



دانشگاه زنجان

شماره: ۴۳۲۸۲/ع

### صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

تاریخ: ۱۴/۱۱/۸۸

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم: فرزانه جعفری نوسر رشته: شیمی گرایش: آلی

تحت عنوان: بررسی اثر آنیون‌ها بر روی کاتالیستهای حاوی لاتانیم در فرآیند زوج شدن اکسایشی متان

در تاریخ ۸۸/۱۱/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه عالی) امتیاز: ۱۹/۳۰  دفاع مجدد  مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۹۹-۱۷-۱۶)

۳- خوب (۹۹-۱۵-۱۴)

۴- قابل قبول (۹۹-۱۳-۱۲)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر محمد یوسفی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر فریده پیری	استادیار	
۳- استاد مشاور	رامین کریمیان	کارشناس ارشد	
۴- استاد ممتحن خارج از دانشگاه	دکتر فواد کاظمی	دانشیار	
۵- استاد ممتحن داخل دانشگاه	دکتر علی رضمانی	استاد	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمدعلی اسم خانی	استادیار	

دکتر سید حسین میرموسوی  
مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

استادکار دانشکده

دکتر محمدعلی اسم خانی  
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی  
دانشکده علوم

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم-گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی آلی (MSc)

## بررسی اثر آنیون‌ها بر روی کاتالیست‌های حاوی لانتانیم در فرایند جفت شدن اکسایشی متان

فرزانه جعفری نوسر

اساتید راهنما

دکتر محمد یوسفی

دکتر فریده پیری

استاد مشاور

رامین کریمیان

زمستان ۱۳۸۸

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخششان

که ناامیدی و ترس

در پناهشان به شجاعت می گراید-

و به پاس محبت بی دریغی که فروکش نمی کند

این پایان نامه را به **مادر و پدرم**

تقدیم می کنم

با سپاس از اساتید محترم **جناب آقای دکتر هسفی و سرکار خانم دکتر پیری**

زمستان ۸۸

## چکیده

امروزه گاز طبیعی ۲۱ درصد از انرژی مورد استفاده در جهان را تشکیل می‌دهد. متان جزء اصلی گاز طبیعی می‌باشد. اگرچه به دلیل پایداری زیاد متان، استفاده از آن به عنوان خوراک واکنش با محدودیت همراه است، اما به دلیل شرایط زیست محیطی و محدودیت سایر منابع انرژی، مطالعات گسترده ای در زمینه تبدیل متان به مواد دارای ارزش افزوده، انجام گرفته است. یکی از راه‌های تبدیل متان، جفت شدن اکسایشی و تبدیل متان به اتان و اتیلن، می‌باشد که برای انجام این امر نیاز به کاتالیست‌های فلزی است. تا کنون بیشتر مطالعات بر روی تأثیر کاتیون‌های فلزی تشکیل دهنده ی کاتالیست، انجام می‌گرفت، اما، در سال‌های اخیر نقش آنیون نیز مورد توجه قرار گرفته است.

در این پروژه نیز به بررسی اثر آنیون‌ها پرداختیم. همه کاتالیست‌ها بر پایه لانتانیوم کلرید و هک‌های مختلف لیتیوم و آمونیوم به عنوان پروموتور، به روش تلقیح ساخته شد و به منظور تست، در راکتور استیل با بستر ثابت با دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱ اتمسفر قرار گرفت. با عبور متان به همراه گازهای اکسیژن (اکسید کننده) و نیتروژن (رقیق کننده) از روی این کاتالیست‌ها، محصولات دی اکسید کربن، مونوکسید کربن، اتان، اتیلن و آب تولید شد.

با مطالعه نتایج حاصل تست کاتالیست‌ها، تأثیر متفاوت آنیون‌های مختلف، بر روی میزان تبدیل متان و گزینش پذیری نسبت به ترکیبات هیدروکربنی (اتان و اتیلن) مشاهده شد.

