دانشگاه کاشان
دانشکده مهندسی
گروه مهندسی شیمی

پایان‌نامه
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی شیمی

عنوان:

ساخت و ارزیابی کاتالیست نیکل بر پایه اکسید آلومینیوم نانوکریستالی مزو حفره جهت واکنش متان‌سازی دی‌اکسیدکربن

استاد راهنما:
دکتر مهران رضایی

استاد مشاور:
مهندس فرشته مشکانی

توسط:
سودابه رحمانی

شهریور ماه ۹۲

تقدیم به:

پدر عزیز و مادر مهربانم

و

صمیمی ترین و بهترین حامیانم

برادر و خواهر 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 مشکانی** 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 ابراهیم نعمتی لای** که به عنوان داور و ناظر تحصیلات تکمیلی و همچنین جناب آقای **دکتر رضا گل حسینی** 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.

سودابه رحمانی

۳۱ شهریور ماه ۱۳۹۲

چکیده

فرآیند کاتالیستی متان‌سازی که فرآیندی ساده، ارزان و قابل کنترل می‌باشد، برای حذف گاز مضر CO_2 و تبدیل کردن آن به سوختی مناسب، قابل ذخیره و جابجایی مانند متان که به عنوان ماده‌ای بی اثر در محیط زیست فعالیت می‌کند، استفاده می‌شود. در این فرآیند از میان کاتالیست‌های مرسوم، کاتالیست نیکل به علت فعالیت بالا، گزینش‌پذیری مناسب و طول عمر بالا و از همه مهم‌تر قیمت ارزان آن بر روی پایه‌ی آلومینای نانوساختار که در دماهای بالا پایدار می‌باشد، استفاده می‌شود.

در این پژوهش، کاتالیست‌های نیکل بر روی پایه‌ی اکسید آلومینیم نانومتری توسط روش تلقیح تهیه و برای استفاده در فرآیند متان‌سازی دی‌اکسیدکربن به کار گرفته شدند. بررسی‌های کاتالیستی نشان داد که افزایش در میزان بارگذاری نیکل تا ۲۰٪ وزنی سبب افزایش در میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن می‌گردد. علاوه بر این، افزودن سریم به عنوان ارتقادهنده به میزان ۲٪ وزنی به کاتالیست حاوی ۲۰٪ وزنی نیکل سبب افزایش میزان فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست می‌شود. همچنین نتایج نشان دادند که کاتالیست‌های دو فلزی ساخته شده با افزودن فلز لانتانیم به میزان ۱۰٪ وزنی به کاتالیست حاوی ۲۰٪ وزنی نیکل سبب افزایش میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن می‌گردد. بررسی رفتار سینتیکی کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی نشان داد که استفاده از فلز دوم منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شود و همچنین با استفاده از فشارهای جزیی واکنش دهنده‌ها مدلی مناسب برای بیان نرخ واکنش ارایه گردید.

کلمات کلیدی: متان‌سازی، کاتالیست نیکل، اکسید آلومینیوم، دی‌اکسیدکربن، ارتقادهنده، سینتیک واکنش

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: فرآیند متان‌سازی و کاتالیست‌های مربوطه

۱-۱- مقدمه ۲
۱-۲- متان‌سازی مونوکسیدکربن ۲
۱-۳- متان‌سازی دی‌اکسیدکربن ۳
۱-۴- پارامترهای موثر بر فرآیند متان‌سازی ۵
۱-۵- طراحی رآکتور برای فرآیند متان‌سازی ۶
۱-۶- کاتالیست‌های مربوط به فرآیند متان‌سازی دی‌اکسیدکربن ۶
۱-۶-۱- کاتالیست Ni/Al_2O_3 ..... ۷
۱-۶-۱-۱- تاثیر اضافه کردن ارتقادهنده‌ها به کاتالیست Ni/Al_2O_3 ..... ۱۴
۱-۶-۲- کاتالیست Ni/ZrO_2 ..... ۲۲
۱-۶-۳- کاتالیست Ni/La_2O_3 ..... ۲۳
۱-۶-۴- کاتالیست Ni/SiO_2 ..... ۲۵
۱-۶-۵- کاتالیست Ru/Al_2O_3 ..... ۲۷
۱-۶-۶- کاتالیست Ru/TiO_2 ..... ۳۲
۱-۶-۷- کاتالیست Ru/Zeolite ۳۸
۱-۶-۸- کاتالیست Rh ۳۸
۱-۷- نتیجه‌گیری ۴۴

