

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

زوج شدن اکسایشی متان روی کاتالیزور سه فلزی
 $Mn+A_2WO_4$ پایه دار؛ تاثیر بستر
(A = Li, Na, K or Cs)

توسط:

وجیهه ترابی

استاد راهنما:

دکتر عظیم ملک زاده

اساتید مشاور:

دکتر یدالله مرتضوی

دکتر عباسعلی خدادادی

شهریورماه ۱۳۸۹



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

زوج شدن اکسایشی متان روی کاتالیزور سه فلزی

$Mn+A_2WO_4$ پایه دار؛ تاثیر بستر

(A = Li, Na, K or Cs)

توسط:

وجیهه ترابی

استاد راهنما:

دکتر عظیم ملک زاده

اساتید مشاور:

دکتر یدالله مرتضوی

دکتر عباسعلی خدادادی

شهریورماه ۱۳۸۹

به نام خدا

زوج شدن اکسایشی متان روی کاتالیزور سه فلزی $Mn+A_2WO_4$
پایه‌دار؛ تاثیر بستر (A = Li, Na, K or Cs)

به وسیله‌ی:

وجیهه ترابی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

دکتر عظیم ملک‌زاده، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر یدالله مرتضوی، استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران (استاد مشاور)

دکتر عباسعلی خدادادی، استاد دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه تهران (استاد مشاور)

دکتر سید جواد معافی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (داور)

دکتر غلامحسین گریوانی، استادیار دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (داور)

دکتر سید سعیدرضا اسلامی استادیار دانشکده علوم زمین دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۸۹

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین
روزگار ان، بهترین پشتیبان است به پاس قلب های بزرگشان که
فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید و
به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

همه وجودم تقدیم به آن بزرگ مرتبه‌ای که مقدر تنها ولایت است آن عزیزی که اگر آهنگ
متوازن حکم و همراهی اش بود زندگی معنا و مفهومی نداشت. ای خدای هر بودن، امیدم تو
هستی و شاکرم بر این که توفیق این راه را برایم عرضه کردی که بندگی فقط تو را سرود و اقرار با همه وجودم
دارم که آنچه که داده‌ای بیش از شایستگی من است اگر چه این درخور بخشندگی توست. اکنون که به
یاری خداوند متعال و لطف و عنایت حضرت دوست، این پرورش به پایان رسیده، بر خود می‌دانم
که با نهایت تواضع و با کمال افتخار و سربلندی از زحمات بی‌دریغ استاد کرامت‌دار جناب آقای دکتر
ملک زاده که درس صبر و استقامت از ایشان آموختم تشکر و قدردانی کنم.

از اساتید مشاور جناب آقای دکتر عباسعلی خدا دادی و جناب آقای دکتریدالله مرتضوی نهایت
سپاس و تشکر دارم و نیز از اساتید ارجمند، جناب آقای دکتر غلامحسین گریوانی و جناب آقای
دکتر سید جواد معانی که بابت پذیرفتن داوری این پایان نامه مرا از نقطه نظرات ارزشمندشان بهره‌مند
نمودند سپاسگزارم.

چکیده

زوج شدن اکسایشی متان روی کاتالیزور سه فلزی $Mn+A_2WO_4$ پایه دار؛ تاثیر بستر (A = Li, Na, K or Cs)

به وسیله‌ی:

