

## مروری بر فن آوری‌های نوین تولید گاز سنتز

مظفر عبدالهی فر<sup>۱\*</sup>، حسین نکوئی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> مربی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کرمانشاه، کرمانشاه، ۹۷۵۵۱-۶۷۱۸۹، ایران

<sup>۲</sup> مربی گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد لامرد، فارس، ۵۵۳۸۸-۷۴۳۴۱، ایران

دریافت: ۹۱/۱۱/۱۰ پذیرش: ۹۲/۳/۲۵

### چکیده

گاز سنتز در تولید سوخت‌های سنتزی و مواد شیمیایی دارای اهمیت بالایی است و مصرف آن در آینده رو به افزایش است و به نظر می‌رسد این گاز به امیدوارکننده‌ترین ماده تولید سوخت‌های سنتزی تبدیل خواهد شد. این امر با افزایش پروژه‌های استفاده از سوخت‌های حاصل از گاز سنتز، به وضوح نمایان می‌باشد. این مقاله روش‌های مختلف تولید گاز سنتز را مورد بررسی قرار می‌دهد. در ابتدا تحقیقاتی درباره روش‌های قدیمی تولید گاز سنتز شامل تبدیل با بخار آب، اکسیداسیون جزئی و اتوترمال ریفورمینگ مرور می‌شوند و سپس فن‌آوری‌های نوین تولید این ماده اولیه صنعتی شامل ریفورمینگ خشک متان، اتان، پروپان، اتانول و دی‌متیل اتر و همچنین و فرایندهای ترکیبی مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرند و در نهایت کاربردهای گاز سنتز معرفی می‌شوند.

**کلمات کلیدی:** گاز سنتز، فن آوری‌های نوین، ریفورمینگ خشک

### مقدمه

گاز سنتز مخلوطی از گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن می‌باشد که معمولاً شامل دی‌اکسید کربن به عنوان یک ماده افزودنی می‌باشد. برای تولید گاز سنتز مواد اولیه متفاوتی استفاده شده است که شامل گاز طبیعی (متان) [۱]، هیدروکربن‌ها [۲]، زغال سنگ [۳] و غیره می‌باشند که اولین بار فونتانا در سال ۱۷۸۰ توانست با عبور دادن بخار از سطح ذغال کک داغ و سرخ شده گاز سنتز را تولید نماید [۳]. تولید گاز سنتز بر اساس خوراک ورودی مورد استفاده را می‌توان به دو نوع فرآیند متفاوت طبقه بندی نمود، یکی بر اساس گاز طبیعی یا هیدروکربن‌ها و دیگری بر اساس ذغال سنگ می‌باشد. به هر حال اگر گاز طبیعی و هیدروکربن‌های سنگین به عنوان خوراک اصلی در کارخانه‌های تولید گاز سنتز استفاده شوند، در این صورت سرمایه گذاری کمتری نسبت به ذغال سنگ مورد نیاز می‌باشد. هر چند منابع عظیم ذغال سنگ با قیمت ارزانتر نسبت به منابع هیدروکربنی در دسترس می‌باشند، ولی هزینه سرمایه گذاری اقتصادی برای واحدهای تولید گاز سنتز بر پایه ذغال سنگ سه برابر هزینه

\* m.abdollahifar@gmail.com



واحدها بر پایه گاز طبیعی است [۴]. با توجه به کاهش منابع نفتی، گاز طبیعی برای تولید گاز سنتز بسیار مناسب به نظر می‌رسد. بنابراین، ماده اولیه مقرون به صرفه برای تولید گاز سنتز، معمولاً گاز طبیعی می‌باشد که گاز غنی از هیدروژن بیش از حد نیاز (در فرایند با بخار آب) تولید می‌کند که بایستی با نسبت استوکیومتری گازهای سنتزی سازگار شود. بنابراین واحد تصفیه  $H_2/CO$  یا واحد تبدیل معکوس هیدروژن و  $CO_2$  در واحد تولید گاز سنتز مورد نیاز است.

گاز سنتز به عنوان یک ماده واسطه برای تولید فراورده‌های صنعتی خیلی مناسب می‌باشد و بر اساس شرایط واکنش و کاتالیزور مورد استفاده، مواد شیمیایی متفاوتی در واحدهای بزرگ صنعتی ممکن است تولید شود [۵]. از سال ۱۹۲۳ تبدیل گاز سنتز به سوخت مایع بدون سولفور و عدد اکتان یا ستان بالا با استفاده از سنتز فیشر-تروپش (F-T) مورد توجه قرار گرفته است. از لحاظ صنعتی متانول به عنوان یکی از مواد شیمیایی بسیار مهم همراه با الکل‌های سنگین دیگر می‌توانند از گاز سنتز به طور همزمان تولید شوند [۶]. مواد شیمیایی با ارزشی همچون آلدهیدها که یک گروه CHO دارند می‌توانند از واکنش هیدروفرمیل دار کردن که شامل واکنش مستقیم الفین و گاز سنتز می‌باشد، بدست آیند [۷]. واحدهای تولید آمونیاک همچنان بزرگترین مصرف کننده گاز سنتز می‌باشند. تمایل روز افزون در تبدیل گاز طبیعی به محصولات مایع در مقیاس بزرگتر، نیاز به تحقیق در مورد محدودیت‌های فن‌آوری‌های تبدیل و تولید به صرفه‌ی گاز سنتز را دو چندان می‌کند [۸].

با توجه به اهمیت تولید گاز سنتز به عنوان یکی از مواد اولیه مادر در تولید مواد شیمیایی و سوخت‌ها در صنایع شیمیایی، باعث تحقیقاتی بر روی روش‌های تولید گاز سنتز با نسبت مناسب و همچنین بدست آوردن روش بهینه از لحاظ اقتصادی گردیده است. در این مقاله ابتدا روشهای قدیمی تولید گاز سنتز که شامل تبدیل با بخار آب، اکسیداسیون جزئی و تبدیل خودگرمایی می‌باشند، معرفی می‌شوند و در ادامه روش‌های نوین که شامل ریفرمینگ خشک متان، اتان، پروپان، اتانول و دی متیل اتر و همچنین فن‌آوری‌های ترکیبی بررسی می‌شوند.

## فن‌آوری‌های تولید گاز سنتز

### ۱. فن‌آوری‌های قدیمی

فرایندهای قدیمی که در حال حاضر نیز از آنها در صنعت استفاده می‌شوند شامل تبدیل گاز طبیعی با بخار آب، اکسیداسیون جزئی و فرایند خودگرمایی می‌باشند که در ذیل هر یک، معرفی می‌شوند.