فصل دوم: تجهیزات آزمایشگاهی و آزمون رآکتوری

۲-۱- مقدمه ۴۷
۲-۲- مشخصات تجهیزات آزمایشگاهی جهت ساخت کاتالیست ۴۷
۲-۲-۱- هیتر مغناطیسی ۴۸
۲-۲-۲- خشک‌کن ۴۸
۲-۲-۳- کوره الکتریکی جهت فرآیند کلسیناسیون ۴۹
۲-۲-۴- پرس هیدرولیکی ۵۰
۲-۳- ارزیابی مشخصات پایه و کاتالیست ۵۱
۲-۳-۱- اندازه‌گیری مساحت سطح با روشBET ۵۲

۲-۳-۲- شناسایی نوع فاز بلوری و کریستالینگی کاتالیست با XRD ۵۳
۲-۳-۳- آنالیز احیای برنامه‌ریزی شده دمایی (TPR) ۵۵
۲-۴- ارزیابی راکتوری کاتالیست‌های تهیه شده ۵۶
۲-۴-۱- مشخصات دستگاه آزمون رآکتوری ۵۶
۲-۴-۱-۱- کنترل‌کننده و اندازه‌گیر جریان گاز ۵۷
۲-۴-۱-۲- مخلوط‌کننده‌ی جریان‌های گاز ۵۸
۲-۴-۱-۳- راکتور کوارتزی ۵۹
۲-۴-۱-۴- سیستم کوره و کنترل دما ۵۹
۲-۴-۱-۵- دستگاه گاز کروماتوگراف ۶۰
فصل سوم: ساخت، تعیین مشخصات، ارزیابی راکتوری و بررسی پارامترهای موثر بر عملکرد کاتالیستی
۳-۱- مقدمه ۶۴
۳-۲- روش ساخت کاتالیست ۶۴
۳-۳- آزمون راکتوری ۶۷
۳-۴- متان‌سازی دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست‌های نیکل-آلومینا ۶۸
۳-۴-۱- تاثیر میزان بارگذاری نیکل ۶۸
۳-۴-۱-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف نیکل ۶۸
۳-۴-۱-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌ها با میزان بارگذاری مختلف نیکل ۷۳
۳-۴-۲- تاثیر دمای کلسیناسیون ۷۵
۳-۴-۲-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست تهیه شده با دماهای مختلف کلسیناسیون ۷۵
۳-۴-۲-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست تهیه شده با دماهای مختلف کلسیناسیون ۷۹
۳-۴-۳- مقایسه‌ی عملکرد کاتالیست نیکل آلومینا در متان‌سازی دی‌اکسیدکربن با مونوکسیدکربن ۸۱
۳-۴-۴- تاثیر نسبت خوراک ۸۳
۳-۴-۵- تاثیر (GHSV) ۸۴
۳-۵- متان‌سازی دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست‌های نیکل-آلومینای ارتقایافته ۸۶
۳-۵-۱- تاثیر افزودن ارتقادهنده‌های مختلف ۸۶
۳-۵-۱-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های نیکل آلومینا به همراه

