

اکسیداسیون جزئی بوتان با استفاده از کاتالیست‌های نیکلی بر پایه زئولیت

پژوهش‌نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۲

صفحه ۹۹-۱۰۹، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۸۹/۱۱/۲۰

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۱/۲/۲۷

میلاد محیطی اصلی^۱، محمود زیارتی^{۱*} و ناهید خندان^۲

۱- دانشکده شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۲- پژوهشکده صنایع شیمیایی، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

maziarati@mut.ac.ir

مقدمه

هیدروژن یک ماده اولیه مهم در صنایع شیمیایی می‌باشد که در فرآیندهای گوناگون از قبیل سنتز متانول و سنتز آمونیاک به کار می‌رود [۱ و ۲]. همچنین هیدروژن به عنوان سوخت در موتورهای راکت سوخت مایع و شاتل‌های فضایی به کار گرفته می‌شود [۳ و ۴]. علاوه بر این، مدت مدیدی است که استفاده از هیدروژن به عنوان سوخت در پیل‌های سوختی مطرح است. هیدروژن از روش‌های مختلفی نظیر ریفرمینگ بخار [۵]، اتوترمال ریفرمینگ [۶]، اکسیداسیون جزئی کاتالیستی [۷ و ۸]، تبدیل به گاز کردن [۹] و پیرولیز [۱۰] تولید می‌گردد. از میان این روش‌ها، فرآیندهای ریفرمینگ و اکسیداسیون که از هیدروکربن‌ها به عنوان ماده اولیه استفاده می‌کنند، بیشتر مورد توجه هستند. اکسیداسیون جزئی هیدروکربن که طبق واکنش ۱ اتفاق می‌افتد، یک واکنش گرمازا است که به تولید هیدروژن نیز ختم می‌شود. واکنش اکسیداسیون کامل هیدروکربن‌ها یک واکنش به شدت گرمازا است که

چکیده

در این مقاله، واکنش اکسیداسیون جزئی بوتان در یک راکتور بستر سیال و در شرایط عملیاتی مختلف انجام شد. برای این منظور، ابتدا این واکنش بدون دخالت کاتالیست در دماها و نسبت‌های گاز به هوای ورودی مختلف بررسی گردید. نتایج نشان داد که میزان تبدیل گاز بوتان در دماهای بالاتر بیشتر است. اما این سیر صعودی در دماهای بالاتر از ۶۵۰ °C با شیب کمتری ادامه می‌یابد. علاوه بر این، نسبت مولی هوا به سوخت بررسی شد که نسبت بهینه هوا به گاز ۶ به ۱ تعیین گردید. سپس واکنش اکسیداسیون جزئی بوتان با استفاده از کاتالیست‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج آزمایش‌های راکتوری نشان داد که کاتالیست Ni/Y دارای فعالیت، گزینش پذیری و پایداری بهتری نسبت به کاتالیست‌های دیگر می‌باشد. با این کاتالیست، درصد تبدیل و گزینش پذیری نسبت به هیدروژن به ترتیب ۸۹٪ و ۶۸٪ به دست آمد. افزودن فلز مس باعث افزایش پایداری کاتالیست گردید.

1. Steam Reforming (SR)
2. Autothermal Reforming (ATR)
3. Catalytic Partial Oxidation (CPO)
4. Gasification
5. Pyrolysis

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون جزئی، بوتان، کاتالیست، Ni/Y، زئولیت

استفاده از توری‌های کریستالی میکروسکوپی را برای توضیح دادن مکانیسم واکنش اکسیداسیون جزئی در بستر کاتالیستی به کار بردند [۲۰]. کاتالیست‌های با عناصر فعال کبالت، نیکل و آهن و فلزات نجیب (Ir و Ru, Rh, Pd, Pt) در فرآیند اکسیداسیون جزئی متان مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۱-۲۶]. کاتالیست‌های نیکلی به دلیل قیمت پایین بیشتر مورد توجه هستند [۲۳]. تا کنون تحقیقی در زمینه اکسیداسیون جزئی کاتالیستی بوتان صورت نگرفته است و تنها یک تحقیق در رابطه با مخلوط بوتان و پروپان با درصد مشخص انجام شده است. در این تحقیق، لائوسیرپوچانا و همکاران [۲۴] واکنش اکسیداسیون را با استفاده از کاتالیست‌های Ce-ZrO₂ با نسبت‌های مختلف Ce به Zr دوپ شده با La, Gd, Nb و Sm در دمای C ۸۵۰ بررسی نمودند. آن‌ها بالاترین فعالیت را برای کاتالیست Ce-ZrO₂ دوپ شده با La به دست آوردند. در این تحقیق، واکنش اکسیداسیون جزئی گاز بوتان برای تولید هیدروژن به طور کامل بررسی گردید. آزمایش‌ها در دو بخش با کاتالیست و بدون کاتالیست انجام شد. برای این منظور از کاتالیست‌های نیکلی با پایه زئولیتی برای انجام واکنش استفاده گردید.

بخش تجربی

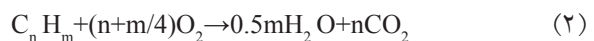
آماده‌سازی کاتالیست

کاتالیست‌های نیکل بر روی پایه‌های زئولیتی به روش هم‌رسوبی و با استفاده از نمک‌های نترات فلزات در حضور کربنات سدیم به عنوان عامل رسوب‌دهنده ساخته شد. در کلیه کاتالیست‌ها نیکل ۸٪ وزنی در نظر گرفته شد. کلسیناسیون کاتالیست‌ها در حضور جریانی از هوا در دمای C ۷۰۰ انجام گرفت. در این تحقیق از هیدروژن تولیدی در واکنش اکسیداسیون جزئی غیرکاتالیستی برای احیای کاتالیست استفاده شد. برای این منظور سوخت و هوا با نسبت ۱ به ۶ وارد راکتور گردید و فرآیند احیاء به مدت ۴ ساعت و در دمای C ۶۵۰ انجام شد.

