

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتكارات و
نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه رازی است.



دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی
گرایش ترمودینامیک و سینتیک

عنوان پایان نامه

بررسی اثر میدان مغناطیسی بر عملکرد کاتالیست‌های اکسیداسیون جزئی متان پرومومت
شده با فلز آهن

استاد راهنما:

دکتر شهرام شریف نیا

نگارش:

زهره کرمی

۱۳۸۸ ماه اسفند

امروزه فرآیند کاتالیستی اکسیداسیون جزیی متن مورد توجه زیادی قرار گرفته است. دو گروه اصلی کاتالیست برای این فرآیند گزارش شده است که فعالیت بالایی را از خود نشان داده‌اند. کاتالیست‌های نیکل پایه‌دار و همچنین کاتالیست‌های پایه دار فلزات نجیب. بدلیل ارزان قیمت بودن و قابل دسترس بودن نیکل استفاده از این نوع کاتالیست در کارهای تجربی بیشتر مورد توجه بوده و از دیدگاه صنعتی نیز استفاده از کاتالیست‌های نیکل پایه‌دار ترجیح داده شده و همچنان در حال توسعه است. با توجه به خصوصیات ذاتی فلز نیکل که یک ماده فرومغناطیس محسوب می‌شود تحت شرایط میدان رفتار مغناطیسی در آنها رشد می‌یابد. هم‌جهت شدن دو قطبی‌های مغناطیسی در این نوع از مواد سبب تحت تاثیر قرار گرفتن حوزه‌های مغناطیسی در آنها شده و به همین دلیل خواص مغناطیسی ماده تقویت می‌شود. ارتقاده‌نده آهن هم به جهت همین خاصیت در نظر گرفته شده است.

برای بررسی عملکرد کاتالیست از یک راکتور لوله‌ای از جنس کوارتز با قطر داخلی تقریبی ۳ میلی‌متر استفاده شد و انجام واکنش‌ها در فشار اتمسفریک و دماهای بین ۵۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد در نظر گرفته شده است.

هدف اصلی این تحقیق بررسی اثر تقویت کننده آهن در کاتالیست نیکل همچنین تاثیر میدان مغناطیسی خارجی بر عملکرد واکنش کاتالیستی اکسیداسیون جزیی متن در مرحله ساخت و همچنین در شرایط انجام واکنش بوده است. نتایج بدست آمده بیانگر این است که حضور آهن بعنوان تقویت کننده در ساختار کاتالیست بازده هیدروژن را افزایش می‌دهد. همچنین اثر میدان مغناطیسی در شرایط انجام واکنش افزایش کمی در بازده H_2 و نسبت H_2/CO نشان می‌دهد. اما با حضور میدان مغناطیسی در مرحله آماده سازی کاتالیست اثر قابل ملاحظه‌ای بر عملکرد کاتالیست مشاهده شد و گزینش‌پذیری CO به میزان چشمگیری افزایش پیدا کرد. افزایش دما در آزمایشات باعث افت شدید تاثیرات میدان بر روی نتایج عملکرد کاتالیست شده است که با ارتباط مستقیم کاهش خاصیت مغناطیسی با افزایش دما مطابقت دارد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	پیش‌گفتار
	فصل اول: مروری بر منابع علمی
۴	۱-۱- گاز سنتز
۴	۱-۱-۱- مواد اولیه
۵	۱-۲- ۱- موارد مصرف گاز سنتز
۶	۱-۲-۱- روش‌های تهیه گاز سنتز
۶	۱-۲-۱-۱- روش‌های معمول تولید گاز سنتز
۶	۱-۲-۱-۲- گازی شکل کردن زغال سنگ
۶	۱-۲-۱-۳- رفرمینگ هیدروکربن‌ها
۷	۱-۲-۱-۴- تبدیل متان با بخارآب
۷	۱-۲-۱-۵- تبدیل متان با دی‌اکسید کربن
۸	۱-۲-۱-۶- تبدیل متان با اکسیژن و بخارآب
۸	۱-۲-۱-۷- اکسیداسیون جزئی هیدروکربن‌ها
۸	۱-۲-۱-۸- اکسیداسیون جزئی متان
۹	۱-۲-۱-۹- تکنولوژی‌های جدید تولید گاز سنتز
۹	۱-۲-۱-۱۰- فرایند مناسب جهت تولید گاز سنتز
۱۰	۱-۲-۱-۱۱- انتخاب فرایند
۱۲	۱-۲-۱-۱۲- تاثیر پارامترهای مختلف در اکسیداسیون جزئی متان
۱۲	۱-۲-۱-۱۳- تاثیر دمای کلسیناسیون
۱۴	۱-۲-۱-۱۴- تاثیر دمای واکنش
۱۵	۱-۲-۱-۱۵- تاثیر نسبت CH_4/O_2
۱۶	۱-۲-۱-۱۶- تاثیر سرعت فضایی
۱۶	۱-۲-۱-۱۷- کاتالیست‌های واکنش اکسیداسیون جزئی متان
۱۷	۱-۲-۱-۱۸- کاتالیست‌های نیکل، کبالت و آهن پایه‌دار
۱۹	۱-۲-۱-۱۹- کاتالیست‌های پایه‌دار فلزات نجیب
۲۰	۱-۲-۱-۲۰- کاربید فلزات واسطه
۲۰	۱-۲-۱-۲۱- ارتقاء دهنده‌ها
۲۱	۱-۲-۱-۲۲- تاثیر ارتقا دهنده‌ها بر روی کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
۲۱	۱-۲-۱-۲۳- افزایش مساحت سطح کاتالیست
۲۲	۱-۲-۱-۲۴- کاهش اندازه ذرات و افزایش پراکندگی
۲۴	۱-۲-۱-۲۵- افزایش مقاومت در برابر تشکیل کک

