

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کاشان  
دانشکده مهندسی  
گروه مهندسی شیمی  
پایان نامه  
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
در رشته مهندسی شیمی

**عنوان:**

**ساخت و ارزیابی کاتالیست نیکل ارتقا یافته با اکسید سریم بر  
روی پایه اکسید منیزیم نانو کریستالی در واکنش ریفرمینگ  
خشک متان**

**استاد راهنما:**

دکتر مهران رضایی

**استاد مشاور:**

فرشته مشکانی

**توسط:**

مسعود خواجه نوری

شهریور ماه ۱۳۹۲

## به نام آنکه تکیه بر نامش غروری است جاودانه

حمد و سپاس شایسته پروردگاری است که به انسان دستان توانا و ذهن خلاق عطا فرموده و چراغ دانایی را روشنی بخش زندگانش قرار داده است.

با زبان و قلمی ناتوان خالصانه و خاضعانه بر بزرگواری های فرزندگان دانشوری که توان و دانش خود را با محبت و اخلاص در اختیارم گذاشتند و الفبای آموختن را به من ارزانی داشتند سر فرود می آورم. بر خود لازم می دانم به رسم ادب و حق شناسی مراتب سپاس و امتنان خود را نسبت به استاد راهنمای گرامی و ارجمندم جناب آقای دکتر مهران رضایی به پاس تلاش ها و راهنمایی های ارزنده شان ابراز نمایم. هم چنین از سرکار خانم فرشته مشکانی که مرا در طول پروژه مشاوره نمودند کمال تشکر را دارم.

از اساتید بزرگووارم جناب آقای دکتر عبدالله ایرانخواه و جناب آقای دکتر ابراهیم نعمتی لای به عنوان اساتید صاحب نظر و متخصص داخل دانشگاه که پایان نامه اینجانب را مورد مطالعه و ارزیابی قرار دادند تشکر و قدردانی می نمایم.

پروردگارا:

برگی دیگر از زندگانی ام را که با نام تو گشوده شده است، با نام تو نیز به پایان می برم و سراسر صفحات این دفتر را با نام تو مزین می کنم که اگر روح تربیت در وجودم دمیده نشده بود، از زندگی جز مستی گل و خاک نصیبی نداشتم.

تقدیم به

**پدر بزرگوارم**

که همواره در راه کسب علم و دانش مشوقم بود.

**و مادرم**

که دعای خیرش همواره بدرقه راهم بود.

**و خواهر و برادرانم**

که در سختی ها مرا یاری نمودند.

## چکیده

ارتقا دهنده سریا برای کاتالیست های نیکل روی پایه نانو کریستالی اکسید منیزیم در فرایند ریفرمینگ متان با دی اکسید کربن تهیه و استفاده گردیدند. روش رسوب گیری همراه با افزودن ماده فعال سطحی پلی اتیلن گلیکول (PEG) منجر به تهیه اکسید منیزیم نانو کریستالی با ساختار مزو حفره، صفحه ای شکل و مساحت سطحی ویژه بالاتر گردید.

بررسی های کاتالیستی نشان داد که افزایش در میزان بارگذاری اکسید سریم تا ۱۰ درصد وزنی سبب افزایش در میزان تبدیل متان گردید. نتایج پایداری بالایی را برای کاتالیستهای نیکل بدلیل تشکیل محلول جامد NiO-MgO نشان دادند. نتایج نشان داد که اکسید سریم تاثیر مثبتی روی فعالیت، پایداری و توقف کربن کاتالیست ها در فرایند ریفرمینگ متان با دی اکسید کربن دارد. توقف تشکیل کربن بعلت ظرفیت بالای ذخیره اکسیژن در اکسید سریم می باشد. تاثیر بار گذاری مختلف نیکل روی فعالیت کاتالیست ها مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که کاتالیست 10%Ni-7%CeO<sub>2</sub>/MgO بیشترین فعالیت کاتالیستی و بیشترین مقاومت در برابر تشکیل کک را دارا می باشد. علاوه بر این نتایج نشان داد که افزایش نسبت مولی CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> مقدار تشکیل کربن کاهش و تبدیل متان افزایش یافت.

آنالیز ترمودینامیکی جهت بررسی ریفرمینگ متان با دی اکسید کربن بکار گرفته شد. نتایج ترمودینامیکی با نتایج بدست آمده از کاتالیست 10%Ni-7%CeO<sub>2</sub>/MgO مقایسه شدند.