سیستم راکتوری

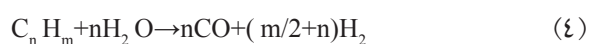
در این تحقیق از یک راکتور لوله‌ای (قطر داخلی = ۱۶ cm، قطر خارجی = ۲۲ cm و طول = ۷۰ cm) از جنس استنلس

محصول هیدروژن به همراه ندارد. این واکنش طبق رابطه ۲ انجام می‌گیرد:



مطالعات انجام گرفته بر روی فرآیند اکسیداسیون جزئی، وجود سینتیک دومرحله‌ای یعنی مکانیسم غیر مستقیم را نشان می‌دهد [۱۱ و ۱۲].

در مکانیسم غیرمستقیم، ابتدا اکسیداسیون کامل انجام می‌گیرد، جایی که هیدروکربن با اکسیژن واکنش داده تا آب و دی‌اکسیدکربن به همراه خارج شدن گرما از احتراق تشکیل می‌شود (واکنش ۲). پس از آن، ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ CO₂ (خشک) انجام می‌گیرد و آب و دی‌اکسید کربن تولید شده، هیدروکربن را مصرف می‌نمایند (واکنش‌های ۳ و ۴) [۱۳].



واکنش اکسیداسیون به شدت گرمازا و سرعت واکنش معمولاً خیلی سریع است [۱۴]. برخلاف ریفرمینگ بخار، اکسیداسیون جزئی می‌تواند با و بدون کاتالیست انجام گیرد. زیرا دمای بالای تولید شده در ناحیه شعله راکتور، می‌تواند یکنواختی خوبی را در فاز گاز ایجاد نماید. اکسید کننده می‌تواند هوا، هوای غنی شده یا اکسیژن باشد. اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، واکنش ناهمگن گاز طبیعی یا هیدروکربن‌های مایع با اکسیژن روی کاتالیست جامد برای تولید گاز سنتز می‌باشد. کاتالیست، پایه و شرایط عملیاتی موارد کلیدی این فرآیند هستند. واکنش اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، انعطاف‌پذیری بالاتر و تمایل کمتری به تشکیل کک دارد. از آن جا که در اکسیداسیون جزئی کاتالیستی، سرعت واکنش بالاست، اندازه راکتور فوق‌العاده کوچک بوده و در مقایسه با اکسیداسیون جزئی غیرکاتالیستی تولید کک و یا محصولات جانبی کمتر است. اولین تحقیق در این زمینه راهیکمن و اشمیت به وسیله اسفنج‌های سرامیکی پوشیده شده با رودیوم برای نشان دادن عملی بودن اکسیداسیون جزئی کاتالیستی در یک سیستم کوچک انجام دادند [۱۵ و ۱۶]. بیش از چند دهه تحقیق در زمینه فهم و توسعه سیستم کاتالیستی بهتر برای این فرآیند انجام شده است [۱۷-۱۹]. اخیراً لیوبوسکی و همکاران

دمای راکتور به دمای احیاء رساننده و جریان ورودی با شرایط بهینه به دست آمده در بخش اول آزمایش‌ها، برقرار گردید. پس از احیاء کاتالیست، شرایط عملیاتی راکتور در شرایط مورد نظر تنظیم شد. در نهایت، پس از پایدار شدن شرایط عملیاتی راکتور، از جریان خروجی نمونه‌برداری گردید. شرایط عملیاتی به کار رفته در هر دو بخش از آزمایش‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

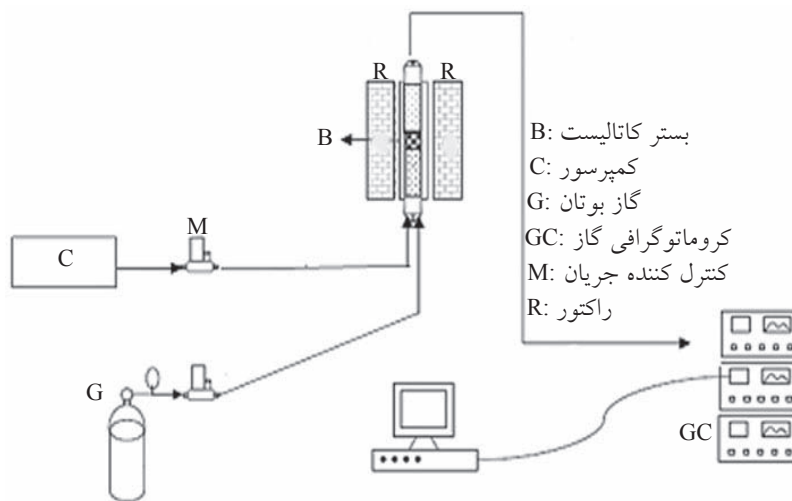
آنالیز کاتالیست‌ها و محصولات

پس از آماده‌سازی کاتالیست‌ها، از آنها آنالیز XRD به عمل آمد. این آنالیز با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر ساخت کمپانی فیلیپس^۲ مدل PW ۱۸۰۰ انجام شد. آنالیز BET نیز بر روی کاتالیست‌ها انجام گرفت. گازهای خروجی از راکتور با استفاده از یک دستگاه کروماتوگرافی با گاز مجهز به شناساگر هدایت گرمایی و با ستون غربال مولکولی ۵x آنالیز گردید.