واژگان کلیدی: زوج شدن اکسایشی، متان، کاتالیست، لانتانیوم، اثر آنیون‌ها

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.....	۱- فصل اول: مقدمه.....
۲.....	۱-۱- بخش اول: تبدیلی گاز طبیعی.....
۲.....	۱-۱-۱- اهمیت تبدیلی گاز طبیعی.....
۴.....	۲-۱-۱- تبدیلی گاز طبیعی.....
۴.....	۱-۲-۱-۱- تبدیلی غیو مستقیم متان.....
۶.....	۱-۱-۲-۱-۱- سنتز فیشر تروپش (FT).....
۶.....	۲-۱-۲-۱-۱- تبدیلی متانول به اولفین (MTO).....
۷.....	۳-۱-۲-۱-۱- تبدیلی متان به آموریک.....
۷.....	۲-۲-۱-۱- تبدیلی مستقیم متان.....
۷.....	۱-۲-۲-۱-۱- تبدیلی مستقیم متان به متانول (DCMTM).....
۸.....	۲-۲-۲-۱-۱- زوج شدن متان با کلر.....
۹.....	۳-۲-۲-۱-۱- زوج شدن اکسایشی متان (OCM).....
۱۰.....	۴-۲-۲-۱-۱- فرایند تبدیلی به روش پلاسمای غیو تعادلی.....
۱۰.....	۲-۱- بخش دوم: فرایند زوج شدن اکسایشی متان.....
۱۲.....	۱-۲-۱- انواع واکنش‌ها بر روی متان.....
۱۲.....	۲-۲-۱- روش‌های مختلف انجام فرایند OCM.....
۱۳.....	۳-۲-۱- کاتالیزور فرایند OCM.....
۱۴.....	۱-۳-۲-۱- فعالیت.....
۱۴.....	۲-۳-۲-۱- گزینش پذیری.....
۱۵.....	۳-۳-۲-۱- درصد تبدیلی مواد اولیه.....

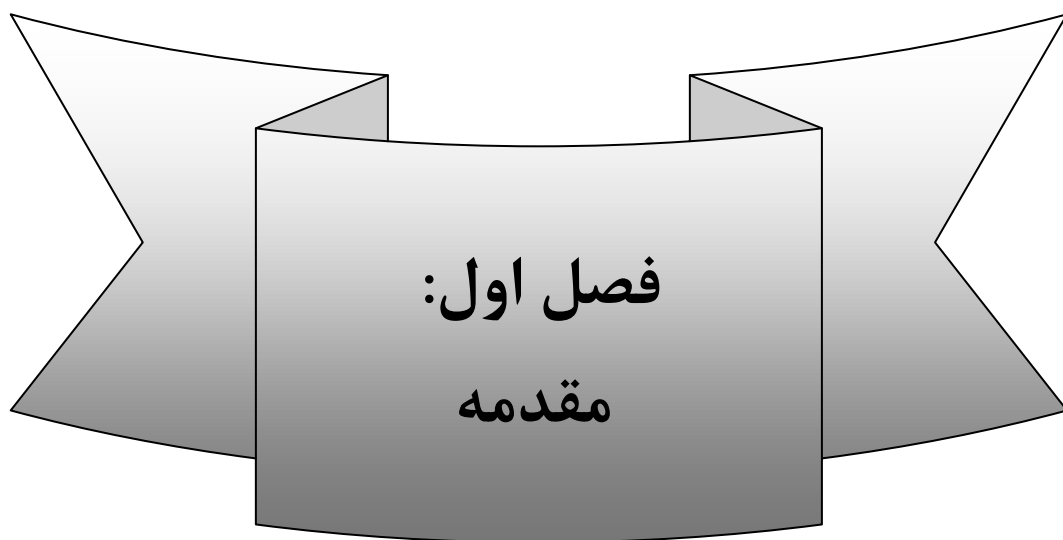
- ۱۵..... راندمان (بازده) ..... ۴-۳-۲-۱
- ۱۶..... پایجاری ..... ۵-۳-۲-۱
- ۱۶..... شکل ظاهری ..... ۶-۳-۲-۱
- ۱۷..... مقاومت مکاریکی ..... ۷-۳-۲-۱
- ۱۷..... مشخصات ظاهری ..... ۸-۳-۲-۱
- ۱۷..... تکرار پذیری ..... ۹-۳-۲-۱
- ۱۸..... فرایند سطحی جفت شدن اکسایشی متان ..... ۴-۲-۱
- ۱۹..... قدرت بازی کاتالیست های OCM ..... ۵-۲-۱
- ۲۰..... اجزای تشکلی دهنده یک کاتالیست ..... ۶-۲-۱
- ۲۰..... گونه فعال ..... ۱-۶-۲-۱
- ۲۰..... پایج کاتالیست ..... ۲-۶-۲-۱
- ۲۱..... ارتقا دهنده (پروموتور) ..... ۳-۶-۲-۱
- ۲۱..... تسریع کننده ..... ۴-۶-۲-۱
- ۲۲..... اتصال دهنده ..... ۵-۶-۲-۱
- ۲۲..... استفاده از CO<sub>2</sub> در فرایند OCM ..... ۷-۲-۱
- ۲۳..... مکاریسم فرایند OCM ..... ۸-۲-۱
- ۲۳..... مکاریسم روس ..... ۱-۸-۲-۱
- ۲۳..... مکاریسم لانگمیر-هینشلوود ..... ۲-۸-۲-۱
- ۲۴..... مکاریسم الی - راجل ..... ۳-۸-۲-۱
- ۲۴..... مکاریسم اکسایش - کاهش ..... ۴-۸-۲-۱
- ۲۴..... روش های ساخت کاتالیست ..... ۹-۲-۱
- ۲۵..... روش تلقیح ..... ۱-۹-۲-۱