وجیهه ترابی

در این تحقیق، تاثیر بستر کاتالیزوری بر واکنش زوج شدن اکسایشی متان (OCM)، روی کاتالیزور سه فلزی $4\% Mn+A+3.13\% W$ پایه دار تحت GHSV برابر $13400 \text{ mL/gr}_{Cat}.h$ در رآکتور بستر ثابت مطالعه شد. A یون قلبیایی لیتیم، سدیم، پتاسیم یا سزیم به ترتیب با درصد وزنی 0.27 ، 0.78 ، $1/2$ و $2/6$ می‌باشد. کاتالیزورها با طیف‌بینی مادون قرمز، الگوی پراش پرتو ایکس، فلورسانس پرتو ایکس، پلاسما جفت شده القایی، نورسنجی شعله‌ای، جذب اتمی، میکروسکوپ روبشی الکترونی همراه با طیف‌بینی پخش انرژی و کاهش برنامه‌ریزی شده دمایی مشخصه‌یابی شدند. هدایت الکتریکی کاتالیزورها نیز در جو اکسنده هوا یا اکسیژن و جو واکنش زوج شدن اکسایشی متان اندازه‌گیری شد. هدف اصلی در این تحقیق دست‌یابی به کاتالیزوری با گزینش‌پذیری بالا برای واکنش زوج شدن اکسایشی متان است. عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با بسترهای متفاوت سیلیس متخلخل، پرلیت متخلخل و کوارتز غیرمتخلخل با هم مقایسه شد. کاتالیزورهای تهیه شده با بستر سیلیس بهترین عملکرد را از خود نشان دادند. بستر کاتالیزوری نقش بسزایی در عملکرد کاتالیزور در واکنش زوج شدن اکسایشی متان دارد. بلوری شدن در حین انجام واکنش زوج شدن اکسایشی متان در کنار سایر عوامل، به تشکیل کاتالیزوری مطلوب کمک می‌کند. کاتالیزورهای تهیه شده با کوارتز طبیعی بلوری عملکرد پایینی دارند. کوارتز طبیعی غیر متخلخل است. با توجه به بلوری بودن پایه کوارتز استفاده شده، تخلخل پایه و از بین رفتن آن طی ساخت کاتالیزور عامل مهمی در رسیدن به کاتالیزوری مطلوب است. به این ترتیب در تهیه کاتالیزور لازم است که پایه تخلخل کافی داشته باشد. همچنین تاثیر یون‌های قلبیایی خاکی، تنها یا به فرم تنگستات در حضور لیتیم و منگنز روی کوارتز طبیعی بررسی شد. این نمونه‌ها با طیف‌بینی مادون قرمز، الگوی پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ روبشی الکترونی تعیین مشخصات شدند. با افزایش این ناخالصی‌ها به کوارتز، ساختار کوارتز بدون تغییر باقی می‌ماند ولی چگالی صفحات تغییر می‌کند. کوارتز بسیار پایدار است. تغییر برجسته چگالی صفحات 101 و 100 کوارتز در حضور منگنز، لیتیم و کلسیم دلیل بر تغییر تقارن بلور کوارتز است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول
۱	۱- مقدمه
۲	۱-۱- منابع عظیم گاز طبیعی
۲	۲-۱- متان جزء اصلی گاز طبیعی
۳	۳-۱- تبدیل متان به فراورده های با ارزش تر
۳	۱-۳-۱- تبدیل غیرمستقیم متان
۴	۲-۳-۱- تبدیل مستقیم متان
۴	۱-۲-۳-۱- اکسیداسیون جزئی متان
۴	۲-۲-۳-۱- زوج شدن متان با کلر
۵	۳-۲-۳-۱- زوج شدن اکسایشی متان
۵	۴-۱- دلایل عدم موفقیت OCM در مقیاس تجاری
۶	۵-۱- OCM در ایران
۶	۶-۱- هدف فرایند OCM
۷	۷-۱- پارامترهای ارزیابی کاتالیزور OCM
۹	۸-۱- رآکتورهای OCM
۹	۹-۱- فرایندهای OCM
۱۰	۱-۹-۱- فرایند همزمان
۱۰	۲-۹-۱- فرایند متوالی اکسا-کاهشی
۱۰	۱۰-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده
۱۰	۱-۱۰-۱- کاتالیزورهای OCM
۱۲	۱-۱-۱۰-۱- ترکیبات فلزات قلیایی و قلیایی خاکی
۱۲	۲-۱-۱۰-۱- لانتانیدها و اکتینیدها
۱۳	۳-۱-۱۰-۱- فلزات واسطه
۱۳	۲-۱۰-۱- بررسی تاثیر مساحت سطح کاتالیزور در واکنش OCM
۱۴	۳-۱۰-۱- تاثیر کاتالیزور $Mn+Na_2WO_4/SiO_2$ در OCM
۱۵	۴-۱۰-۱- تاثیر مقادیر Na_2WO_4 و Mn بر عملکرد کاتالیزور $Mn+Na_2WO_4/SiO_2$
۱۶	۵-۱۰-۱- بررسی اجزای فعال در کاتالیزور $Mn+Na_2WO_4/SiO_2$