استیل مجهز به سیستم کنترل دما استفاده شد (شکل ۱). ابتدای راکتور با دانه‌های غربال مولکولی^۱ به منظور اختلاط بیشتر گازها و زمان ماند بیشتر پر گردید. با توجه به اینکه راکتور به صورت عمودی قرار گرفته و دبی جریان طوری تنظیم گردید که بستر کاتالیستی به صورت شناور درآید، می‌توان گفت که راکتور مورد استفاده از نوع راکتور بسترسیال بود.

روش انجام آزمایش‌های راکتوری

آزمایش‌ها در دو بخش بدون کاتالیست و با کاتالیست انجام گرفت. در بخش اول، ابتدا دمای راکتور به دمای مورد نظر افزایش داده شد. سپس جریان ورودی با نسبت مطلوب از سوخت و هوا برقرار گردید. در نهایت، پس از پایدار شدن شرایط عملیاتی راکتور، از جریان خروجی نمونه‌برداری گردید. در بخش دوم از آزمایش‌ها، ابتدا ۱ گرم از کاتالیست در داخل راکتور قرار داده شد. سپس



شکل ۱- شماتیک فرآیند اکسیداسیون بوتان

جدول ۱- شرایط عملیاتی بکار رفته در آزمایش‌ها

آزمایش‌ها	دما °C	نسبت مولی هوا به گاز	دبی هوا (lit/min)	مقدار کاتالیست (گرم)
بخش اول	۶۵۰-۷۵۰	۱ به ۲۲	۱/۱	-
بخش اول	۶۵۰	۱ به ۶	۰/۶	-
بخش دوم	۶۵۰	۱ به ۶	۰/۶	۱

1. Molecular Sieve
2. PHILIPS

بحث و نتایج

در این تحقیق، آزمایش‌ها در دو بخش اکسیداسیون بدون کاتالیست و با کاتالیست انجام گرفت. در اینجا نتایج هر بخش به صورت جداگانه مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

اکسیداسیون نرمال بوتان بدون کاتالیست

تعیین دمای بهینه

دما یکی از پارامترهای بسیار مهم در واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. به همین دلیل ابتدا سعی گردید این پارامتر مورد بررسی قرار گیرد. شکل ۲ میزان تبدیل بوتان در دماهای مختلف با نسبت حجمی سوخت به هوای ۱ به ۲۲ را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود واکنش در دماهای کمتر از 600°C انجام نمی‌شود. با افزایش دما، میزان تبدیل نیز بیشتر می‌گردد. این تغییرات تا دمای 650°C سیر صعودی دارد و از این دما بالاتر تغییرات نامحسوس است و درصد تبدیل تقریباً با شیب کمی افزایش می‌یابد.

شکل ۳ گزینش‌پذیری محصولات واکنش در خروجی راکتور در همین نسبت گاز به هوا را نشان می‌دهد. با افزایش دما، درصد گازهای هیدروژن و مونواکسیدکربن موجود در جریان خروجی افزایش و گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن کاهش می‌یابد. این افزایش و کاهش به این دلیل است که واکنش‌های ریفرمینگ (واکنش ۳ و ۴) گرماگیر بوده و با افزایش دما سرعت آنها بیشتر می‌شود. بنابراین دی‌اکسیدکربن و آب تولیدی در واکنش

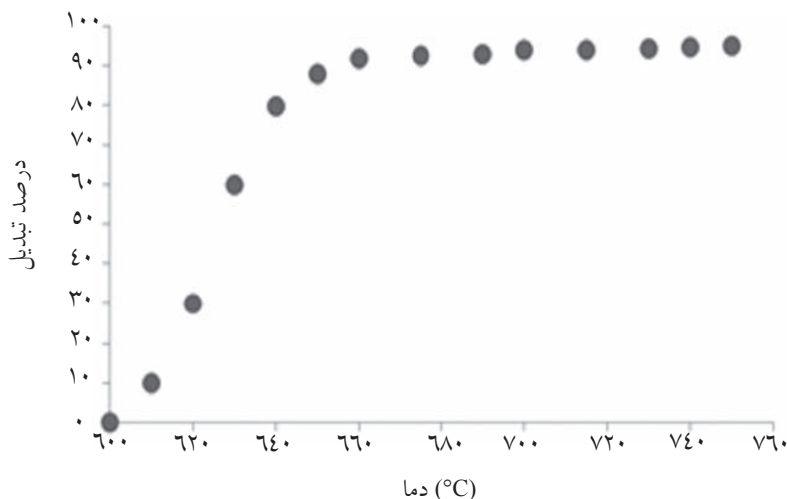
اکسیداسیون کامل (واکنش ۲) در واکنش‌های ریفرمینگ به هیدروژن و مونواکسیدکربن تبدیل می‌شود. اما این افزایش در مقدار هیدروژن و مونواکسیدکربن بعد از دمای 650°C کند می‌شود علت این امر این است که در دماهای بالاتر واکنش تجزیه بوتان به هیدروکربن‌های سبک‌تر شروع می‌شود. واکنش تجزیه با واکنش‌های اکسیداسیون و ریفرمینگ برای مصرف بوتان رقابت می‌کند و باعث تغییر توزیع محصولات به صورت شکل ۳ می‌شود [۲۴]. از آنجا که دماهای بالاتر مستلزم استفاده از مواد با استحکام بالا و توانایی تحمل دماهای بالا می‌باشد و طبیعتاً این مواد از نظر قیمت گران می‌باشند، بنابراین، از نظر اقتصادی بهتر است واکنش در دمای پایین‌تری انجام گیرد. از این رو دمای بهینه برای انجام واکنش با کاتالیست 650°C انتخاب گردید. درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$(5) \quad \text{بوتان باقیمانده بوتان اولیه} = \frac{\text{بوتان اولیه}}{\text{بوتان باقیمانده بوتان اولیه}} = \text{درصد تبدیل}$$

