

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۱۷۲۳

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه علوم پایه اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی، گرایش معدنی

مطالعه همزمان فعالیت کاتالیزوری و هدایت الکتریکی در کاتالیزور  
تنگستات سدیم، بر بستر سیلیس، تقویت شده با سریا یا اکسید منگنز،  
در واکنش زوج شدن اکسایشی متان



توسط:

رضا حاتمی

۱۳۸۸ / ۲ / ۱-۶

استاد راهنما:

دکتر عظیم ملک زاده

بهمن ماه ۱۳۸۶

۱۱۱۷۲۳

به نام خدا

مطالعه همزمان فعالیت کاتالیزوری و هدایت الکتریکی در کاتالیزور  
تنگستات سدیم، بر بستر سیلیس، تقویت شده با سریا یا اکسید منگنز،  
در واکنش زوج شدن اکسایشی متان

توسط:

رضا حاتمی

پایان نامه

ارایه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای  
اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی  
گرایش شیمی معدنی  
از دانشگاه علوم پایه دامغان

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر عظیم ملک زاده، استادیار شیمی معدنی (استاد راهنما) .....

دکتر سعید زکوی، استادیار شیمی معدنی (استاد داور) .....

دکتر فرخزاد محمدی زنوز، استادیار شیمی معدنی (استاد-داور) .....

دکتر سید محمود حسینی نژاد، استادیار زمین شناسی (نماینده تحصیلات تکمیلی) .....

بهمن ماه ۱۳۸۶

تقدیم بہ

ہمسرہ کراقتدرم،

یار و ہمد مخطات دشوار زندگی ام.

تقدیم بہ

مادر عزیزم،

کہ بیچگاہ توان ناپسیرم، یارای جبران زحمت بی منتش را نخواہد کرد.

و تقدیم بہ

برادر و خواہران مہربانم.

سپاسگذاری

از زحمات جناب آقای دکتر عظیم ملک زاده،  
که هم در مقام استاد، و هم ، چون دوستی ارجمند،  
با شکیبایی راهنمای بنده بوده و هستند،  
کمال تشکر را دارم.

همچنین از راهنمایی ها و کمک های استادان گرامی،  
آقایان دکتر عباسعلی خدادادی، دکتر یدآ... مرتضوی، دکتر سید احمد نبوی،  
تشکر و قدردانی می نمایم.

از همسر گرانقدرم،  
خانواده عزیزم،  
و دیگر دوستان و آشنایانی که مرا مورد لطف خویش قرار دادند،  
به ویژه آقای فریدون مهدیخانی، دایی گرامی ام،  
سپاسگذارم.

چکیده

مطالعه همزمان فعالیت کاتالیزوری و هدایت الکتریکی در کاتالیزور  
تنگستات سدیم، بر پایه سیلیس، تقویت شده با سریا یا اکسیدمنگنز،  
در واکنش زوج شدن اکسایشی متان

توسط:

رضا حاتمی

در این تحقیق، واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM) روی کاتالیزورهای با ویژگی اکساکاهشی،  $\text{Ce}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  و  $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  در واکنشگاه کوارتز بستر ثابت مطالعه شد. سریا به عنوان فعال کننده مناسب اکسین انتخاب شد. میزان تبدیل/بازده کاتالیزوری برای کاتالیزور  $\text{Ce}-\text{W}$  تقویت شده با یون قلیایی سدیم بر پایه سیلیس، با سیستم کاتالیزور سیستم دوتایی اکسید فلز واسطه  $\text{Mn}-\text{W}$ ، تقویت شده با یون قلیایی سدیم بر پایه سیلیس مقایسه شد. ساختار بلوری، ریخت شناسی سطح و ویژگی اکساکاهشی کاتالیزورها با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) و کاهش برنامه ریزی شده دمایی (TPR) بررسی شد. پس از اصلاح و ساخت تجهیزاتی چون چینش آزمایشگاهی، ... الگوی استاندارد گازها برای شناسایی خوراک و محصولات هیدروکربنی و اکسیدهای کربن در دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)، مجهز به متانایزر تهیه شد. در سیستم های متفاوت کاتالیزوری در دما و فشار واکنش، جریان حجمی کنارگذر خوراک با نسبت معین هوا یا اکسیژن همراه متان و سپس خروجی محصول در دستگاه GC آنالیز شد. رسانایی الکتریکی، ابزار مهم بررسی انتقال الکترون و یون اکسیژن، در هنگام واکنش و سپس در شرایط مشابه در جو اکسیژن یا هوای خالی اندازه گیری شد. آزمایش ها در شرایط وزن کاتالیزور ۲۵۰ mg، جریان حجمی خوراک ورودی ۷۰ mL/min، نسبت متان به هوا، ۱ به ۱ و متان به اکسیژن، ۵ به ۱ و دمای واکنشگاه با کنترل کننده دما در  $800^\circ\text{C}$  ثابت، انجام شد. مقایسه سیستم کاتالیزوری  $\text{Ce}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ، دارای بازده ۲۴٪، گزینشگری ۷۴٪ و تبدیل ۳۳٪ با سیستم کاتالیزوری  $\text{Mn}/\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ ، با بازده ۲۲٪، گزینشگری ۷۱٪ و تبدیل ۳۱٪ کارایی خوب سریا، به عنوان کاتالیزور اکساکاهشی با ویژگی انتقال اکسیژن در محلول جامد را نشان می دهد. همچنین ساختار بلوری آلفا-کریستوبالیت و ریخت شناسی سطح مناسب را برای انجام بهتر واکنش OCM ضروری می نماید.

کلمات کلیدی: کاتالیزور-زوج شدن اکسایشی متان-واکنشگاه بستر ثابت-اکساکاهشی-دی اکسیدمنگنز-سریا-دی اکسیدسریم-تنگستات سدیم-محلول جامد-هدایت الکتریکی-ریخت شناسی سطح-یون قلیایی.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول - مقدمه</b>
۲	۱-۱- کلیات
۳	۲-۱- هدف تحقیق
۴	۳-۱- اهمیت تحقیق
۵	۴-۱- گفتارهای پایان نامه
	<b>فصل دوم - مروری بر تحقیقات انجام شده</b>
۷	۱-۲- کلیات
۹	۲-۲- دماپویایی واکنش OCM
۱۱	۳-۲- ساز و کار واکنش OCM
۱۹	۴-۲- کاتالیزورهای فرآیند OCM
۲۱	۱-۴-۲- فلزات قلیایی و قلیایی خاکی
۲۱	۲-۴-۲- لانتانیدها و اکتنیدها
۲۲	۳-۴-۲- فلزات واسطه
۲۲	۱-۳-۴-۲- کاتالیزور $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$
۲۴	۵-۲- گزینش پذیری در فرآیند OCM
۲۴	۱-۵-۲- تاثیر دما
۲۵	۲-۵-۲- نسبت $CH_4/O_2$
۲۵	۳-۵-۲- جریان حجمی، جریان خوراک و زمان تماس
۲۶	۶-۲- واکنشگاههای فرآیند OCM
۲۷	۱-۶-۲- واکنشگاه بستر ثابت
۲۸	۲-۶-۲- واکنشگاه بستر سیال
۲۹	۱-۲-۶-۲- مقایسه عملکرد بسترهای ثابت و سیال در واکنش OCM
۳۰	۳-۶-۲- واکنشگاه غشایی

۳۲	۲-۶-۴- واکنشگاه عملیات تناوبی
۳۳	۲-۶-۵- واکنشگاه بستر سیال دو منطقه ای
۳۴	۲-۷- بررسی عوامل مؤثر بر واکنش OCM
۳۵	۲-۷-۱- اثر دما و ترکیب خوراک گاز
۳۷	۲-۷-۲- اثر ارتفاع بستر
۳۸	۲-۷-۳- اثر سرعت گاز
۳۹	۲-۷-۴- اثر اندازه ذرات
۴۰	۲-۷-۵- اثر رقیق کردن بستر کاتالیزوری با جامد بی اثر