۲۷	۱-۶-۴-۱-افزایش احیاپذیری کاتالیست
۳۰	۱-۶-۵-افزایش پایداری کاتالیست
۳۲	۱-۶-۶-افزایش فعالیت کاتالیست
۳۶	۱-۷-۱-مغناطیس
۳۶	۱-۷-۱-تاریخچه مغناطیس
۳۷	۱-۷-۱-۱-تولد میدان مغناطیسی
۳۷	۱-۷-۱-۲-مغناطیس های طبیعی و مصنوعی
۳۸	۱-۷-۱-۲-حالت های مغناطیسی مواد
۳۸	۱-۷-۱-۲-فرومغناطیس
۳۸	۱-۷-۱-۱-مواد فرومغناطیس نرم
۳۹	۱-۷-۱-۲-مواد فرومغناطیس سخت
۳۹	۱-۷-۱-۲-پارامغناطیس
۴۰	۱-۷-۱-۲-خاصیت پارامغناطیسی
۴۰	۱-۷-۱-۲-شرط پارامغناطیسی بودن
۴۰	۱-۷-۱-۳-دیامغناطیس
۴۱	۱-۷-۱-۳-۲-اختلاف ساختاری ذرات سازنده مواد پارامغناطیس و دیامغناطیس
۴۱	۱-۷-۱-۳-قانون کوری
۴۲	۱-۷-۱-۴-پذیرفتاری مغناطیسی
۴۲	۱-۷-۱-۴-۱-پذیرفتاری پارامغناطیسی
۴۲	۱-۷-۱-۴-۲-پذیرفتاری مغناطیسی در فلزات
۴۳	۱-۷-۱-۴-۳-پذیرفتاری فرومغناطیس
۴۳	۱-۷-۱-۵-اثرات میدان مغناطیسی
۴۳	۱-۷-۱-۵-۱-اثر بارز میدان مغناطیسی
۴۴	۱-۷-۱-۵-۲-میدان های مغناطیسی غیر یکنواخت
۴۴	۱-۷-۱-۵-۳-القای مغناطیسی
۴۴	۱-۷-۱-۵-۴-گشتاور مغناطیسی
۴۶	۱-۷-۱-۵-۵-میدان های مغناطیسی در مواد
۴۸	۱-۷-۱-۶-برخی اثرات میدان های خارجی مغناطیسی و الکتریکی در واکنش های شیمیایی متفاوت
	فصل دوم: فعالیت های تجربی
۵۷	۱-۲-مراحل ساخت کاتالیست ها
۵۷	۱-۲-۱-نحوه ساخت کاتالیست نیکل بر پایه آلومینا
۵۸	۱-۲-۱-۱-۱-ساخت کاتالیست نیکل-آهن بر پایه آلومینا به روش معمول
۵۸	۱-۲-۱-۲-ساخت کاتالیست های نیکل-آهن بر پایه آلومینا تحت میدان

مغناطیسی

۵۸	- ۲-۱-۲- نحوه احیای کاتالیست‌های نیکل بر پایه آلومینا
۵۸	- ۲- تعیین مشخصات کاتالیست‌ها
۵۹	- ۳- سیستم آزمایشگاهی تولید گاز سنتز
۶۰	- ۱-۳-۲- بخش خوراک دهی
۶۰	- ۲-۳-۲- بخش واکنش
۶۰	- ۱-۲-۳-۲- رآکتور
۶۱	- ۲-۲-۳-۲- دستگاه مولد میدان مغناطیسی
۶۲	- ۳-۳-۲- بخش آنالیز
۶۳	- ۱-۳-۳-۲- نحوه کالیبراسیون دستگاه کروماتوگراف گاز
۶۳	- ۴- روش انجام تست‌های رآکتوری
۶۴	- ۱-۴-۲- مراحل انجام تست‌ها
۶۴	- ۲-۴-۲- شرح انجام آزمایشات
۶۵	- ۳-۴-۲- ترتیب آزمایشات
۶۵	- ۱-۳-۴-۲- واکنش اکسیداسیون جزئی متان همراه با اعمال میدان
۶۵	مغناطیسی خارجی
۶۵	- ۲-۳-۴-۲- اکسیداسیون جزئی متان با کاتالیست نیکل- آهن
۶۵	- ۳-۳-۴-۲- تست Blank