۲۵	۲-۹-۲-۱- روش رسوب دادن (همرسوبی)
۲۶	۳-۹-۲-۱- روش مخلوط کردن
۲۶	۴-۹-۲-۱- روش تشکلی ژل
۲۷	۱۰-۲-۱- عملیات لازم برای تهیه کاتالیست
۲۷	۱-۱۰-۲-۱- خشک کردن
۲۷	۲-۱۰-۲-۱- شکل دادن
۲۸	۱۱-۲-۱- عوامل مؤثر بر بازده واکنش
۲۸	۱-۱۱-۲-۱- عوامل اکسید کننده در فرایند OCM
۲۸	۱-۱-۱۱-۲-۱- اکسیدان مولکولی ( $O_2$ )
۲۸	۲-۱-۱۱-۲-۱- دی نیتروژن اکسید ( $N_2O$ )
۲۹	۳-۱-۱۱-۲-۱- ازن ( $O_3$ )
۲۹	۲-۱۱-۲-۱- اثر نسبت ترکیب واکنشگرها
۲۹	۳-۱۱-۲-۱- اثر دما
۳۰	۴-۱۱-۲-۱- اثر خوراک ثانوی اتان
۳۰	۵-۱۱-۲-۱- اثر فشار واکنش
۳۰	۶-۱۱-۲-۱- اثر رقت واکنشگرها
۳۰	۱۲-۲-۱- بررسی‌های انجام شده بر روی اثر آهن‌ها
۳۴	۲- فصل دوم: تجربی
۳۵	۱-۲- توجه‌ات مورد استفاده
۳۵	۱-۱-۲- توجه‌ات به کار گرفته شده برای ساخت کاتالیست
۳۵	۲-۱-۲- توجه‌ات به کار گرفته شده برای مش بندی کاتالیست
۳۵	۳-۱-۲- توجه‌ات به کار گرفته شده برای تست کاتالیست



۳۵	۲-۲- مواد شریعی مایه مورد استفاده .....
۳۶	۳-۲- روش ساخت کاتالیزت .....
۴۰	۴-۲- تست کاتالیزت .....
۴۲	۱-۴-۲- سربستم تست کاتالیزت (کاتاتست) .....
۴۲	۱-۱-۴-۲- کنترل کننده های جرمی جریکن .....
۴۳	۲-۱-۴-۲- راکتور و کوره .....
۴۴	۲-۴-۲- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) .....
۴۴	۱-۲-۴-۲- ستون های کروماتوگرافی گازی .....
۴۴	۱-۱-۲-۴-۲- ستون های انباشته .....
۴۵	۲-۱-۲-۴-۲- ستون های مویین .....
۴۵	۲-۲-۴-۲- آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی .....
۴۵	۱-۲-۲-۴-۲- آشکارساز رسانایی گرمایی (TCD) .....
۴۶	۲-۲-۲-۴-۲- آشکارساز یونس شعله ای (FID) .....
۴۷	۵-۲- شناسایی ساختار کاتالیزت های انتخاب شده .....
۴۷	۱-۵-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) .....
۴۸	۲-۵-۲- طیف سنجی اشعه X (EDS) .....
۴۹	۳-۵-۲- روش اندازه گیری سطح (BET) .....
۵۱	۴-۵-۲- طیف سنجی مادون قرمز تبدیلی فوری (FT-IR) .....
۵۳	۳- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری .....
۵۴	۱-۳- نتایج حاصل از تست های راکتوری .....
۵۴	۱-۱-۳- بررسی اثر میزان رقت خوراک ورودی در کارایی کاتالیزت .....
۵۵	۲-۱-۳- بررسی اثر وجود ارتقا ده نده اول و دوم .....

۵۷.....	۳-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های همراه آمورهوم (ارتقا دهنده اول)
۵۷.....	۱-۳-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های اکسیدی دوره‌ی دوم
۵۹.....	۲-۳-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های اکسیدی گروه پنجم
۶۰.....	۳-۳-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های اکسیدی گروه ششم
۶۱.....	۴-۳-۱-۳- بررسی اثر برخی از هالیدهای آمورهوم
۶۲.....	۴-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های همراه لیتوم (ارتقا دهنده دوم)
۶۴.....	۱-۴-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های اکسیدی دوره‌ی دوم
۶۶.....	۲-۴-۱-۳- بررسی اثر برخی از آکسون‌های اکسیدی دوره‌ی سوم
۶۸.....	۵-۱-۳- بررسی اثر ارتقا دهنده سوم زی‌کورهوم اکسیدی کلری
۶۹.....	۲-۳- نتایج تست SEM
۷۰.....	۳-۳- نتایج تست پراکندگی انرژی پرتو X (EDS)
۷۲.....	۴-۳- نتایج تست FT-IR
۷۳.....	۵-۳- نتایج تست BET
۷۵.....	۶-۳- جمع بندی کلی
۷۶.....	۷-۳- پیشنهادات
۷۷.....	منابع و مآخذ
۸۴.....	پیوست