۵۲	۳-۱-۵- بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی و طیف بینی پخش انرژی
۵۶	۳-۱-۷- بررسی نتایج هدایت الکتریکی
۵۶	۳-۱-۸- بررسی نتایج تست عملکرد
۵۹	۳-۲- بررسی تاثیر یون های قلیایی خاکی، تنها یا به فرم تنگستات، بر کوارتز طبیعی در حضور یا عدم حضور لیتیم و منگنز
۵۹	۳-۲-۱- بررسی نتایج طیف بینی مادون قرمز
۶۲	۳-۲-۲- بررسی نتایج الگوی پراش پرتو ایکس
۶۴	۳-۲-۳- محاسبه اندازه ذرات با استفاده از معادله شرر
۶۶	۳-۲-۴- بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی
۶۷۸	۳-۲-۵- نتایج تاثیر افزاینده ها با بررسی اندیس میلر

فصل چهارم

۷۰	۴-۱- نتیجه گیری
۷۰	۴-۲- پیشنهادات
۷۰	مراجعه

پوست

۷۸	شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.27\%Li+3.13\%W)/SiO_2$ قبل از تست عملکرد
۸۱	شکل ۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.27\%Li+3.13\%W)/SiO_2$ پس از تست عملکرد
۸۱	شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.78\%Na+3.13\%W)/SiO_2$ قبل از تست عملکرد
۸۲	شکل ۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.78\%Na+3.13\%W)/SiO_2$ پس از تست عملکرد
۸۲	شکل ۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+1.2\%K+3.13\%W)/SiO_2$ قبل از تست عملکرد
۸۳	شکل ۶: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+1.2\%K+3.13\%W)/SiO_2$ پس از تست عملکرد
۸۳	شکل ۷: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+2.6\%Cs+3.13\%W)/SiO_2$ قبل از تست عملکرد
۸۴	شکل ۸: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+2.6\%Cs+3.13\%W)/SiO_2$ پس از تست عملکرد
۸۴	شکل ۹: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ی پرلیت با اندازه ذرات ۱۰۰-۶۰ مش، ۸ ساعت کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد
۸۵	شکل ۱۰: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.27\%Li+3.13\%W)/Perlite$ قبل از تست عملکرد
۸۶	شکل ۱۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.27\%Li+3.13\%W)/Perlite$ پس از تست عملکرد
۸۶	عملکرد

- شکل ۱۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.78\%Na+3.13\%W)/Perlite$ قبل از تست عملکرد ۸۷
- شکل ۱۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.78\%Na+3.13\%W)/Perlite$ پس از تست عملکرد ۸۷
- شکل ۱۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+1.2\%K+3.13\%W)/Perlite$ قبل از تست عملکرد ۸۸
- شکل ۱۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+1.2\%K+3.13\%W)/Perlite$ پس از تست عملکرد ۸۸
- شکل ۱۶: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+2.6\%Cs+3.13\%W)/Perlite$ قبل از تست عملکرد ۸۹
- شکل ۱۷: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+2.6\%Cs+3.13\%W)/Perlite$ پس از تست عملکرد ۸۹
- شکل ۱۸: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ی کوارتز طبیعی (NQ) ۹۰
- شکل ۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه ی کوارتز طبیعی (NQ) ، ۸ ساعت کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد ۹۰
- شکل ۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.27\%Li+3.13\%W)/NQ$ قبل از تست عملکرد ۹۱
- شکل ۲۱: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.27\%Li+3.13\%W)/NQ$ پس از تست عملکرد ۹۱
- شکل ۲۲: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.78\%Na+3.13\%W)/NQ$ قبل از تست عملکرد ۹۲
- شکل ۲۳: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+0.78\%Na+3.13\%W)/NQ$ پس از تست عملکرد ۹۲
- شکل ۲۴: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+1.2\%K+3.13\%W)/NQ$ قبل از تست عملکرد ۹۳
- شکل ۲۵: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+1.2\%K+3.13\%W)/NQ$ پس از تست عملکرد ۹۳
- شکل ۲۶: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+2.6\%Cs+3.13\%W)/NQ$ قبل از تست عملکرد ۹۴
- شکل ۲۷: الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) کاتالیزور $(4\%Mn+2.6\%Cs+3.13\%W)/NQ$ پس از تست عملکرد ۹۴
- شکل ۲۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های تهیه شده با بستر سیلیس ۹۵
- شکل ۲۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های تهیه شده با بستر کوارتز طبیعی ۹۶
- شکل ۳۰: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه کوارتز طبیعی ۹۷
- شکل ۳۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه Ca/NQ ۹۷
- شکل ۳۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه $CaWO_4/NQ$ ۹۸
- شکل ۳۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه $0.1\%Li + CaWO_4/NQ$ ۹۸
- شکل ۳۴: آنالیز EDS نمونه $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/SiO_2$ ۹۹
- شکل ۳۵: آنالیز EDS نمونه $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/SiO_2$ ۱۰۰
- شکل ۳۶: آنالیز EDS نمونه $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/NQ$ ۱۰۱

