

ساخت، ارزیابی، بهینه‌سازی و تعیین فعالیت کاتالیست‌های شیفت گاز - آب در دمای بالا

استادیار مرکز تحقیقات کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

مهدی رشیدزاده

استادیار مرکز تحقیقات کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

اکبر ایراندوخت

مربی مرکز تحقیقات کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت

محمدعلی عطارنژاد

چکیده

واکنش شیفت گاز-آب یک مرحله مهم در تهیه گاز سنتز با استفاده از گاز طبیعی یا نفتا برای تولید ترکیبات با ارزش شیمیایی مانند آمونیاک، متانول، هیدروژن و بنزین می‌باشد. در این کار تحقیقاتی کاتالیست‌های شیفت گاز-آب در دمای بالا با استفاده از مواد آزمایشگاهی به روش هم رسوبی ساخته شدند. ویژگی‌ها و خصوصیات کاتالیست‌ها با تکنیک‌های رایج تعیین گردید. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که کاتالیست‌های کلسینه شده از درجه بلورینگی بالاتری برخوردار هستند. آزمون‌های رآکتوری نشان داد کاتالیست‌های ساخته شده با رسوب دهنده کربنات سدیم از سطح فعالیت بالاتری برخوردارند. اثر درصد اکسید آهن و اکسید کروم در فعالیت کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت. دمای مناسب برای تکلیس کاتالیست‌ها 350°C به دست آمد.

کلمات کلیدی: کاتالیست، واکنش شیفت گاز-آب، فعالیت کاتالیست، تولید هیدروژن.

Preparation, Characterization, Optimization and Determination of Activity of the High Temperature Water-Gas Shift Reaction Catalysts

M. Rashidzadeh, A. Irandoukht and M.A. Attarnejad

Catalysis Research Center, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI)

Abstract

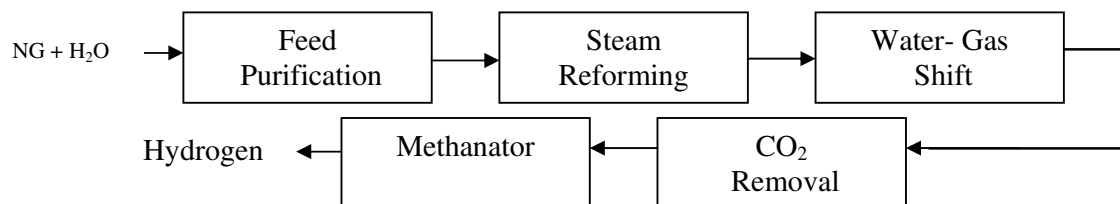
Water-gas shift reaction is an important step for production of syngas from natural gas or naphtha to produce valuable chemicals such as ammonia, methanol, hydrogen and gasoline. In this work high temperature water-gas shift catalysts were prepared by coprecipitation method using analytical grade chemicals. They were characterized using different techniques and then their activities were investigated. The results showed that the calcined catalysts have higher degree of crystallinity. Catalysts prepared by sodium carbonate as precipitant presented higher activity. The effect of chromium oxide content of the catalysts on the activity were also studied. The suitable temperature of calcination were shown to be 350°C .

Key words: Catalyst, Hydrogen, WGS, Activity.

۱- مقدمه

فرآیند ریفرمینگ بخار آب وجود دارد که در نمودار زیر نشان داده شده است. در ابتدا گاز طبیعی تصفیه شده و ناخالصی‌های گوگردی و کلری آن گرفته می‌شود. سپس در کوره ریفرمینگ گاز طبیعی به مخلوط هیدروژن، منواکسید کربن و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود. بعد از آن در راکتورهای شیفت گاز آب در دو مرحله منواکسید کربن به دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود. در مرحله بعدی در برج‌های جذب با آمین نیز دی‌اکسید کربن جدا شده و هیدروژن با خلوص بالاتر تولید می‌شود. مقادیر جزئی اکسیدهای کربن نیز در متانتور به متان تبدیل می‌شوند. در این پژوهش کاتالیست‌های شیفت گاز-آب در دمای بالا مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در جدول (۱) دمای رسوب‌گذاری، زمان لازم برای انجام رسوب‌گذاری، زمان و دمای مورد نیاز برای خشک کردن کیک کاتالیست و نیز زمان و دمای مورد نظر برای عملیات حرارتی باتوجه به منابع علمی خلاصه شده است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود بعضی از اطلاعات در منابع علمی آورده نشده است.