فصل اول:

مقدمه

## ۱-۱ بخش اول: تبدیل گاز طبیعی

### ۱-۱-۱ اهمیت تبدیل گاز طبیعی

از معضلاتی که گریبانگیر جهان امروز شده، تأمین انرژی و مواد اولیه است. یکی از منابع عمده تأمین انرژی نفت است. امروزه گاز طبیعی، این صدرنشین منابع انرژی جهان را به چالش طلبیده است. استفاده از گاز طبیعی در سال‌های اخیر رو به افزایش گذاشته، به گونه‌ای که اکنون به عنوان یک منبع مهم انرژی وارد عرصه رقابت با نفت شده است [۱].

تقاضای جهانی انرژی طی دو دهه سال اخیر به دلایلی نگرانی‌های زیست محیطی به سمت سوخت‌های با محتوای کربن کمتر متمایل شده است. طی این مدت انرژی مورد نیاز انسان از چوب (با نسبت هیدروژن به کربن ۱ به ۱۰)، به زغال سنگ و سپس به نفت و در حال حاضر به گاز طبیعی (گاز متان با نسبت هیدروژن به کربن ۴ به ۱) تغییر نموده است. در این راستا سهم گاز طبیعی به عنوان سوخت در حال افزایش است، به نحوی که طبق گزارش انجمن جهانی انرژی حداقل تا سال ۲۰۲۰ گاز طبیعی بهترین گزینه برای جایگزینی نفت به عنوان سوخت خواهد بود [۲].

دولت‌ها و صاحبان صنایع امروزه به دنبال آن دسته از حامل‌های انرژی هستند که آلاینده‌های کمتری تولید می‌کنند. به همین دلیل جهان به گاز طبیعی روی آورده است. در واقع گاز طبیعی در هر واحد انرژی حدود ۲۴ درصد نسبت به نفت خام و ۴۲ درصد نسبت به زغال سنگ گازهای آلاینده کمتری تولید می‌کند و این بدان معناست که می‌توان انرژی بیشتری مصرف و در مقایسه با نفت خام و زغال سنگ، آلاینده‌های کمتری تولید کرد.

ایران با داشتن حدود ۲۸/۳۷ تریلیون مترمکعب (حدود ۱۶/۶٪) حائز رتبه دوم از نظر ذخایر گاز در جهان است. توسعه صنعت گاز و استفاده بهینه از این نعمت الهی در کشور، نیازمند تغییر نگرش‌های مدیریتی و سیاست‌های تولید و مصرف و صادرات گاز است [۳].

گاز طبیعی می‌تواند پس از فراوری و تبدیل به مواد جدید به عنوان ماده اولیه تولید مواد پتروشیمیایی به کار رود و بستر جدیدی در اقتصاد آینده کشور ایجاد کند. با بهره‌گیری صحیح از پتانسیل علمی موجود در کشور و سرمایه‌گذاری پژوهشی می‌توان به فناوری‌های پیشرفته تبدیل گاز دست یافت که این امر، ضمن سیانت از سرمایه‌های نهفته، موجب بهره‌برداری صحیح و اقتصادی از آنها و پیشرفت و توسعه کشور و ایجاد اشتغال برای جوانان این مرز و بوم می‌شود. در سال‌های اخیر به دنبال افزایش شدید قیمت نفت، قیمت گاز نیز با افزایش روبرو شده است. از طرفی با کاهش منابع و تولید نفت در سال‌های آتی (۲۰۱۵ به بعد) و همچنین اتمام منابع گازی منطقه آمریکای شمالی، نیاز روز افزون خود کشورهای تولیدکننده نفت به این ماده حیاتی و افزایش تقاضای جهانی این ماده به خصوص در کشورهای چین، هند و ژاپن قیمت نفت و به دنبال آن قیمت گاز با افزایش چشمگیری روبرو خواهد شد. در حال حاضر، بسیاری از کشورهای نیازمند گاز در پی یافتن بازارهای ارزان قیمت و بستن قراردادهای طولانی مدت برای خرید گاز طبیعی به صورت خام هستند. از طرفی این کشورها در پی دستیابی به تکنولوژی‌های مدرن و پیشرفته تبدیل گاز طبیعی مانند OCM، MTO، SYN GAS، GTL و... هستند تا ضمن استفاده از ارزش افزوده فراورده‌های تبدیلی، با فروش تکنولوژی‌های مربوط (مانند کاری که در صنعت نفت انجام داده‌اند) برتری و سلطه خود را بر کشور های تولیدکننده و صادرکننده و همچنین بازار این صنعت تحمیل نمایند [۱].