- شکل ۳۷: آنالیز EDS نمونه (4%Mn+3.13%W+0.78 %Na)/NQ ۱۰۲
- شکل ۱: منحنی کالیبراسیون نور سنجی شعله ای مربوط به نمونه (4%Mn+0.27%Li+3.13%W)/NQ ۱۰۳
- شکل ۲: منحنی کالیبراسیون نور سنجی شعله ای مربوط به نمونه (4%Mn+0.78%Na+3.13%W)/NQ ۱۰۳
- شکل ۳: منحنی کالیبراسیون نور سنجی شعله ای مربوط به نمونه (4%Mn+1.2%K+3.13%W)/NQ ۱۰۳
- شکل ۴: منحنی کالیبراسیون جذب اتمی مربوط به نمونه های (4%Mn+A+3.13%W)/NQ که A یون های
قلیایی است. ۱۰۴

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۱۴	جدول ۱-۱: عملکرد کاتالیزورهای گزارش شده به وسیله جیانگ و همکارانش.
۲۴	جدول ۱-۲: کاتالیزورهای سه فلزی تهیه شده در بررسی واکنش OCM.
۲۶	جدول ۲-۲: ترکیب شیمیایی پرلیت.
۲۷	جدول ۳-۲: کاتالیزورهای یک، دو، سه و چهار فلزی تهیه شده در بررسی تاثیر یون های قلیایی خاکی روی کوارتز.
۳۲	جدول ۴-۲: فشار تنظیم شده ی قسمت های مختلف کروماتوگراف گازی.
۳۲	جدول ۵-۲: دمای تنظیم شده ی قسمت های مختلف کروماتوگراف گازی.
۴۰	جدول ۱-۳: آنالیز تعیین درصد وزنی اکسید عناصر در ترکیب نمونه پرلیت توسط دستگاه XRF مدل Bruker axS-S4 EXPLORER.
۴۴	جدول ۲-۳: اندازه ذرات کاتالیزورها با بستر سیلیس بر اساس معادله ی شرر.
۴۴	جدول ۳-۳: اندازه ذرات کاتالیزورها با بستر پرلیت بر اساس معادله ی شرر.
۴۵	جدول ۴-۳: اندازه ذرات کاتالیزورها با بستر کوارتز طبیعی بر اساس معادله ی شرر.
۴۵	جدول ۵-۳: اندازه ذرات کاتالیزورها بر اساس منابع با استفاده از معادله ی شرر.
۵۱	جدول ۶-۳: در صد کمی عناصر موجود در کاتالیزورهای تهیه شده با بستر کوارتز طبیعی.
۵۲	جدول ۷-۳: نتایج آنالیز EDS برخی از کاتالیزورها.
۵۴	جدول ۸-۳: تاثیر پایه بر دمای کاهش اکسید منگنز پایه دار، تهیه شده با مقدار منگنز و روش یکسان.
۵۷	جدول ۹-۳: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه سیلیس نسبت ۱/۱ متان به هوا.
۵۷	جدول ۱۰-۳: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه سیلیس نسبت ۵/۱ متان به اکسیژن.
۵۸	جدول ۱۱-۳: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه پرلیت نسبت ۱/۱ متان به هوا.
۵۸	جدول ۱۲-۳: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه پرلیت نسبت ۵/۱ متان به اکسیژن.
۵۸	جدول ۱۳-۳: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه کواتز طبیعی (NQ) نسبت ۱/۱ متان به هوا.
۵۹	جدول ۱۴-۳: نتایج تست عملکرد کاتالیزورهای تهیه شده با پایه کواتز طبیعی (NQ) نسبت ۵/۱ متان به اکسیژن.
۶۵	جدول ۱۵-۳: نتایج اندازه ذرات با استفاده از معادله شرر.