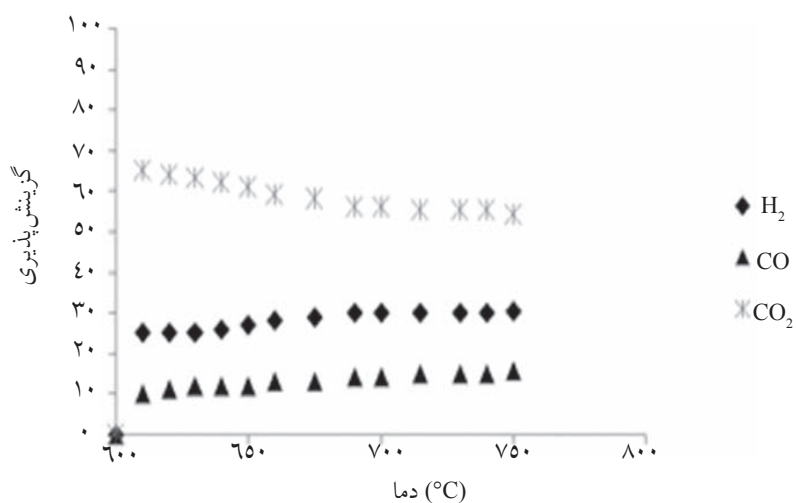
$$(6) \quad \text{مقدار } i \text{ در محصول} = \frac{\text{مقدار کل محصولات}}{\text{مقدار کل محصولات}} = i \text{ گزینش‌پذیری}$$

بررسی اثر نسبت سوخت به هوا

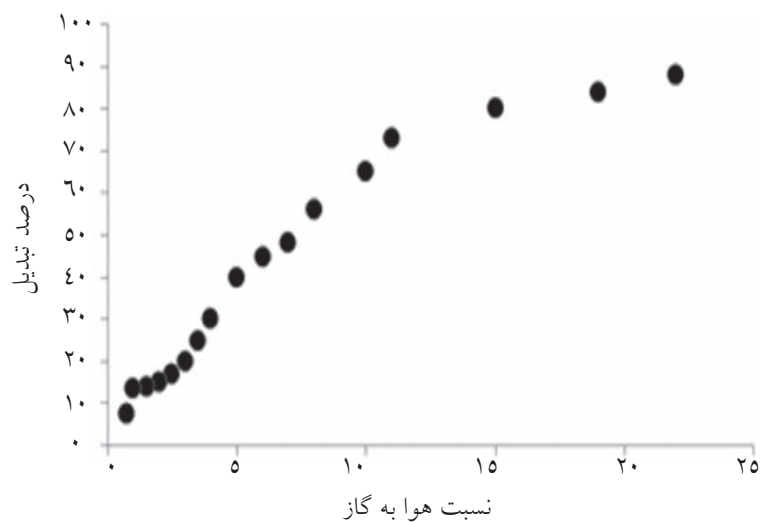
شکل‌های ۴ و ۵ نتایج حاصل از واکنش اکسیداسیون گاز بوتان در دمای 650°C و با نسبت‌های مختلف گاز به هوا را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴ دیده می‌شود، با افزایش نسبت هوا به گاز، درصد تبدیل افزایش می‌یابد.



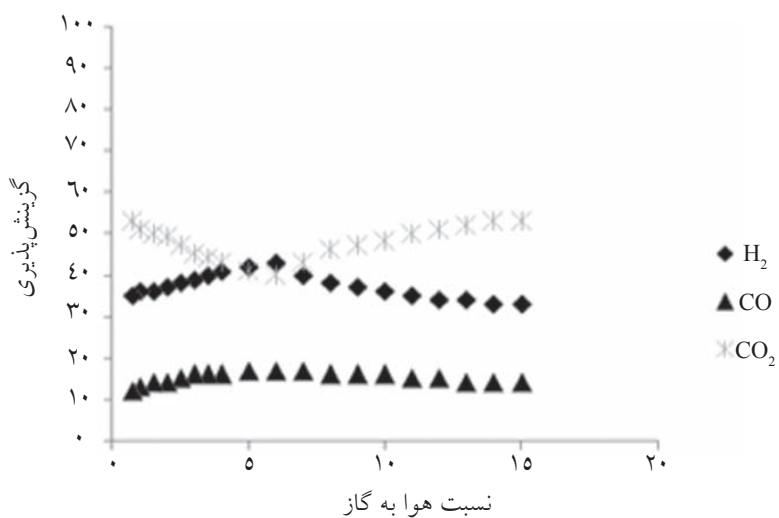
شکل ۲- تغییرات میزان تبدیل گاز بوتان برحسب دما مطابق جدول ۱



شکل ۳- تغییرات گزینه پذیرش محصولات برحسب دما در اکسیداسیون جزئی گاز بوتان برحسب شرایط مطابق جدول ۱



شکل ۴- میزان تبدیل گاز بوتان در فرآیند اکسیداسیون جزئی نرمال بوتان برحسب شرایط مطابق جدول ۱



شکل ۵- گزینه پذیرش محصولات واکنش در جریان خروجی از راکتور برحسب شرایط مطابق جدول ۱

احیای کاتالیست به مقدار قابل توجهی هیدروژن نیاز است تا بتوان در مدت زمان معین کاتالیست را احیا کرد. با توجه به دلایل اشاره شده، نسبت ۶ به ۱ هوا به گاز برای انجام واکنش‌های کاتالیستی انتخاب گردید.

