بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه کاشان

دانشکده مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی

عنوان:

بررسی تأثیر ارتقا دهنده‌های قلیایی خاکی بر عملکرد کاتالیستی و تشکیل کربن کاتالیست‌های نیکل پایه‌دار شده بر روی اکسید آلومینیوم نانوساختار در فرآیند ریفرمینگ خشک

استاد راهنما:

دکتر مهران رضایی

استاد مشاور:

مهندس فرشته مشکانی

توسط:

زهرا علی‌پور

شهریور ۹۲

تقدیم به:

پدر عزیز و مادر مهربانم

و

صمیمی ترین و بهترین حامیانم

خواهران عزیزم

تشکر و قدردانی:

سپاس خداوند گار حکیم را که با لطف بی کران خود، آدمی را زیور عقل آراست.

در آغاز وظیفه خود می دانم از زحمات بی دریغ استاد راهنمای خود جناب آقای **دکتر مهران رضایی** صمیمانه تشکر و قدردانی کنم. قطعا بدون کمک ها، حمایت ها و راهنمایی های ارزنده ایشان این پایان نامه به انجام نمی رسید. بی شک پیگیری ها، هدایت ها و تذکرهای علمی ایشان چون چراغی روشنگر راه علم و پژوهش برای اینجانب بوده است. از خداوند مهربان شادکامی و موفقیت روزافزون این بزرگوار را آرزومندم. همچنین از زحمات فراوان سرکار خانم **مهندس فرشته سگانی** به عنوان استاد مشاور این پژوهش و به خاطر کمک ها و راهنمایی های ایشان بسیار سپاسگزارم.

از قبول زحمت و لطف جناب آقای دکتر **رضا گل حسینی** که به عنوان داور و ناظر تحصیلات تکمیلی و همچنین جناب آقای **دکتر ابراهیم نعمتی لای** که به عنوان داور در جلسه دفاعیه بنده حضور یافتند و با مطالعه و بررسی این پایان نامه و پیشنهادهای خود به پربارتر شدن این پژوهش کمک کردند، سپاسگزارم.

در پایان بر خود لازم می بینم از اعضای تیم تحقیقاتی دکتر رضایی به خاطر همکاری های ارزشمندشان در این مدت تشکر نمایم.

زهرا علی پور

۳۱ شهریور ماه ۱۳۹۲

چکیده

در این پژوهش از فلزات قلیایی پتاسیم و قلیایی خاکی منیزیم، کلسیم و باریم به منظور افزایش فعالیت و کاهش تشکیل کربن در فرآیند ریفرمینگ خشک متان استفاده شده است. در قسمت اول این پژوهش ارتقادهنده‌های منیزیم، کلسیم و باریم در کنار کاتالیست نشانده شده است. نتایج نشان دادند که تنها افزودن اکسید منیزیم به کاتالیست فعالیت را بهبود و تشکیل کک را نسبت به کاتالیست بدون ارتقادهنده کاهش می‌دهد. ولی افزودن ارتقادهنده‌های اکسید کلسیم و اکسید باریم به کاتالیست Ni/Al_2O_3 باعث کاهش در فعالیت کاتالیست می‌شوند. در قسمت بعدی این پژوهش ارتقادهنده‌های ذکر شده در بالا به پایه کاتالیست اضافه شدند. نتایج آزمون فعالیت نشان داد که هر سه ارتقادهنده باعث افزایش فعالیت و کاهش تشکیل کربن در مقایسه با کاتالیست بدون ارتقادهنده شده‌اند و در بین این سه ارتقادهنده فلز اکسید منیزیم، بهترین عملکرد را هم از نظر فعالیت و هم از نظر تشکیل کک از خود نشان داد و به عنوان ارتقادهنده بهتر انتخاب شد. سپس میزان بارگذاری نیکل در کاتالیست $Ni/Mg\text{-}Al_2O_3$ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کاتالیست با ٪۲۰ نیکل بالاترین فعالیت را دارد. در ادامه تاثیر میزان بارگذاری اکسید منیزیم مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که تنها مقدار متوسط بارگذاری (٪۳) منیزیم باعث ارتقا کاتالیست Ni/Al_2O_3 در فرآیند ریفرمینگ خشک متان می‌شود. در قسمت سوم فاز آزمایشگاهی از اکسید پتاسیم جهت ارتقا دادن کاتالیست Ni/Al_2O_3 در فرآیند ریفرمینگ خشک متان استفاده شد. نتایج نشان دادند که این فلز، فعالیت کاتالیستی را بهبود و تشکیل کک را کاهش می‌دهد. سپس میزان بارگذاری فلز نیکل در کاتالیست $Ni/K\text{-}Al_2O_3$ با مقادیر ثابت بارگذاری اکسید پتاسیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که کاتالیست‌های حاوی ٪۲۰ و ٪۱۵ نیکل بالاترین میزان تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن را نشان دادند. نتایج TPO نشان دادند که با افزایش میزان بارگذاری نیکل،