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱: آزمایش پایداری کاتالیزور $Mn+Na_2WO_4/SiO_2$ طی ۱۰۰۰ ساعت در رآکتور بستر ثابت در دمای $۸۰۰-۹۰۰^{\circ}C$ ، $CH_4/O_2 = ۲/۴-۳/۴$:۱-۱:۰/۸۴-۲/۵، $Y_{CO} = ۵$ ، $Y_{CO_2} = ۴$ ، $Y_{C_2} = ۳$ ، $Y_{C_2+} = ۲$ ، $S_{C_2} = ۱$ ؛	۱۸
شکل ۱-۲: سیستم آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی عملکرد کاتالیزور مستقر در آزمایشگاه کاتالیست دانشکده شیمی دانشگاه دامغان.....	۲۱
شکل ۲-۲: نمای سیستم آزمایشگاهی طراحی شده برای بررسی عملکرد کاتالیزور.....	۲۲
شکل ۳-۲: نمای رآکتور آزمایشگاهی جهت تست کاتالیزوری و اندازه گیری هدایت الکتریکی.....	۲۳
شکل ۴-۲: جریان سنج حبابی.....	۲۳
شکل ۵-۲: نمای مدار اندازه گیری هدایت الکتریکی.....	۲۹
شکل ۶-۲: نمای سیستم اندازه گیری هدایت الکتریکی.....	۳۰
شکل ۷-۲: نمای رآکتور TPR.....	۳۵
شکل ۱-۳: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورهای $(4wt\%Mn+A+3.13wt\%W)/SiO_2$ قبل از انجام تست عملکرد، A یون قلیایی (a) Li، (b) Na، (c) K و (d) Cs است.	۳۹
شکل ۲-۳: ۱: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزورهای $(4wt\%Mn+A+3.13wt\%W)/SiO_2$ بعد از انجام تست عملکرد، A یون قلیایی (a) Li، (b) Na، (c) K و (d) Cs است.	۳۹
شکل ۳-۳: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (a) نمونه پرلیت و کاتالیزورهای $(4 wt \%Mn+A+3.13 wt \%W)/Perlite$ قبل از انجام تست عملکرد، A یون قلیایی (b) Li، (c) Na، (d) K و (e) Cs است.	۴۱
شکل ۴-۳: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (a) نمونه پرلیت و کاتالیزورهای $(4 wt \%Mn+A+3.13 wt \%W)/Perlite$ پس از تست عملکرد، A یون قلیایی (b) Li، (c) Na، (d) K و (e) Cs است.	۴۱
شکل ۵-۳: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (a) نمونه کوارتز طبیعی و کاتالیزورهای $(4wt \%Mn+A+3.13\%W)/NQ$ قبل از انجام تست عملکرد، A یون قلیایی (b) Li، (c) Na، (d) K و (e) Cs است.	۴۲
شکل ۶-۳: مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس (a) نمونه کوارتز طبیعی و کاتالیزورهای $(4wt \%Mn+A+3.13 wt \%W)/NQ$ پس از تست عملکرد، A یون قلیایی (b) Li، (c) Na، (d) K و (e) Cs است.	۴۳

