز جامد واکنش دهنده شاهد کاهش اکسید تنگستن باشیم روی سطح تجمعی از کربن خواهیم داشت که راه نفوذ برای هیدروژن را خواهد بست. بنابراین در مرکز اکسید تنگستن و در لایه بیرونی کاربید تنگستن همراه با کربن اضافی که هنوز واکنش نداده خواهیم داشت. لوفبرگ و همکارانش[1] با بررسی کسر مولی های مختلف از متان و هیدروژن و دماهای مختلف برای تولید کاربید تنگستن دو مکانیسم کلی برای واکنش کاهش و کربوریزه شدن اکسید تنگستن با مخلوطی از متان و هیدروژن پیشنهاد کردند که تحت تاثیر دما و نسبت فشار جزئی هیدروژن به متان هستند. آن ها یک بازه دمایی کلیدی (K 923-900) تعریف کردند که در دماهای بالاتر از آن، نفوذ در جامد واکنش دهنده دیگر کنترل کننده واکنش نیست و پایین آوردن دمای واکنش به دلایل مختلف از جمله افزایش سطح ویژه ذرات، باعث کند شدن واکنش می شود. در نهایت آن ها به معرفی اثر بازدارنده هیدروژن در واکنش متان با جامد واکنش دهنده پرداختند و این که نمی توان بدون در نظر گرفتن این اثر، کسر مولی هیدروژن را افزایش داد.

2-4- تولید کاربید تنگستن از اکسید تنگستن با استفاده از مونوکسید کربن

یکی دیگر از راه های تولید کاربید تنگستن با استفاده از عوامل احیای گازی، استفاده از مونوکسید کربن است[11]. آلونسو و همکارانش به بررسی شرایط بهینه واکنش مخلوطی از دو گاز مونوکسید و دی اکسید

[1] Lofberg et al.