میزان تشکیل کک در هر دو کاتالیست افزایش می‌یابد. بعد از آن میزان بارگذاری اکسیدپتاسیم مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان دادند که با افزایش میزان بارگذاری پتاسیم از ٪۱/۵ تا ٪۳ میزان تبدیل افزایش، و با افزایش از ٪۳ تا ٪۶ میزان تبدیل کاهش می‌یابد.

در قسمت آخر این پژوهش، پارامترهای سینتیکی سرعت واکنش برای دو کاتالیست Ni/Al_2O_3 و $Ni/Mg\text{-}Al_2O_3$ با استفاده از نرم افزار مورد بررسی قرار گرفت و تأثیر اکسید منیزیم به عنوان ارتقادهنده روی پارامترهای سرعت مطالعه شد.

کلمات کلیدی: کاتالیست نیکل ،گاز سنتز، آلومینای نانوساختار، تشکیل کربن، ارتقادهنده‌های قلیایی خاکی، ریفرمینگ خشک متان

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: فناوری‌های تولید گاز سنتز، ریفرمینگ خشک متان و کاتالیست‌های مربوطه.....۱

۱-۱- مقدمه ۲

۱-۲-فناوری‌های تولید گاز سنتز.....۵

۱-۲-۱-ریفرمینگ بخار (SMR).....۶

۱-۲-۲- اکسیداسیون جزئی CH_4.....۸

۱-۲-۳- ریفرمینگ خودگرمایشی.....۱۱

۱-۲-۴- ریفرمینگ خشک.....۱۱

۱-۲-۵- ریفرمینگ غشایی اکسیژن.....۱۲

۱-۲-۶- ریفرمینگ CO_2 اکسایشی CH_4.....۱۳

۱-۳- مقایسه بین فرآیندهای ریفرمینگ متان.....۱۴

۱-۴- ریفرمینگ CO_2 متان.....۱۵

۱-۴-۱- ترمودینامیک.....۱۷

۱-۴-۱-۱- گرمای واکنش.....۱۷

۱-۴-۲- تبدیل تعادلی.....۱۸

۱-۴-۲-۱- تأثیر نسبت سوخت/CO_2.....۱۸

۱-۴-۳- تأثیر دما و فشار.....۱۹

۱-۴-۴- کاتالیست‌های ریفرمینگ خشک متان.....۲۱

۱-۴-۴-۱- کاتالیست‌های فلزات گران بها.....۲۶

۱-۴-۴-۲- کاتالیست‌های بر اساس Ni.....۲۷

۱-۴-۴-۳- ارتقادهنده‌های بازی و پایه‌ها.....۲۸

۱-۴-۴-۴- انواع کربن.....۳۰

۱-۴-۴-۴-۱- کربن رشته‌ای.....۳۰

۱-۴-۴-۴-۲- کربن احاطه کننده.....۳۱

۱-۴-۴-۴-۳- کربن پیرولیتیک.....۳۲

۱-۵- نتیجه‌گیری.....۳۲

فصل دوم: تجهیزات آزمایشگاهی و کاتاتست.....۳۴

۲-۱- مقدمه.....۳۵

۲-۲- ازریابی مشخصات کاتالیست..... ۳۵

۲-۲-۱- اندازه‌گیری مساحت سطح با روش BET..... ۳۶

۲-۲-۲- شناسایی نوع فاز بلوری و کریستالینگی کاتالیست با XRD..... ۳۶

۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۳۸

۲-۲-۴- آنالیز احیا برنامه ریزی شده دما (TPR)..... ۳۹

۲-۲-۵- آنالیز اکسایش برنامه ریزی شده دمایی (TPO)..... ۴۰

۲-۳- مشخصات تجهیزات آزمایشگاهی جهت ساخت کاتالیزور..... ۴۰

۲-۳-۱- هیتر مغناطیسی..... ۴۰

۲-۳-۲- خشک کن..... ۴۱