اکسیداسیون نرمال بوتان با استفاده از کاتالیست

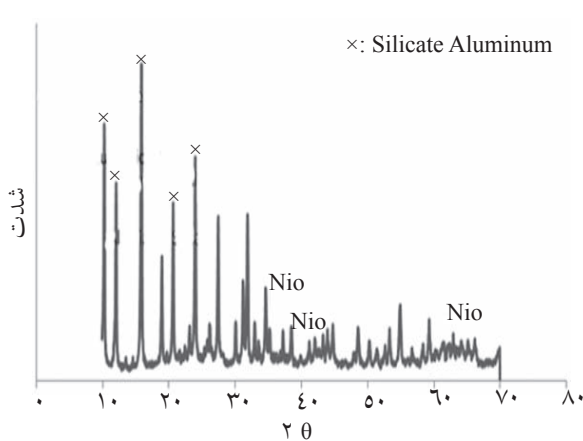
بعد از انتخاب شرایط بهینه، کاتالیست‌های با پایه زئولیتی برای تست در راکتور قرار داده شدند. جدول ۲ لیستی از زئولیت‌های مورد استفاده در این آزمایش و مساحت سطح ویژه کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. برای اطمینان از کلسینه شدن کامل کاتالیست‌ها و اطمینان از تشکیل فازهای مورد نظر، آنالیز XRD بر روی نمونه‌های کاتالیستی انجام گرفت. شکل‌های ۷ تا ۱۰، طیف‌های حاصل از آنالیز XRD این کاتالیست‌ها را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، کاتالیست‌های ساخته شده شامل زئولیت به عنوان پایه و جزء نیکی می‌باشد و هیچ یک از کاتالیست‌ها ناخالصی ندارند. بنابراین کاتالیست‌های مورد نظر با موفقیت تهیه شده‌اند.

این افزایش را می‌توان به اکسیداسیون کامل تر بوتان نسبت داد. مطابق شکل ۵، با افزایش نسبت هوا به گاز ورودی تا نسبت ۶ به ۱، گزینش پذیری هیدروژن و مونواکسیدکربن افزایش می‌یابد و بعد از این نسبت، کاهش کمی دارد. علت این امر این است که با افزوده شدن مقدار هوا، واکنش ۲ بیشتر انجام می‌گیرد. همچنین اکسیژن اضافی موجود در سیستم با هیدروژن و مونواکسیدکربن حاصل از واکنش محترق می‌شود.

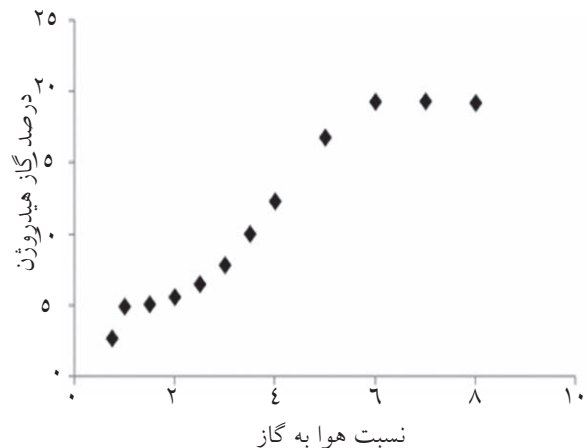
شکل ۶ میزان گاز هیدروژن با نسبت‌های مختلف هوا به گاز را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، میزان هیدروژن موجود در گاز خروجی بیشترین مقدار است. در نسبت ۶ به ۱ هوا به گاز، اکسیژن موجود در گاز خروجی به صفر می‌رسد. به همین دلیل این نسبت برای آزمایش‌های کاتالیستی به کار رفت. زیرا اکسیژن اضافی با کاتالیست واکنش داده و عکس عمل احیاء صورت می‌گیرد و امکان احیای کاتالیست از بین می‌رود. بعد از این نسبت، میزان اضافی اکسیژن موجود در سیستم موجب می‌شود واکنش ۲ بیشتر انجام شود. همچنین برای

جدول ۲- خصوصیات زئولیت‌های به کار رفته برای ساخت کاتالیست‌های با پایه زئولیت

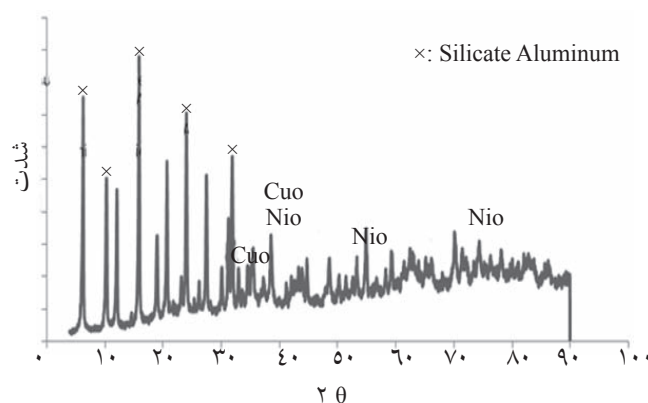
زئولیت	نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	شکل کاتیون ظاهری	درصد وزنی Na_2O	مساحت سطح m^2/g
ZSM5	۵۰	آمونیم	۰/۰۵	۴۲۵
Y	۸۰	هیدروژن	۰/۰۳	۷۰۰
Mordenite	۹۰	هیدروژن	۰/۰۵	۵۰۰