- شکل ۳-۷: طیف مادون قرمز نمونه های (a) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/SiO_2$ ، (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/SiO_2$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+1.2\%K)/SiO_2$ ، (d) $(4\%Mn+3.13\%W+2.6\%Cs)/SiO_2$ ، قبل از انجام تست عملکرد و (e) SiO_2 ۴۷
- شکل ۳-۸: طیف مادون قرمز نمونه های (a) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/SiO_2$ ، (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/SiO_2$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+1.2\%K)/SiO_2$ ، (d) $(4\%Mn+3.13\%W+2.6\%Cs)/SiO_2$ ، پس از انجام تست عملکرد و (e) SiO_2 ۴۸
- شکل ۳-۹: طیف مادون قرمز (a) کانی پرلیت و نمونه های (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/Perlite$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/Perlite$ ، (d) $(4\%Mn+3.13\%W+1.2\%K)/Perlite$ ، (e) $(4\%Mn+3.13\%W+2.6\%Cs)/Perlite$ قبل از انجام تست عملکرد ۴۹
- شکل ۳-۱۰: طیف مادون قرمز (a) کانی پرلیت و نمونه های (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/Perlite$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/Perlite$ ، (d) $(4\%Mn+3.13\%W+1.2\%K)/Perlite$ ، (e) $(4\%Mn+3.13\%W+2.6\%Cs)/Perlite$ پس از انجام تست عملکرد ۴۹
- شکل ۳-۱۱: طیف مادون قرمز نمونه های (a) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/NQ$ ، (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/NQ$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+1.2\%K)/NQ$ ، (d) $(4\%Mn+3.13\%W+2.6\%Cs)/NQ$ و (e) کوارتز طبیعی قبل از انجام تست عملکرد ۵۰
- شکل ۳-۱۲: طیف مادون قرمز نمونه های (a) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/NQ$ ، (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/NQ$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+1.2\%K)/NQ$ ، (d) $(4\%Mn+3.13\%W+2.6\%Cs)/NQ$ و (e) کوارتز طبیعی پس از انجام تست عملکرد ۵۱
- شکل ۳-۱۳: تصاویر SEM کاتالیزورهای تهیه شده با بستر سیلیس و کوارتز ۵۳
- شکل ۳-۱۴: نتایج آنالیز TPR کاتالیزورهای (a) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/SiO_2$ ، (b) $(4\%Mn+3.13\%W+0.27\%Li)/NQ$ ، (c) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/SiO_2$ و (d) $(4\%Mn+3.13\%W+0.78\%Na)/NQ$ ۵۵
- شکل ۳-۱۵: طیف مادون قرمز نمونه های (a) کوارتز طبیعی، (b) کوارتز طبیعی کلسینه شده در $800^\circ C$ ۶۰
- شکل ۳-۱۶: طیف مادون قرمز نمونه های (a) کوارتز طبیعی کلسینه شده در $800^\circ C$ ، (b) $5\%MgWO_4/NQ$ ، (c) $5\%CaWO_4/NQ$ ، (d) $5\%SrWO_4/NQ$ و (e) $5\%BaWO_4/NQ$ ۶۱
- شکل ۳-۱۷: طیف مادون قرمز نمونه های (a) کوارتز طبیعی کلسینه شده در $800^\circ C$ ، (b) $0.1\%Li+5\%MgWO_4/NQ$ ، (c) $0.1\%Li+5\%CaWO_4/NQ$ ، (d) $0.1\%Li+5\%SrWO_4/NQ$ و (e) $0.1\%Li+5\%BaWO_4/NQ$ ۶۱
- شکل ۳-۱۸: طیف مادون قرمز نمونه های (a) کوارتز طبیعی کلسینه شده در $800^\circ C$ ، (b) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%MgWO_4/NQ$ ، (c) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%CaWO_4/NQ$ ، (d) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%SrWO_4/NQ$ و (e) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%BaWO_4/NQ$ ۶۲
- شکل ۳-۱۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های (a) $0.45\%Mg/NQ$ ، (b) $0.70\%Ca/NQ$ ، (c) $1.30\%Sr/NQ$ ، (d) $1.78\%Ba/NQ$ ، (e) کوارتز طبیعی کلسینه شده در $800^\circ C$ و (f) کوارتز طبیعی ۶۳
- شکل ۳-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های (a) $5\%MgWO_4/NQ$ ، (b) $5\%CaWO_4/NQ$ ، (c) $5\%SrWO_4/NQ$ و (d) $5\%BaWO_4/NQ$ و (e) کوارتز طبیعی ۶۳
- شکل ۳-۲۱: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های (a) $0.1\%Li+5\%MgWO_4/NQ$ ، (b) $0.1\%Li+5\%CaWO_4/NQ$ ، (c) $0.1\%Li+5\%SrWO_4/NQ$ ، (d) $0.1\%Li+5\%BaWO_4/NQ$ و (e) کوارتز طبیعی ۶۴
- شکل ۳-۲۲: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های (a) کوارتز طبیعی، (b) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%MgWO_4/NQ$ ، (c) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%SrWO_4/NQ$ ، (d) $4\%Mn+0.1\%Li+5\%BaWO_4/NQ$ و (e) کوارتز طبیعی ۶۴