**کلمات کلیدی:** کاتالیست نیکل، اکسید سریم، اکسید منیزیم، ریفرمینگ خشک

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	
فناوری‌های تولید گاز سنتز، کاتالیست‌ها و ارتقادهنده‌های ریفرمینگ خشک متان . ۱	
۱-۱- مقدمه	۳
۱-۲- فناوری‌های تولید گاز سنتز	۵
۱-۲-۱- ریفرمینگ با بخار (SRM)	۶
۱-۲-۲- اکسیداسیون جزئی (POM)	۸
۱-۲-۳- ریفرمینگ خودگرمايشی	۱۰
۱-۲-۴- ریفرمینگ ترکیبی	۱۱
۱-۲-۵- ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن (DRM)	۱۱
۱-۲-۶- ریفرمینگ پلاسما	۱۲
۱-۲-۷- ریفرمینگ غشایی	۱۳
۱-۲-۸- مقایسه فناوری‌های تولید گاز سنتز	۱۴
۱-۳- ریفرمینگ خشک متان	۱۵
۱-۳-۱- کاتالیست‌های ریفرمینگ خشک متان	۱۶
۱-۳-۲- کاتالیست‌های فلزات نجیب	۲۰
۱-۳-۳- مکانیزم و سینتیک واکنش	۲۷
۱-۴- تاثیر پایه بر روی فعالیت کاتالیستی کاتالیست‌های نیکلی	۳۰
۱-۵- تشکیل کربن در فرآیند ریفرمینگ خشک متان	۳۵
۱-۵-۱- کربن رشته‌ای	۳۸
۱-۵-۲- رسوبات احاطه کننده	۳۹
۱-۵-۳- کربن پیرولیتیک	۴۰
۱-۶- تأثیر ارتقا دهنده‌ها در تشکیل کربن	۴۱
۱-۷- تأثیر ارتقا دهنده‌ها در فعالیت و پایداری	۵۵
۱-۸- اکسید منیزیم به‌عنوان پایه کاتالیست	۵۸
۱-۹- ساخت کاتالیست	۵۹
۱-۹-۱- روش هم‌رسوبی	۵۹
۱-۹-۲- روش استفاده از ماده فعال سطحی	۶۳

۱۰-۱- نتیجه گیری ..... ۶۸

## فصل دوم

تجهیزات آزمایشگاهی و کاتالیست ..... ۷۱

۱-۲- مقدمه ..... ۷۳

۲-۲- ارزیابی مشخصات پایه و کاتالیست ..... ۷۳

۱-۲-۲- اندازه گیری مساحت سطح با روش (BET) ..... ۷۳

۲-۲-۲- شناسایی نوع فاز بلوری و کریستالینگی کاتالیست با (XRD) ..... ۷۴

۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ..... ۷۶

۴-۲-۲- آنالیز احیاء برنامه ریزی شده دمایی (TPR) ..... ۷۷

۵-۲-۲- آنالیز اکسایش برنامه ریزی شده دمایی (TPO) ..... ۷۷

۳-۲- بخش ارزیابی راکتوری کاتالیست ..... ۷۸

۱-۳-۲- مشخصات کلی دستگاه کاتالیست ..... ۷۸

## فصل سوم

ساخت، تعیین مشخصات، ارزیابی راکتوری و بررسی پارامترهای مؤثر بر عملکرد کاتالیستی... ۸۳