ارتقادهنده‌های مختلف ۸۶
۳-۵-۱-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های نیکل آلومینا به همراه ارتقادهنده-های مختلف ۹۰
۳-۵-۲- تاثیر میزان بارگذاری سریم ۹۳
۳-۵-۲-۱- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های ارتقایافته با بارگذاری‌های مختلف سریم ۹۳
۳-۵-۲-۲- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های ارتقایافته با بارگذاری‌های مختلف سریم ۹۵
۳-۵-۳- مقایسه‌ی عملکرد کاتالیست ارتقایافته توسط سریم در متان‌سازی دی-اکسیدکربن با مونوکسیدکربن ۹۸
۳-۵-۴- تاثیر نسبت خوراک ۱۰۱
۳-۵-۵- تاثیر (GHSV) ۱۰۲
۳-۶- متان‌سازی دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست‌های دو فلزی ۱۰۴
۳-۶-۱- تاثیر افزودن فلزهای دوم مختلف ۱۰۴
۳-۶-۱-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۰۴
۳-۶-۱-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۱۰
۳-۶-۲- تاثیر میزان بارگذاری لانتانیم ۱۱۲
۳-۶-۲-۱- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های دو فلزی با بارگذاری‌های مختلف لانتانیم ۱۱۲
۳-۶-۲-۲- عملکرد کاتالیستی کاتالیست‌های دو فلزی با میزان بارگذاری مختلف لانتانیم ۱۱۶
۳-۶-۳- مقایسه‌ی عملکرد کاتالیست دو فلزی و تک فلزی در متان‌سازی دی-اکسیدکربن با مونوکسیدکربن ۱۱۸
۳-۶-۴- تاثیر نسبت خوراک ۱۲۱
۳-۶-۵- تاثیر (GHSV) ۱۲۳
۳-۷- بررسی رفتار سینتیکی کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۲۷
۳-۷-۱- محاسبه‌ی انرژی فعالسازی کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۲۷
۳-۷-۲- مدل‌سازی نرخ مصرف دی‌اکسیدکربن کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۲۹
۳-۷-۲-۱- تاثیر فشارهای جزیی CO_2 و H_2 بر نرخ مصرف CO_2 ..... ۱۳۰
۳-۷-۲-۲- تاثیر اضافه کردن CO در جریان خوراک ورودی بر نرخ مصرف

CO_2 ..... ۱۳۵
۳-۷-۲-۳- انواع مدل‌های واکنش ۱۳۶

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

۴-۱- نتیجه‌گیری ۱۴۵
۴-۲- ارایه پیشنهادات ۱۴۸
مراجع ۱۴۹
مقالات مستخرج شده از پایان‌نامه ۱۵۶

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- گرمای واکنش و انرژی آزاد گیبس برای واکنش‌های متان‌سازی..... ۴
جدول ۱-۲- ویژگی‌های ساختاری کاتالیست نیکل– آلومینای آماده شده با استفاده از روش احتراق محلول..... ۹
جدول ۱-۳- ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های دو فلزی 30Ni10MAX کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C به مدت ۵ ساعت..... ۱۲
جدول ۱-۴- مقدار جذب هیدروژن توسط کاتالیست‌های دو فلزی نیکل– آلومینا به همراه فلزهای دوم..... ۱۴
جدول ۱-۵- فعالیت فرآیند متان‌سازی، پراکندگی فلز و مساحت سطح کاتالیست نیکل آلومینای ارتقایافته توسط سریم..... ۱۵
جدول ۱-۶- آنالیز فیزیکی– شیمیایی کاتالیست نیکل آلومینای ارتقایافته توسط سریم..... ۱۵
جدول ۱-۷- ویژگی‌های فیزیکی– شیمیایی کاتالیست نیکل– آلومینا به همراه ارتقادهنده‌ی Mn ۲۱
جدول ۱-۸- مقایسه نرخ CO_2 برای سه کاتالیست Ni/SiO_2، Ni/ZrO2 و Ni..... ۲۲
جدول ۱-۹- عملکرد کاتالیست‌های Ni/La_2O_3 و $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ برای واکنش متان-سازی دی‌اکسیدکربن در دماهای مختلف..... ۲۴
جدول ۱-۱۰- ویژگی‌های ساختاری کاتالیست‌های Ni/Si و Ni/Zr-Si..... ۲۶
جدول ۱-۱۱- تاثیر روش از بین بردن یون کلر بر روی فعالیت کاتالیست Ru/Al_2O_3..... ۲۹
جدول ۱-۱۲- مقایسه‌ی فعالیت بین کاتالیست Ru و Ni..... ۳۲
جدول ۱-۱۳- مقایسه‌ی فعالیت کاتالیست Ru بر روی پایه‌های مختلف..... ۳۶
جدول ۱-۱۴- فعالیت کاتالیست Ru/Zeolite با مقادیر بارگذاری مختلف..... ۳۸
جدول ۱-۱۵- ویژگی‌های ساختاری پایه‌ی $\gamma\text{-}Al_2O_3$ و کاتالیست $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ با مقادیر مختلف بارگذاری Rh..... ۴۲
جدول ۱-۱۶- تغییرات نرخ تشکیل متان بر روی کاتالیست $Rh(1\%)/\gamma\text{-}Al_2O_3$..... ۴۲
جدول ۱-۱۷- انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای کاتالیست Rh بر روی پایه‌های مختلف..... ۴۳