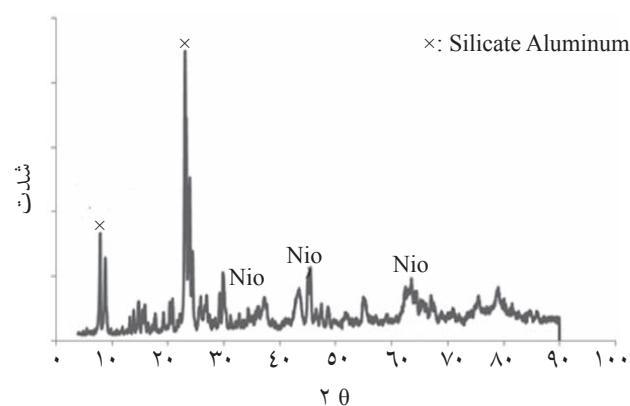
شکل ۷- طیف XRD از کاتالیست Ni/Y



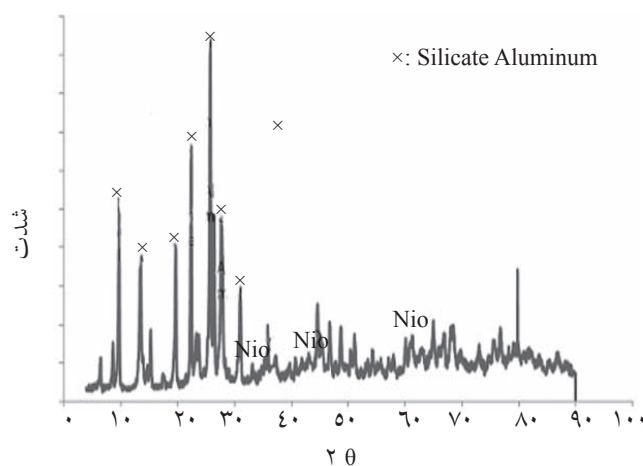
شکل ۶- گاز هیدروژن خروجی با نسبت‌های مختلف هوا به گاز برحسب شرایط مطابق جدول ۱



شکل ۸- طیف XRD از کاتالیست Ni-Cu/Y



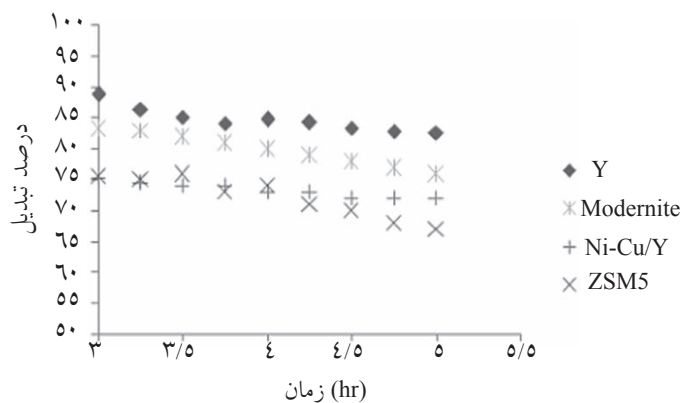
شکل ۹- طیف XRD از کاتالیست Ni/ZSM5



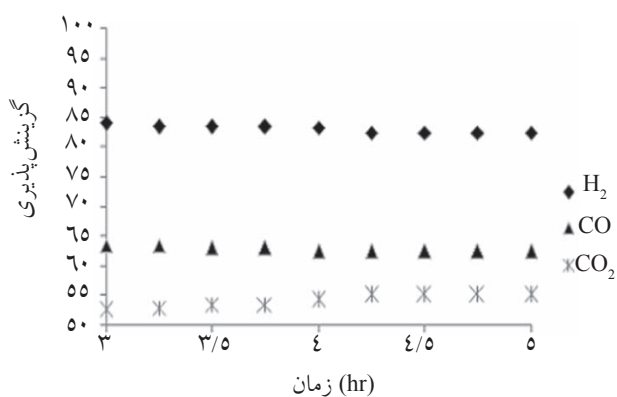
شکل ۱۰- طیف XRD از کاتالیست Ni/Mordenite

که در عمل نیز این گونه است. شکل های ۱۲ تا ۱۵ گزینش پذیری محصولات با کاتالیست های زئولیتی را نشان می دهد. همان گونه که در شکل ها مشهود است، گزینش پذیری هیدروژن و مونواکسید کربن نسبت به حالت بدون کاتالیست افزایش و گزینش پذیری دی اکسید کربن کاهش یافته است.

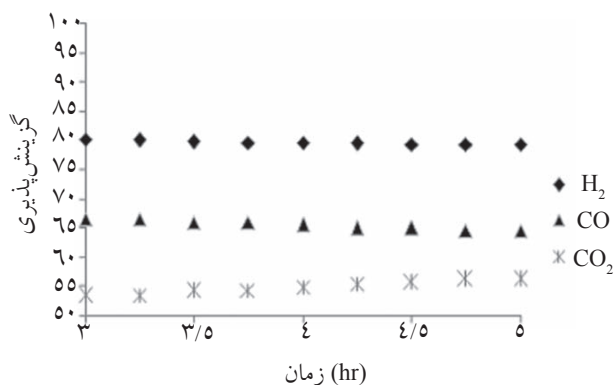
تغییرات میزان تبدیل گاز بوتان بر حسب زمان در حضور کاتالیست های مختلف در شکل ۱۱ رسم شده است. این شکل نشان می دهد که زئولیت Y بیشترین میزان تبدیل را دارد. مطابق جدول ۲، این کاتالیست دارای مساحت سطح بیشتری نسبت به دیگر زئولیت ها می باشد. مساحت سطح بالا انتظار عملکرد بهتری از این کاتالیست را به دنبال دارد



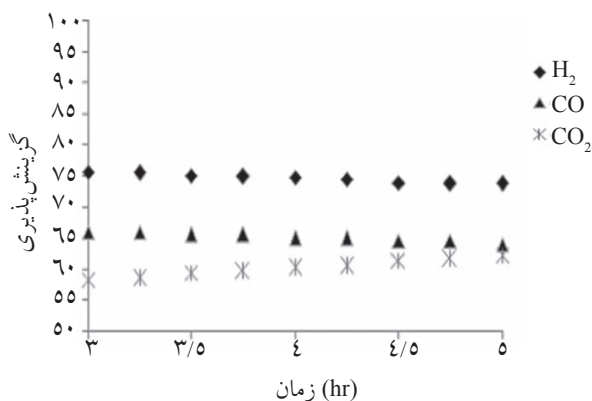
شکل ۱۱- میزان تبدیل گاز بوتان با کاتالیست‌های زئولیتی برحسب شرایط مطابق جدول ۱