۱-۳- مقدمه ..... ۸۵

۲-۳- روش رسوبگیری همراه با استفاده از ماده فعال سطحی ..... ۸۶

۱-۲-۳- مشخصات تجهیزات آزمایشگاهی مراحل مختلف ساخت پایه ..... ۸۷

۳-۳- نتایج آنالیز های بررسی شده در سنتز اکسید منیزیم ..... ۹۰

۱-۳-۳- آنالیز XRD ..... ۹۰

۴-۳- روش ساخت کاتالیست ها ..... ۹۲

۵-۳- آزمون راکتوری ..... ۹۳

۶-۳- ریفرمینگ دی اکسید کربن بر روی کاتالیست های نیکل ..... ۹۴

۱-۶-۳- تعیین عملکرد مناسب اکسید سریم در کنار فلز و پایه ..... ۹۴

۲-۶-۳- خصوصیات ساختاری کاتالیست های تهیه شده ..... ۹۵

۳-۶-۳- عملکرد کاتالیستی با میزان مختلف بارگذاری ارتقادهنده اکسید سریم ..... ۹۹

۴-۶-۳- تأثیر میزان بارگذاری نیکل ..... ۱۰۴

۱-۴-۶-۳- خصوصیات ساختاری کاتالیست های تهیه شده با ... ۱۰۴

۲-۴-۶-۳- عملکرد کاتالیستی با میزان مختلف بارگذاری مختلف نیکل ..... ۱۰۷

۵-۶-۳- تعیین واکنش غالب جهت تشکیل کربن ..... ۱۱۴

۶-۶-۳- تأثیر سرعت فضایی (GHSV) ..... ۱۱۶

- ۱۱۷..... تأثیر نسبت خوراک ۷-۶-۳
- ۱۱۸..... بررسی مدل ترمودینامیکی در فرایند ریفرمینگ خشک متان ۷-۳
- ۱۱۸..... توصیف مدل ۱-۷-۳
- ۱۲۰..... ارزیابی مدل و داده‌های تجربی ۲-۷-۳

#### فصل چهارم

- ۱۲۷..... نتیجه‌گیری و پیشنهادات
- ۱۲۹..... نتیجه‌گیری ۱-۴
- ۱۳۲..... ارائه پیشنهادات ۲-۴
- ۱۳۳..... مراجع



## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: روش های تبدیل گاز طبیعی.....	۶
شکل ۲-۱: شمایی از مسیر واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی .....	۹
شکل ۳-۱: پلاسمای دما پایین.....	۱۳
شکل ۴-۱: شماتیک محل قرارگیری ریفرمر غشایی.....	۱۴
شکل ۵-۱: پایداری کاتالیست‌های مختلف پلاتین ۵٪ وزنی در دمای ۶۰۲°C.....	۲۳
شکل ۶-۱: آزمایش زمان پایداری کاتالیست ۵٪ وزنی Pt/ZrO <sub>2</sub> در دمای ۵۸۲°C.....	۲۳
شکل ۷-۱: پایداری کاتالیست‌های Pt و Rh برای ریفرمینگ دی اکسید کربن در ۶۰۲°C.....	۲۴
شکل ۸-۱: آزمایش پایداری کاتالیست‌های پلاتین در ۸۵۲°C.....	۲۵
شکل ۹-۱: تاثیر مقدار پلاتین بر روی مقدار پلاتین قابل ... ..	۲۶
شکل ۱۰-۱: منحنی های TPD دی‌اکسیدکربن .....	۳۳
شکل ۱۱-۱: تأثیر دما و فشار بر روی مقدار تعادلی کربن تشکیل شده مونوکسید کربن .....	۳۶
شکل ۱۲-۱: تأثیر دما و فشار بر روی مقدار تعادلی کربن تشکیل شده کراکینگ متان .....	۳۶
شکل ۱۳-۱: تصویر TEM کربن رشته‌ای تشکیل شده بر روی کاتالیست نیکل .....	۳۸
شکل ۱۴-۱: رشد رشته کربنی از طریق نفوذ از میان ذره نیکل.....	۳۹
شکل ۱۵-۱: رسوب کک تشکیل شده از نوع کربن احاطه کننده .....	۴۰
شکل ۱۶-۱: رسوب کک تشکیل شده از نوع کربن پیرولیتیک .....	۴۱
شکل ۱۷-۱: تاثیر مقدار کربن تشکیل شده با زمان برای کاتالیست‌های نیکل .....	۴۲
شکل ۱۸-۱: منحنی‌های TPO گونه های کربنی در کاتالیست‌های نیکل در یک TGA.....	۴۵
شکل ۱۹-۱: مقدار تشکیل کربن با زمان برای کاتالیست ۵٪Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	۴۷
شکل ۲۰-۱: منحنی TPO رسوب کربن روی کاتالیست های Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	۴۸
شکل ۲۱-۱: پایداری بلند مدت کاتالیست های ارتقا یافته با اکسیدسیریم .....	۵۰
شکل ۲۲-۱: آنالیز SEM کاتالیست‌های مستعمل بعد از گذشت ۵۰ ساعت .....	۵۳
شکل ۲۳-۱: آنالیز TEM کاتالیست مستعمل ارتقا نیافته بعد از گذشت ۵۰ ساعت .....	۵۴
شکل ۲۴-۱: عملکرد کاتالیست‌های مختلف نیکل با زمان انجام واکنش.....	۵۶
شکل ۲۵-۱: میکروگراف SEM رسوب هیدروکسید منیزیم .....	۶۰
شکل ۲۶-۱: آنالیز حرارتی رسوب هیدروکسید منیزیم.....	۶۱
شکل ۲۷-۱: الگوی پراش اشعه X نمونه های سنتز شده MgO.....	۶۲
شکل ۲۸-۱: SEM(a) و TEM (b) نمونه های MgO سنتز شده .....	۶۳
شکل ۲۹-۱: میکروگراف FESEM .....	۶۵
شکل ۳۰-۱: الگوی XRD (a) نمونه ۱، (b) نمونه ۲، (c) نمونه ۴، (d) نمونه ۶.....	۶۶