### فصل سوم- روش انجام کار

۴۲	۳-۱- کلیات
۴۵	۳-۲- چینش آزمایشگاهی بررسی عملکرد کاتالیزورها
۴۷	۳-۳- اندازه گیری سرعت جریان حجمی
۴۸	۳-۴- بخش توزیع گازهای سیستم
۴۸	۳-۵- نوع واکنشگاه آزمایشگاهی
۴۹	۳-۶- کروماتوگرافی گازی جهت آنالیز محصولات
۵۱	۳-۷- روش ساخت کاتالیزورها
۵۲	۳-۸- تعیین مشخصات کاتالیزور
۵۲	۳-۸-۱- مطالعه کاهش برنامه ریزی شده دمایی
۵۳	۳-۸-۲- مطالعه پراش اشعه ایکس نمونه های پودری
۵۴	۳-۸-۳- مطالعه ریخت شناسی سطح کاتالیزورها
۵۶	۳-۸-۴- اندازه گیری هدایت الکتریکی کاتالیزورها
۵۶	۳-۸-۴-۱- بخش اندازه گیری هدایت الکتریکی
۵۷	۳-۸-۴-۲- مدار اندازه گیری هدایت الکتریکی
۵۷	۳-۸-۴-۳- محاسبات اندازه گیری هدایت الکتریکی
۵۹	۳-۹- روش انجام آزمایش ها
۶۰	۳-۱۰- تهیه منحنی استاندارد برای تصحیح نتایج در کروماتوگراف گازی
۶۰	۳-۱۱- محاسبات تبدیل نتایج آنالیز مواد و محصولات به مولهای مربوطه
۶۱	۳-۱۲- محاسبات استاندارد کردن سرعت جریان حجمی
۶۱	۳-۱۳- محاسبات تبدیل جریان ها به مول بر دقیقه



۶۲	۱۴-۳- محاسبات مربوط به مقدار تبدیل
۶۳	۱۵-۳- محاسبات مربوط به تعیین گزینش پذیری
۶۳	۱۶-۳- محاسبات موازنه کربن

#### فصل چهارم: نتایج، بحث و پیشنهادات

۶۵	۱-۴- کلیات
۶۵	۲-۴- نتایج بررسی الگوی پراش اشعه ایکس
۶۷	۳-۴- نتایج بررسی طیف کاهش برنامه ریزی شده دمایی
۶۸	۴-۴- نتایج بررسی تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی
۷۰	۵-۴- نتایج بررسی هدایت الکتریکی نمونه ها
۷۱	۶-۴- عملکرد کلی کاتالیزورها
۷۳	۷-۴- نتیجه گیری
۷۴	۸-۴- پیشنهادات
۷۵	منابع و مراجع

Confirmation of Graduate Studies Members  
Abstract

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان و شماره
۳۱	جدول ۱-۲- مقایسه عملکرد واکنشگاه بستر ثابت و غشایی متراکم [۶۰]
۵۰	جدول ۱-۳- فشارهای قسمتهای مختلف کروماتوگراف گازی
۵۰	جدول ۲-۳- دماهای قسمتهای مختلف کروماتوگراف گازی
۵۱	جدول ۳-۳- کاتالیزورهای مورد استفاده در این تحقیق
۷۰	جدول ۱-۴- مقادیر هدایت نسبی کاتالیزورها
۷۲	جدول ۲-۴- عملکرد کلی کاتالیزورها در خوراک شامل اکسیژن و هوا