به دو صورت کلی می‌توان از گاز طبیعی استفاده کرد [۴]:

- استفاده از آن به عنوان سوخت

- تبدیل گاز طبیعی به مواد با ارزش مثل اتیلن

گاز طبیعی منبع انرژی تقریباً پاکیزه، فراوان و ارزان قیمت است. متان به دلیل نسبت C/H پایین، در مقایسه با سایر سوخت‌های فسیلی (به ازاء مقدار مشخصی از انرژی آزاد شده)، CO<sub>2</sub> کمتری وارد جو می‌کند و به همین دلیل سوختی مطلوب به شمار می‌رود و از طرفی با توجه به مخالفت شدید مجامع بین‌المللی در استفاده از انرژی اتمی، آنچه متان به عنوان سوخت محکم تر شده است به نحوی که هم اکنون نیز در مقیاس وسیع برای مصارف صنعتی و خانگی به کار رفته و در طی دهه‌های آینده بهره‌برداری از آن گسترش

خواهد یافت. در توسعه اقتصادی جهان، مناطق و کشورهای مختلف، به دلیل منابع و ذخایر عظیم در دسترس و توسعه تکنولوژی‌های خلاق، باعث کاهش هزینه‌ها و زمان اجرای پروژه‌ها و در نتیجه بهبود اقتصاد پروژه‌های توسعه و انتقال گاز شده است. همچنین تلاش جهانی برای کاهش گازهای گلخانه‌ای و گاز CO<sub>2</sub> مزیت استفاده از گاز طبیعی در مقایسه با سایر سوخت‌ها را نشان می‌دهد [۵-۸].

امروزه فناوری‌های متعددی برای پالایش، انتقال و بهره برداری از منابع گاز طبیعی مطرح است. انتقال گاز طبیعی از مناطق دوردست به بازار جهانی به دلیل ماهیت گازی آن با دشواری‌های فنی و اقتصادی روبرو است و حتی استفاده از ساده‌ترین روش انتقال یعنی خطوط لوله در فواصل طولانی با مشکلات زیادی مواجه می‌باشد. یکی از راهکارهای مهم شناخته شده از دیدگاه فنی و اقتصادی در انتقال گاز طبیعی، استفاده از روش تبدیل گاز طبیعی به فراورده‌های مایع و ترکیبات هیدروکربنی با ارزش و یا اکسیژن دار مانند متانول و فرمالدهید می‌باشد [۹، ۱۰].

#### ۱-۴-۱ تبدیل گاز طبیعی

از آنجا که در جهان منابع وسیع گاز طبیعی وجود دارد، تبدیل متان به محصولات با ارزش افزوده ی بالا، بسیار مورد توجه می‌باشد [۱۱]. بنابر این تبدیل متان به عنوان یکی از مهم‌ترین فناوری‌ها در قرن بیست و یکم شناخته شده است. علیرغم اینکه متان با انرژی پیوندی معادل  $435 \text{ kJmol}^{-1}$  برای پیوند C-H پایدارترین آلکان به حساب می‌آید [۱۲]، تلاش‌های گسترده ای برای وارد کردن این مولکول پایدار به واکنش‌ها و تبدیل آن به مواد با ارزش صورت گرفته است. به طور کلی متان به دو صورت مستقیم و غیر مستقیم به مواد دیگر تبدیل می‌شود [۶].

#### ۱-۴-۱-۱ تبدیل غیر مستقیم متان

در این روش، ابتدا متان را به گاز سنتز که مخلوطی از هیدروژن و مونوکسید کربن است، تبدیل می‌کنند. سپس این گاز از طریق فرایندهای دیگر به محصولات با ارزش‌تر تبدیل می‌گردد.

روش‌های تولید گاز سنتز از متان به صورت زیر است:

### الف - رفرمینگ متان با بخار آب (SRM)<sup>۱</sup>

در این روش گاز سنتز طبق واکنش زیر از طریق رفرمینگ با بخار آب تولید می‌شود:



این واکنش شدیداً گرماگیر است و با استفاده از کاتالیست نیکل در فشار ۱۵-۳۰ atm و دمای

۹۰۰ °C انجام می‌گیرد. تولید گاز سنتز با این روش اقتصادی است و در حال حاضر ۸۷٪ تولید جهانی گاز

سنتز از این روش می‌باشد [۱۳، ۱۴].