فصل سوم: نتایج و بحث‌ها

۶۹	- ۱-۳- نتایج تعیین مشخصات کاتالیست‌های نیکل
۶۹	- ۱-۱-۳- نتایج آزمایش BET
۶۹	- ۲-۱-۳- نتایج XRD کاتالیست‌های $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۷۱	- ۳-۱-۳- نتایج TEM کاتالیست‌های $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۷۴	- ۴-۱-۳- نتایج TGA کاتالیست‌های $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۷۶	- ۲-۳- بررسی کاتالیست دو فلزی $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در اکسیداسیون جزئی متان
۸۰	- ۳-۳- ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در هنگام واکنش تحت میدان
۸۴	- ۴-۳- ارزیابی عملکرد کاتالیست‌های $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط متفاوت ساخت
۸۵	- ۱-۴-۳- عملکرد کاتالیست $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۸۷	- ۲-۴-۳- عملکرد کاتالیست $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۹۰	- ۳-۴-۳- عملکرد کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۹۳	- ۴-۴-۳- عملکرد کاتالیست $\text{Ni-6\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
۹۷	- ۵-۳- عملکرد کاتالیست $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ تحت میدان مغناطیسی در شدت‌های

مختلف

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۱-۴- نتیجه گیری

۲-۴- پیشنهادات

پیوست ها

پیوست الف- محاسبات ساخت کاتالیست

پیوست ب- نتایج کالیبراسیون GC

پیوست ج- موازنه جرمی

پیوست د- نحوه ساخت گاز خوراک

مراجع

فهرست مراجع

۱۰۳

۱۰۸

۱۱۱

۱۱۳

۱۱۷

۱۱۹

۱۲۲

فهرست شکل ها

عنوان	صفحة
شکل (۱-۱) : نمایش اطلاعات ترمودینامیکی روش های تولید گاز سنتز	۱۱
شکل (۲-۱) : نمودارهای تعادلی ترمودینامیکی در دو حالت (a) فشار اتمسفری و (b) فشار ۸ bar	۱۲
شکل (۳-۱) : عملکرد POM برای ۱٪ وزنی Ni/Ca-AlO بعنوان تابعی از دمای کلسیناسیون (973 K, 1 bar, $18 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$)	۱۳
شکل (۴-۱) : آنالیز TPR برای ۱٪ وزنی Ni/Ca-AlO در دماهای کلسینه شده : (a) 723 K , (b) 673 K , (c) 873 K و (d) 773 K	۱۴
شکل (۵-۱) : تاثیر دما در POM : (۱) درصد تبدیل متان , (۲) گزینش پذیری CO و (۳) گزینش پذیری H ₂ ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, GHSV= $1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$)	۱۵
شکل (۶-۱) : تاثیر نسبت متان به اکسیژن در POM : (۱) درصد تبدیل متان , (۲) گزینش پذیری CO و (۳) گزینش پذیری H ₂ ($t=600^\circ\text{C}$, GHSV= $1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$)	۱۵
شکل (۷-۱) : تاثیر سرعت فضایی در POM : (۱) درصد تبدیل متان , (۲) گزینش پذیری CO و (۳) گزینش پذیری H ₂ ($\text{CH}_4/\text{O}_2=2$, $t=600^\circ\text{C}$)	۱۶
شکل (۸-۱) : تصاویر آنالیز TEM برای کاتالیست های (a) Ni/Ca-AlO و (b) NiB/Ca-AlO	۲۲
شکل (۹-۱) : آنالیز XRD برای کاتالیست های : (a) 20%Ni-La/Al ₂ O ₃ (b) 20%Ni/Al ₂ O ₃ و (دمای کلسیناسیون 600°C)	۲۳
شکل (۱۰-۱) : آنالیز XRD برای کاتالیست های : (۱) Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ (۲) , Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ و (۳) Ni/Al ₂ O ₃	۲۳
شکل (۱۱-۱) : آنالیز XRD برای : (۱) Ni-Sr/γ-Al ₂ O ₃ (۳) , Ni-Na/γ-Al ₂ O ₃ (۲) , Ni/γ-Al ₂ O ₃ و (۴) Ni-Ce/γ-Al ₂ O ₃ و (۵) Ni-La/γ-Al ₂ O ₃	۲۴
شکل (۱۲-۱) : آنالیز TPO از کاتالیست های ترکیب شده با کربن: (a) Ni/Ca-AlO و (b) Rh/AlO	۲۵
شکل (۱۳-۱) : آنالیز TPR برای : (۱) Ni-Sr/γ-Al ₂ O ₃ (۳) , Ni-Na/γ-Al ₂ O ₃ (۲) , Ni/γ-Al ₂ O ₃ و (۴) Ni-Ce/γ-Al ₂ O ₃ و (۵) Ni-La/γ-Al ₂ O ₃	۲۸
شکل (۱۴-۱) : آنالیز TPR در دمای کلسیناسیون 800°C برای کاتالیست های : (۱) Ni-La / Al ₂ O ₃ و (۲) Ni/Al ₂ O ₃	۲۸
شکل (۱۵-۱) : آنالیز TPR برای کاتالیست های Mo/Al ₂ O ₃ و Ni-Mo/Al ₂ O ₃ , Ni /Al ₂ O ₃ و (۱) Ni/Al ₂ O ₃ (۲) Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ و (۳) Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	۲۹
شکل (۱۶-۱) : تغییر درصد تبدیل متان با زمان واکنش برای : (۱) 20% وزنی نیکل (N) : کاتالیست L , Ni : ارتقادهنده La و A : پایه (Al ₂ O ₃)	۳۰
شکل (۱۷-۱) : تغییر درصد تبدیل متان با گذشت زمان واکنش در دمای کلسیناسیون 800°C و ۲۰٪ وزنی نیکل (N) : کاتالیست L , Ni : ارتقادهنده La و A : پایه (Al ₂ O ₃)	۳۱
شکل (۱۸-۱) : تاثیر حضور ارتقادهنده Mo در فعالیت کاتالیست Ni/Al ₂ O ₃ با گذشت زمان و تست	۳۱