#### ۱.۱. تبدیل با بخار آب

تبدیل گاز طبیعی (متان) با بخار آب<sup>۱</sup> (SR) یک فرآیند شناخته شده برای تولید گاز سنتز است [۹]. اولین مطالعه‌ی تخصصی بر روی واکنش کاتالیستی بین بخار آب و متان توسط جاکوب و نیومن انجام و در سال ۱۹۲۴ چاپ شد [۱۰]. واکنش تبدیل با بخار آب (واکنش ۱) یک واکنش گرماگیر است که درون یک ریفرمر با استفاده

<sup>۱</sup> Steam reforming of methane

از کاتالیست (معمولاً نیکل به دلیل سرعت تبدیل بالا، پایداری طولانی و هزینه‌ی کمتر) روی می‌دهد. این مبدل‌ها درون یک کوره با مشعل‌هایی که در کنار و یا بالای کوره تعبیه شده‌اند، قرار می‌گیرند. عملیات این فرآیند معمولاً با بخار آب اضافه (نسبت مولی  $H_2O/CH_4 = 2-4$ ) در دمایی در حدود  $900 - 750^\circ C$  انجام می‌شود. ترکیب ابتدایی گاز سنتز خروجی، مخلوطی از هیدروژن،  $CO$ ،  $CO_2$  و متان واکنش نداده است، که نزدیک به حالت تعادل بین واکنش تبدیل با بخار آب و واکنش جابجایی گاز-آب (واکنش ۲) می‌باشد.



گاز سنتز بدست آمده از تبدیل با بخار آب معمولاً غنی از هیدروژن است. افزایش دما و کاهش فشار باعث افزایش نسبت  $H_2/CO$  می‌گردد و کاهش نسبت بخار آب به کربن این نسبت را کاهش خواهد داد [۷]. جریان برگشتی  $CO_2$  (Recycle) یا اضافه کردن  $CO_2$  در خوراک تا مقدار زیادی می‌تواند یک روش جایگزین برای تنظیم نسبت  $H_2/CO$  باشد. مسلماً، مشکلاتی در رابطه با اضافه نمودن  $CO_2$  به خوراک و تشکیل کربن توسط تجزیه متان (واکنش ۳) و واکنش بودارد<sup>۱</sup> (واکنش ۴) ایجاد می‌گردد، که باعث غیر فعال شدن کاتالیزر و خوردگی فلزی در ریفرمر می‌شود. این فرایندها علاوه بر مشکلات ذکر شده دارای معایب الف) هزینه‌ی زیاد تولید بخار فوق اشباع در دمای بالا، ب) تولید مقادیر قابل توجه دی‌اکسید کربن در گاز تولیدی در حین واکنش جابجایی گاز-آب (واکنش ۲) و ج) نسبت  $H_2/CO$  از مقدار مورد نیاز بهینه برای تولید متانول، اسید استیک و یا هیدروکربن‌ها، بیشتر می‌باشد. در سنتز فیشر-تروپش، نسبت بالای  $H_2/CO$ ، رشد زنجیره‌ی کربنی را کاهش می‌دهد. بنابراین روش‌های جایگزین دیگر در فرآیند تبدیل، شامل اکسیداسیون جزئی متان با اکسیژن یا هوا و تبدیل خودگرمایی متان کاربرد بیشتری یافته است.



## ۲.۱. اکسیداسیون جزئی متان

این فرآیند واکنش بین اکسیژن و گاز طبیعی (متان) در دما و فشار بالا برای تولید گاز سنتز می‌باشد. اکسیداسیون نسبتاً گرماده‌ی متان به گاز سنتز در اواسط قرن بیستم مورد بررسی قرار گرفت [۱۱ و ۱۲]. راکتور اکسیداسیون جزئی یک مخزن لوله‌ای شکل نسوز تحت فشار است که یک مشعل با طراحی خاص در بالای آن قرار گرفته است. در این فرآیند، اکسیژن را معمولاً حدود ۵۰-۴۰٪ بیشتر از مقدار مورد نیاز وارد می‌کنند و به همراه گاز طبیعی پیش گرم می‌شود، سپس با هم ترکیب شده و مورد اکسیداسیون جزئی قرار می‌گیرند. فرآیند اصلی می‌تواند با واکنش ۵ تعریف شود. با این حال، به علت عدم وجود کاتالیست، برای رسیدن به تبدیل کامل، بایستی دما بالا (تا حدود  $1500 - 1200^\circ C$ ) باشد. بنابراین احتراق کامل به  $CO_2$  و  $H_2O$  با واکنش‌های

<sup>1</sup> Bouduard



گرماگیر مانند تبدیل با بخار آب و تبدیل با  $\text{CO}_2$  انجام می‌شود. دمای خروجی در محدوده  $1000 - 1100^\circ\text{C}$  می‌باشد و گاز در این مرحله در نزدیکی تعادل ترمودینامیکی قرار می‌گیرد [۷ و ۱۳].



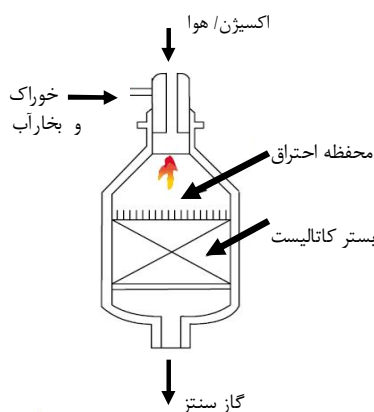
به خوبی مشخص شده است که اکسیداسیون جزئی متان به گاز سنتز می‌تواند به صورت واکنش همگن غیر کاتالیستی در دماهای بسیار بالا اتفاق بیافتد [۱۴]. استفاده از کاتالیست می‌تواند دمای عملیاتی را کاهش دهد. اولین گزارش از اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان توسط پرتو و همکاران منتشر شد [۱۵] که از کاتالیست‌های نیکل استفاده نمودند. تحول اخیر تحقیقات در زمینه‌ی اکسیداسیون جزئی متان از طریق مقالات گرین و همکارانش در سال ۱۹۹۵ صورت گرفت که آنها نشان دادند که بعضی از فلزات از قبیل Ru و Rh و Ir می‌توانند در مقیاس آزمایشگاهی واکنش اکسیداسیون جزئی متان را به سمت درصد ترکیب تعادل ترمودینامیکی بدون تشکیل کک، کاتالیز کنند [۱۶ و ۱۷]. در فرایند اکسیداسیون کاتالیستی با استفاده از نسبت استوکیومتری متان به اکسیژن، کک بر سطوح کاتالیست تشکیل و منجر به غیرفعال شدن آن می‌شود. تشکیل کک با افزایش نسبت اکسیژن به متان و یا افزایش دمای عملیاتی کاهش می‌یابد، اما این افزایش، خطر انفجار، مشکلات جداسازی، واکنش‌های فاز گاز و کاهش انتخاب‌پذیری گاز سنتز را به همراه خواهد داشت. بنابراین از اکسیداسیون جزئی کاتالیستی برای ۵۰ سال صرف‌نظر شده بود. به هر حال در ۲۰ یا ۳۰ سال اخیر، فعالیت تحقیقاتی دوباره در زمینه‌ی اکسیداسیون جزئی متان، عمدتاً به علت مزایایی که نسبت به واکنش تبدیل به کمک بخار آب دارد، رونق گرفته است [۳]. اولاً واکنش گرماده، تبدیل بازده بالایی دارد. بنابراین راکتور از نظر حرارتی در مقایسه با واکنش گرماگیر تبدیل به کمک بخار آب، بسیار اقتصادی می‌باشد. در واقع، اکسیژن همیشه به واکنش تبدیل به کمک بخار آب به عنوان اکسید کننده اضافه می‌شود، تا واکنش در دمای بالاتری صورت پذیرد و میزان تبدیل متان را افزایش دهد که اغلب در راکتور ثانویه این کار صورت می‌گیرد. دوماً، مزیت دیگر این است که موازنه‌ی محصولات (به عنوان مثال نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) برای سنتز متانول بسیار ایده‌آل می‌باشد و از جدا نمودن هیدروژن اضافی جلوگیری می‌کند. سوماً، گازهای تولید شده مقادیر کمی دی‌اکسیدکربن دارند، که این مقادیر عمدتاً می‌بایست قبل از استفاده از گاز سنتز جداسازی شوند.