۲-۳-۳- کوره الکتریکی جهت فرآیند کلسیناسیون..... ۴۲

۲-۳-۴- پرس هیدرولیکی..... ۴۳

۲-۴- مشخصات دستگاه آزمون راکتوری..... ۴۴

۲-۴-۱- کنترل کننده و اندازه‌گیر جریان گاز..... ۴۴

۲-۴-۲- مخلوط کننده جریان گاز..... ۴۵

۲-۴-۳- راکتور کوارتزی..... ۴۵

۲-۴-۴- سیستم کنترل دما..... ۴۵

۲-۴-۵- دستگاه گاز کروماتوگراف.....۴۶

فصل سوم: ساخت، تعیین مشخصات، ارزیابی راکتوری.....۴۹

۳-۱- مقدمه.....۵۰

۳-۲- ارتقادهنده روی کاتالیست نشانده شود.....۵۱

۳-۲-۱- روش ساخت کاتالیست.....۵۱

۳-۲-۲- آزمون راکتوری.....۵۲

۳-۲-۳- نتایج.....۵۳

۳-۲-۳-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با و بدون ارتقادهنده.....۵۳

۳-۲-۳-۲- آنالیز احیا برنامه ریزی شده دمایی (TPR).....۵۶

۳-۲-۳-۳- عملکرد کاتالیستی.....۵۷

۳-۲-۳-۴- تأثیر سرعت فضایی گاز (GHSV).....۶۰

۳-۲-۳-۵- تأثیر نسبت خوراک.....۶۲

۳-۲-۳-۶- آنالیز اکسیداسیون برنامه ریزی شده دمایی (TPO).....۶۲

۳-۲-۳-۷- آنالیز SEM.....۶۴

۳-۳- ارتقادهنده روی پایه نشانده شده است.....۶۵

۳-۳-۱- روش ساخت کاتالیست..... ۶۵

۳-۳-۲- نتایج..... ۶۵

۳-۳-۲-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با و بدون ارتقادهنده..... ۶۵

۳-۳-۲-۲- آنالیز TPR..... ۶۸

۳-۳-۲-۳- فعالیت کاتالیستی و پایداری..... ۷۰

۳-۳-۲-۴- آنالیز TPO..... ۷۴

۳-۳-۲-۵- آنالیز SEM..... ۷۵

۳-۳-۲-۶- تأثیر بارگذاری نیکل..... ۷۶

۳-۳-۲-۶-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با مقادیر متفاوت نیکل..... ۷۷

۳-۳-۲-۶-۲- آنالیز TPR..... ۷۹

۳-۳-۲-۶-۳- عملکرد کاتالیستی و پایداری..... ۸۱

۳-۳-۲-۶-۴- آنالیز TPO..... ۸۳

۳-۳-۲-۶-۵- آنالیز SEM..... ۸۴

۳-۳-۲-۷- تأثیر میزان بارگذاری اکسید منیزیم..... ۸۵

۳-۳-۲-۷-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با مقادیر متفاوت منیزیم.....۸۵
۳-۳-۲-۷-۲- آنالیز TPR.....۸۶
۳-۳-۲-۷-۳- فعالیت کاتالیستی و پایداری.....۸۸
۳-۳-۲-۷-۴- تأثیر GHSV.....۹۰
۳-۳-۲-۷-۵- تأثیر نسبت خوراک.....۹۱
۳-۳-۲-۷-۶- آنالیز TPO.....۹۲
۳-۳-۲-۷-۷- آنالیز SEM.....۹۳
۳-۴- استفاده از فلز قلیایی پتاسیم به عنوان ارتقادهنده.....۹۴
۳-۴-۱- مقدمه.....۹۴
۳-۴-۲- نتایج.....۹۴
۳-۴-۲-۱- خواص ساختاری کاتالیست Ni/Al_2O_3 با و بدون ارتقادهنده پتاسیم.....۹۴
۳-۴-۲-۲- آنالیز TPR.....۹۶
۳-۴-۲-۳- عملکرد کاتالیستی و پایداری.....۹۷
۳-۴-۲-۴- آنالیز TPO.....۹۹
۳-۴-۲-۵- آنالیز SEM.....۱۰۰