پایداری

- شکل (۱۹-۱) : درصد تبدیل متان (N₂) کاتالیست Ni و A_xLa_{1-x}O₃ (Al₂O₃) : ارتقادهندگی La و A_xLa_{1-x}O₃ (Al₂O₃) : گزینش پذیری H₂ N₂ : کاتالیست Ni و A_xLa_{1-x}O₃ (Al₂O₃) : ارتقادهندگی La و A_xLa_{1-x}O₃ (Al₂O₃) : تاثیر ارتقادهندگی CeCa بر درصد تبدیل متان در کاتالیست Ni/MgO-Al₂O₃ شکل (۲۱-۱) : تاثیر ارتقادهندگی CeCa بر گزینش پذیری CO در کاتالیست Ni/MgO-Al₂O₃ شکل (۲۲-۱) : تاثیر ارتقادهندگی CeCa بر گزینش پذیری H₂ در کاتالیست Ni/MgO-Al₂O₃ شکل (۲۳-۱) : تاثیر ارتقادهندگی CeCa بر گزینش پذیری H₂ در کاتالیست Ni/CeO₂-ZrO₂ شکل (۲۴-۱) : درصد تبدیل متان و گزینش پذیری CO برای کاتالیست های (۱) Ni/CeO₂-ZrO₂ و (۲) Ni/Al₂O₃ و (۳) Ni/ CeO₂-ZrO₂- Al₂O₃ شکل (۲۵-۱) : نمودار مغناطیسی شدن بر حسب شدت میدان برای مواد فرومغناطیسی (H: magnetif field strength و M: magnetization) شکل (۲۶-۱) : آرایش حوزه های میدان مغناطیسی برای مواد پارامغناطیسی شکل (۲۷-۱) : آرایش خطوط میدان اطراف یک دوقطبی مغناطیسی شکل (۲۸-۱) : شماتیک سیستم آزمایشگاهی اندازه گیری نیروی وارد بر مواد مختلف در هنگامیکه درون میدان مغناطیسی قرار می گیرند شکل (۲۹-۱) : حجم گاز شرکت کننده در واکنش (۱) به عنوان تابعی از زمان در القاء های مغناطیسی مختلف (۱) بدون میدان، (۲) شدت ۰.۱T، (۳) شدت ۰.۲T، (۴) شدت ۰.۹۵T. حضور میدان برای مدت زمان ۶۰ دقیقه، نسبت حجمی مخلوط گازهای واکنش دهنده : C₂H₄ : Ar = 3.2 : 13.8 : H₂ = 83.0 شکل (۳۰-۱) : حجم گاز شرکت کننده در واکنش (۲) نسبت به زمان. حضور میدان مغناطیسی T ۰.۹۵ برای ۶۰ دقیقه، (۱) بدون حضور میدان، (۲) در حضور میدان شکل (۳۱-۱) : حجم هیدروژن شرکت کننده در واکنش (۳) نسبت به زمان، حضور میدان مغناطیسی T ۰.۹۵ برای ۱۵ دقیقه. (۱) بدون میدان، (۲) در میدان شکل (۳۲-۱) : حجم اکسیژن شرکت کننده در واکنش (۴) نسبت به زمان، حضور میدان مغناطیسی T ۰.۹۵ برای مدت ۱۵ دقیقه. (۱) بدون حضور میدان، (۲) در حضور میدان شکل (۳۳-۱) : حجم اکسیژن شرکت کننده در واکنش (۵) نسبت به زمان، حضور میدان مغناطیسی T ۰.۹۵ برای مدت ۲۰ دقیقه. نسبت حجمی مخلوط گازهای واکنش دهنده O₂ : H₂ = 2.5 : 10 : Ar = 87.5 : (۱) بدون حضور میدان، (۲) در حضور میدان شکل (۳۴-۱) : شماتیک سیستم آزمایشگاهی ; (۱) منبع میدان مغناطیسی DC، (۲) همزن، (۳) رآکتور، (۴) سیلندر گاز، (۵) واحد مانومتری، (A) ammeter شکل (۳۵-۱) : نسبت شدت خطوط برای طول موج های متداول (PcCu(626 nm) در جذب EAS برای محصولات نهایی (در حدود ۱۲۰ روز) برای حالت تحت میدان (a,b) و بدون میدان (c) - خطوط نقطه چین) پودر مس اکسید شده (۳۰ و ۱۰۰ نانومتر) بر حسب مقدار آهن در مس شکل (۲-۱) : نمایش شماتیک سیستم آزمایشگاهی تولید گاز سنتر شکل (۲-۲) : نمایش شماتیک بخش رآکتور شکل (۳-۲) : شماتیک ساده ای از دستگاه مولد میدان مغناطیسی (تصویر از بالا)