در این فرایند مقدار کمی دوده همیشه تشکیل می‌شود، با این حال، مهمترین مزیت اکسیداسیون جزئی این است که این فرآیند می‌تواند با هر هیدروکربن به عنوان خوراک، از گاز طبیعی تا پس مانده نفت و کک نفت، حتی خوراکی‌های جامد از قبیل زغال یا حتی زغال فلزات مذاب انجام شود. نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  اصولاً وابسته به نسبت کربن به هیدروژن خوراک است [۱۸].

### ۳.۱. ریفورمینگ خودگرمایی

ریفورمینگ خودگرمایی<sup>۱</sup> (ATR) فرایندی است که از ترکیب دو واکنش اکسیداسیون جزئی و تبدیل با بخار آب در یک راکتور شکل می‌گیرد و مشکل تشکیل کک را حل می‌کند. فرآیند ATR در اواخر دهه ۱۹۵۰ توسط تاپس برای تولید صنعتی گاز سنتز در واحدهای متانول و آمونیاک راه‌اندازی شد [۱۹]. راکتور ATR، همانگونه که در شکل ۱ نشان داده شده است قلب کل فرآیند است، یک محفظه سیلندری است که در برابر حرارت مقاوم می‌باشد و درون یک ضخامت کوچکتر در بالای منطقه احتراق قرار گرفته است. همچنین یک مشعل اکسیژن با طراحی خاص در این قسمت نصب شده است و پایین راکتور که قطر بیشتری دارد حاوی کاتالیست می‌باشد [۲۰].

خوراک، گاز طبیعی و اکسیژن به عنوان دو جریان مجزا به سمت راکتور فرستاده می‌شوند. گاز طبیعی از بالا وارد می‌شود و در طول یک فضای حلقوی بین لوله‌های بیرونی و داخلی مشعل (محل سوختن) اکسیژن جریان می‌یابد. اکسیژن و مقدار کمی بخار درون لوله داخلی جریان می‌یابند و از خروجی پایین لوله خارج می‌شوند [۵]. گازهای داغ در طول بستر کاتالیست جریان دارند که بعد از آن گاز سنتز تولید می‌شود. چون دمای منطقه احتراق در حدود  $1250^{\circ}\text{C}$  -  $1200^{\circ}\text{C}$  است، یک کاتالیست با مقاومت بالا در برابر گرما نیاز است. کاتالیست نیکل بر پایه منیزیم-آلومینا مقاومت بسیار بالایی در راکتورهای ATR از خود نشان می‌دهد [۲۱]. دمای بستر کاتالیست  $870^{\circ}\text{C}$  -  $995^{\circ}\text{C}$ ، و گاز سنتز تولیدی کاملاً خالی از دوده است [۸].



شکل ۱. دیاگرام یک راکتور ATR

گاز  $\text{CO}_2$  برگشتی یا دمایی ورودی می‌تواند نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  را تا حد زیادی کاهش دهد [۲۱]. مقدار  $\text{CO}$  بازگشتی یا اضافه شده، اگر نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  به مقداری کمتر از یک برسد باید به عنوان یک موضوع مهم در نظر گرفته شود. به طور خلاصه، ترکیب گاز سنتز خام تولیدی توسط راکتور ATR می‌تواند با انتخاب شرایط فرآیند و به کارگیری  $\text{CO}_2$  برگشتی در محدوده مشخصی تنظیم شود. واکنش خودگرمایی در شرایطی که اکسیژن ارزان در دسترس باشد یک پیشنهاد مناسب برای تولید گاز سنتز محسوب می‌شود [۸].

<sup>1</sup> Autothermal reforming

## ۲. فن آوری های نوین

تولید مستقیم گاز سنتز با نسبت مناسب  $H_2/CO$  دیگر نیازی به واحد تصفیه این نسبت در فرایند نمی باشد. از این رو یک انگیزه قوی برای یافتن راه حلی برای تولید  $H_2/CO$  با نسبت مناسب وجود دارد. تولید گاز سنتز با استفاده از  $CO_2$  بعنوان یک ماده اولیه یک موضوع جذاب و چالش برانگیز در برخورد با مسائلی مانند گرم شدن زمین و آثار گلخانه ای می باشد. تبدیل  $CO_2$  با متان یکی از مهم ترین روش های تبدیل برای تولید گاز سنتز و هیدروژن است که در صنایع پالایشگاهی و پتروشیمی کاربرد دارد. استفاده از  $CO_2$  در ریفورمینگ پروپان، اتان، دی متیل اتر و الکل های همچون اتانول نیز با توجه به شکل ۲ می تواند گاز سنتز با نسبت مناسب را تولید نماید، این فن آوری ها اخیراً مورد توجه بیشتری قرار گرفته اند که در ذیل بررسی می شوند.

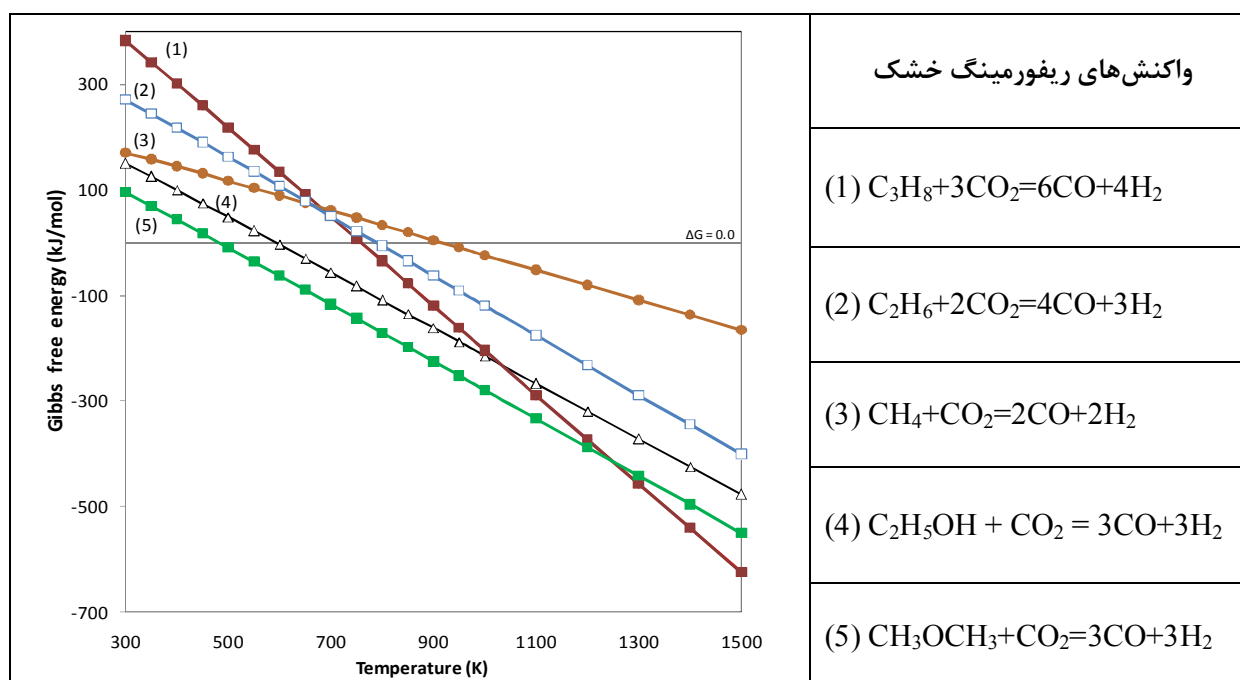
قبل از بررسی فرایندهای ریفورمینگ خشک، لازم است دیدگاه ترمودینامیک در رابطه با این فرایندها درک شود. بنابراین تغییرات انرژی آزاد گیبس را بر حسب دما برای هر یک از واکنش های ریفورمینگ خشک پروپان (۱)، اتان (۲)، متان (۳)، اتانول (۴) و دی متیل اتر (۵) در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، فرایندهای ریفورمینگ خشک ذکر شده از دیدگاه ترمودینامیک در دماهای بالا قابل انجام می باشند به عبارت دیگر در دماهای بالا تمامی واکنش ها ذکر شده نسبت به دماهای پایین بیشتر انجام پذیر می باشند. در دماهای بیشتر از  $700\text{K}$  ریفورمینگ خشک متان نسبت به دیگر ریفورمینگ های ذکر شده در شکل کمتر انجام می گیرد. در ذیل هر یک از فرایندهای ریفورمینگ خشک بعنوان فرایندهای نوین بررسی می شوند.