جدول ۳-۱- مشخصات مواد اولیه‌ی مصرفی در ساخت کاتالیست..... ۶۵
جدول ۳-۲- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C با مقادیر مختلف بارگذاری نیکل..... ۷۱
جدول ۳-۳- تاثیر دمای کلسیناسیون بر روی خصوصیات ساختاری کاتالیست $20Ni/Al_2O_3$..... ۷۶
جدول ۳-۴- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های ارتقایافته‌ی نیکل آلومینا و کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C..... ۸۷
جدول ۳-۵- ارزیابی کاتالیستی کاتالیست‌های ارتقایافته‌ی نیکل آلومینا..... ۹۲
جدول ۳-۶- تاثیر میزان بارگذاری سریم بر روی عملکرد کاتالیست $XCe-20Ni/Al_2O_3$..... ۹۴
جدول ۳-۷- تاثیر میزان بارگذاری سریم بر روی خصوصیات ساختاری کاتالیست $XCe-20Ni/Al_2O_3$..... ۹۵
جدول ۳-۸- مقایسه‌ی میزان تبدیل مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن کاتالیست‌های ارتقایافته توسط سریم و ارتقانیافته..... ۱۰۱
جدول ۳-۹- خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C..... ۱۰۸
جدول ۳-۱۰- تاثیر بارگذاری‌های مختلف لانتانیم بر روی خصوصیات ساختاری کاتالیست‌های دو فلزی..... ۱۱۳
جدول ۳-۱۱- ارزیابی کاتالیستی کاتالیست‌های دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C با مقادیر مختلف بارگذاری لانتانیم در دمای واکنش ۲۵۰°C..... ۱۱۸
جدول ۳-۱۲- مقایسه‌ی میزان تبدیل مونوکسیدکربن و دی‌اکسیدکربن کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی..... ۱۲۱
جدول ۳-۱۳- محاسبه‌ی انرژی فعال‌سازی کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی..... ۱۲۹
جدول ۳-۱۴- مقادیر نرخ‌های واکنش متان‌سازی دی‌اکسیدکربن برای کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی..... ۱۳۰
جدول ۳-۱۵- پارامترهای نرخ واکنش متان‌سازی دی‌اکسیدکربن با استفاده از مدل پیشنهاد شده‌ی Power-law..... ۱۳۱
جدول ۳-۱۶- تاثیر فشار جزیی مونوکسیدکربن بر روی نرخ واکنش متان‌سازی..... ۱۳۴
جدول ۳-۱۷- پارامترهای نرخ واکنش متان‌سازی دی‌اکسیدکربن با استفاده از مدل پیشنهاد شده‌ی Power-law در حضور مونوکسیدکربن..... ۱۳۵
جدول ۳-۱۸- بیان نرخ واکنش متان‌سازی دی‌اکسیدکربن با استفاده از مدل‌های Langmuir–Hinshelwoo (LH) و Elay-Rideal (ER)..... ۱۳۶