- ۷۰ شکل (۱-۳) : الگوی XRD برای کاتالیست های (۱) Ni-1%Fe/ γ -Al₂O₃ (۲) Ni/ γ -Al₂O₃ (۳) NiO(◆), γ -Al₂O₃(▲), Ni-6%Fe/ γ -Al₂O₃ (۴), Ni-3%Fe/ γ -Al₂O₃
- ۷۰ شکل (۲-۳) : الگوی XRD برای کاتالیست Ni/ γ -Al₂O₃ : (۱) کلسیناسیون معمولی , (۲) کلسیناسیون تحت میدان مغناطیسی , NiO (◆), γ -Al₂O₃(▲)
- ۷۱ شکل (۳-۳) : الگوی XRD برای کاتالیست Ni-1%Fe / γ -Al₂O₃ : (۱) کلسیناسیون معمولی , (۲) کلسیناسیون تحت میدان مغناطیسی , NiO (◆), γ -Al₂O₃(▲)
- ۷۲ شکل (۴-۳) : تصاویر TEM و توزیع اندازه ذرات برای کاتالیست ۱۰%Ni/ γ -Al₂O₃ a : ۱۰%Ni/ γ -Al₂O₃ b : کلسیناسیون عادی , b) کلسیناسیون تحت میدان مغناطیسی
- ۷۳ شکل (۵-۳) : تصاویر TEM و توزیع اندازه ذرات برای کاتالیست ۱۰%Ni- ۱%Fe/ γ -Al₂O₃ a : ۱۰%Ni- ۱%Fe/ γ -Al₂O₃ b) کلسیناسیون عادی , b) کلسیناسیون تحت میدان مغناطیسی
- ۷۴ شکل (۶-۳) : تصویر TEM از کاتالیست ۱۰%Ni-3%Fe / γ -Al₂O₃ در شرایط کلسیناسیون عادی
- ۷۵ شکل (۷-۳) : نمودار TGA برای کاتالیست γ -Al₂O₃/Ni در شرایط : (a) کلسیناسیون عادی , (b) کلسیناسیون تحت میدان مغناطیسی
- ۷۶ شکل (۸-۳) : نمودار TGA برای کاتالیست Ni-1%Fe/ γ -Al₂O₃ در شرایط: (a) کلسیناسیون عادی , (b) کلسیناسیون تحت میدان مغناطیسی
- ۷۷ شکل (۹-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست های Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ در دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۷۷ شکل (۱۰-۳) : گزینش پذیری CO برای کاتالیست های Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ در دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۷۸ شکل (۱۱-۳) : بازده H₂ برای کاتالیست های Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ در دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۷۸ شکل (۱۲-۳) : نسبت H₂/CO برای کاتالیست های Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ در دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۷۹ شکل (۱۳-۳) : درصد اختلاف بازده H₂ برای کاتالیست Ni/ γ -Al₂O₃ (در حالت مبنا) و کاتالیست های Ni -Fe/ γ -Al₂O₃
- ۷۹ شکل (۱۴-۳) : اختلاف نسبت H₂/CO برای کاتالیست Ni/ γ -Al₂O₃ (در حالت مبنا) و کاتالیست های Ni -Fe/ γ -Al₂O₃
- ۸۰ شکل (۱۵-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست Ni / γ -Al₂O₃ در شرایط متفاوت واکنش , دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۸۱ شکل (۱۶-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست Ni / γ -Al₂O₃ در شرایط متفاوت واکنش , دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۸۱ شکل (۱۷-۳) : درصد بازده H₂ برای کاتالیست Ni / γ -Al₂O₃ در شرایط متفاوت واکنش , دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۸۲ شکل (۱۸-۳) : نسبت CO/H₂ برای کاتالیست Ni / γ -Al₂O₃ در شرایط متفاوت واکنش , دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر

- شکل (۱۹-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط متفاوت واکنش ، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۰-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط متفاوت واکنش ، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۱-۳) : درصد بازده H_2 برای کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط متفاوت واکنش ، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۲-۳) : نسبت H_2/CO برای کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط متفاوت واکنش ، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۳-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۴-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۵-۳) : درصد بازده H_2 برای کاتالیست $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۶-۳) : نسبت H_2/CO برای کاتالیست $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۷-۳) : درصد اختلاف تبدیل متان، گزینش پذیری CO ، بازده H_2 و نسبت H_2/CO بین حالت-های کلسیناسیون در شرایط عادی (بعنوان حالت پایه) و در حضور میدان برای کاتالیست نیکل بر پایه آلومنیا
- شکل (۲۸-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۲۹-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۳۰-۳) : درصد بازده H_2 برای کاتالیست $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۳۱-۳) : نسبت H_2/CO برای کاتالیست $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۳۲-۳) : درصد اختلاف تبدیل متان، گزینش پذیری CO ، بازده H_2 و نسبت H_2/CO بین حالت-های کلسیناسیون در شرایط عادی (بعنوان حالت پایه) و در حضور میدان برای کاتالیست با- $\text{Ni-1\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- شکل (۳۳-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- شکل (۳۴-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست $\text{Ni-3\%Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر

- ۹۱ شکل (۳۵-۳) : درصد بازده H_2 برای کاتالیست $Ni-3\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۲ شکل (۳۶-۳) : نسبت H_2/CO برای کاتالیست $Ni-3\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۲ شکل (۳۷-۳) : درصد اختلاف تبدیل متان، گزینش پذیری CO ، بازده H_2 و نسبت H_2/CO بین حالت-های کلسیناسیون در شرایط عادی (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان برای کاتالیست $-Ni-3\%Fe/\gamma-Al_2O_3$
- ۹۳ شکل (۳۸-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست $Ni-6\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۳ شکل (۳۹-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست $Ni-6\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۴ شکل (۴۰-۳) : درصد بازده H_2 برای کاتالیست $Ni-6\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۴ شکل (۴۱-۳) : نسبت H_2/CO برای کاتالیست $Ni-6\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۵ شکل (۴۲-۳) : درصد اختلاف تبدیل متان، گزینش پذیری CO ، بازده H_2 و نسبت H_2/CO بین حالت-های کلسیناسیون در شرایط عادی (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان برای کاتالیست $-Ni-6\%Fe/\gamma-Al_2O_3$
- ۹۷ شکل (۴۳-۳) : درصد تبدیل متان برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۸ شکل (۴۴-۳) : درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۸ شکل (۴۵-۳) : درصد بازده H_2 برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۹ شکل (۴۶-۳) : نسبت H_2/CO برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در شرایط ساخت متفاوت، دماهای مختلف و فشار ۱ اتمسفر
- ۹۹ شکل (۴۷-۳) : درصد اختلاف گزینش پذیری CO برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ بین حالت‌های کلسیناسیون در شرایط عادی (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان مغناطسیسی با شدت‌های مختلف
- ۱۰۰ شکل (۴۸-۳) : درصد اختلاف بازده H_2 برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ بین حالت‌های کلسیناسیون در شرایط عادی (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان مغناطسیسی با شدت‌های مختلف
- ۱۰۰ شکل (۴۹-۳) : اختلاف نسبت H_2/CO برای کاتالیست $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ بین حالت‌های کلسیناسیون در شرایط عادی (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان مغناطسیسی با شدت‌های مختلف
- ۱۰۴ شکل (۱-۴) : مقایسه درصد تبدیل متان برای کاتالیست‌های $Ni/\gamma-Al_2O_3$ و $Ni-1\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ در دو حالت کلسیناسیون در شرایط عادی و تحت میدان

- شکل (۲-۴) : مقایسه درصد گزینش پذیری CO برای کاتالیست های Ni / γ -Al₂O₃ و Ni / γ -Al₂O₃ در دو حالت کلسیناسیون در شرایط عادی و تحت میدان Al₂O₃
- شکل (۳-۴) : مقایسه درصد بازده H₂ برای کاتالیست های Ni / γ -Al₂O₃ و Ni / γ -Al₂O₃ در دو حالت کلسیناسیون در شرایط عادی و تحت میدان
- شکل (۴-۴) : مقایسه نسبت H₂/CO برای کاتالیست های Ni / γ -Al₂O₃ و Ni / γ -Al₂O₃ در دو حالت کلسیناسیون در شرایط عادی و تحت میدان
- شکل (۵-۴) : درصد اختلاف گزینش پذیری CO بین حالت های کلسیناسیون در شرایط عادی برای کاتالیست نیکل بر پایه آلمینا (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان
- شکل (۶-۴) : درصد اختلاف بازده H₂ بین حالت های کلسیناسیون در شرایط عادی برای کاتالیست نیکل بر پایه آلمینا (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان
- شکل (۷-۴) : درصد اختلاف نسبت H₂/CO بین حالت های کلسیناسیون در شرایط عادی برای کاتالیست نیکل بر پایه آلمینا (عنوان حالت پایه) و در حضور میدان