### ۱.۲. ریفورمینگ خشک متان

در چند دهه اخیر فرایند ریفورمینگ خشک متان<sup>۱</sup> (DRM) (واکنش ۶) به دلیل مصرف  $CO_2$  مورد توجه ویژه قرار گرفته است [۲۲]. این واکنش بر پایه کاتالیست های فلزی توسط فیشر و تروپش در سال ۱۹۲۸ مورد مطالعه قرار گرفت [۲۳]. چون فرایند ریفورمینگ متان با بخار آب دارای محدودیت های زیادی می باشد که از آن جمله می توان به نسبت  $H_2/CO$  بالا، انتخاب پذیری ضعیف برای منواکسید کربن و از همه مهم تر احتیاج به انرژی بالا برای انجام واکنش اشاره نمود [۲۴] و از طرف دیگر، واکنش اکسیداسیون جزئی متان دارای چندین مزیت نسبت به تبدیل با بخار آب می باشد، بطور قابل ملاحظه ای انتخاب پذیری تولید گاز سنتز بیشتر می شود، واکنش گرماده است و نسبت مناسبی از  $H_2/CO$  تولید می شود. اما دمای واکنش به شدت افزایش می یابد و به ویژه برای عملیات با مقیاس بالا، باعث بالا رفتن دمای راکتور می شود. از این رو این فرایند خیلی پرخطر و کنترل آن نیز مشکل می باشد [۲۵ و ۲۶]. بنابراین پیشنهاد دیگر بجای فرایند تبدیل با بخار آب، تبدیل متان با استفاده از دی-اکسید کربن (DRM) می باشد. این واکنش چندین مزیت دارد، گاز سنتز با نسبت پایینی از  $H_2/CO$  تولید می شود و بازده انرژی بالاتری در تبدیل هیدروکربن ها دارد. با توجه به اینکه در فرایند DRM دو ماده ارزان و فراوان  $CO_2$  و متان به گاز سنتز تبدیل می شود، از نقطه نظر صنعتی و محیط زیست مورد توجه قرار گرفته

<sup>1</sup> Dry Reforming Methane

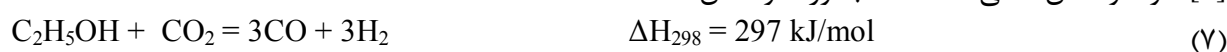
است. از دیدگاه محیط زیست، چون متان و  $\text{CO}_2$  دو گاز گلخانه‌ای هستند و از نقطه نظر صنعتی، تبدیل دو گاز گلخانه‌ای به محصولات با ارزشی مانند  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$  دارای اهمیت می‌باشد. بنابراین فرآیند DRM دارای پتانسیل بالایی از لحاظ اقتصادی، صنعتی و محیط زیست می‌باشد [۲۷]. با توجه به شباهت‌های تبدیل به کمک بخار، اکسیداسیون جزئی و تبدیل خشک، کاتالیست‌های مشابهی برای این واکنش‌ها استفاده می‌شود [۲۸].



شکل ۲. تغییرات انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنش‌های ریفورمینگ خشک

## ۲.۲. ریفورمینگ خشک اتانول

اتانول بعنوان یک ماده با پتانسیل بالا برای تولید گاز سنتز و هیدروژن در کنار سوخت‌های دیگر مانند متانول، بنزین، متان و دی‌متیل اتر کاربرد دارد. اتانول می‌تواند توسط فرایند تخمیر گلکوز و زیست توده‌ها، مواد زائد صنایع و جنگل‌ها تولید گردد [۲۹]. اتانول از طریق تبدیل با بخار آب [۳۰]، اکسیداسیون جزئی [۳۱]، تبدیل خوددمایی یا ریفورمینگ در حضور اکسیژن [۳۲] و ریفورمینگ خشک<sup>۱</sup> (DRE) [۲۹] می‌تواند به هیدروژن و یا گاز سنتز تبدیل شود. تبدیل اتانول با  $\text{CO}_2$  چندین مزیت دارد، اولاً اتانول قابل بازیافت و براحتی قابل حمل و نقل و کمتر سمی و خطرناک است (نسبت به متانول)، در حالی که متان بسیار انفجاری و غیرقابل بازیافت است [۱]. دوماً واکنش اصلی DRE که بصورت واکنش ۷ است:



<sup>۱</sup> Dry Reforming Ethanol



گاز سنتز با نسبت مولی استوکیومتری  $H_2/CO$  برابر یک را تولید می‌نماید، که برای تولید هیدروکربن‌های مایع و ترکیبات اکسیژن‌دار بسیار مناسب است. آنالیز ترمودینامیکی این فرایند برای دماها و نسبت‌های  $CO_2/C_2H_5OH$  مختلف در جدول ۲ نشان داده شده است.

همانطوری که مشاهده می‌گردد در دماهای بیشتر از  $1100\text{K}$  برای حالتی که نسبت خوراک  $CO_2/C_2H_5OH$  برابر  $1/2$  باشد، نسبت  $CO/H_2$  برابر ۱ می‌باشد در صورتی که برای دو نسبت خوراک دیگر اینگونه نیست و برای نسبت خوراک  $CO_2/C_2H_5OH$  برابر ۴ مقادیر  $CO/H_2$  بیشتر از ۲ است و با افزایش دما تا دمای  $1100\text{K}$  کاهش یافته و به مقدار ۲ می‌رسد و بعد از این دما این نسبت افزایش می‌یابد. نسبت خوراک  $CO_2/C_2H_5OH$  برابر  $0/2$  در دمای بین  $900-1200\text{K}$  دارای مقادیر مناسبی از  $CO/H_2$  است ولی در محصولات نهایی متان در حد بالایی در دماهای بالا نیز تشکیل می‌گردد در صورتی که برای نسبت‌های بیشتر از  $0/8$  مقدار متان در دماهای بالا در حد صفر است. بنابراین نسبت‌های پایین خوراک  $CO_2/C_2H_5OH$  به علت تولید متان در حد بالا توصیه نمی‌شود [۲۹].