۳-۴-۲-۶- تأثیر میزان بارگذاری نیکل.....۱۰۱

۳-۴-۲-۶-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست $Ni/K_2O-Al_2O_3$ با مقادیر متفاوت نیکل.....۱۰۱

۳-۴-۲-۶-۲- آنالیز TPR.....۱۰۲

۳-۴-۲-۶-۳- عملکرد کاتالیستی وپایداری.....۱۰۴

۳-۴-۲-۶-۴- آنالیز TPO.....۱۰۷

۳-۴-۲-۶-۵- آنالیز SEM.....۱۰۸

۳-۴-۲-۷- بررسی تأثیر میزان بارگذاری پتاسیم.....۱۰۹

۳-۴-۲-۷-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست $Ni/K_2O-Al_2O_3$ با مقادیر متفاوت پتاسیم.....۱۰۹

۳-۴-۲-۷-۲- آنالیز TPR.....۱۱۰

۳-۴-۲-۷-۳- عملکرد کاتالیستی.....۱۱۱

۳-۴-۲-۷-۴- تأثیر GHSV.....۱۱۳

۳-۴-۲-۷-۵- تأثیر نسبت خوراک.....۱۱۳

۳-۴-۲-۷-۶- آنالیز TPO.....۱۱۴

فصل چهارم: مقایسه سینتیکی کاتالیست با و بدون ارتقادهنده منیزیم و تعیین پارامترهای سرعت در فرآیند ریفرمینگ خشک متان.....۱۱۶

۴-۱- مقدمه..... ۱۱۷

۴-۲- بحث و نتیجه..... ۱۱۷

۴-۲-۱- انرژی فعال‌سازی ظاهری..... ۱۱۸

۴-۲-۲- تأثیر فشار جزئی متان و کربن دی اکسید بر سرعت درونی..... ۱۱۹

۴-۲-۳- افزودن CO در خوراک در فرآیند DRM..... ۱۲۳

۴-۲-۴- تأثیر افزودن H_2..... ۱۲۵

۴-۳- مدل واکنش..... ۱۲۶

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات..... ۱۳۱

۵-۱- نتیجه‌گیری..... ۱۳۲

۵-۲- ارائه پیشنهادات..... ۱۳۴

فهرست مراجع..... ۱۳۶

انتشارات..... ۱۴۵

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول (۱-۱): فرآیندهای ریفرمینگ..... ۴

جدول (۱-۲): مقایسه بین فرآیندهای ریفرمینگ..... ۱۵

جدول (۱-۳): خواص ترمودینامیکی ریفرمینگ خشک هیدروکربن‌ها..... ۱۸

جدول (۱-۴): کاتالیست‌های گزارش شده در ریفرمینگ خشک متان..... ۲۲

جدول (۳-۱): مواد اولیه مورد استفاده در تهیه کاتالیست..... ۵۱

جدول (۳-۲): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های Ni/Al_2O_3 با و بدون ارتقادهنده..... ۵۵

جدول (۳-۳): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های Ni/Al_2O_3 با و بدون ارتقادهنده (ارتقادهنده روی پایه)..... ۶۸

جدول (۳-۴): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های $Ni/Mg-Al_2O_3$ با مقادیر مختلف بارگذاری نیکل..... ۷۹

جدول (۳-۵): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های $Ni/Mg-Al_2O_3$ با مقادیر مختلف بارگذاری منیزیم..... ۸۶

جدول (۳-۶): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های Ni/Al_2O_3 با و بدون ارتقادهنده پتاسیم..۹۵

جدول (۳-۷): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های $Ni/K-Al_2O_3$ با مقادیر مختلف بارگذاری نیکل..... ۱۰۲

جدول (۳-۸): خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های $Ni/K-Al_2O_3$ با مقادیر مختلف بارگذاری پتاسیم..... ۱۱۰