### ب - اکسیداسیون جزئی متان (POM)<sup>۲</sup>

متان در مجاورت اکسیژن، طبق واکنش زیر تبدیل می‌شود:



در واکنش فوق محصولات تولید شده، در مجاورت اکسیژن پایداری کمتری نسبت به متان دارد. بنابراین

محصولات به طور کلی، به اکسیدهای کربن تبدیل می‌شوند [۱۷-۱۵].

### ج - رفرمینگ متان با دی اکسید کربن

گاز سنتز تولید شده با این روش نسبت به دو روش بالا دارای خلوص بالاتر و میزان  $H_2/CO$  پایین تری

می‌باشد، نسبت پایین  $H_2/CO$  امکان تولید هیدروکربن‌های با زنجیره طولانی را میسر می‌کند. این واکنش در

دمای ۸۰۰ °C و در حضور کاتالیست نیکل انجام می‌گیرد.

---

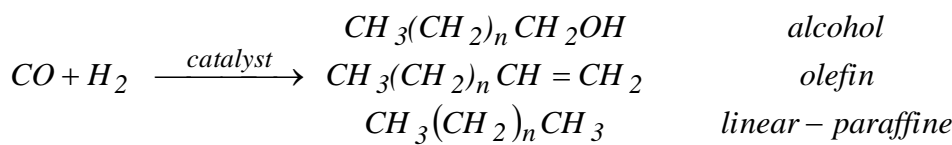
<sup>1</sup> Steam Reforming of Methane

<sup>2</sup> Partial Oxidation of Methane

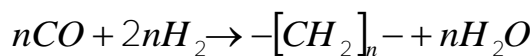
در ادامه به شرح چند نمونه از واکنش‌های تبدیل غیر مستقیم متان می‌پردازیم.

#### ۱-۴-۱ سنتز فیشر تروپش (FT)<sup>۱</sup>

سنتز فیشر تروپش واکنش شیمیایی کاتالیز شده‌ای است که در طی آن گاز سنتز (ترکیبی از مونوکسید کربن و هیدروژن) به انواع مختلف هیدروکربن‌های مایع تبدیل می‌شود. عمده‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در این واکنش بر پایه کبالت، آهن، نیکل و همچنین روتنیوم است. این واکنش در دمای حدود ۱۵۰-۳۰۰ °C و فشار ۱ atm انجام می‌گیرد [۱۸].



در این واکنش با جذب شدن مونوکسید کربن و هیدروژن بر روی سطح کاتالیست و تولید مونومر  $CH_2$ ، گستره وسیعی از هیدروکربن‌ها از طریق پلیمریزاسیون بدست می‌آید. واکنش فیشر تروپش را می‌توان به شکل کلی زیر نمایش داد [۱۹،۲۰]:



#### ۱-۴-۲ تبدیل متانول به اولفین (MTO)

در این واکنش، متانول تولید شده از گاز سنتز به اولفین تبدیل می‌شود. در سال ۱۹۹۵ شرکت موبیل اوپل<sup>۲</sup> با استفاده از کاتالیستی بر پایه زئولیت، فرایند تولید اولفین از متانول را بنا نهاد. این فرایند به نام MTG<sup>۳</sup> مطرح شد، زیرا حداکثر ۶ درصد از محصول تولیدی اتیلن و مابقی ترکیبات آروماتیکی در محدوده بنزین بود. در سال ۱۹۷۷ در حین فرایند تبدیل متانول به بنزین به صورت اتفاقی مقادیر کمی اولفین به صورت محصول جانبی تولید گردید. این اتفاق زمینه ساز فرایند دیگری به نام MTO شد. در این فرایند متانول خام به اتیلن و پروپیلن تبدیل می‌شود. با افزایش دما، شدت واکنش نیز افزایش می‌یابد، در نتیجه نسبت اتیلن به

<sup>۱</sup> Fischer - Tropsch

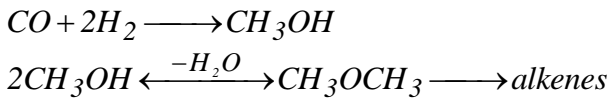
<sup>۲</sup> Mobile Oil

<sup>۳</sup> Methanol To Gas



پروپیلن تولیدی در محدوده یاد شده رشد می کند . این واکنش در یک راکتور بستر ثابت در دمای  $400-450^{\circ}\text{C}$  انجام می شود و ۸۰ درصد کربن ها به اولفین های سبک تبدیل می شود [۲۲،۲۱].

شکل کلی واکنش به صورت زیر می باشد:



در این واکنش، متانول تولید شده از گاز سنتز بعد از عبور از محصول میانی دی متیل اتر به اتیلن تبدیل می شود.