جدول ۲: تاثیر دما در نسبت‌های مختلف  $CO_2/C_2H_5OH$  بر روی نسبت  $CO/H_2$  [۲۹]

نسبت $CO/H_2$			درجه حرارت (K)
$CO_2/C_2H_5OH=4$	$CO_2/C_2H_5OH=1.2$	$CO_2/C_2H_5OH=0.2$	
۷/۷	۶	۴/۵	۵۰۰
۲/۸	۲/۳	۱/۹	۷۰۰
۲/۳	۱/۳	۱/۱	۹۰۰
۲/۱	۱/۱۴	۱/۰۵	۱۰۰۰
۲	۱	۱	۱۱۰۰
۲/۲	۱	۰/۹۹	۱۲۰۰
۲/۶	۱	۰/۹۰	۱۴۰۰
۲/۸	۱	۰/۸	۱۵۰۰

### ۳.۲. ریفورمینگ خشک اتان

اکثر گازهای طبیعی استخراج شده دارای مقادیری از اتان می‌باشند، بنابراین بررسی و تحقیقات در رابطه با فرایند تبدیل آن به گاز سنتز می‌تواند دارای اهمیت باشد. ریفورمینگ خشک اتان (واکنش ۸) اخیراً مورد بررسی قرار گرفته شده است [۳۳] نتایج ترمودینامیکی نشان می‌دهد که تبدیل خشک اتان مطلوب تر از ریفورمینگ خشک متان می‌باشد (با توجه به شکل ۲).



سولیموسی و همکاران [۳۴] تاثیر مقادیر مختلف اتان را در ریفورمینگ خشک متان بر روی کاتالیست Rh/ZSM-5 در دمای  $500\text{C}$  بررسی نمودند. آنها دریافتند که افزایش مقادیر ۵٪ از اتان باعث غیر فعال شدن کاتالیست می‌گردد. همچنین ریفورمینگ خشک اتان به تنهایی در دمای  $427\text{C}$  و گاز سنتز با سرعت بیشتری



تشکیل می‌شود. ریفورمینگ خشک اتان در مقایسه با ریفورمینگ خشک متان در نسبت استکیومتری هر یک از واکنش‌ها بر روی کاتالیست مشابه نشان داد که غیر فعال سازی کاتالیست در ریفورمینگ خشک اتان بیشتر است. راه حل پیشنهادی آنها این بود که از مقادیر زیاد  $\text{CO}_2$  برای کاهش غیر فعال سازی کاتالیست در ریفورمینگ خشک اتان استفاده گردد.

#### ۴.۲. ریفورمینگ خشک پروپان

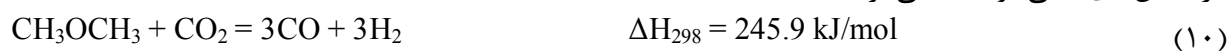
ریفورمینگ خشک پروپان با توجه به دمای پایین تبدیل و فشار بخار پایین پروپان در مقایسه با متان تحقیقاتی بر روی این فرایند انجام گرفته است. پروپان و دی اکسید کربن بر طبق واکنش ۹ می‌توانند گاز سنتز با نسبت  $\text{H}_2/\text{CO} = 0.67$  تولید نمایند که با توجه به پایین بودن فشار بخار پروپان، می‌تواند در ماشین‌های پیل سوختی با تبدیل کننده داخلی استفاده شود [۳۵].



ریفورمینگ خشک پروپان با استفاده از چند کاتالیست مختلف مورد بررسی آزمایشگاهی قرار گرفته است (Rh, Ru, Re) [۳۶-۳۸]. برای این فرایند با توجه به محدود بودن و غیر قابل دسترس بودن و همچنین مقرون به صرفه نبودن پروپان نسبت به گاز طبیعی (متان) تحقیقات زیادی صورت نگرفته است.

#### ۵.۲. ریفورمینگ خشک دی متیل اتر

ریفورمینگ خشک دی متیل اتر (واکنش ۱۰) می‌تواند یک مسیر سبز برای تولید هیدروژن و گاز سنتز باشد که باعث کاهش گاز گلخانه‌ای  $\text{CO}_2$  نیز می‌گردد. اخیراً اولین مطالعات توسط زانگ ما و همکاران [۳۹] با استفاده از کاتالیست  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  بررسی شده است. آنها نشان دادند که در دمای  $650^\circ\text{C}$  این فرایند با استفاده از کاتالیست مذکور انجام می‌گیرد و نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  بدست آمده حدود ۱ می‌باشد ولی یکی از مشکلات این فرایند تولید متان به عنوان محصول فرعی می‌باشد. بنابراین نسبت به فرایندهای ریفورمینگ خشک توضیح داده شده در بخش‌های قبلی توصیه نمی‌گردد.



#### ۳. فرایندهای ریفورمینگ ترکیبی

با توجه به فراوانی گاز طبیعی و مقرون بصره بودن تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز، سه فرایند متداول و صنعتی شامل تبدیل متان و یا گاز طبیعی با بخار آب (SR)، دوم تبدیل متان با دی‌اکسید کربن (DRM) و سوم اکسیداسیون جزئی متان<sup>۱</sup> (POM) می‌باشند. این سه فرایند هر کدام به تنهایی (که در قسمت‌های قبلی بررسی شدند) و یا به صورت ترکیبی از آنها برای بازدهی بیشتر می‌تواند بکار روند، در بعضی از تحقیقات استفاده از این

<sup>1</sup> Partial Oxidation Methane



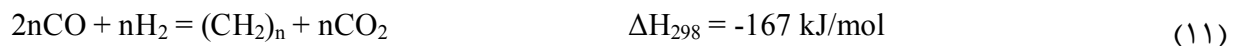
فرایندها به صورت دوتایی که ترکیبی از اکسیداسیون جزئی متان و تبدیل متان با بخار آب<sup>۱</sup> (OSRM) [۴۰]، DRM,POM [۴۱] و یا SR,POM [۴۲] صورت گرفته‌اند، یا به صورت ترکیب هر سه فرایند که به تری-ریفورمینگ<sup>۲</sup> (TRM) معروف است [۲۵]، گزارش شده است. دو فرایند SR و DRM گرماگیر بوده و انرژی بالایی برای این فرایندها نیاز می‌باشد در حالی که فرایند POM گرمازا می‌باشد. بنابراین ترکیب این سه فرایند می‌تواند باعث بالا رفتن بازده و پایین آمدن مصرف انرژی گردد. واکنش TRM ترکیبی از فرایندهای گرماگیر ریفورمینگ متان با CO<sub>2</sub> و ریفورمینگ متان با H<sub>2</sub>O و واکنش گرمازای اکسیداسیون جزئی متان می‌باشد [۲۵].