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۲۱	جدول (۱-۱) : مساحت سطح مخصوص توسط BET در کاتالیست Ni با ارتقادهنه B
۲۱	جدول (۲-۱) : مساحت سطح مخصوص توسط BET در کاتالیست Ni با ارتقادهنه های La و Ce
۲۱	جدول (۳-۱) : مساحت سطح مخصوص توسط BET در کاتالیست Ni با ارتقادهنه CeO_2 - ZrO_2
۲۲	جدول (۴-۱) : مساحت سطح مخصوص برای کاتالیست (N : کاتالیست Ni , L : ارتقادهنه La و A : پایه Al_2O_3)
۲۶	جدول (۱-۵) : میانگین سرعت تشکیل کک در کاتالیست ها (در $T_f = 873\text{K}$ و 500000h^{-1}) (7bar)
۲۷	جدول (۶-۱) : مساحت سطح و مقدار کربن تشکیل شده بر روی کاتالیست نیکل همراه با ارتقادهنه
۲۷	جدول (۷-۱) : سرعت متوسط تشکیل کک در کاتالیست ها
۳۲	جدول (۸-۱) : تاثیر ارتقادهنه ها بر کاتالیست $(\text{CH}_4/\text{O}_2=2 , t=1023\text{K} , \text{Ni/Ca-Al}_2\text{O}_3)$ $\text{GHSV}=18\times 10^4 \text{ h}^{-1}$
۳۲	جدول (۹-۱) : تاثیر ارتقادهنه ها بر کاتالیست $(\text{CH}_4/\text{O}_2=2 , t=600^\circ\text{C} , \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)$ $\text{GHSV}=1\times 10^5 \text{ h}^{-1}$
۳۵	جدول (۱۰-۱) : تاثیر ارتقادهنه های Mn و Sn بر درصد تبدیل متان ، گزینش پذیری H_2 و CO در کاتالیست $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (space velocity = 600h^{-1})
۴۵	جدول (۱۱-۱) : پذیرفتاری مغناطیسی کاتالیست های گاز سنتز
۴۷	جدول (۱۲-۱) : رفتار مغناطیسی بعضی مواد
۵۴	جدول (۱۳-۱) : خلاصه نتایج اثرات میدان در واکنش های مختلف
۵۹	جدول (۱-۲) : مشخصات گازهای مورد استفاده در سیستم آزمایشگاهی تولید گاز سنتز
۶۵	جدول (۲-۲) : برنامه‌ی آزمایشات پس از تغییر روش آزمایشات

پیشگفتار

تبديل هیدروکربن‌های سبک به گاز سنتر یکی از مهم‌ترین فرآیندهای تبدیل شیمیایی است. گاز سنتر ترکیبی از هیدروژن و مونوکسید کربن است که اصلی‌ترین ماده میانی برای تولید هیدروژن و برخی ترکیبات شیمیایی از جمله متانول، آمونیاک، سوخت‌های مایع و حلال‌ها می‌باشد. از لحاظ صنعتی تولید گاز سنتر از چندین روش قابل انجام است. مهم‌ترین این روش‌ها شامل تبدیل کاتالیستی متان همراه بخار آب، اکسیداسیون جزئی متان، تبدیل متان همراه بخار آب و اکسیژن و تبدیل متان توسط دی‌اکسید کربن می‌باشد. در مقالات و تحقیقات بسیاری فرآیندهای فوق با استفاده از رآکتورهای معمول شیمیایی شرح داده شده‌اند و تاثیر شرایط مختلف عملیاتی و انواع گوناگون کاتالیست بر این فرآیندها بررسی شده است. فرآیندهای معمول صنعتی که تاکنون برای تولید گاز سنتر از متان توسعه یافته‌اند واحدهای عظیم صنعتی با مصرف انرژی بالا می‌باشند. تحقیقات بر روی روش‌های پیشرفته و جدید تولید گاز سنتر بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

سه نوع اصلی کاتالیست‌ها برای اکسیداسیون جزئی متان (POM)^۱ توسعه یافته بوده‌اند: کاتالیست‌های نیکل پایه دار، کاتالیست‌های پایه دار فلزات نجیب و کاتالیست‌های فلز واسطه کاربیدی. در میان آنها، کاتالیست‌های نیکل پایه دار ارزان و در دسترس و مؤثر هستند و بنابراین برای بخش تجاری مطلوب می‌باشند. نیکل به عنوان یکی از سه عنصر فرومغناطیس در طبیعت دارای خواص ذاتی مغناطیسی می‌باشد که تحت تاثیر میدان مغناطیسی خاصیت مغناطیسی در آن القاء شده و مغناطیس می‌شود. در بسیاری از موارد اثرات اعمال میدان مغناطیسی بر روی عملکرد کاتالیست‌ها در واکنش‌های شیمیایی توسط محققین زیادی بررسی شده و نتایج جالب توجهی در این موارد بدست آمده که سعی می‌شود در فصل اول به برخی از این تحقیقات اشاره شود.

¹ -Partial Oxidation of Methane

فصل اول

مروری بر منابع علمی

۱-۱- گاز سنتز :

گاز سنتز، گازی است بی بو، بی رنگ و سمی که در حضور هوا و دمای ۵۷۴ درجه سانتیگراد بدون شعله می سوزد. گاز سنتز یکی از گازهای مهم در صنعت شیمی برای تولید بسیاری از مواد شیمیایی از جمله متانول، آمونیاک و انجام هیدروژناسیون میباشد و در بعضی از مواقع به عنوان سوخت استفاده می شود.