- شکل ۱-۳۱: متوسط اندازه توده نمونه های ۲، ۳، ۴ و ۵ ..... ۶۷
- شکل ۲-۱: دستگاه اندازه گیری مساحت سطحی ویژه، توزیع اندازه ذرات ... ۷۴
- شکل ۲-۲: دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (PANalytical X'Pert-Pro) ..... ۷۶
- شکل ۲-۳: شمای کلی دستگاه SEM ..... ۷۷
- شکل ۲-۴: (الف) سیستم اندازه گیری فعالیت کاتالیستی، (ب) دستگاه کروماتوگرافی ... ۷۹
- شکل ۲-۵: کنترل کننده و اندازه گیر جریان گاز ..... ۸۰
- شکل ۲-۶: شمایی از پنجره نرم افزار Peaksimple 3.77 ..... ۸۲
- شکل ۳-۱: مراحل سنتز پایه کاتالیست به روش رسوب گیری ... ۸۶
- شکل ۳-۲: مراحل سنتز اکسید منیزیم نانوکریستالی ... ۸۹
- شکل ۳-۳: الگوهای XRD پایه MgO تهیه شده در دمای رفلکس °C ۸۰ ... ۹۰
- شکل ۳-۴: (الف) توزیع اندازه منافذ و (ب) همدماهای جذب/دفع ... ۹۱
- شکل ۳-۵: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ... ۹۲
- شکل ۳-۶: برنامه دمایی در نظر گرفته شده برای تعیین فعالیت کاتالیستی ... ۹۴
- شکل ۳-۷: نمودار عملکرد کاتالیستی کاتالیست های 10%Ni-5%CeO<sub>2</sub>/MgO ..... ۹۵
- شکل ۳-۸: ایزوترم های جذب/دفع کاتالیست های کلسینه شده ... ۹۶
- شکل ۳-۹: الگوهای XRD کاتالیست های 10%Ni/MgO-۱ ..... ۹۷
- شکل ۳-۱۰: پروفایل های TPR کاتالیست های 10%Ni/MgO-۱ ..... ۹۸
- شکل ۳-۱۱: میزان تبدیل، (الف) متان (ب) کربن دی اکسید، کاتالیست های ... ۱۰۰
- شکل ۳-۱۲: آنالیز TPO کاتالیست های مستعمل، ۲=CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ... ۱۰۱
- شکل ۳-۱۳: آنالیز SEM (a) کاتالیست مستعمل 10%Ni/MgO ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۱۴: پایداری میزان تبدیل (الف) متان و (ب) دی اکسید کربن ... ۱۰۳
- شکل ۳-۱۵: الگوی XRD کاتالیست های ... ۱۰۴
- شکل ۳-۱۶: شکل ساختاری کاتالیست های محلول جامد با مقادیر کم ... ۱۰۵
- شکل ۳-۱۷: آنالیز TPR کاتالیست های Ni-7%CeO<sub>2</sub>/MgO با ... ۱۰۶
- شکل ۳-۱۸: میزان تبدیل متان کاتالیست های با میزان بارگذاری ... ۱۰۷
- شکل ۳-۱۹: میزان تبدیل دی اکسید کربن کاتالیست ها با میزان ... ۱۰۸
- شکل ۳-۲۰: میزان تبدیل متان کاتالیست ۱۰٪ نیکل با ارتقا دهنده اکسید سریم ... ۱۰۹
- شکل ۳-۲۱: پایداری میزان تبدیل (الف) متان و (ب) دی اکسید کربن ... ۱۱۰
- شکل ۳-۲۲: پایداری بلند مدت کاتالیست ۱۰٪ Ni-۷٪ CeO<sub>2</sub>/MgO ... ۱۱۱
- شکل ۳-۲۳: آنالیز TPO کاتالیست های (۱) 5%Ni-7%CeO<sub>2</sub>/MgO ..... ۱۱۲
- شکل ۳-۲۴: مدل مفهومی تشکیل و حذف کربن در کاتالیست های نیکل ... ۱۱۴
- شکل ۳-۲۵: آنالیز TPO کاتالیست ۱۰٪ Ni-۷٪ CeO<sub>2</sub>/MgO ..... ۱۱۶