### مقایسه فرایندهای تولید گاز سنتز

جدول ۲ مقایسه‌ای از مزایا و معایب فن‌آوری‌های مستقیم تولید گاز سنتز را نشان می‌دهد. نسبت H<sub>2</sub>/CO استکیومتری برای هر یک از فرایندها بر اساس واکنش‌های انجام شده مقایسه شده است که ریفورمینگ خشک متان، اتانول و دی متیل اتر دارای نسبت‌های مناسب یک و تبدیل با بخار آب داری نسبت نامطلوب ۳ می‌باشند. در میان فرایندهای ریفورمینگ خشک و باتوجه به مزایا و معایب هر یک، فرایند ریفورمینگ خشک متان به دلیل فراوانی گاز طبیعی (متان)، کم شدن گازهای گلخانه‌ای (متان و CO<sub>2</sub>) و تولید گاز سنتز با نسبت مناسب (۱) [۴۳] و صرف نظر از تولید کک بر روی کاتالیست بعنوان فرایند مناسب برای تولید گاز سنتز پیشنهاد می‌شود. جدول ۲ مقایسه ای در رابطه با تولید صنعتی و اقتصادی بودن فرایندهای تولید گاز سنتز را بیان می‌نماید.

### کاربردهای گاز سنتز

شکل ۲ مسیرهای مستقیم و غیر مستقیم تولید مواد شیمیایی مفید را از گاز سنتز نشان می‌دهد. مهمترین کاربرد گاز سنتز در واکنش فیشر-تروپیش (F-T)، تولید متانول و آمونیاک می‌باشد در فرایند F-T هیدروکربنها مستقیماً می‌توانند تولید شوند، که در واکنش‌های ۱۱ و ۱۲ نشان داده شده است. در این فرایند علاوه بر H<sub>2</sub> و CO به CO<sub>2</sub> نیز نیاز دارد چون واکنش جابجایی گاز-آب فعال است و اگر نسبت  $M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2}$  حدود ۲ باشد، مناسب می‌باشد.



<sup>1</sup> Oxi-Steam Reforming Methane

<sup>2</sup> Tri-Reforming Methane

**جدول ۲: مقایسه مزایا و معایب فن آوره‌های تولید گاز سنتز**

ردیف	فرایند	نسبت $H_2/CO$ استکیومتری	مزایا	معایب
۱	تبدیل متان با بخار آب	۳	۱- تجربه صنعتی خیلی وسیع ۲- عدم احتیاج اکسیژن ۳- احتیاج به دمای عملیاتی پایین ۴- نسبت $H_2/CO$ بالا برای تولید هیدروژن	۱- نسبت $H_2/CO$ معمولاً بیشتر از مقدار مورد نیاز است. ۲- گرماگیر بودن فرایند ۳- هزینه‌ی زیاد تولید بخار فوق اشباع ۴- تولید مقادیر قابل توجه دی اکسید کربن
۲	اکسیداسیون جزئی متان	۲	۱- عدم احتیاج به سولفورزدایی در خوراک ۲- تلف شدن (از دست رفتن) متان در حد پایین ۳- نسبت $H_2/CO$ پایین برای کاربردهای که نسبت کمتر از ۲ مورد نیاز است.	۱- نسبت $H_2/CO$ پایین برای کاربردهای که نسبت کمتر از ۲ مورد نیاز است. ۲- دمای عملیاتی فرایند خیلی بالا است. ۳- معمولاً به اکسیژن احتیاج دارد. ۴- تشکیل کک و غیر فعال شدن کاتالیست
۳	اتوترمال ریفرمینگ متان	۲-۳	۱- نسبت $H_2/CO$ مناسب تر از تبدیل با بخار آب. ۲- دمای عملیاتی پایین تر از اکسیداسیون جزئی ۳- تلف شدن (از دست رفتن) متان در حد پایین	۱- تجربه تجاری محدود شده ۲- معمولاً اکسیژن احتیاج دارد
۴	ریفرمینگ خشک متان	۱	۱- تبدیل دو گاز گلخانه‌ای متان و $CO_2$ که از لحاظ محیط زیستی دارای اهمیت بالایی می‌باشد. ۲- تولید گاز سنتز با نسبت مطلوب ۳- پایین بودن دمای عملیاتی نسبت به اکسیداسیون جزئی ۴- عدم احتیاج به اکسیژن	۱- تشکیل کک و غیر فعال شدن کاتالیست. ۲- گرماگیر بودن فرایند و مصرف انرژی بالا
۵	ریفرمینگ خشک اتانول	۱	۱- تولید گاز سنتز با نسبت مناسب (حدود ۱) ۲- عدم احتیاج به اکسیژن. ۳- مصرف $CO_2$ بعنوان یک گاز گلخانه‌ای.	۱- در دسترس نبودن و مقرون بصرفه نبودن اتانول نسبت به گاز طبیعی (متان). ۲- عدم مطالعات وسیع برای بدست آوردن شرایط عملیاتی و کاتالیست مناسب. ۳- گرماگیر بودن فرایند.
۶	ریفرمینگ خشک پروپان	۰/۶۷	۱- نسبت $H_2/CO$ پایین برای کاربردهای که نسبت کمتر از ۱ مورد نیاز است. ۲- عدم احتیاج به اکسیژن. ۳- مصرف $CO_2$ بعنوان یک گاز گلخانه‌ای.	۱- در دسترس نبودن و مقرون بصرفه نبودن پروپان نسبت به گاز طبیعی (متان). ۲- عدم مطالعات وسیع برای بدست آوردن شرایط عملیاتی و کاتالیست مناسب. ۳- گرماگیر بودن فرایند.
۷	ریفرمینگ خشک دی متیل اتر	۱	۱- نسبت $H_2/CO$ مطلوب برای کاربردهای که نسبت حدود ۱ مورد نیاز است. ۲- عدم احتیاج به اکسیژن. ۳- مصرف $CO_2$ بعنوان یک گاز گلخانه‌ای.	۱- در دسترس نبودن و مقرون بصرفه نبودن دی متیل اتر نسبت به گاز طبیعی. ۲- عدم مطالعات وسیع برای بدست آوردن شرایط عملیاتی و کاتالیست مناسب. ۳- تولید محصول جانبی متان ۴- گرماگیر بودن فرایند.