واکنش منواکسیدکربن با بخار آب بر روی کاتالیست مناسب که منجر به تولید دی‌اکسیدکربن و هیدروژن می‌شود به نام واکنش شیفت گاز-آب یا WGS نامیده می‌شود. WGS نمایانگر مرحله مهمی در تولید صنعتی هیدروژن، آمونیاک، متانول و سایر مواد شیمیایی است که از گاز سنتز به عنوان خوراک استفاده می‌کنند. به علت اهمیت صنعتی WGS و کاتالیست‌های بکار رفته در این واکنش موضوع تحقیقات بسیار زیادی شده است [۱-۸، ۱۲-۱۴، ۱۹-۲۲]. این فرآیند در محدوده دمایی 300-450 °C کار می‌کند. WGS یک واکنش برگشت پذیر گرمازا می‌باشد انتالپی واکنش در حدود 40.6-کیلوژول بر مول است. راکتورهای صنعتی WGS در فشار 3-40 bar کار می‌کنند. و میزان فشار راکتور توسط سایر فرآیندهایی که WGS با آنها در ارتباط است تعیین می‌گردد. در مبدل‌های صنعتی HTS منحصراً کاتالیست‌های بر پایه اکسید آهن به کار برده می‌شود. این کاتالیست‌ها همواره حاوی Cr₂O₃ هستند. مراحل مختلفی در تولید هیدروژن توسط



جدول ۱- شرایط تهیه کاتالیست‌های شیفت گاز-آب در دمای بالا در مراجع علمی

شماره منبع	شرایط کلسیناسیون		شرایط خشک کردن کاتالیست		شرایط تهیه رسوب	
	دمای °C	زمان-Hr	دمای °C	زمان-Hr	دمای °C	زمان-Hr
7	400	3	110	1	30-45	2
7	350	2	-	-	50	1
5	500	16	110	-	70	-
21	400-600	-	-	-	-	-
9	500	2	110	-	80	1
15	450	2	105	2	-	-
17	400	2	80	-	60	-
18	500	24	-	-	70	-
22	-	-	110+10	2	-	-
10	500	5	-	-	-	-
11	500	4	110	-	-	-
6	-	-	-	-	60	-

در ساخت کاتالیست‌ها از آزمایش‌های طراحی شده آماری به نام Box- Behnken Design [۲۴-۲۷] استفاده شد که در این طراحی همه متغیرها در سه سطح مورد بررسی قرار می‌گیرند. شرایط ساخت کاتالیست‌ها با استفاده از این طراحی در جدول (۲) آمده است. در این جدول نشانه‌های AS, A.C, S.C به ترتیب برای کربنات سدیم، کربنات آمونیوم و محلول آمونیاک به کار رفته است.

به منظور بررسی خواص فیزیکی کاتالیست‌های ساخته شده HTS آزمایش‌های مختلف بر روی آنها انجام شد. مساحت سطح کل کاتالیست‌ها توسط روش BET با دستگاه Quantasorb متعلق به شرکت Quantachrome اندازه‌گیری شد. دانسیته حقیقی کاتالیست‌ها (True density) به روش جذب هلیوم و توسط دستگاه به کار رفته Air Comparison Pycnometer مدل ۹۳۰ متعلق به شرکت Beckman اندازه‌گیری شده است. نتایج به دست آمده به همراه قطر متوسط منافذ و نیز حجم منافذ کاتالیست‌ها در جدول (۳) درج شده است. به منظور شناسایی فازهای مختلف کریستالی کاتالیست‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس Philips X-Ray Diffractometer شرکت Philips مدل PW1840 استفاده شد. شناسایی فازها پس از تهیه الگوهای پراش و تعیین θ و d پیک‌های هرنمونه بر اساس کارت‌های استاندارد JCPDS موجود در بانک اطلاعاتی PDF و کتاب‌های مرجع انجام می‌پذیرد.

از سوی دیگر بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که برای ساخت کاتالیست‌ها در روش هم رسوبی از رسوب دهنده‌های مختلفی مانند محلول آمونیاک، کربنات سدیم، کربنات آمونیوم، بی‌کربنات آمونیوم و سایر هیدروکسیدهای قلیایی استفاده شده است. در عین حال مقایسه تأثیر این رسوب دهنده‌ها به صورت سیستماتیک مطالعه نشده است. از این رو در این کار تلاش شده است تا اثر رسوب دهنده‌های مختلف شامل آمونیاک، کربنات سدیم و کربنات آمونیوم به همراه اثر غلظت اکسید آهن و اکسید کروم، همچنین اثر دمای کلسیناسیون در ویژگی‌ها و فعالیت راکتوری کاتالیست‌های HTS مورد بررسی و تحقیق قرار گیرد.