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۱۰	شکل ۱-۲- نمودار تغییرات انرژی آزاد گیبس در واکنشهای فرایند زوج شدن اکسایشی متان
۱۱	شکل ۲-۲- تغییرات انرژی آنتالپی واکنشهای فرایند زوج شدن اکسایشی متان
۱۴	شکل ۳-۲- شبکه واکنش هتروژن OCM بر اساس مدل پیشنهادی استانیچ و ملچکو [۱۰].
۱۵	شکل ۴-۲- نمودار سازوکار واکنشهای زوج شدن اکسایشی متان [۱۴].
۱۸	شکل ۵-۲- مدل ساده ارایه شده توسط الزهرانی [۲۳].
۲۳	شکل ۶-۲- آزمایش پایداری کاتالیزور $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ [۴۲].
۲۵	شکل ۷-۲- پروفیل دمایی در طول واکنشگاه بستر ثابت در واکنش OCM
۳۰	شکل ۸-۲- مقایسه عملکرد بستر ثابت و بستر سیال در واکنش OCM [۵۵]
۳۱	شکل ۹-۲- نمایی از واکنشگاه غشایی متراکم با غشا $Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_{3.8}$
۳۲	شکل ۱۰-۲- سازوکار واکنش OCM در واکنشگاه غشایی متراکم همراه با نقش کاتالیزوری غشا [۶۱]
۳۳	شکل ۱۱-۲- واکنشگاه بستر سیال دو منطقه ای، $1a$ و $2a$ سرعتهای مختلف گاز در ورودهای جداگانه
۳۴	شکل ۱۲-۲- مقایسه گزینش پذیری واکنشگاه بستر سیال و بستر سیال دو منطقه ای [۶۲]
۳۶	شکل ۱۳-۲- اثر دما بر تبدیل متان و اکسیژن در ترکیبهای مختلف خوراک [۶۴].
۳۶	شکل ۱۴-۲- اثر دما بر گزینش پذیری و بازده $C_2+$ در ترکیبهای مختلف خوراک [۶۴].
۳۷	شکل ۱۵-۲- اثر دما بر تبدیل متان و اکسیژن برای ارتفاع های مختلف بستر [۶۴].
۳۷	شکل ۱۶-۲- اثر دما بر گزینش پذیری و بازده $C_2+$ برای ارتفاع های مختلف بستر [۶۴].
۳۸	شکل ۱۷-۲- اثر دما بر تبدیل متان و اکسیژن برای سرعت های مختلف گاز [۶۴].
۳۹	شکل ۱۸-۲- اثر دما بر گزینش پذیری و بازده $C_2+$ برای سرعت های مختلف گاز [۶۴].

- شکل ۲-۱۹- اثر اندازه ذرات روی، دمای فاز متراکم، تبدیل متان، تبدیل اکسیژن و گزینش پذیری  $C_2+$  ۴۰
- شکل ۳-۱- الگوی XRD نمونه کلسینه شده  $Na_2WO_4/SiO_2$  و  $Na_2WO_4-MO_x/SiO_2$  [۶۹]. ۴۲
- شکل ۳-۲- بازده کاتالیزوری OCM برای  $Na_2WO_4-MO_x/SiO_2$  و  $M = V, Cr, Mn, Fe, Co$  or  $Zn$  [۶۹]. ۴۳
- شکل ۳-۳- تصاویر SEM سطح ذرات کلسینه شده برای  $Na_2WO_4-MO_x/SiO_2$  [۶۹]. ۴۴
- شکل ۳-۴- چینش آزمایشگاهی طراحی شده، برای انجام آزمایشات بررسی عملکرد کاتالیزور ۴۶
- شکل ۳-۵- نمای ساده سیستم آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی عملکرد کاتالیزور ۴۷
- شکل ۳-۶- جریان سنج ستون حباب ۴۷
- شکل ۳-۷- نمایی از واکنشگاه مورد استفاده ۴۹
- شکل ۳-۸- نمایی از واکنشگاه TPR ۵۲
- شکل ۳-۹- نمایی از دستگاه TPR، مدل چمبت-۳۰۰۰ آزمایشگاه کاتالیزور دانشکده فنی دانشگاه تهران ۵۳
- شکل ۳-۱۰- دستگاه XRD، دانشگاه علوم پایه دامغان ۵۴
- شکل ۳-۱۱- دستگاه لایه نشان به روش یون پیران طلا، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج ۵۵
- شکل ۳-۱۲- دستگاه SEM، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج ۵۵
- شکل ۳-۱۳- سل اندازه گیری هدایت الکتریکی ۵۶
- شکل ۳-۱۴- مدار اندازه گیری هدایت الکتریکی ۵۷
- شکل ۳-۱۵- نمای کلی سیستم اندازه گیری هدایت ۵۸
- شکل ۴-۱- الگوی XRD کاتالیزور ها ۶۵
- شکل ۴-۲- طیف TPR کاتالیزور  $4\%Ce/5\%Na_2WO_4/SiO_2$  ۶۷
- شکل ۴-۳- طیف TPR کاتالیزور  $4\%Mn/5\%Na_2WO_4/SiO_2$  ۶۷
- شکل ۴-۴- ریخت شناسی سطح کاتالیزور ها  $4\%Ce/5\%Na_2WO_4/SiO_2$  و  $4\%Mn/5\%Na_2WO_4/SiO_2$  ۶۹