- شکل ۳-۲۶: اثر GHSV در عملکرد کاتالیستی کاتالیست ... ۱۱۷.....
- شکل ۳-۲۷: اثر نسبت خوراک بر عملکرد کاتالیستی ... ۱۱۸.....
- شکل ۳-۲۸: مقایسه ی (الف)تبدیل متان (ب) تبدیل دی اکسید کربن مدل با ... ۱۲۲.....
- شکل ۳-۲۹: مقایسه بهره (الف) هیدروژن و (ب) مونواکسید کربن مدل با ... ۱۲۳.....
- شکل ۳-۳۰: مقایسه ی (الف)تبدیل متان (ب) تبدیل دی اکسید کربن مدل با ... ۱۲۴.....
- شکل ۳-۳۱: مقدار تبدیل متان مدل برای نسبت های مختلف  $CO_2/CH_4$  خوراک ... ۱۲۵.....
- شکل ۳-۳۲: مقدار تبدیل متان مدل و داده های تجربی کاتالیست ارتقا یافته ... ۱۲۵.....

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱: واکنش‌های مختلف تولید گاز سنتز .....	۴
جدول ۲-۱: خلاصه‌ای از مهمترین کاتالیست‌های آزمایش شده در ... ..	۱۷
جدول ۳-۱: فعالیت کاتالیستی فلزات بر روی پایه‌های مختلف .....	۱۹
جدول ۴-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیست‌های پلاتین و رودیم .....	۲۲
جدول ۵-۱: مقایسه سرعت غیر فعال شدن، بر روی کاتالیست‌های پلاتین ... ..	۲۵
جدول ۶-۱: پارامترهای معادله Power Low .....	۲۹
جدول ۷-۱: مقایسه نتایج آزمایشگاهی با نتایج مدل شماره ۲۲ .....	۲۹
جدول ۸-۱: تأثیر پایه بر روی فعالیت کاتالیستی .....	۳۱
جدول ۹-۱: خواص کاتالیست و توزیع محصولات و مقدار رسوب کربن ... ..	۳۲
جدول ۱۰-۱: مقدار رسوب کربن و سرعت Shattering .....	۳۴
جدول ۱۱-۱: مسیرهای متفاوت برای تشکیل کربن در واکنش ریفرمینگ هیدروکربن‌ها .....	۳۷
جدول ۱۲-۱: پارامترهای مدل کک‌گرفتنی برای کاتالیست‌های نیکل .....	۴۴
جدول ۱۳-۱: تبدیل متان در دماهای مختلف روی کاتالیست‌های نیکل (۵%wt Ni) .....	۴۹
جدول ۱۴-۱: رفتار کاتالیست‌ها و پارامترهای موثر .....	۵۰
جدول ۱۵-۱: مشخصات کاتالیست‌ها بعد از گذشت ۲۴ ساعت از زمان واکنش ... ..	۵۷
جدول ۱۶-۱: شرایط واکنش نمونه‌های مختلف .....	۶۴
جدول ۱-۳: مشخصات مواد اولیه مصرفی در ساخت کاتالیست .....	۸۵
جدول ۲-۳: خصوصیات ساختاری اکسید منیزیم تهیه شده .....	۹۰
جدول ۳-۳: خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های نیکل بر پایه اکسید منیزیم ... ..	۹۸
جدول ۴-۳: خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌های تهیه شده با میزان ... ..	۱۰۲
جدول ۵-۳: خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های ارتقا یافته با ۰.۷٪ اکسید سریم ... ..	۱۰۶
جدول ۶-۳: خصوصیات کاتالیستی کاتالیست‌های تهیه شده با ... ..	۱۱۱
جدول ۷-۳: خواص ترمودینامیکی ترکیبات شیمیایی با استفاده از ... ..	۱۲۰

## فهرست علائم و اختصارات (Abbreviations)

BET	Brunauer-Elmer-Teller
XRD	X-Ray Diffraction
JCPD	Joint Committee Powder Diffraction Standard
TPR	Temperature Programmed Reduction
TPO	Temperature Programmed Oxidation
TPD	Temperature Programmed Desorption
DTG	Differential Thermal Gravimetry
DDTA	Derivative Differential Thermal Analysis
SRM	Steam Reforming of Methane
POM	Partial Oxidation of Methane
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
RWGS	Reverse Water-Gas Shift Reaction
PEG	Poly Ethylene Glycol