۲- ساخت و ارزیابی فیزیکی- شیمیایی کاتالیست‌ها

از آنجا که نوع مواد شیمیایی به کار رفته در تهیه کاتالیست‌ها اهمیت زیادی دارد از این رو تمامی مواد به کار رفته در این کار همگی از خلوص آزمایشگاهی (Analytical Grade) برخوردار بودند.

در ساخت کاتالیست‌ها ابتدا محلول‌های نیترات‌های آهن و کروم را تا دمای مورد نظر گرم کرده و سپس مخلوط محلول فلزات به روی رسوب دهنده در فاصله زمانی ۶۰ دقیقه اضافه می‌شد. یک حاصل برای دفع یون‌های نهایی مزاحم مورد شستشو قرار داده شده در نهایت کاتالیست جمع‌آوری شده در Oven به مدت یک شب در دمای ۱۱۰°C خشک شده و سپس تحت عملیات حرارتی کلسیناسیون قرار می‌گرفت.

جدول ۲- جدول آزمایش‌های ساخت کاتالیست‌های شیف‌ت گاز-آب بر مبنای طراحی Box- Behnken Design

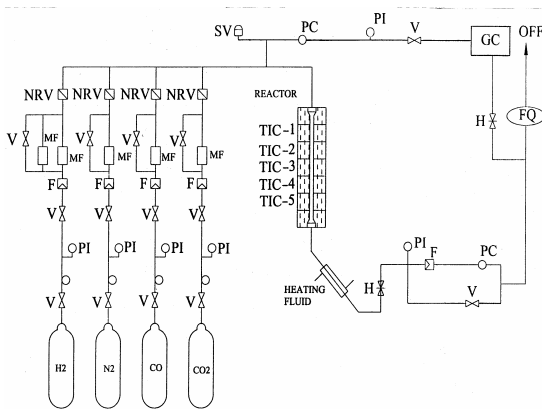
شماره کاتالیست	ترتیب ساخت کاتالیست	رسوب دهنده	درصد وزنی اکسید آهن	درصد وزنی اکسید کروم	دمای کلسیناسیون (°C)
1	2	S.C	85	15	350
2	11	A.C	90	10	400
3	5	A.S	85	15	-
4	8	A.S	95	5	-
5	6	A.S	85	15	400
6	13	A.C	90	10	-
7	9	A.S	90	10	350
8	1	A.C	90	10	-
9	7	A.S	95	5	400
10	12	A.C	95	5	350
11	3	S.C	90	10	400
12	10	A.C	85	15	350
13	4	S.C	95	5	350

جدول ۳- خواص فیزیکی کاتالیست‌های شیفت ساخته شده

شماره کاتالیست	مساحت سطح کل BET, m ² /gr	حجم منافذ ml/gr	دانستیه واقعی g/ml	قطر متوسط منافذ؛ A ^o
1	250	0.297	3.22	47
2	152.4	0.260	3.40	۶۸
3	79.55	0.217	4.15	108
4	63.59	0.243	4.05	152
5	188	0.156	2.81	33
6	127.6	0.192	5.29	60
7	107	0.193	4.37	72
8	149.6	0.117	2.83	31
9	155	0.168	4.06	44
10	79	0.121	4.59	61
11	68.5	0.140	3.44	82
12	117	0.146	4.37	50
13	202	0.150	2.85	30

الگوهای XRD اکثر کاتالیست‌های کلسینه نشده نشانگر آمورف بودن ترکیبات است که دلیل آن شرایط فیزیکی تشکیل فازها با اندازه ذرات بلوری (Crystal Size) بسیار کوچک می‌باشد. در صورت کوچک بودن ذرات بلوری فازهای تشکیل شده، پراش XRD از صفحات بلوری شدت مناسب را جهت تشکیل پیک‌ها را ندارد. طیف‌های XRD کاتالیست‌های کلسینه شده نسبت به کاتالیست‌های کلسینه نشده از درجه بلورینی بهتری برخوردار بوده و فازها تشکیل شده در اکثر آنها بخوبی قابل شناسایی است. در کاتالیست‌های کلسینه شده فازهای اکسید آهن ایجاد شده شامل مخلوطی از ماگنیت با فرمول شیمیایی Fe₂O₃، هماتیت با فرمول شیمیایی Fe₂O₃ و مگنتیت با فرمول شیمیایی Fe₃O₄ بوده‌اند. در تعدادی از نمونه‌ها نیز به مقدار جزئی فاز اکسید آهن FeO مشاهده شد.