#### ۱ ۴ ۴ ۱ - تبدیل متان به آمونیاک

در این واکنش متان در دمای  $2000-1500^{\circ}\text{C}$  و در فشار ۱ atm تجزیه شده و تولید هیدروژن می کند . هیدروژن بدست آمده با گاز نیتروژن واکنش داده و آمونیاک تولید می کند [۲۳].

#### ۱ ۴ ۴ ۱ - تبدیل مستقیم متان

تحقیقات در زمینه روش های جدید تبدیل مستقیم متان (بدون تولید گاز سنتز )، در دهه ۸۰ میلادی گسترش یافت. تبدیل مستقیم به طور بالقوه، راندمان بیشتری از نظر انرژی نسبت به روش های غیر مستقیم دارد. دلیل این امر، فقدان مرحله تولید گاز سنتز است که نیاز به انرژی زیاد و دمای بالا دارد [۲۴-۲۶]. دلایلی از قبیل پایداری زیاد مولکول متان، کم بودن انرژی فعال سازی حدواسط های واکنش و پایداری زیاد محصولات جانبی ( $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$ ) نسبت به محصولات مطلوب (اتان و اتیلن)، سبب شده که تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن های بالاتر از لحاظ ترمودینامیکی مساعد نباشد. در ادامه به توضیح مهمترین روش های تبدیل مستقیم متان می پردازیم.

#### ۱ ۴ ۴ ۱ - تبدیل مستقیم متان به متانول (DCMTM)

متان در مجاورت اکسیژن، طبق واکنش زیر تبدیل می شود و متانول تولید می شود [۲۷]:



از آنجا که متانول پایداری کمتری نسبت به متان دارد، اگر اکسیژن به اندازه کافی وجود داشته باشد، به طور کامل اکسید شده و محصولات کربن مونواکسید و کربن دی اکسید را تولید می کند . افزایش گزینش

پذیری متانول تا حدود ۸۰٪، منجر به کاهش تبدیل متان (حدود ۸٪) خواهد شد که این امر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. استفاده از نیتروژن اکسید به جای اکسیژن مولکولی، هم باعث بهبود گزینش پذیری نسبت به متانول و هم بالاتر رفتن تبدیل متان می‌شود [۲۸،۲۹].

### ۱ ۴ ۴ ۴ - زوج شدن متان با کلر

واکنش متان با کلر به چند طریق هیدروکربن‌های با ارزشی تولید می‌کند:

#### الف- فرایند بنسون<sup>۱</sup>

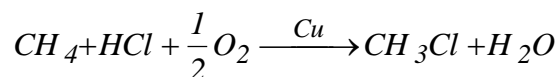
در این فرایند متان با کلر به راحتی واکنش داده و تشکیل کلرو متان و هیدروژن کلرید می‌نماید. پیرولیز کلرو متان، تولید رادیکال‌های متیل می‌کند که در دمای بالا بازده مناسبی از اتیلن و استیلن را می‌دهد. این فرایند از نظر اقتصادی چندان مناسب نیست زیرا علاوه بر نیاز به دمای عملیاتی بالا (حدود ۱۲۰۰ °C) به علت تولید هیدروژن کلرید دارای خاصیت خوردگی زیادی می‌باشد [۳۰].

#### ب- فرایند سنکان<sup>۲</sup>

تنها تفاوت این واکنش با فرایند بنسون اضافه کردن مقدار اندکی اکسیژن به مخلوط  $CH_4/C1_2$  به منظور کاهش دوده است [۳۱].

#### ج- فرایند پیٹسبورگ<sup>۳</sup>

متان با کلر تحت فرایند پیٹسبورگ به همراه اکسیژن در یک راکتور بستر سیال در فشار ۱۶ اتمسفر و دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد بر روی کاتالیست مس واکنش داده و تولید مخلوطی از کلرو متان می‌کند [۳۲].