## فصل اول

فناوری‌های تولید گاز سنتز، ریفرمینگ متان،

کاتالیست‌ها و ارتقادهنده‌های ریفرمینگ خشک متان



## ۱-۱ مقدمه

از آغاز قرن ۱۸ میلادی با انقلاب صنعتی، سوخت‌های فسیلی به شکل‌های زغال سنگ، نفت و گاز طبیعی بر فناوری و شبکه حمل و نقل گرداننده جامعه سلطه یافته‌اند. تامین منبع انرژی امروزه خود به یک مسئله دشوار و تهدید کننده‌ای تبدیل شده است. علاوه بر آن محدودیت‌های محیط زیستی نیز بر این فشارها افزوده است [۱]. در امروزه انرژی لازم برای سیستم‌ها از طریق الکتریسته، گازوئیل، بنزین و گاز طبیعی تامین می‌شود. این انرژی‌ها را از تبدیل منابع اولیه انرژی مانند زغال سنگ، نفت، گازهای زیرزمینی و انرژی هسته‌ای به دست می‌آورند. یکی از منابع انرژی حاکم در آینده هیدروژن است. روش‌های تولید این انرژی از منابع خوراک اولیه کاملاً متفاوت خواهد بود [۲].

به منظور تبدیل متان به یک منبع سوختی مناسب و در دسترس، تحقیقات زیادی بر روی تبدیل متان به مایعات و یا هیدروکربن‌های سنگین‌تر انجام شده است. به عنوان مثال تبدیل اکسایشی مستقیم متان به متانول، فرمالدئید، بنزین، پروپانول و آروماتیک‌ها همگی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است، ولی به دلیل اینکه این فرآیندها دارای بازدهی پایین و از لحاظ اقتصادی بسیار پرهزینه هستند، مقرون به صرفه نمی‌باشند [۳]. گزینه دیگر تبدیل گاز طبیعی به محصولات با ارزش بالاتر، از طریق تولید گاز سنتز (مخلوطی از هیدروژن و مونوکسید کربن) است.

گاز طبیعی اساساً ترکیبی از هیدروکربن‌های سبک است. این گاز عمدتاً از متان، پروپان و بوتان تشکیل شده است. مقادیر کمی گازهای غیر آلی نیز در این گاز موجود می‌باشد که درصد این ترکیبات با توجه به منبع گاز طبیعی متفاوت می‌باشد. از گاز سنتز می‌توان به هیدروژن با



خلوص بالا دست یافت. علاوه بر این از گاز سنتز می توان برای تولید متانول، دی متیل اتر، اتانول و سوخت های هیدروکربنی مایع استفاده کرد [۴].

گاز سنتز را می توان به صورت مخلوطی از هیدروژن و منوکسید کربن و یا پس از تفکیک به هیدروژن و منوکسید کربن با درجه خلوص بالا مورد استفاده قرار داد. گاز سنتز به صورت مخلوط برای سنتز متانول و اگزا الکل ها و به عنوان گاز احیاء کننده برای احیاء سنگ آهن مورد استفاده قرار می گیرد. گاز سنتز به صورت تفکیک شده به هیدروژن و منوکسید کربن با درجه خلوص بالا، استفاده فراوانی در فرآیندهای پالایشی، تولید آمونیاک و غیره نیز دارد [۵].

به طور کلی از گاز سنتز با نسبت های متفاوت هیدروژن به منوکسید کربن محصولات متنوعی تولید می شود. در جدول ۱-۱ تعدادی از واکنش های تولید گاز سنتز و همچنین موارد کاربرد گاز سنتز با نسبت های متفاوت هیدروژن به منوکسید کربن نشان داده شده است [۳ و ۶]. ترکیب های خلاصه شده در جدول ۱-۱ همگی از متان مشتق می شوند.

جدول ۱-۱: واکنش های مختلف تولید گاز سنتز [۳ و ۶].