برگشت گاز یک شیر یک‌طرفه نصب شده است. آب نیز توسط یک پمپ دوزینگ به بالای راکتور تزریق می‌شود. پس از مخلوط شدن و گرم شدن در قسمت پیش گرمکن بخار آب و مخلوط گازهای ورودی از روی بستر کاتالیست عبور می‌کند در اینجا واکنش تبدیل منواکسید کربن با بخار آب انجام شده و دی‌اکسید کربن و هیدروژن تولید می‌گردد. گازهای موجود در خوراک راکتور شامل منواکسید کربن، هیدروژن و نیتروژن و بخار آب بوده و مخلوط گاز خروجی از سیستم راکتوری حاوی گاز دی‌اکسید کربن نیز می‌باشد. برای آنالیز ترکیبات فوق از روش گاز کروماتوگرافی با استفاده از دستگاه گاز کروماتوگراف Philips مدل PU 4815 استفاده شد.



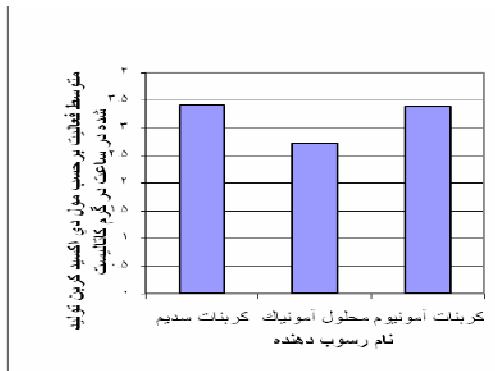
شکل ۱- دیاگرام سیستم راکتوری به کار رفته برای آزمون‌های تعیین فعالیت کاتالیست‌ها

۳- آزمون‌های راکتوری کاتالیست‌های شیفت گاز آب در دمای بالا

سیستم راکتوری که برای انجام آزمون‌های تعیین فعالیت به کار برده شد توسط کارکنان مرکز تحقیقات کاتالیست طراحی و ساخته شده است [۲۳]. در شکل (۱) سیستم راکتوری به کار رفته برای آزمون‌های تعیین فعالیت به صورت شماتیک نشان داده شده است. گازهای منواکسید کربن، هیدروژن و نیتروژن با خلوص آزمایشگاهی پس از عبور از جریان سنج‌های جرمی (Mass Flow Controller) با مقادیر مورد نظر مخلوط شده و به بالای راکتور هدایت می‌شوند. در هر مسیر برای جلوگیری از

۴- بررسی اثر نوع ماده رسوب دهنده در فعالیت کاتالیست‌ها

با توجه به جدول شماره (۲) مشاهده می‌شود که از سه رسوب دهنده در تهیه کاتالیست‌ها استفاده شده است. در شکل (۲) متوسط فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده با رسوب دهنده‌های کربنات سدیم، آمونیاک و کربنات امونیوم با همدیگر مقایسه شده‌اند. مشاهده می‌شود که بیشترین فعالیت همانگونه که قابل انتظار است مربوط به رسوب دهنده کربنات سدیم می‌باشد و کمترین فعالیت با به کار بردن محلول آمونیاک به عنوان رسوب دهنده مشاهده شد.



شکل ۲- اثر نوع رسوب دهنده در فعالیت کاتالیست‌ها

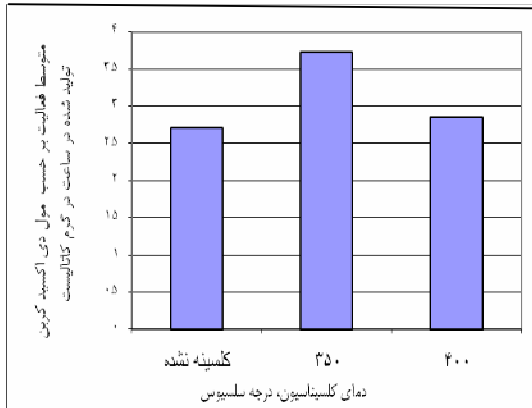
برای انجام هر آزمون راکتوری حدود ۵ گرم از کاتالیست که از میان غربال‌های 16-30 رد شده بود در راکتور بارگذاری شده و به ترتیب مراحل زیر برای کاتالیست‌ها اجرا گردید.

- ۱- پر کردن راکتور با کاتالیست و اندازه‌گیری وزن و حجم کاتالیست،
- ۲- تست حفظ فشار با گاز نیتروژن در فشار 8 bar،
- ۳- گرم کردن کاتالیست با گاز نیتروژن تا دمای 300 °C،
- ۴- تزریق آب توسط پمپ به راکتور با شدت 13 ml/h،
- ۵- تنظیم شدت جریان گازهای هیدروژن، منواکسیدکربن، و نیتروژن در مقادیر مورد نظر،
- ۶- احیا کاتالیست با گاز فرایند،
- ۷- انجام تست‌های فعالیت در دماهای مختلف عملیاتی و آنالیز گازهای خروجی از راکتور،
- ۸- تخلیه کاتالیست.