فهرست نشانه های اختصاری

A To D	= Analog To Digital Convertor
TPR	= Thermal Programmed Reduction
BET	= Brunauer–Emmett–Teller Surface Area Determination
C	= Conversion
C <sub>2</sub>	= Hydrocarbon Molecules with Di Carbon Atoms
C <sub>2+</sub>	= Hydrocarbon Molecules with More than Di Carbon Atoms
CO <sub>x</sub>	= Carbon Oxides
DMR	= Dense Membrane Reactors
D <sub>p</sub>	= Diameter Of Particles
F	= Flow Rate
FID	= Flammable Ionization Detector
G.C	= Gas Chromatography
GTL	= Gas to Liquid
NO <sub>x</sub>	= Nitrogen Oxides
OCM	= Oxidative Coupling of Methane
O <sub>o</sub> <sup>x</sup>	= Oxygen of Lattice
REE	= Rare Earth Elements
Redox	= Oxidation-Reduction
S	= Selectivity
S	= Surface
SEM	= Scan Electron Microscopy
STP	= Standard Temperature & Pressure
TZFBR	= Tow Zone Fluidized Bed Reactor
V <sub>o</sub> <sup>••</sup>	= Oxygen Vacancy
W	= Catalyst Weigh
XRD	= X-Ray Diffraction
Y	= Yield

# فصل اول

## مقدمه

## ۱- مقدمه

## ۱-۱- کلیات

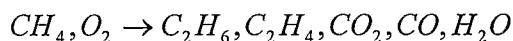
متان جزء اصلی گاز طبیعی بوده بطوریکه ۹۰٪ آن را تشکیل می‌دهد و امروزه پس از جداسازی اجزای نامطلوب ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) به عنوان سوختی پاک و ارزان استفاده می‌شود. با توجه به حجم عظیم مخازن گاز طبیعی در جهان (بالغ بر  $10^{12} \times 134$  متر مکعب) [۱ و ۲] که بیش از ۱۷٪ آن در کشور ایران است و وجود مزایای اقتصادی بالای تبدیل متان به دیگر سوختها، یا مواد شیمیایی با ارزش تر و تحقیقات گسترده دو دهه اخیر، بر روی روشهای تبدیل متان به سوختهای هیدروکربن مایع<sup>۱</sup> (GTL)، اتیلن، دی متیل اتر، متانول و ...، تنها حدود ۱۰٪ آن در تولید محصولات شیمیایی ارزشمندتر، نظیر متانول و آمونیاک بکار می‌رود [۳]. از این رو تبدیل متان به روشهای متفاوت از اهمیت به سزایی برخوردار است که به روشهای مستقیم و غیر مستقیم صورت می‌گیرد. در روش غیر مستقیم، متان ابتدا از طریق تبدیل با بخار<sup>۲</sup>، تبدیل با  $\text{CO}_2$ ، و اکسیداسیون جزئی، به هیدروژن و مونوکسیدکربن (گاز سنتزی<sup>۳</sup>) تبدیل شده و سپس به سوخت مایع، متانول و ... تبدیل می‌گردد و یا هیدروژن و مونوکسیدکربن تولیدی برای مصارف جداگانه مانند تهیه آمونیاک و اوره استفاده می‌شوند. در روش مستقیم، متان مستقیماً و بدون محصولات حد واسط گفته شده، به محصولات مورد نظر تبدیل می‌شود که در صورت بالا بودن بازده از روشهای غیر مستقیم اقتصادی تر است. زیرا حدود ۷۰ درصد از هزینه های فرایند تبدیل غیر مستقیم به محصولاتی مانند متانول و GTL مربوط به مرحله واسط، تولید گاز سنتز، می باشد که در روشهای مستقیم این مرحله حذف گردیده است [۳]. از محصولات این روش اتان، اتیلن، اسیداستیک و غیره، قابل ذکر هستند.