جدول ۳-۱۹- پارامترهای به دست آمده از مدل‌های موجود در جدول (۳-۱۸) برای کاتالیست تک فلزی 20Ni/Al ۱۴۰
جدول ۳-۲۰- پارامترهای به دست آمده از مدل‌های موجود در جدول (۳-۱۸) برای کاتالیست دو فلزی 5La-20Ni/Al ۱۴۱
جدول ۳-۲۱- پارامترهای به دست آمده از مدل‌های موجود در جدول (۳-۱۸) برای کاتالیست دو فلزی 10La-20Ni/Al ۱۴۲
جدول ۳-۲۲- مدل‌های مناسب برای بیان نرخ واکنش متان‌سازی دی‌اکسیدکربن با استفاده از کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۴۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- مراحل تولید متان با استفاده از واکنش‌دهنده‌ی دی‌اکسیدکربن..... ۵
شکل ۱-۲- مکانیزم استفاده از کاتالیست Ni برای واکنش دهنده‌های CO_x، H_2، O_2..... ۸
شکل ۱-۳- آنالیز XRD برای کاتالیست‌های آماده شده با روش احتراق محلول..... ۱۰
شکل ۱-۴- آنالیز TPR برای کاتالیست‌های آماده شده با روش احتراق محلول..... ۱۱
شکل ۱-۵- آنالیز XRD کاتالیست دو فلزی نیکل–آلومینا به همراه فلزهای دوم..... ۱۳
شکل ۱-۶- آنالیز TPD کاتالیست دو فلزی نیکل–آلومینا به همراه فلزهای دوم..... ۱۳
شکل ۱-۷- مقایسه‌ی منحنی TPR کاتالیست Ni/Al_2O_3 ارتقایافته توسط CeO_2 و کاتالیست Ni/Al_2O_3..... ۱۶
شکل ۱-۸- مقایسه‌ی نمودار TPR کاتالیست‌های نیکل آلومینای ارتقایافته و آماده شده با روش‌های مختلف (ZrO_2-Al_2O_3-I-P, ZrO_2-Al_2O_3-CP, ZrO_2-Al_2O_3-Imp)..... ۱۷
شکل ۱-۹- مقایسه‌ی نمودار TPD کاتالیست‌های نیکل آلومینای ارتقایافته و آماده شده با روش‌های مختلف (ZrO_2-Al_2O_3-I-P, ZrO_2-Al_2O_3-CP, ZrO_2-Al_2O_3-Imp)..... ۱۸
شکل ۱-۱۰- عملکردکاتالیست‌های نیکل آلومینای ارتقایافته و آماده شده با روش‌های مختلف (ZrO_2-Al_2O_3-I-P, ZrO_2-Al_2O_3-CP, ZrO_2-Al_2O_3-Imp)..... ۱۹
شکل ۱-۱۱- تاثیر بارگذاری ارتقادهنده‌ی ZrO_2 بر روی عملکرد کاتالیست Ni..... ۲۰
شکل ۱-۱۲- تغییرات درصد تبدیل دی‌اکسیدکربن و بازده متان با گذشت زمان برای کاتالیست نیکل آلومینا به همراه ارتقادهنده Mn..... ۲۱
شکل ۱-۱۳- درصد تبدیل CO_2 بر حسب دما برای سه کاتالیست Ni/SiO_2، Ni/ZrO2 و Ni..... ۲۳
شکل ۱-۱۴- آنالیز TPR (۱) Ni/La_2O_3 (۲) Ni/γ-Al_2O_3..... ۲۵
شکل ۱-۱۵- تصاویر TEM کاتالیست‌های Ni/Si و Ni/Zr-Si..... ۲۶
شکل ۱-۱۶- آنالیز TPR کاتالیست‌های Ni/Si و Ni/Zr-Si..... ۲۷
شکل ۱-۱۷- تصاویر SEM کاتالیست Ru/Al_2O_3 (a) روش تلقیح مرطوب (b) روش تلقیح فراصوت..... ۲۹
شکل ۱-۱۸- تغییرات بارگذاری Ru برای کاتالیست Ru/Al_2O_3 با افزایش دما برای میزان تبدیل CO، CO_2..... ۳۰
شکل ۱-۱۹- تغییر فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیست با تغییر بارگذاری فلز Ru برای کاتالیست Ru/Al_2O_3..... ۳۱