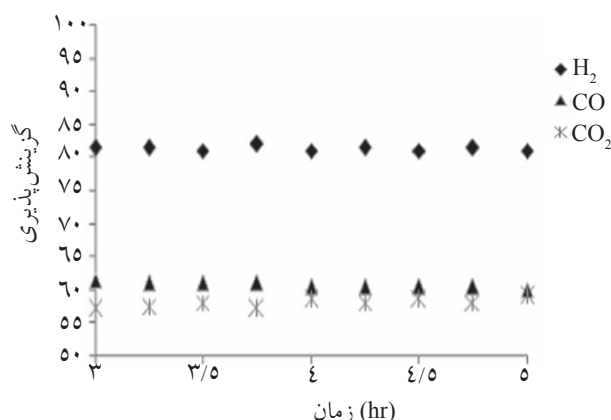
شکل ۱۲- گزینش پذیری محصولات واکنش با کاتالیست با پایه زئولیتی Y برحسب شرایط مطابق جدول ۱



شکل ۱۳- گزینش پذیری محصولات واکنش با کاتالیست با پایه زئولیتی Mordenite برحسب شرایط مطابق جدول ۱



شکل ۱۴- گزینش پذیری محصولات واکنش با کاتالیست با پایه زئولیتی ZSM5 برحسب شرایط مطابق جدول ۱



شکل ۱۵- گزینه پذیرش محصولات واکنش با کاتالیست Ni-Cu/Y برحسب شرایط مطابق جدول ۱

کاتالیست زئولیت Y، میزان پایداری آن با ثابت ماندن میزان درصد تبدیل بهتر شده است. ترتیب فعالیت کاتالیست‌ها به صورت: Ni/Y > Ni/Mordenite > Ni-Cu/Y > Ni/ZSM5 بود.

نتایج مربوط به گزینه پذیرش برای گاز هیدروژن و میزان تبدیل گاز بوتان در واکنش اکسیداسیون جزئی بدون کاتالیست و با کاتالیست Ni/Y در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست به میزان قابل توجهی عملکرد واکنش را بهبود بخشیده است.

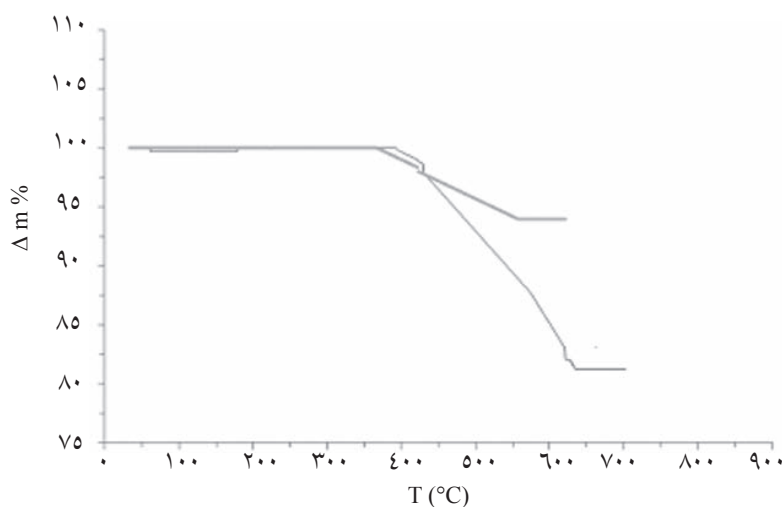
پایداری کاتالیست

برای محاسبه پایداری کاتالیست‌ها، آنالیز ترموگراویمتری^۱ بر روی آنها انجام گرفت. شکل ۱۶ نتایج حاصل از این آزمایش را نشان می‌دهد.

این امر نشان‌دهنده این است که کاتالیست‌ها، واکنش ریفرمینگ را کاتالیزوری نموده‌اند. یعنی دی‌اکسیدکربن تولید شده از واکنش اکسیداسیون کامل (واکنش ۲) به هیدروژن و مونوآکسیدکربن (واکنش‌های ۳ و ۴) تبدیل شده است. همان‌طور که در شکل‌ها دیده می‌شود، بالاترین گزینه پذیرش برای هیدروژن با کاتالیست زئولیت Y به دست آمده است. مطابق شکل ۱۱، با افزودن فلز مس به

جدول ۳- مقایسه سیستم بدون کاتالیست و با کاتالیست منتخب در اکسیداسیون جزئی نرمال بوتان با شرایط مطابق با جدول ۱

سیستم	درصد تبدیل گاز بوتان	گزینه پذیرش هیدروژن (%)
بدون کاتالیست	۴۵	۴۳
با کاتالیست Ni/Y	۸۹	۶۸



شکل ۱۶- نتایج آنالیز ترموگراویمتری برای کاتالیست‌های Ni-Cu/Y و Ni/Y

نتیجه گیری

افزایش دما باعث افزایش عملکرد اکسیداسیون جزئی می‌گردد. این افزایش عملکرد تا دمای نزدیک به 650°C صعودی بوده ولی بعد از این دما، سیر صعودی با شیب کمی ادامه می‌یابد. نسبت گاز به هوای ورودی به راکتور در میزان تبدیل گازهای خروجی موثر است. نسبت هوا به گاز ۶ به ۱ انتخاب گردید. از بین کاتالیست‌های آزمایش شده، کاتالیست Ni/Y عملکرد سیستم را بهتر کرد. با این کاتالیست به گزینش پذیری بهتر برای هیدروژن و میزان درصد تبدیل بالاتری از بوتان دست پیدا کردیم. افزودن فلز مس باعث افزایش پایداری کاتالیست منتخب گردید.