جدول (۴-۱): انرژی فعال سازی..... ۱۱۹

جدول (۴-۲): سرعت واکنش. $T=650^{\circ}C$ و $GHSV=12000(ml/g.h)$..... ۱۲۰

جدول (۴-۳): پارامترهای سرعت واکنش..... ۱۲۲

جدول (۴-۴): تأثیر فشار جزئی CO بر سرعت واکنش..... ۱۲۳

جدول (۴-۵): پارامترهای سرعت واکنش در حضور CO..... ۱۲۴

جدول (۴-۶): سرعت واکنش در حضور H_2..... ۱۲۵

جدول (۴-۷): پارامترهای سرعت واکنش در حضور H_2..... ۱۲۵

جدول (۴-۸): عبارات سرعت Langmuir- Hinshelwood (LH)..... ۱۲۷

جدول (۴-۹): پارامترهای مدل‌های بدست آمده برای کاتالیست $5\%Ni/Al_2O_3$..... ۱۳۰

جدول (۴-۱۰): پارامترهای مدل‌های بدست آمده برای کاتالیست $5\%Ni/3\%Mg-Al_2O_3$.. ۱۳۰

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل (۱-۱): مسیر مستقیم و غیر مستقیم تولید مواد شیمیایی از گاز طبیعی..... ۳

شکل (۱-۲): مراحل تبدیل گاز سنتز..... ۴

شکل (۱-۳): نسبت H_2/CO مطلوب در گاز سنتز برای تولید مواد مختلف..... ۵

شکل (۱-۴): نمودار مرسوم فرآیند SMR..... ۷

شکل (۱-۵): ارائه ترمودینامیکی اکسیداسیون جزئی متان..... ۹

شکل (۱-۶): غلظت تعادلی ترمودینامیکی بر حسب دما در ۱-۲۰bar از شبیه سازی HYSYS3.2 با نسبت $CH_4/O_2=2$ و هوا به عنوان اکسید کننده..... ۱۰

شکل (۱-۷): نمودارهای دمایی روی بستر کاتالیست در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان..... ۱۱

شکل (۱-۸): نمایی از ریفرمینگ غشایی اکسیژن..... ۱۳

شکل (۱-۹): ترکیب گازی تعادلی محاسبه شده برای CO_2/CH_4 (1/1) در (a) ۱atm، (b) ۱۰atm..... ۱۷

شکل (۱-۱۰): تأثیر نسبت CO_2/CH_4 در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، و مقدار تعادلی محصولات از یک مول متان در ۷۵۰˚C (a) و ۹۰۰˚C (b)، ۰/۱MPa. مقدار کربن (c) و CH_4 در ۹۰۰˚C به دلیل غلظت کم آن نشان داده نشده است..... ۱۹

شکل (۱-۱۱): تأثیر دما در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، محصول تعادلی از یک مول متان در ۰/۱ MPa و O/C=1 ..... ۲۰

شکل (۱-۱۲): تاثیر فشار در فرآیند ریفرمینگ خشک متان، محصول تعادلی از یک مول متان در ۷۵۰°C و نسبت O/C=1 ..... ۲۱

شکل (۱-۱۳): تصویر TEM کربن رشته‌ای تشکیل شده بر روی کاتالیست Ni ۳۱

شکل (۱-۱۴): کربن احاطه کننده ۳۱

شکل (۱-۱۵): کربن پیرولیتیک ۳۲

شکل (۲-۱): دستگاه پراش پرتوی X (PANalytical X'Pert-Pro) ۳۸

شکل (۲-۲): نمای کلی دستگاه SEM ۳۹

شکل (۲-۳): نمایی از هیتر مغناطیسی ۴۱

شکل (۲-۴): نمایی از خشک کن ۴۲

شکل (۲-۵): کوره الکتریکی جهت فرآیند کلسیناسیون ۴۳

شکل (۲-۶): دستگاه پرس هیدرولیکی ۴۴

شکل (۲-۷): دستگاه کنترل کننده و اندازه‌گیر جریان گاز ۴۵

شکل (۲-۸): سیستم کنترل دما ۴۶

شکل (۲-۹): دستگاه گاز کروماتوگراف ۴۸

شکل (۲-۱۰): نمایی از پنجره نرم افزار Peak Simple 3.24.2010 ..... ۴۸

شکل (۲-۱۱): نمایی از دستگاه و تجهیزات کاتاتست.....۴۸

شکل (۳-۱): الگوهای XRD کاتالیست‌های (۱) $5\%Ni/Al_2O_3$، (۲) $5\%Ni-3\%MgO/Al_2O_3$، (۳) $5\%Ni-3\%CaO/Al_2O_3$، (۴) $5\%Ni-3\%BaO/Al_2O_3$.....۵۴