شکل ۱-۲۰- تغییرات میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن برای کاتالیست Ru/TiO_2 با تغییر دما ۳۲
شکل ۱-۲۱- تغییرات نرخ واکنش CO_2 بر روی دو کاتالیست Ru/Al_2O_3 و Ru/TiO_2 ..... ۳۳
شکل ۱-۲۲- تغییرات بارگذاری Ru برای کاتالیست Ru/TiO_2 با افزایش دما برای میزان تبدیل CO، CO_2 ..... ۳۳
شکل ۱-۲۳- تاثیر اضافه کردن بخار آب بر روی عملکرد کاتالیست Ru/TiO_2 ..... ۳۴
شکل ۱-۲۴- تغییرات گزینش‌پذیری متان با تغییر سایز کریستالی برای دو کاتالیست Ru/Al_2O_3 و Ru/TiO_2 ..... ۳۵
شکل ۱-۲۵- عملکرد کاتالیست Ru بر روی پایه‌های مختلف با تغییر دما ۳۷
شکل ۱-۲۶- تاثیر طبیعت پایه بر روی گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست Ru ۳۷
شکل ۱-۲۷- نتایج تست کاتالیستی بر روی $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ در دمای ۲۵°C ۴۰
شکل ۱-۲۸- جذب شیمیایی دی‌اکسیدکربن بر روی کاتالیست تازه و کاتالیست احیاشده‌ی Rh/Al_2O_3 ..... ۴۱
شکل ۱-۲۹- تغییرات متان تولید شده بر حسب نسبت CO_2/O_2 بر روی کاتالیست $Rh/\gamma\text{-}Al_2O_3$ ۴۳
شکل ۲-۱- مراحل ساخت کاتالیست ۴۷
شکل ۲-۲- هیتر مغناطیسی مدل RCT ۴۸
شکل ۲-۳- خشک‌کن محصول شرکت تژ فن ۴۹
شکل ۲-۴- کوره الکتریکی مدل AEL 18 جهت فرآیند کلسیناسیون ۵۰
شکل ۲-۵- دستگاه پرس هیدرولیکی ۵۱
شکل ۲-۶- دستگاه اندازه گیری مساحت سطحی ویژه، توزیع اندازه ذرات Tristar 3000, Micromeritics ۵۳
شکل ۲-۷- دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (PANalytical X'Pert-Pro) ۵۵
شکل ۲-۸- سیستم آزمون رآکتوری ۵۷
شکل ۲-۹- کنترلر مدل ۰۱۵۴ و کنترل‌کننده جریان جرمی گاز ۵۸
شکل ۲-۱۰- مخلوط‌کننده‌ی جریان‌های گاز ۵۹
شکل ۲-۱۱- سیستم کوره و کنترل دما ۵۹
شکل ۲-۱۲- دستگاه کروماتوگرافی گاز مدل Varian 3400 ..... ۶۰
شکل ۲-۱۳- شمایی از پنجره نرم‌افزار Peaksimple 3.77 ..... ۶۱
شکل ۲-۱۴- کپسول‌های حاوی گازهای هیدروژن، دی‌اکسیدکربن و مونوکسیدکربن ۶۲
شکل ۳-۱- الگوهای XRD پایه‌ی آلومینا و نمونه‌های تهیه شده با میزان بارگذاری‌های مختلف نیکل که در دمای ۴۵۰°C کلسینه شده‌اند ۶۸