- ۶۴.....4%Mn+0.1%Li+5%CaWO₄/NQ (e) و 4%Mn+0.1%Li+5%BaWO₄/NQ (d)
شکل ۳-۲۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های (a) NQ، (b) Ca/NQ، (c) 5wt% CaWO₄/NQ و (d) 0.1wt%Li+5wt%CaWO₄/NQ و (e) 4wt%Mn+0.1wt%Li+5wt%CaWO₄/NQ
- ۶۶..... 4wt%Mn+0.1wt%Li+5wt%CaWO₄/NQ (e) و 0.1wt%Li+5wt%CaWO₄/NQ (d)
- ۶۷.....شکل ۳-۲۴: اندیس های میلر در نمونه کوارتز طبیعی
- ۶۸.....شکل ۳-۲۵: مقایسه نسبت شدت صفحات ۱۰۱/۱۰۰

فهرست نشانه های اختصاری

AA = Atomic Absorption
BET = Brunauer–Emmett–Teller Surface Area Determination
C = Conversion
Cat = Catalyst
C+S = Conversion + Selectivity
C₂₊ = Hydrocarbon Molecules
FB = Fixed Bed
FBR = Fluidized Bed Reactor
FID= Flammable Ionization Detector
FP = Flame photometry
FWHM = Full Width at Half Maximum
GC = Gas Chromatograph
GHSV= Gas Hourly Space Velocity
ICP = Inductive Coupling Plasma
IR = Infrared Spectroscopy
NQ = Natural Quartz
OCM = Oxidative Coupling of Methane
PMR = Porous Membrane Reactor
Redox = Oxidation-Reduction
S = Selectivity
SEM = Scanning Electron Microscopy
STP = Standard Temperature and Pressure
TPR = Temperature Programmed Reduction
XRD = X-Ray Diffraction
XRF = X-Ray Fluorescence
Y = Yield

فصل اول

مقدمہ

۱- مقدمه

۱-۱- منابع عظیم گاز طبیعی

منابع فسیلی و تجدیدناپذیر در جهان روبه‌کاهش است. این امر گرایش به سمت مصرف گاز طبیعی را افزایش داده است. بنابراین برای افزایش ارزش افزوده گاز طبیعی اتخاذ روش‌هایی برای تبدیل این انرژی ارزان به دیگر فراورده‌های هیدروکربنی مورد نیاز است. فراوانی و در دسترس بودن این منبع عظیم منجر به گسترش تحقیقات پیرامون آن شده است.

بر اساس گزارش انجمن جهانی انرژی، تا سال ۲۰۲۰ گاز طبیعی به عنوان سوخت و مهم‌تر از آن به عنوان منبع تولید محصولات پتروشیمی در جایگزینی با نفت رقابت خواهد کرد. پیش بینی می‌شود تا سال ۲۰۳۰ تقاضای جهانی برای گاز طبیعی به ۴/۷ میلیارد متر مکعب در روز افزایش یابد. این رقم بیان‌گر رشد سالانه‌ی ۲ درصدی تقاضای گاز طبیعی است. بر این اساس بسیاری از کشورهای تولیدکننده و صادرکننده‌ی گاز طبیعی تاکید می‌کنند بر توسعه‌ی فن‌آوری‌های تبدیل گاز طبیعی دارند.