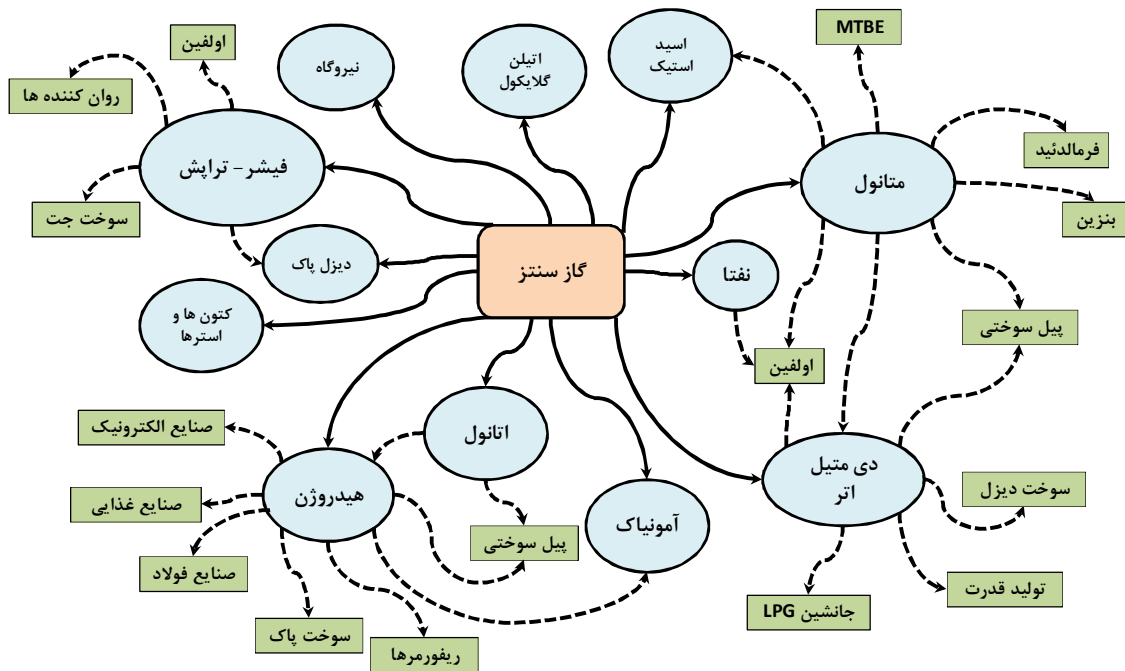
## جدول ۳: مقایسه اقتصادی و تولید صنعتی فن‌آورهای تولید گاز سنتز

ردیف	فرایند
۱	تبدیل متان با بخار آب این فرایند اولین فرایند صنعتی در این زمینه می باشد و هم اکنون نیز در اکثر صنایع نفت از آن استفاده می شود
۲	اکسیداسیون جزئی متان این فرایند به سولفورزداپی در خوراک احتیاج ندارد و نسبت $H_2/CO$ پایین را تولید می نماید، اما به شدت گرمازا می باشد و تشکیل کک و غیر فعال شدن کاتالیست در آن مشاهده می گردد. بنابراین نسبت به تبدیل با بخار آب و اتوترمال به مرحله اقتصادی و تولید صنعتی نرسیده است.
۳	اتوترمال ریفرمینگ متان این فرایند بصورت صنعتی می باشد و از فرایندهای تکی اکسیداسیون جزئی و تبدیل با بخار آب مقرون بصرفه تر می باشد چون ترکیب این دو فرایند گرماگیر (تبدیل با بخار آب) و گرماده (اکسیداسیون جزئی) می باشد که گرمای فرایند به راحتی تامین می شود. همچنین در این فرایند متان در حد پایین تلف می گردد. بنابراین بهترین فرایند تولید گاز سنتز در صنایع می باشد.
۴	ریفرمینگ خشک متان بر روی این فرایند تحقیقات زیادی انجام شده است و بدلیل تشکیل کک و غیر فعال شدن کاتالیست این فرایند تاکنون به مرحله تولید صنعتی نرسیده است و در صورت رفع این مشکلات یکی از امیدهای صنعتی شدن این فرایند می باشد چون گاز طبیعی به فراوانی یافت می شود.
۵	ریفرمینگ خشک اتانول با توجه به گران بودن اتانول و در دسترس نبودن اتانول نسبت به گاز طبیعی، این فرایند به مرحله تولید صنعتی نخواهد رسید. مگر اینکه در جایی بعنوان محصول جانبی و غیرقابل مصرف برای آن شرکت تولید گردد و از سوی دیگر گاز سنتز از جمله مواد اولیه شرکت باشد که در این مورد باتوجه به شرایط می تواند به مرحله اجرا برسد.
۶	ریفرمینگ خشک پروپان باتوجه به در دسترس نبودن و مقرون بصرفه نبودن پروپان نسبت به گاز طبیعی (متان)، این فرایند به تنهایی به مرحله اقتصادی و تولید نخواهد رسید، اما همراه با متان، این فرایند می تواند به مرحله اقتصادی برسد.
۷	ریفرمینگ خشک دی متیل اتر باتوجه به در دسترس نبودن و مقرون بصرفه نبودن دی متیل اتر نسبت به گاز طبیعی و تولید محصول جانبی متان نمی تواند به مرحله اقتصادی و تولید صنعتی برسد.

هم اکنون متانول از گاز سنتز در واحدهای بزرگ صنعتی تولید می شود و به عنوان سوخت جایگزین بنزین در حمل و نقل پیشنهاد شده است. فرآیند فشار پائین تولید متانول (واکنش ۱۳) توسط ICI در اواخر دهه ۱۹۶۰ توسعه پیدا کرد و هم اکنون تعدادی از فن‌آوری‌های رقیب نیز وجود دارند [۳]. در این فرایند واکنش جابجایی گاز-آب غیر فعال است و  $CO_2$  بعنوان ماده بی اثر عمل می کند. کاتالیست‌ها معمولاً از  $Cu/ZnO/Al_2O_3$  تشکیل شده‌اند و شرایط عملیاتی آن در راکتورهای بستر ثابت، دمای عملیاتی  $470-540\text{ K}$  و محدوده فشار  $60-100$  اتمسفر می باشد. تحقیقات و مطالعات گسترده‌ای بر روی سنتز متانول صورت گرفته است [۴۴ و ۴۵].



یکی دیگر از کاربردهای گاز سنتز تولید هیدروژن است که هیدروژن می تواند توسط فرایندهای جداسازی از گاز سنتز تولید گردد. هیدروژن دارای کاربردهای زیادی [۴۶] در صنایع فولاد سازی برای بازپخت فولاد، در صنایع غذایی برای هیدروژن دهی چربی ها و روغن ها و سایر موارد نشان داده شده در شکل ۲ می باشد.



شکل ۲. مسیرهای مستقیم و غیر مستقیم تولید مواد شیمیایی مفید از گاز سنتز

## نتیجه گیری

گاز سنتز در تولید سوخت‌های هیدروکربنی و مواد شیمیایی با ارزش نقش اساسی دارد. فرایندهای مختلف و مواد اولیه متفاوتی برای تولید گاز سنتز بکار می‌روند که هر دو مورد جزء پارامترهای کلیدی برای تولید گاز سنتز با نسبت مناسب نزدیک به نسبت‌های استوکیومتری می‌باشند که برای واحدهای پتروشیمیایی نیازمند می‌باشد. روش‌های اکسیداسیون جزئی و تبدیل با بخار آب و ترکیب این دو روش (خودگرمایی) صنعتی می‌باشند و در حال حاضر گاز سنتز تولیدی معمولاً از روش اخیر با استفاده از گاز طبیعی (متان) به دست می‌آیند. از معایب این روش‌ها مناسب نبودن نسبت  $H_2/CO$  می‌باشد. روش‌های ریفورمینگ خشک متان، دی‌متیل‌اتر و اتانول می‌توانند مستقیماً گاز سنتز با نسبت مطلوب (حدود یک) تولید نمایند که یکی از دلایل صنعتی نشدن این روش‌ها تاکنون، به ترتیب تشکیل کک روی کاتالیست، تولید محصول جانبی و اقتصادی نبودن مواد اولیه (اتانول) نسبت به متان می‌باشد. بطور کلی فرایند ریفورمینگ خشک متان به دلیل فراوانی گاز طبیعی و تولید گاز سنتز با نسبت مناسب با صرف‌نظر از تشکیل کک روی کاتالیست‌ها به عنوان فرایند مناسب تولید گاز سنتز پیشنهاد می‌شود.