آزمون‌های تعیین فعالیت در فشار 5 bar و دماهای 310, 320, 330, 340, 350 درجه سلسیوس انجام شده‌اند. میزان فعالیت (Activity) کاتالیست‌ها برحسب میزان شدت مولی گاز دی‌اکسید کربن تولید شده در واحد زمان در واحد جرم کاتالیست بر حسب گرم در STP محاسبه شده است (جدول ۴). پس از تعیین عملکرد کاتالیست‌ها در دماهای مختلف عملیاتی می‌توان از فعالیت آنها متوسط‌گیری نموده و متوسط فعالیت هر کاتالیست را در محدوده 310-350 درجه سلسیوس بدست آورد.

جدول ۴- فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده شیف‌ت گاز-آب در دماهای مختلف برحسب میزان مول گاز دی‌اکسید کربن تولید شده در واحد زمان (ساعت) در واحد جرم کاتالیست (گرم)

Catalyst Name	Activity @ 310 °C	Activity @ 320 °C	Activity @ 330 °C	Activity @ 340 °C	Activity @ 350 °C
HTS-1	1.356	2.023	2.589	1.052	4.873
HTS-2	2.338	2.951	3.208	2.255	3.794
HTS-3	2.188	2.464	3.360	3.933	5.023
HTS-4	2.365	2.861	3.502	4.497	11.929
HTS-5	1.438	1.596	1.872	2.306	5.092
HTS-6	1.564	1.718	2.349	2.798	4.587
HTS-7	1.415	2.046	2.444	1.506	4.479
HTS-8	1.898	2.428	3.265	3.683	5.461
HTS-9	1.551	2.022	2.633	3.419	4.659
HTS-10	2.809	3.585	4.616	6.113	8.013
HTS-11	1.615	1.814	3.167	3.445	4.99
HTS-12	1.432	1.904	2.644	3.699	4.331
HTS-13	1.292	1.759	3.021	3.601	3.954

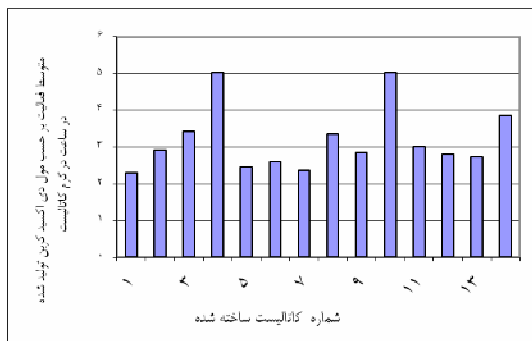


شکل ۴- اثر دمای کلسیناسیون در فعالیت کاتالیست‌ها

۷- مقایسه فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده با یک کاتالیست صنعتی و تهیه منحنی‌های تراز

فعالیت یک کاتالیست صنعتی شیفت گاز- آب در دمای بالا مشابه روش فوق در دماهای 310، 320، 330، 340، 350 درجه سلسیوس تعیین گردید. در شکل (۵) فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده با این کاتالیست صنعتی شیفت گاز- آب در دمای بالا مقایسه گشته است.

همان‌گونه که پیشتر آمد، فعالیت کاتالیست‌های شیفت گاز- آب از چند متغیر مهم اثر می‌پذیرد. در این کار سه متغیر مورد بررسی و تحقیق قرار گرفتند و اثر کلی آنها در فعالیت کاتالیست‌های HTS به دست آمد مشاهده می‌شود که دو متغیر درصد اکسیدها و دمای کلسیناسیون در رده متغیرهای پیوسته هستند در حالی که متغیر اول یعنی نوع ماده رسوب دهنده در گروه متغیرهای گسسته قرار می‌گیرد.