اصطلاح گاز سنتز به مخلوطهای گازی اطلاق می شود که محتوی منوکسیدکربن، دی اکسید کربن و هیدروژن و آب به نسبت‌های مختلف باشند. هیدروژن و منوکسیدکربن دو ماده مهم در صنایع شیمیایی محسوب شده و دارای مصارف و کاربردهای فراوانی می‌باشند. منوکسیدکربن در تولید رنگ‌ها، پلاستیک‌ها، فوم‌ها، حشره‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، اسیدها و ... به کار می‌رود. از جمله مصارف هیدروژن نیز می‌توان به تولید آمونیاک، هیدروژناسیون و هیدروکراکینگ اشاره نمود. همچنین مطرح شدن هیدروژن به عنوان سوخت تمیز در پیل‌های سوختی و با توجه به اینکه گاز سنتز عمدترين منبع تولید هیدروژن خالص است، گاز سنتز نقش بسیار مهمی در صنایع شیمیایی ایفا می‌کند. از آنجاییکه تولید گاز سنتز تقریباً دو سوم هزینه چنین واحدهایی را در بر می‌گیرد، فرآیندهای تولید گاز سنتز و ارایه روش‌های جدید و بهینه بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳-۱].

از لحاظ فرآیندی گاز سنتز را می‌توان از هر نوع خوراک هیدروکربنی تولید کرد. ابتدایی‌ترین منبع هیدروکربنی برای تولید گاز سنتز ذغال سنگ بوده است، اما به تدریج فرآیندهایی که از گاز طبیعی، ته مانده ستون تقطیر پالایشگاه و هیدروکربن‌های سنگین به عنوان خوراک استفاده می‌کنند توسعه یافتد [۴]. با توجه به اینکه مخازن عظیم گاز طبیعی که متنان جزء عده آن می‌باشد از گزینه‌های جایگزین نفت خام می‌باشد و با توجه به نسبت بالای هیدروژن به کربن در متنان، گاز طبیعی به عنوان بهترین خوراک برای واحدهای تولید گاز سنتز شناخته شده است [۵]. در حال حاضر اگرچه روش‌های مختلفی مطرح می‌باشند و در مقیاس آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفته‌اند اما همچنان تنها راه اقتصادی ممکن برای تبدیل متنان به مواد شیمیایی با ارزش‌تر از طریق تولید گاز سنتز میسر است. این در حالی است که افزایش تقاضا برای تولید هیدروژن سبب توجه بیشتر به این روش شده است [۶].

۱-۱-۱- مواد اولیه :

عده موادی که می‌توان از آنها گاز سنتز تولید نمود به شرح زیر است:

۱- گاز طبیعی^۱: این روش که در جهان متداول تر است در دو مرحله کراکینگ و خالص سازی، گاز طبیعی به گاز سنتز تبدیل می‌گردد. در این روش از کبالت، مولیبدیم و اکسید روی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود.

۲- مواد سنگین نفتی^۲: مواد سنگین نفتی با اکسیژن (نه هوا) در دمای ۱۳۷۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۰۲ اتمسفر ترکیب شده و گاز سنتز تولید می‌کند.

۳- زغال سنگ^۳: در فرایند تهیه گاز سنتز از زغال سنگ و یا گازی کردن زغال سنگ بخار آب و اکسیژن در دمای ۸۷۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۷ اتمسفر با زغال سنگ ترکیب می‌شود.

۴- نفتا: نفتا با بخار آب در مجاورت کاتالیست نیکل در دمای ۸۸۵ درجه سانتیگراد و فشار ۲۵ اتمسفر ترکیب و گاز سنتز حاصل می‌شود.

گاز سنتز ماده اولیه بسیار با ارزشی جهت تولید مواد متنوع شیمیایی می‌باشد. با استفاده از این گاز و فرایندهای مختلف، می‌توان مواد متنوع شیمیایی را تولید نمود که بسته به روش تولید آن نسبت‌های مختلف هیدروژن به منوکسید کربن به دست می‌آید. همچنین در موارد مصرف در صنعت، بسته به فرایندی که گاز در آن مورد استفاده قرار می‌گیرد، نسبت‌های مختلف لازم است [۷].

۱-۱-۲- موارد مصرف گاز سنتز :

عمده موارد مصرف گاز سنتز به شرح ذیل است:

۱- تهیءة مтанول: از آنجایی که متابول به مقدار زیاد در سنتز استیک اسید مصرف می‌شود، اهمیت فراوانی در صنعت دارد.

۲- تهیءة آمونیاک

۳- واکنش‌های هیدروفرمیل دار کردن: در این نوع واکنش‌ها از اولفین‌ها با استفاده از گاز سنتز، آلدئید تولید می‌شود. این واکنش اکسو سنتز نیز نامیده می‌شود.

۴- سنتز فیشر- تراپیش: در این فرایند گاز سنتز به مولکول‌های بنزینی در گستره تبدیل می‌شود. در اصل این واکنش اولیگومریزاسیون منوکسید کربن به وسیله هیدروژن جهت تشکیل محصولات آلی می‌باشد.

۵- احیای سنگ آهن: جهت احیای سنگ آهن به دست آمده از معادن، از گاز سنتز استفاده می‌شود در این فرایند آهن یا پودر آن به وسیله احیای مستقیم کانی‌های آهن به دست می‌آیند.

¹ - Natural Gas

² - Petroleum Residue

³ - Coal