1. Hegarty, M.E.S., O'Connor, A.M., *Catalysis Today*, 42(3), 225, 1998.
2. Schädel, B. T., Duisberg, M., *Catalysis Today*, 142(1-2), 42, 2009.
3. Andrew, P.E., Tian-cun, X., Malcolm, L. H., *Catalysis Reviews*, 49, 511, 2007.
4. Rostrup-Nielsen, J. R. *Catalysis Today*, 18(4), 305, 1993.
5. Sheldon Roger A., *Chemicals from synthesis gas*, Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company; 1983.
۶. مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی، "ارزیابی ترمودینامیکی تبدیل متان به الکل‌ها با استفاده از CHEMKIN"، *مجله فرایندنو، سال پنجم، شماره ۲۸، مهر و آبان ۱۳۸۹، ۶۶-۵۹.*
7. Gunardson, H.H, Abrardo, J.M., *Hydrocarbon Process*, 78, 87, 1999.
8. Rostrup-Nielsen, J.R., Dybkjar, I., and Christiansen, L.J., "NATO ASI Chemical Reactor Technology for Environmental Safe Reactors and Products", ICluwer, Dordrecht, p. 249, 1992.
9. Rostrup-Nielsen JR., In: Anderson JR, Boudart M, editors. *Catalysis, science and technology*, Berlin: Springer, 1983, pp. 1-110.
10. Neumann, B., and Jacob, K.Z., *Elektrochem.*, 30, 557, 1924.
11. Padovani, C. and Franchetti, P. *Giorn. Chem. Ind. Applicata*, 15, 429, 1933.
12. Prettre, M., Eichner, C., and Perrin, M., *Trans. Faraday Soc.*, 43: 335, 1946.
13. Tindall, B.M, Crews, M.A., *Hydrocarbon Process*, 74, 75, 1995.
14. Solbakken, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 66, 446, 1991.
15. Prettre, M., Eichner, C., and Perrin, M., *Trans. Faraday Soc.*, 43, 335, 1946.
16. Vernon, P.D.F., Green, M.L.H., Cheetham, A.K., and Ashcroft, A.T., *Catal. Lett.* 6, 181, 1990.
17. Ashcroft, A.T., Cheetham, A.K., Foord, J.S., Green, M.L.H., Grey, C.P., Murrell, A.J., and Vernon, P.D.F. *Nature*, 344, 319, 1990.
18. Xueping S., Zhancheng G., *Energy Conversion and Management*, 47, 560, 2006.
19. Haldor Topsoe A.S., *Hydrocarbon Process*, 67, 77, 1988.
20. Ernst, W.S, Venables, S.C, Christensen, P.S, Berthelsen, A.C. *Hydrocarbon Process*, 79, 100, 2000.
21. Christensen, TS, Primdahl, I.I., *Hydrocarbon Process*, 73, 39, 1994.
22. Richardson, J.T., and Paripatyadar, S.A., *Appl. Catal.*, 61, 293, 1990.
23. Fischer, F., and Tropsch, H., *B.nnnsto. Chem.*, 3 (9), 29, 1928.
24. Xu, J., Yeung, C.M.Y., Ni, J., Meunier, F., Acerbi, N., Fowles, M., Tsang, Sh. Ch., *Applied Catalysis A: General* 345, 119, 2008.
۲۵. مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی، رضا علیزاده، مدلسازی تعادل ترمودینامیکی تری ریفورمینگ متان، *مجله مهندسی شیمی، سال یازدهم، شماره شصتم، ۱۳۹۱، ۲۹-۲۰.*
26. Ross, G.R.H., Van keulen, A.N.J., Hegarty, M.E.S., Seshan, K., *Catalysis Today*, 30, 193, 1996.
27. Abdollahifar, M., Haghghi, M., Babaluo, A.A, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (in press).

۲۸. مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی، علی اکبر بابالو، مطالعه عملکرد کاتالیست‌های تبدیل متان و CO<sub>2</sub> به گاز سنتز، اولین کنفرانس بازار کربن و مکانیسم توسعه پاک در پتروشیمی و صنایع مرتبط، ۷ و ۸ مهرماه ۱۳۸۸.
۲۹. مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی، آنالیز ترمودینامیکی تبدیل اتانول با CO<sub>2</sub> جهت تولید گاز سنتز، هشتمین کنگره ملی دانشجویی مهندسی شیمی، دانشگاه رازی کرمانشاه، ۲۲ تا ۲۳ اردیبهشت ۱۳۸۹.
30. Haga F., Nakajima T., Miya H., Mishima S., Catal Lett, 48, 223, 1997.
31. Cheekatamarla, P.K., Finnerty, C.M., Int J Hydrogen Energy; 33, 5012, 2008.
32. Srisiriwat, N., Therdthianwong, S., Therdthianwong, A., Int J Hydrogen Energy; 34, 2224, 2009.
33. Olafsen, A., Daniel, C., Schuurman, Y., Raberg, L.B., Olsbye, U., Mirodatos, C., Catal Today, 115, 179, 2006.
34. Solymosi, F., Szoke, A., Egri, L., catalyst. Top Catal 8, 249, 1999.
35. Råberg, L.B., Jensen, M.B., Olsbye, U., Daniel, C., Haag, S., Mirodatos, C., Olafsen Sjøstad, A., Journal of Catalysis 249, 250, 2007.
36. Solymosi, F., Tolmacsov, P., K. Kedves, J. Catal. 216, 377, 2003.
37. Sutton, D., Moisan, J.F., J.R.H. Ross, Catal. Lett. 75, 175, 2001.
38. Solymosi, F., Tolmacsov, P., T.S. Zakar, J. Catal. 233, 51, 2005.
39. Zhong, M., Qi-Zhong J., Xin W., Wu-Gao Z., Zi-Feng M., Catalysis Communications 17, 49, 2012.
۴۰. مظفر عبدالهی فر، محمد حقیقی، نازلی عسگری، مدل‌سازی ترمودینامیکی فرایند OSRM جهت تولید گاز سنتز، سومین کنفرانس سوخت و احتراق ایران، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، اسفند ماه ۱۳۸۸.
41. Ruckenstein, E., and Wang, H.Y., Catalysis Letters, 73, 99, 2003.
42. Araujo, J.C.S., Zanchet, D., Rinaldi, R., Schuchardt, U., Hori, C.E., Fierro, J.L.G., Bueno, J.M.C., Applied Catalysis B: Environmental, 84, 552, 2008.
۴۳. مظفر عبدالهی فر، سنتز نانوکاتالیست فرایند ریفرمینگ متان با استفاده از انرژی اولتراسوند، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز، شهریور ۱۳۸۹.
44. Chichen, G., Denny, P.J., Jennings, J.R., Spencer, M.S., and Waugh, K.C. Appl. Catal., 36, 1, 1988.
45. Trimm, D.L. and Wainwright, M.S. Catal. Today, 6, 261, 1990.
46. John, N. A., Applied Catalysis A: General 176, 159, 1999.