افزایش رو به رشد منابع گاز طبیعی، تخمین ۶۱۸۳-۷۱۰۰ تریلیون فوت مکعب ذخایر گازی جهان را در پی دارد. طبق روند کنونی مصرف سالانه‌ی دنیا، دسترسی به منابع گازی تا ۶۰-۷۰ سال دیگر مورد انتظار است [۱]. منطقه‌ی خاورمیانه حدود ۳۰ درصد ذخایر گاز طبیعی دنیا را در خود دارد. در این میان سهم ایران حدود ۱۷ درصد از کل ذخایر گاز طبیعی جهان (بیش از ۹۷۴ تریلیون فوت مکعب)، است که پس از روسیه در رتبه‌ی دوم جهانی قرار دارد [۲]. با توجه به فراوانی و ارزان بودن گاز طبیعی در ایران گسترش تحقیقات پیرامون آن به منظور تبدیل گاز طبیعی به محصولات پتروشیمی با ارزش می‌تواند تحولی عظیم در عرصه‌ی انرژی ایجاد کند.

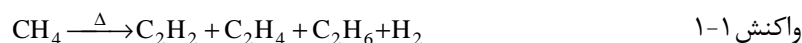
۱-۲- متان جزء اصلی گاز طبیعی

بخش عمده گاز طبیعی را متان تشکیل می‌دهد به طوری که حدود ۹۰ درصد گاز طبیعی شامل متان است. در حال حاضر، گاز طبیعی پس از جداسازی اجزای نامطلوب نظیر H_2S و

CO₂ به طور عمده به عنوان سوختی تمیز و ارزان مصرف می‌شود. از آنجایی که متان نسبت به سایر ترکیبات هیدروکربنی پایدارتر است، شکستن پیوندها در این مولکول نیاز به انرژی نسبتاً زیادی دارد. متان با انرژی پیوندی معادل ۱۰۵ kcal/mol از پایدارترین آلکان‌ها به حساب می‌آید. با وجود پایداری این مولکول، پژوهش‌های بسیاری برای وارد کردن این مولکول در واکنش‌ها صورت گرفته است. بنابراین تبدیل متان به هیدروکربن‌های با ارزش به خصوص اتیلن، به عنوان ترکیب کلیدی محصولات پتروشیمی، جایگاه بسیار مهمی از لحاظ اقتصادی و علمی دارد. همچنین تعداد زیادی از منابع گاز طبیعی در نقاط دوردستی قرار گرفته است که انتقال از طریق شبکه‌ی خط لوله به مناطق مصرف را غیراقتصادی می‌سازد. از این رو سعی بر این است تا گاز طبیعی و در مرحله‌ی اول متان، به مواد با ارزش تری تبدیل گردد.

۱-۳- تبدیل متان به فراورده‌های با ارزش تر

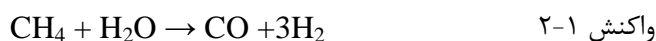
شکستن پیوندها در مولکول متان به انرژی زیادی نیاز دارد. طی فرایند پیرولیز، متان در دمای بالا هیدروژن زدایی شده و پس از زوج شدن، به محصولات دو کربنی تبدیل می‌شود (واکنش ۱-۱).



تبدیل متان به سایر مواد شیمیایی به دو روش کلی مستقیم و غیرمستقیم انجام می‌شود. طی دو دهه اخیر تحقیقات گسترده بر روی روش‌های تبدیل مستقیم متان به اتان، اتیلن، فرمالدئید، متانل و ... انجام شده است.

۱-۳-۱- تبدیل غیرمستقیم متان

در این روش، ابتدا متان به گاز سنتز^۱، مخلوطی از هیدروژن و مونوکسیدکربن، تبدیل و سپس این گاز از طریق فرایندهای دیگر به محصولات با ارزش تر تبدیل می‌گردد. گاز سنتز طبق واکنش زیر از طریق فرمینگ با بخار آب تولید می‌شود (واکنش ۱-۲).



این واکنش گرماگیر است و با استفاده از کاتالیزور نیکل در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۲۰ اتمسفر انجام می‌شود. گاز سنتز در فرایندهای صنعتی بعدی به متانل (واکنش ۱-۳)، بنزین

^۱ Synthetic Gas