کاتالیست نیکل، واکنش کراکینگ هیدروکربن‌ها که منجر به تولید کک می‌شود را کاتالیزوری می‌کند. کک تشکیل شده در طول زمان باعث کاهش عملکرد و در موارد شدید از کارافتادگی مواضع فعال کاتالیست می‌گردد. آنالیز ترموگراویمتری آنالیزی است که با دادن حرارت به کاتالیست مستعمل، کک روی سطح آن از بین می‌رود و با کاهش جرم همراه است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، میزان کاهش جرم در کاتالیست Ni-Cu/Y کمتر از کاتالیست Ni/Y می‌باشد. این مطلب مؤید این است که افزودن مس به کاتالیست Ni/Y باعث افزایش میزان پایداری کاتالیست در اثر کاهش کک تولیدی می‌شود.

مراجع

- [1] Ahmed S., and Krumpelt M., "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 291-301, 2001.
- [2]. Seo Y. S., Shirley A., and Kolaczowski S. T., "Evaluation of thermodynamically favourable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies", J. Power Sources, Vol. 108, pp. 213-215, 2002.
- [3]. Kumar S., and Prajapati J. K., "Hydrogen production by partial oxidation of methane: modeling and simulation", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 6655-6668, 2009.
- [4]. Corbo P., and Migliardini F., "Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 55-66, 2007.
- [5]. Nguyen B., and Leclerc C., "Catalytic partial oxidation of methyl acetate as a model to investigate the conversion of methyl esters to hydrogen", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 1295-1303, 2008.
- [6]. Al-Hamamre Z., Voß S., and Trimis D., "Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 34, pp. 827-832, 2009.
- [7]. Simeone M., Salemme L., Scognamiglio D., Allouis C., and Volpicelli G., "Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 1252-1261, 2008.
- [8]. Qi A., Wang S., Ni C., and Wu D., "Autothermal reforming of gasoline on Rh-based monolithic catalysts", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 32, pp. 981-991, 2007.
- [9]. York A., Xiao T., and Green M., "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas", Topics in Catalysis, Vol. 22, pp. 345-358, 2003.
- [10]. Horn R., Williams K. A., Degenstein N. J., Bitsch-Larsen A., Nogare D. D., and Tupy S. A., "Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: oxidation and reforming zones", transport effects, and

- approach to thermodynamic equilibrium, *Journal of Catalysis*, Vol. 249, pp. 380-393, 2007.
- [11] Chen W. H., Chiu T. W., Hung C. I., and Lin M. L., "Hysteresis and reaction characterization of methane catalytic partial oxidation on rhodium catalyst", *Journal of Power Sources*, Vol. 194, pp. 467-477, 2009.
- [12] Liu K., Song Ch., and Subramani V., *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, American Institute of Chemical Engineers, 2010.
- [13] Recupero V., Pino L., Leonardo R. D., Lagana M., and Maggio G., "Hydrogen generator, via catalytic partial oxidation of methane for fuel cells", *J. Power Sources*, Vol. 71, pp. 208-214, 1998.
- [14] Kikuchi R., Iwasa Y., Takeguchi T., and Eguchi K., "Partial oxidation of CH₄ and C₃H₈ over hexaaluminate-type oxides", *Appl. Catal. A. Gen.*, Vol. 281, pp. 61-67, 2005.
- [15] Hickman D. A., and Schmidt L. D., "Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane", *Science*, Vol. 259, pp. 343-349, 1992.
- [16] Hickman D. A., and Schmidt L. D., "Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths", *Journal of Catalysis*, Vol. 138, pp. 267-275, 1992.
- [17] Lyubovsky M., Roychoudhury S., and Lapierre R., "Catalytic partial oxidation of methane to syngas at elevated pressures", *Catalysis Letters*, Vol. 99, pp. 113-118, 2005.
- [18] Mattos L. V., Rodino E., Resasco D. E., Possos F. B., and Noronha F. B., "Partial oxidation and CO₂ reforming of methane on Pt/Al₂O₃, Pt/ZrO₂, and Pt/Ce-ZrO₂ catalyst, *Fuel Process Technol*", Vol. 83, pp. 147-161, 2003.
- [19] Horn R., Williams K. A., Degenstein N. J., and Schmidt L. D., "Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations", *Journal of Catalysis*, Vol. 242, pp. 92-96, 2006.
- [20] Perkas N., Zhong Z., Chen L., Besson M., and Gedanken A., "Sonochemically prepared highdispersed Ru/TiO₂ mesoporous catalyst for partial oxidation of methane to syngas", *Catalysis Letters*, Vol. 103, pp. 9-15, 2005.
- [21] Nakagawa K., Ikenaga N., Teng Y., Kobayashi T., and Suzuki T., "Partial oxidation of methane to synthesis gas over iridium - nickel bimetallic catalysts", *Applied Catalysis. A. General*, Vol. 180, pp. 183-191, 1999.
- [22] Suzuki T., Iwanami H., Iwamoto O., and Kitahara T., "Pre-reforming of liquefied petroleum gas on supported ruthenium catalyst", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 935-940, 2001.
- [23] Avci A. K., Trimm D. L., Aksoylu A. E., and Onsan Z. I., "Ignition characteristics of Pt, Ni and PtNi catalysts used for autothermal fuel processing", *Catal. Lett.*, Vol. 88, pp. 17-22, 2005.
- [24] Laosiripojana N., Sutthisripok W., Kim-Lohsoontorn P., and Assabumrungrat S., "Reactivity of Ce-ZrO₂ (doped with La-, Gd-, Nb-, and Sm-) toward partial oxidation of liquefied petroleum gas: Its application for sequential partial oxidation/steam reforming", *Int. j. hydrogen energy*, Vol. 15, pp. 18-22, 2010.