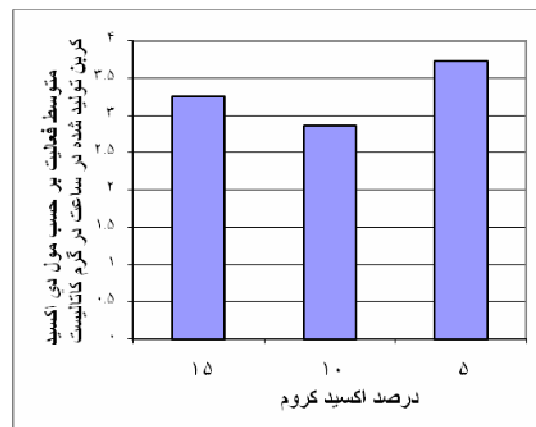


شکل ۵- مقایسه فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده با یک کاتالیست صنعتی شیفت گاز آب بالا

۵- بررسی اثر درصد اکسید آهن و اکسید کروم در فعالیت کاتالیست‌ها

با توجه به جدول (۲) در سه تا از نمونه‌ها درصد اکسید آهن و اکسید کروم به ترتیب ۸۵ درصد و ۱۵ درصد است. درحالی که در سه کاتالیست دیگر درصدهای اکسید آهن و کروم به ترتیب ۹۰ درصد و ۱۰ درصد بوده اند. در بقیه کاتالیست‌های تهیه شده درصدهای اکسیدهای فوق ۹۵ درصد و ۵ درصد در نظر گرفته شده اند.

مقایسه اثر درصد اکسید آهن (اکسید کروم) به صورت متوسط در فعالیت کاتالیست‌ها در شکل (۳) نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده بهترین ترکیب درصد شامل ۵ درصد اکسید کروم و ۹۵ درصد اکسید آهن است و با توجه به اینکه فاز فعال در این کاتالیست‌ها اکسید آهن می‌باشد از این رو نتیجه حاصل منطقی است.



شکل ۳- اثر درصد اکسید آهن و اکسید کروم در فعالیت کاتالیست‌ها

۶- بررسی نقش دمای کلسیناسیون در فعالیت کاتالیست‌ها

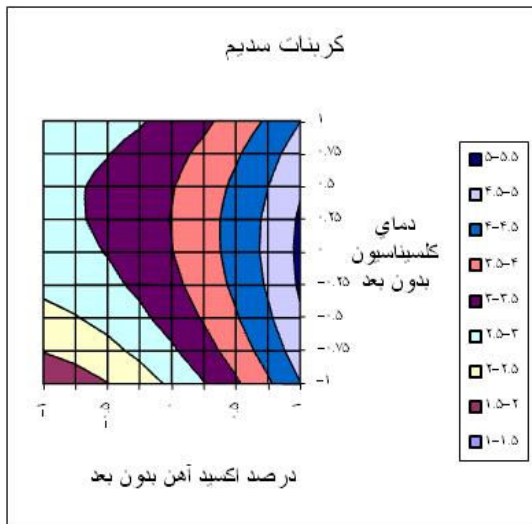
در مطالعه نقش دمای کلسیناسیون، کاتالیست‌ها را در سه گروه قرار داده شدند. گروه اول تحت عملیات حرارتی قرار نگرفتند. گروه دوم در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شدند. در گروه سوم کاتالیست‌هایی قرار دارند که در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس تحت عملیات حرارتی کلسیناسیون قرار گرفته‌اند در شکل (۴) اثر دمای کلسیناسیون در متوسط فعالیت کاتالیست‌ها نشان داده شده است. ملاحظه می‌شود که مناسبترین دمای کلسیناسیون ۳۵۰ درجه سلسیوس می‌باشد

جدول ۵- جدول تحلیل واریانس برای مدل پیش‌بینی فعالیت کاتالیست‌های شیفیت گاز-آب در دمای بالا

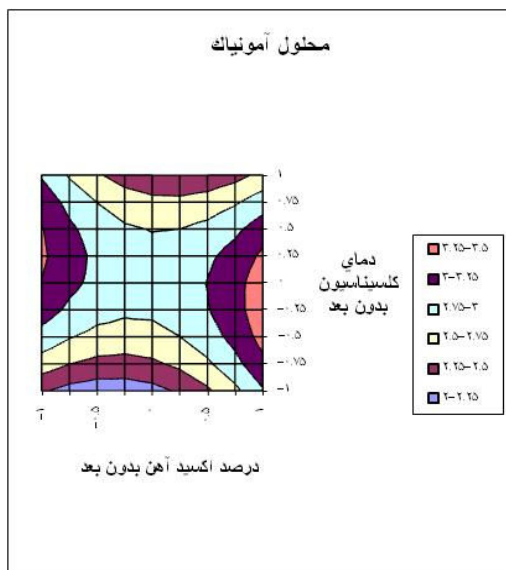
منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مجموع مربعات	نسبت عدد فیشر F-ratio
رگرسیون	۸	۹۰۰۲۱۳۷۲	۱۰۱۲۷۶۱	۶۰۴۸۹۵۳۹
باقیمانده‌ها	۴	۰,۶۹۵۰۷	۰,۱۷۳۷۶۸	
کل	۱۲	۹۰,۷۱۶۴۴۲		