<sup>1</sup> Gas To Liquid

<sup>2</sup> Steam Reforming

<sup>3</sup> Synthetic Gas

یکی از روشهای مهم فرآیند تبدیل مستقیم متان، واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM) می باشد که در آن متان در حضور اکسیژن به اتان، اتیلن تبدیل می شود. اکسیداسیون به محصولات نامطلوب CO و CO<sub>2</sub> موجب کاهش گزینش پذیری و بازده واکنش می گردد:



به منظور بهبود گزینش پذیری محصول اتان و ترجیحاً اتیلن و نیز افزایش میزان تبدیل به آنها، نقش کاتالیزور مناسب و گزینش گر و همچنین نوع راکتور به منظور امکان عملی واکنش در مقیاس صنعتی دارای اهمیت است. از اوایل سال ۱۹۸۰ که این فرآیند مورد توجه قرار گرفت، دستیابی به کاتالیزورهای مناسب و دارای عملکرد بهتر از لحاظ گزینش پذیری و بازده و از سال ۱۹۹۰ گزینش راکتور سازگار با مکانیسم و سینتیک واکنش و نحوه خوراک دهی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۱-۲- هدف تحقیق

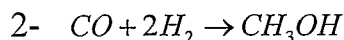
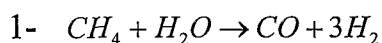
متان با انرژی پیوندی معادل ۱۰۵ kcal/mol، یکی از پایدارترین آلکانها به شمار می رود. تحقیقات گسترده ای در طی دو دهه اخیر بر روی روشهای تبدیل مستقیم متان به اتیلن، اتان، فرمالدهید، متانول و... انجام گرفته است. همانطور که اشاره شد، تبدیل متان به سایر محصولات به دو روش مستقیم و غیر مستقیم صورت می گیرد. برتری روش غیر مستقیم، عدم حضور مواد آلاینده، بد بو و رنگی می باشد. فرآیند فیشر - تروپش<sup>۱</sup> یکی از مهمترین روشهای تبدیل غیرمستقیم متان به سوخت مایع می باشد.

هنوز هم پس از ۸۰ سال تلاشهای بسیاری برای تولید کاتالیزورهایی با بازده و طول عمر بالاتر به جهت اقتصادی تر کردن این فرآیند صورت می گیرد.

روش معمول، تبدیل متان با بخار آب است که مخلوط گازی شامل CO و H<sub>2</sub> را بوجود آورده و پس از هیدروژن دار کردن CO، متانول تشکیل می شود:

<sup>۱</sup> Fischer-Tropsch Process





متانول ماده اولیه برای تولید محصولات دیگر است. همچنین در ادامه از طریق بسپارش کاهشی مونوکسیدکربن و هیدروژن، هیدروکربن‌های خطی، اولفین‌ها و الکل‌ها تولید می‌گردند. این روشها عمدتاً گران تمام می‌شوند، لذا بیشتر روش تبدیل مستقیم مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است.

مانع اصلی در توسعه فن آوری OCM، بازده و گزینش‌پذیری محصولات  $\text{C}_2+$  و همچنین دمای بالای واکنش (بالتر از  $800^\circ\text{C}$ ) می‌باشد. بهبود این عوامل، دلیلی بر اقتصادی تر شدن و مورد توجه بودن پژوهش از این زمینه و هدف اصلی این تحقیق می‌باشد.

از این رو بررسی بهبود گزینش‌پذیری و تبدیل در واکنش زوج شدن اکسایشی متان در واکنشگاه بستر ثابت در این تحقیق مد نظر است. انجام واکنش زوج شدن اکسایشی متان در راکتور بستر ثابت مورد بررسی قرار خواهد گرفت و ضمن مقایسه عملکرد کاتالیزور، عوامل عملیاتی مؤثر بر آن در این راکتور بررسی می‌شوند. به همین منظور، بر اساس مطالعات انجام شده، ابتدا کاتالیزور مناسب از لحاظ گزینش‌پذیری و میزان تبدیل واکنش زوج شدن اکسایشی متان، ساخته و در واکنش زوج شدن اکسایشی متان در واکنشگاه بستر ثابت آزمایش می‌شود.