<sup>1</sup> Benson

<sup>2</sup> Senkan

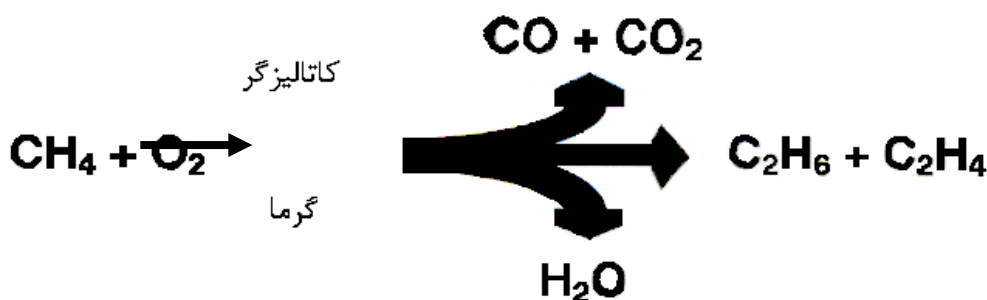
<sup>3</sup> Pittsburgh

## ۱-۴-۴-زوج شدن اکسایشی متان (OCM)<sup>۱</sup>

زوج شدن اکسایشی متان (OCM) روشی جالب برای تولید مستقیم اتان و اتیلن از متان است که تا کنون تجاری نشده است. در این فرایند متان و اکسیژن به عنوان واکنشگرهای اصلی به همراه یک گاز حامل و بی‌اثر وارد راکتوری با دمای بالا می‌شوند و پس از انجام واکنش بر بستر کاتالیست، مخلوطی از فراورده‌ها شامل عمدتاً اتان، اتیلن (فراورده‌های مطلوب) و اکسیدهای کربن (فراورده‌های ناخواسته) و بخار آب را حاصل می‌کنند [۳۳].

مسئله‌ی اصلی در واکنش OCM رسیدن به گزینش پذیری بالا برای اتیلن و میزان تبدیل متان بدون از دست رفتن آن در اثر سوختن است. کاتالیست‌های اکسیدی مختلفی برای بهبود گزینش پذیری این واکنش مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تحقیقات نشان می‌دهد خاصیت اکسید کنندگی این کاتالیست‌ها نبای د خیلی زیاد باشد، زیرا اکسایش شدید متان باعث تبدیل کامل آن به کربن مونو اکسید و کربن دی اکسید می‌شود [۳۴].

از آن جا که موضوع این پایان نامه در مورد ساخت کاتالیست‌های OCM می‌باشد این فرایند در بخش بعدی به طور کامل شرح داده می‌شود.



شکل ۱-۱: واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM)

<sup>1</sup> Oxidative Coupling of Methane

## ۱ ۴ ۴ ۴ ۱ - فرایند تبدیل به روش پلاسمای غیر تعادلی

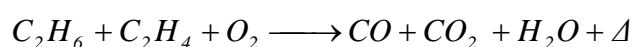
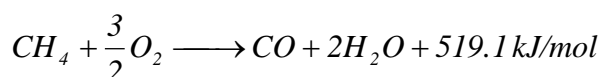
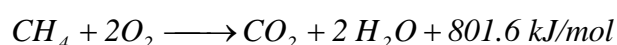
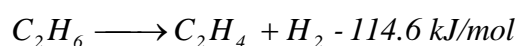
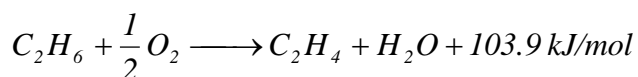
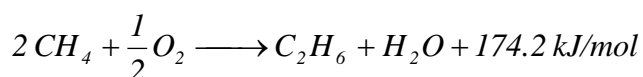
یکی از جدیدترین زمینه‌های تحقیقاتی در خصوص تبدیل متان به هیدروکربن‌های سنگین تر، استفاده از پلاسمای غیر تعادلی است. راکتور شامل دو الکتروود فلزی است که از صفحات آلومینیومی ساخته شده‌اند که یکی از آنها توسط یک صفحه دی‌الکتریک پوشانده شده است. گاز از میان صفحه‌های دی‌الکتریک و آلومینیومی عبور می‌کند. همچنین با اعمال ولتاژ بالا در دمای محیط، می‌توان متان را به هیدروکربن‌های سنگین‌تر تبدیل کرد. یکی از مزایای این روش عدم نیاز به اکسیژن برای انجام واکنش است.

در واکنش OCM (جفت شدن اکسایشی متان) پلاسمایی، یون‌های منفی اکسیژن که در اثر برهم‌کنش بین مولکول‌های اکسیژن و الکترون‌های حاصل از تخلیه الکتریکی گونه‌های باردار تشکیل می‌شوند. با جداسازی اتم هیدروژن از مولکول متان، رادیکال‌های متیل فعال تشکیل می‌شود. با زوج شدن این رادیکال‌ها، هیدروکربن‌های  $C_2$  در فاز گاز ایجاد می‌گردند [۳۵].

## ۱ ۴ - بخش دوم: فرایند زوج شدن اکسایشی متان

فرایند زوج شدن اکسایشی متان اولین بار در سال ۱۹۸۲ توسط بهاسین و کلر<sup>۱</sup> به عنوان روشی نوین برای تهیه اتان و اتیلن از گاز طبیعی بیان شد [۳۶].

در فرایند OCM (در حدود  $800^\circ C$ )، واکنش‌های گزینشی و غیر گزینشی زیر به صورت همزمان اتفاق می‌افتد:



<sup>1</sup> Bhasin and Keller