به منظور مدل‌سازی تجربی متغیرهای فوق را به صورت بدون بعد در می‌آوریم تا واحد آنها هیچ اثر بر روی فعالیت نداشته باشد. سپس فعالیت متوسط کاتالیست‌ها را به عنوان متغیر وابسته و متغیرهای سه گانه گفته شده را به عنوان متغیرهای مستقل در نظر می‌آوریم. داده‌های حاصل را به صورت یک معادله کوادریک برازش دادیم و سپس با استفاده از روش آماری رگرسیون معکوس (Backward Regression) مدل مناسب برای تفسیر داده‌های تجربی به دست آمد. تحلیل واریانس مدل در جدول (۵) آمده است.

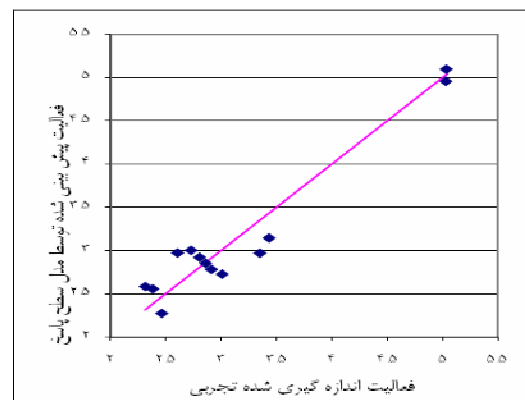
در شکل (۶) مقایسه داده‌های تجربی با تخمین مدل آمده است، مشاهده می‌شود که این نقاط از اطراف خط ۴۵ درجه عبور می‌کنند. در شکل‌های (۷-۹) منحنی‌های تراز برای سه رسوب دهنده به تفکیک نشان داده شده است. در این شکل‌ها محورهای طول در واقع درصد اکسید آهن بدون بعد و محورهای عرض دمای کلسیناسیون بدون بعد می‌باشد. با استفاده از این منحنی‌ها می‌توان برای ساخت کاتالیستی با میزان فعالیت مشخص شرایط ساخت و نیز نوع رسوب دهنده را معین نمود و همانگونه که مشاهده می‌شود این جواب منحصر به یک شرایط ساخت نمی‌شود به عبارت دیگر می‌توان در شرایط مختلف کاتالیست‌هایی را ساخت که فعالیت یکسان داشته باشند.



شکل ۷- منحنی تراز برای رسوب دهنده کربنات سدیم



شکل ۸- منحنی تراز برای رسوب دهنده محلول آمونیاک

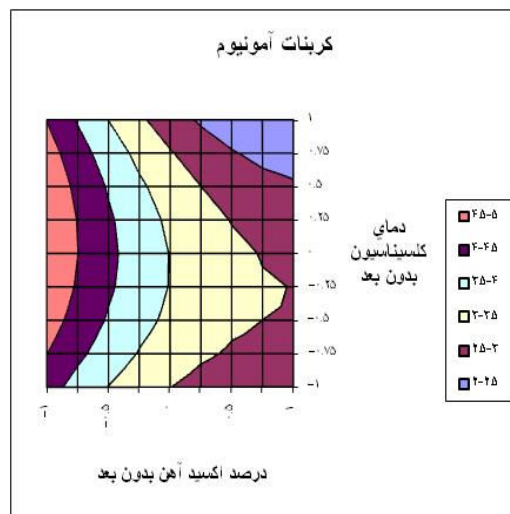


شکل ۶ - مقایسه فعالیت کاتالیست‌ها در برابر پیش‌بینی

از کاتالیست‌های ساخته شده از سطح فعالیت اولیه خوبی در مقایسه با یک نمونه صنعتی برخوردار بوده‌اند.