### ۱-۳- اهمیت تحقیق

گاز طبیعی مصرف روز افزونی در جهان امروز پیدا کرده است. از طرفی کاهش منابع فسیلی و تجدید ناپذیر، بشر را به تلاش برای تحولی در چگونگی سرمایه‌گذاری انرژی واداشته است. یکی از گزینه‌های پیش روی بشر تبدیل این منابع با ارزش به فرآورده‌های هیدروکربنی دیگر است. از این رو، ارزش افزوده فراوانی از بخش عمده گاز طبیعی یعنی متان حاصل می‌آید. انتقال این گاز برای مصرف در نقاط دور دست غیر اقتصادی بوده و تبدیل آن به مواد واسطه پتروشیمی و سوخت‌های مایع از دیر باز دارای اهمیت بوده است.

## ۱-۴- گفتارهای پایان نامه

فصل اول به آشنایی با فرایند زوج شدن اکسایشی متان، تاریخچه و اهمیت آن اختصاص دارد. در فصل دوم به طورمختصر روی انواع کاتالیزورها و همچنین واکنشگاه های مورد استفاده در واکنش زوج شدن اکسایشی متان و سایر موارد بحث خواهیم کرد. فصل سوم به توضیح روشهای انجام آزمایشها و محاسبات اختصاص دارد که در فصل چهارم نتایج حاصل از آن بیان و سپس جمع بندی شده است. در ادامه پیشنهاداتی برای ادامه تحقیقات ارائه گردیده است. در پایان فهرست منابع آورده شده است.

فصل دوم

مروری بر تحقیقات انجام شده

## ۲- مروری بر تحقیقات انجام شده

### ۲-۱- کلیات، زوج شدن اکسایشی متان (OCM)

اتیلن یکی از با ارزش ترین محصولات شیمیایی و صنعتی است که به عنوان پایه مواد پلیمر شناخته می‌شود که در حال حاضر به روش کراکینگ<sup>۱</sup> اتان [۳]، گازهای سبک دیگر یا نفتا تهیه می‌شود. این فرایندها گرماگیر هستند و به انرژی زیادی نیاز دارند، در حالیکه فرآیند تهیه اتیلن از متان به روش OCM فرآیندی گرمازا است. بنابراین علاوه بر اینکه گاز طبیعی برای تهیه ترکیبات با ارزش تر بکار می‌رود، امکان تولید انرژی در این فرآیند وجود دارد [۴ و ۱]. واکنش زوج شدن اکسایشی متان اولین بار توسط بهسین<sup>۲</sup> و کلر<sup>۳</sup> [۵] بکار گرفته شد. اولین کارهای موفقیت آمیز در زمینه تبدیل متان به هیدروکربورهای بالاتر اوایل دهه ۸۰ میلادی گزارش شد [۶ و ۴].

واکنش زوج شدن اکسایشی متان، یک واکنش کاتالیزوری است، لذا تلاش برای دستیابی به کاتالیزور مناسب هنوز هم ادامه دارد و تا کنون مقالات بسیاری در این زمینه ارائه شده است [۷ و ۴ و ۸]. به همین دلیل، طراحی کاتالیزور فعال و گزینشگر چالش بزرگی در واکنش زوج شدن اکسایشی متان محسوب می‌شود. هر چند برخی از کاتالیزورها دارای بازدهی نسبتاً بالاتری هستند. اما به دلیل سرعت بالای غیر فعال شدن نمی‌توانند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرند.

کاتالیزورهای مناسب برای OCM معمولاً از دسته اکسیدهای فلزی یا مخلوط آنها هستند. نقش اولیه کاتالیزور در واکنش OCM فراهم آوردن مسیر واکنشی است که در آن جدا سازی یک هیدروژن از متان توسط گونه‌های فعال اکسیژن سطحی تسهیل شده و در عین حال از واکنشهای اکسیداسیون کامل جلوگیری می‌شود. بنابراین کاتالیزور باید توانایی تبدیل سریع اکسیژن فاز گازی به گونه‌های گزینش پذیر را داشته باشد تا واکنشهای جنبی اکسیژن فاز گاز با هیدروکربنهای C<sub>2</sub> و رادیکالهای متیل که منجر به اکسیداسیون کامل آنها می‌شود، کاهش یابند.

<sup>1</sup> Cracking

<sup>2</sup> Bhasin

<sup>3</sup> Keller