شکل ۳-۲- ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف نیکل ۷۰
شکل ۳-۳- توزیع اندازه حفرات کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف نیکل ۷۰
شکل ۳-۴- نمودار TPR کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف نیکل ۷۲
شکل ۳-۵- میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن برای کاتالیست‌های تهیه شده با میزان بارگذاری‌های مختلف نیکل در دماهای مختلف ۷۳
شکل ۳-۶- میزان گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های تهیه شده با میزان بارگذاری‌های مختلف نیکل در دماهای مختلف ۷۴
شکل ۳-۷- الگوهای XRD نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون ۷۵
شکل ۳-۸- ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن برای نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون ۷۷
شکل ۳-۹- توزیع اندازه حفرات نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون ۷۸
شکل ۳-۱۰- نمودار TPR نمونه‌های تهیه شده در دماهای مختلف کلسیناسیون ۷۹
شکل ۳-۱۱- میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن برای کاتالیست‌های تهیه شده با دماهای مختلف کلسیناسیون ۸۰
شکل ۳-۱۲- میزان گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های تهیه شده با دماهای مختلف کلسیناسیون ۸۰
شکل ۳-۱۳- مقایسه‌ی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن با میزان تبدیل مونوکسیدکربن برای کاتالیست $20Ni/Al_2O_3$ ۸۲
شکل ۳-۱۴- مقایسه‌ی میزان گزینش‌پذیری متان کاتالیست $20Ni/Al_2O_3$ برای واکنش-دهنده‌های دی‌اکسیدکربن و مونوکسیدکربن ۸۲
شکل ۳-۱۵- تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست $20Ni/Al_2O_3$ ۸۳
شکل ۳-۱۶- تاثیر GHSV بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست $20Ni/Al_2O_3$ ۸۴
شکل ۳-۱۷- پایداری میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست $20Ni/Al_2O_3$ ۸۵
شکل ۳-۱۸- ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن برای نمونه‌های تهیه شده به همراه ارتقادهنده‌های متفاوت ۸۸
شکل ۳-۱۹- توزیع اندازه حفرات برای نمونه‌های تهیه شده به همراه ارتقادهنده‌های

مختلف ۸۸
شکل ۳-۲۰- نمودار TPR نمونه‌های تهیه شده به همراه ارتقادهنده‌های مختلف ۹۰
شکل ۳-۲۱- میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن برای کاتالیست‌های تهیه شده به همراه ارتقادهنده‌های مختلف ۹۱
شکل ۳-۲۲- میزان گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست‌های تهیه شده به همراه ارتقادهنده‌های مختلف ۹۱
شکل ۳-۲۳- میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن برای کاتالیست‌های تهیه شده با میزان بارگذاری‌های مختلف سریم در دماهای مختلف ۹۳
شکل ۳-۲۴- میزان گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست‌های تهیه شده با میزان بارگذاری‌های مختلف سریم در دماهای مختلف ۹۴
شکل ۳-۲۵- ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف سریم ۹۶
شکل ۳-۲۶- منحنی توزیع اندازه حفرات برای کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف سریم ۹۷
شکل ۳-۲۷- نمودار TPR کاتالیست‌های کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف سریم ۹۸
شکل ۳-۲۸- میزان تبدیل مونوکسیدکربن برای کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $2Ce-20Ni/Al_2O_3$ در دماهای مختلف ۹۹
شکل ۳-۲۹- میزان گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $2Ce-20Ni/Al_2O_3$ در دماهای مختلف ۱۰۰
شکل ۳-۳۰- تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $2Ce-20Ni/Al_2O_3$ ۱۰۲
شکل ۳-۳۱- تاثیر GHSV بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن و گزینش‌پذیری متان برای کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $2Ce-20Ni/Al_2O_3$ ۱۰۳
شکل ۳-۳۲- پایداری میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن (a) و گزینش‌پذیری متان (b) برای کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $2Ce-20Ni/Al_2O_3$ ۱۰۴
شکل ۳-۳۳- الگوهای XRD کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی با فلزهای دوم مختلف که در دمای ۴۵۰°C کلسینه شده‌اند ۱۰۵
شکل ۳-۳۴- ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C ۱۰۷
شکل ۳-۳۵- منحنی توزیع اندازه حفرات کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C ۱۰۷