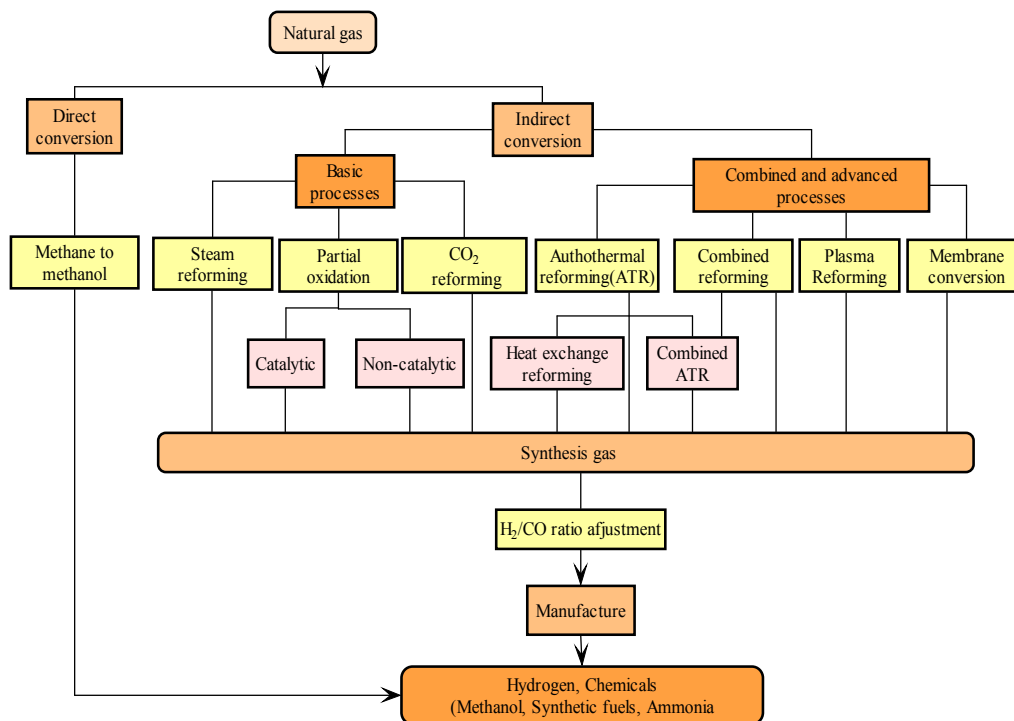
کاربردها	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)	واکنش	واکنش
تولید اگزا الکل ها، پلی کربنات ها، فرمالدئید	۲۴۷	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	ریفرمینگ خشک
سنتز متانول، سنتز فیشر-تروپش	-۳۶	$CH_4 + 0.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	اکسیداسیون جزئی
تولید هیدروژن برای سنتز آمونیاک	۲۰۶	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	ریفرمینگ بخار
	-۸۰۲	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	
سنتز متانول، سنتز فیشر-تروپش	۲۰۶	Methan in Excess $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	ریفرمینگ خود گرمایشی
	۲۴۷	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	

## ۲-۱ فناوری‌های تولید گاز سنتز

باتوجه به شکل ۱-۱، روش‌های تبدیل گاز طبیعی را می‌توان به دو دسته روش‌های تبدیل مستقیم و غیرمستقیم تقسیم‌بندی نمود. از جمله روش‌های تبدیل مستقیم می‌توان به تبدیل مستقیم متان به متانول اشاره کرد. در روش تبدیل غیرمستقیم، ابتدا گاز طبیعی از طریق روش‌های متفاوتی تبدیل به گاز سنتز می‌شود و در ادامه گاز سنتز حاصل جهت تولید محصولات مورد نظر مورد استفاده قرار می‌گیرد. همان‌طور که در شکل ۱-۱ دیده می‌شود فرآیندهای تولید گاز سنتز را می‌توان به صورت فرآیندهای پایه‌ای، فرآیندهای پیشرفته و فرآیندهای ترکیبی تقسیم‌بندی نمود. فرآیندهای پایه‌ای به سه فرآیند ریفرمینگ با بخار، اکسیداسیون جزئی و ریفرمینگ با دی‌اکسیدکربن تقسیم‌بندی می‌شوند. در میان فرآیندهای پایه‌ای، ریفرمینگ متان با بخار آب در حال حاضر مرسوم‌ترین روش مورد استفاده در تولید گاز سنتز است [۷]. در این فرآیند مواد خام هیدروکربنی سبک و بخار در یک واکنش گرماگیر و بر روی کاتالیست نیکل به گاز سنتز تبدیل می‌شوند [۸].