شکل (۳-۲): (a) ایزوترم‌های جذب و دفع و (b) توزیع اندازه حفرات.....۵۵

شکل (۳-۳): آنالیز TPR کاتالیست‌های (۱) $5\%Ni/Al_2O_3$، (۲) $5\%Ni-3\%Mg/Al_2O_3$، (۳) $5\%Ni-3\%Ca/Al_2O_3$، (۴) $5\%Ni-3\%Ba/Al_2O_3$.....۵۷

شکل (۳-۴): (a) میزان تبدیل متان، (b) میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن، (c) نسبت H_2/CO. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$ و GHSV=12000 (ml/g.h).....۵۸

شکل (۳-۵): (a) میزان بازده هیدروژن، (b) میزان بازده مونوکسیدکربن. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$ و GHSV=12000(ml/g.h).....۵۹

شکل (۳-۶): (a) پایداری کوتاه مدت، (b) پایداری بلند مدت کاتالیست $5\%Ni-3\%Mg/Al_2O_3$. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$، $T=700^{\circ}C$ و GHSV=12000(ml/g.h).....۶۰

شکل (۳-۷): سرعت فضایی گاز (GHSV) . شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$، $T=650^{\circ}C$.....۶۱

شکل (۳-۸): تأثیر نسبت خوراک، (a) میزان تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن، (b) نسبت H_2/CO. شرایط واکنش: $T=650^{\circ}C$ و GHSV=12000 (ml/gh).....۶۲

شکل (۳-۹): آنالیز TPO کاتالیست‌های مستعمل، (a) (۱) $5\%Ni/Al_2O_3$، (۲) $5\%Ni-3\%Mg/Al_2O_3$، (۳) $5\%Ni-3\%Ca/Al_2O_3$، (۴) $5\%Ni-3\%Ba/Al_2O_3$، (b) $5\%Ni-3\%Mg/Al_2O_3$ بعد از ۱۵ ساعت واکنش. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$، GHSV=12000(ml/g.h) و $T=700^{\circ}C$.....۶۴

شکل (۳-۱۰): آنالیز SEM کاتالیست‌های مستعمل (a) $5\%Ni/Al_2O_3$، (b) $5\%Ni-3\%Mg/Al_2O_3$. $CH_4:CO_2=1:1$ و GHSV=12000 (ml/g.h).....۶۵

شکل (۳-۱۱): الگوی XRD کاتالیست‌های (۱) $5\%Ni/Al_2O_3$، (۲) $5\%Ni/3\%MgO-Al_2O_3$، (۳) $5\%Ni/3\%CaO-Al_2O_3$، (۴) $5\%Ni/3\%BaO-Al_2O_3$(●) Al_2O_3، (○) NiO، (♠) $NiAl_2O_4$، (Δ) $MgAl_2O_4$، (❋) BaO.....۶۷

شکل (۳-۱۲): (a) ایزوترم‌های جذب و دفع و (b) توزیع اندازه حفرات.....۶۸

شکل (۳-۱۳): آنالیز TPR کاتالیست‌های (۱) $5\%Ni/Al_2O_3$، (۲) $5\%Ni-3\%MgO/Al_2O_3$، (۳) $5\%Ni-3\%CaO/Al_2O_3$، (۴) $5\%Ni-3\%BaO/Al_2O_3$ ۷۰

شکل (۳-۱۴): میزان تبدیل (a) متان، (b) دی‌اکسیدکربن و (c) نسبت H_2/CO. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$ و GHSV=12000 (ml/g.h).....۷۲

شکل (۳-۱۵): میزان بازده (a) هیدروژن، (b) مونوکسیدکربن. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$ و GHSV=12000(ml/g.h).....۷۳

شکل (۳-۱۶): پایداری کوتاه مدت. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$، $T=700^{\circ}C$ و GHSV=12000 (ml/g.h).....۷۴

شکل (۳-۱۷): آنالیز TPO کاتالیست‌های مستعمل (۱) $5\%Ni/Al_2O_3$، (۲) $5\%Ni/3\%MgO-Al_2O_3$، (۳) $5\%Ni/3\%CaO-Al_2O_3$، (۴) $5\%Ni/3\%BaO-Al_2O_3$ ۷۵

شکل (۳-۱۸): آنالیز SEM کاتالیست‌های مستعمل (a) $5\%Ni/Al_2O_3$ و (b) $5\%Ni/3\%Mg-Al_2O_3$. شرایط واکنش: $CH_4:CO_2=1:1$ و GHSV=12000 (ml/g.h).....۷۶