شکل ۳-۳۶- نمودار TPR کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی ۱۰۹
شکل ۳-۳۷- میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی در دماهای مختلف ۱۱۰
شکل ۳-۳۸- میزان گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های تک فلزی و دو فلزی در دماهای مختلف ۱۱۲
شکل ۳-۳۹- ایزوترم‌های جذب/دفع نیتروژن برای کاتالیست‌های دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف لانتانیم ۱۱۴
شکل ۳-۴۰- منحنی توزیع اندازه حفرات کاتالیست‌های دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف لانتانیم ۱۱۵
شکل ۳-۴۱- نمودار TPR کاتالیست‌های دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف لانتانیم ۱۱۶
شکل ۳-۴۲- میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن (a) و میزان گزینش‌پذیری متان (b) کاتالیست‌های دو فلزی کلسینه شده در دمای ۴۵۰°C و تهیه شده با بارگذاری‌های مختلف لانتانیم ۱۱۷
شکل ۳-۴۳- میزان تبدیل مونوکسیدکربن برای کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $10La-20Ni/Al_2O_3$ در دماهای مختلف واکنش ۱۱۹
شکل ۳-۴۴- میزان گزینش‌پذیری متان کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $10La-20Ni/Al_2O_3$ در دماهای مختلف واکنش ۱۲۰
شکل ۳-۴۵- تاثیر نسبت خوراک بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن (a) و گزینش-پذیری متان (b) کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $10La-20Ni/Al_2O_3$ ۱۲۲
شکل ۳-۴۶- تاثیر GHSV بر روی میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن (a) و گزینش‌پذیری متان (b) کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $10La-20Ni/Al_2O_3$ ۱۲۴
شکل ۳-۴۷- پایداری میزان تبدیل دی‌اکسیدکربن (a) و گزینش‌پذیری متان (b) کاتالیست‌های $20Ni/Al_2O_3$ و $10La-20Ni/Al_2O_3$ ۱۲۶
شکل ۳-۴۸- نمودار آرنیوس با محدوده دمایی ۲۰۰°C تا ۳۰۰°C ۱۲۸
شکل ۳-۴۹- تغییرات نرخ واکنش مصرف دی‌اکسیدکربن به عنوان تابعی از فشار جزیی هیدروژن ۱۳۲
شکل ۳-۵۰- تغییرات نرخ واکنش مصرف دی‌اکسیدکربن به عنوان تابعی از فشار جزیی دی‌اکسیدکربن ۱۳۳
شکل ۳-۵۱- مکانیزم جذب سطحی Elay–Rideal (ER) ۱۳۷
شکل ۳-۵۲- مکانیزم جذب سطحی Langmuir–Hinshelwood (LH)، جذب دو

واکنش‌دهنده‌ی مجزا برروی سطح کاتالیست..... ۱۳۸
شکل ۳-۵۳- مکانیزم جذب سطحی Langmuir–Hinshelwood (LH)، جذب دو واکنش‌دهنده‌ی مجزا برروی دو مکان فعال..... ۱۳۹

فهرست علامت‌های اختصاری (Abreviations)

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
GHSV	Gas Hourly Space Velocity
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
TPR	Temperature Programmed Reduction
XRD	X-Ray Diffraction
TEM	Transmission Electron Microscopy
TPD	Temperature Programmed desorption
TPO	Temperature-programmed oxidation
SEM	Scanning Electron Microscopy
gr	Gram
nm	Nanometer
ml	Millimeter
cm	Centimeter

فصل اول

فرآیند متان‌سازی و کاتالیست‌های مربوطه