فناوری دیگر تولید گاز سنتز که در دسته فرآیندهای پایه‌ای قرار دارد، اکسیداسیون جزئی متان است که فرآیندی گرمازا می‌باشد. این واکنش به دو صورت کاتالیستی و غیرکاتالیستی امکان پذیر است. واکنش اکسیداسیون غیرکاتالیستی امکان استفاده از گستره وسیع‌تری از مواد خام هیدروکربنی را فراهم می‌آورد. روش دیگر تولید گاز سنتز، ریفرمینگ دی‌اکسیدکربن است که در ادامه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد. روش‌های پیشرفته و ترکیبی در واقع ترکیب و یا بهبود این سه روش پایه‌ای می‌باشند که انواع مختلف این روش‌ها در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. روش‌هایی مانند ریفرمینگ پلاسما و تبدیل غشایی گاز طبیعی نیز وجود دارند که چون به لحاظ صنعتی کاربرد گسترده نیافته‌اند، با روش‌های اصلی

مانند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار، ریفرمینگ خشک، اکسیداسیون جزئی، ریفرمینگ ترکیبی و خودگرمايشی مقایسه نمی‌شوند.



شکل ۱-۱: روش‌های تبدیل گاز طبیعی [۷].

### ۱-۲-۱ ریفرمینگ با بخار (SRM)<sup>۱</sup>

یکی از روش‌های تولید گاز سنتز از گاز طبیعی که جنبه اقتصادی پیدا نموده است و به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد، فرآیند ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب می‌باشد. این فرآیند فوق العاده سودمند است، ولی دارای معایبی است که از جمله آن‌ها می‌توان به مواردی نظیر بالا بودن نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن در گاز سنتز حاصل از این روش و همچنین هزینه ساختاری بالا اشاره نمود [۵،۹]. در فرآیند ریفرمینگ با بخار، گاز طبیعی در ابتدا گوگردزدایی و پس از آن با بخار آب مخلوط می‌شود. سپس قبل از آن که وارد لوله‌های ریفرمر شود تا دمای تقریبی  $510^{\circ}\text{C}$  پیش گرم می‌شود. در داخل لوله‌ها، متان به

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

صورت کاتالیستی با بخار آب واکنش می‌دهد و منوکسیدکربن و هیدروژن را تولید می‌نماید. لازم به ذکر است که واکنش جابجایی آب-گاز<sup>۱</sup> در اغلب موارد همراه با واکنش اصلی انجام می‌گیرد. گاز ریفرم‌شده عموماً با دمایی در حدود ۸۴۰ تا ۹۰۰°C و فشار ۲۰ تا ۳۰ اتمسفر، لوله‌های ریفرمر را ترک می‌کند [۵].

از آن جایی که ریفرمینگ با بخار فرآیندی است که مستلزم مصرف انرژی فوق العاده بالایی می‌باشد، بازیابی مؤثر حرارت از گازهای خروجی از کوره و گاز متان ریفرم شده ضروری است. مقدار زیادی از گرمای مازاد عموماً صرف پیش‌گرم کردن خوراک گاز طبیعی و تولید بخار می‌گردد. مقدار کمتری از آن نیز به وسیله پیش‌گرم کردن هوای احتراق و آب مورد استفاده به عنوان خوراک دیگ بخار برای افزایش راندمان تولید بخار بازیابی می‌شود. در فرآیند ریفرمینگ با بخار گاز طبیعی که دارای درصد زیادی از متان است، هنگامی که دی‌اکسیدکربن موجود در محصول ریفرمر به طور کامل به خوراک ریفرمر بازگردانده شود، گاز سنتزی تولید می‌گردد که نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن در آن برابر با ۳ است. از آن جایی که اغلب فرآیندهایی که از گاز سنتز به عنوان خوراک استفاده می‌کنند، مانند فرآیند فیشر تروپش، تولید اگزا-الکل‌ها و غیره، از گاز سنتزی استفاده می‌کنند که نسبت هیدروژن به منواکسیدکربن در آن برابر ۲ است، لذا اصلاح این نسبت در گاز سنتز حاصل از روش ریفرمینگ با بخار ضروری به نظر می‌رسد [۹].

دو روش برای بهبود این نسبت وجود دارد، یک روش ساده، جداسازی هیدروژن مازاد از گاز سنتز غنی از هیدروژن (گاز سنتز با نسبت هیدروژن به منوکسیدکربن برابر ۳ یا بالاتر) می‌باشد که در صورت استفاده از این روش هیدروژن به عنوان یک محصول جانبی حاصل می‌شود که برای تولید محصولات دیگر قابل استفاده است. ولی در صورتی که کاربردی برای این

---

<sup>1</sup> Water-Gas Shift Reaction