مراجع

- [1] Leiby Susan M., "Options for Refinery", Report No. 212, A Primitive Report by the Process Economics Program, SRI International, Menlo Park, California, February (1994).
- [2] Carstensen J.H., J. Hansen, D.S. Pedersen", Hydrocarbon proessing, March 1990.
- [3] Higginson G.W.; Chemical Engineering, September, 1974.
- [4] Jennings, James Robert; European patent application, 0019989, (1980).
- [5] Cepperthwaite, R.G., F.M. Gottschalk, T. Sangiorgio; Applied catalysis, Vol. 63 (1990).
- [6] Hans Bohlbro, M.H. Jorgensen; Chemical Engineering workd, 1970.
- [7] Stiles A.B.; "Catalyst manufacture Laboratory and commevcial Preparation"; Marcel Dekker, 1983.
- [8] Geus J.W.; Applied cataysis vol 25, 1988
- [9] Andeev A., V. Idakiev, D.Mihaylova, D. shopov; Applied cataysis, 32 (1986).
- [10] Furen E.L., D.V. Gernet, T.A. semenova, M.P. Shmigirorskaya; Kinetika kalaliz, Vol. 12, No. 5, 1971.
- [11] G. Sengupta, N.K. Mandal, M.L. Kund, S.P. Sen; Indian J. of chemistry Vol. 20A, 1981.
- [12] Loyd L., D.E. Ridler, M.V. Twigy; "catalyst Hand book"; second edition, wolf publishing ltd, 1989.
- [13] Brider G. W., G.C. Chinchin; "catalyst Handbook"; first edition, ICI, Wolf scientiic Books, London, 1970.
- [14] Darid S. Newsone; catalytis Review- Science and Engineering 21 (2), 1980
- [15] Andreev, V.J. Kafedgishky; Appled cataysts, 179 (1999).
- [16] Basinska Anna, F. Domka; Applied cataysis, 179 (1999).
- [17] Andreeva D., T. Tabakova, V. Idakiev, D. Chirstov; Applied catalysis, 169 (1998).
- [18] Mellor. R.G., Copperth waite, N.G. Coville; Applied Catalysis, 164 (1997).
- [19] Mukhlyonov I.P., A. Averbuhh, D. Kuznetsov, A. Amelin, E. Tumarkina, T. Furmer; "Chemical technology, Vol. 2 the



شکل ۹- منحنی تراز برای رسوب دهنده کربنات آمونیوم

۸- نتیجه‌گیری

- ۱- کاتالیست‌های ساخته شده همگی در واکنش WGS از خود فعالیت نشان دادند.
- ۲- اگر در ساخت کاتالیست‌ها از رسوب دهنده کربنات سدیم استفاده شود در نهایت با فعالیت بیشتر آنها مواجه خواهیم بود.
- ۳- در بین کاتالیست‌های ساخته شده در حالت متوسط آنهايي که با رسوب دهنده کربنات آمونیوم ساخته شده بودند میزان تبدیل آنها کمتر بوده است.
- ۴- بررسی منحنی‌های تراز نشان می‌دهد که برای ساخت کاتالیست فعال‌تر در صورتی که میزان اکسید کروم آن بالا باشد رسوب دهنده کربنات آمونیوم ترجیح داده می‌شود.
- ۵- مشابه بند ۵ در صورتی که میزان اکسید آهن کاتالیست مورد نظر بالا باشد بهتر است از کربنات سدیم به عنوان رسوب دهنده استفاده گردد.
- ۶- دمای کلسیناسیون در فعالیت و میزان تبدیل کاتالیست‌های HTS اهمیت زیادی دارد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که بیشترین فعالیت متوسط مربوط به کاتالیست‌هایی بوده است که در دمای 350°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفته‌اند.
- ۷- یست‌های کلسینه نشده در بررسی‌های XRD به صورت آمورف مشاهده شدند. در حالی که در کاتالیست‌های کلسینه شده فازهای بلورین آشکاري شناسایی شدند.
- ۸- نتایج بررسی‌های راکتوری نشان می‌دهد که تعدادی

- catalysts using domestic resources and evaluating their performance"; Tahgigh, Vol. 8, No. 30, pp136-151 (1998).
- [24] Bayne C.K., I.B. Rubin: Practical Experimental Design and Optimization Methods for Chemists, VCH Publishers, Weinheim 1986.
- [25] Box G .E.P., J. Hunter: Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, John Wiley, New York 1992.
- [26] Montgomery D. C., Design and Analysis of Experiments, 3rd Edition, John Wiley, New York 1991.
- [27] Andre I. Khuri, John A. Cornel; Response Surfaces Designs and Analyses; Second Edition, Marcel Dekker Inc., 1996.
- most important industrial chemical processes"; Mir publishers, Motscow, 1979.
- [20] Josina M; Reaction Kinetics and Catalysis Vol. 77, No.1, pp 29-34 (2004).
- [21] Sen S. D., Bhaskar sen; Technology Vol. 1, No1, 1967.
- [22] Maita G. C., V.B. Sharma, P.K. Sengupta; Technology Vol. 10, nos. 3 & 4, 1973.
- [23.a] Irandoukht Akbar, M Karbalaie, A.A. Jalilian, S. Fallah; "Investigation of Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts for low temperature Water-Gas shift reaction I- Effects of various preparation parameters on the ultimate characteristics and activity of coprecipitated catalysts" Tahgigh, Vol. 8, No. 28, pp 47-60 (1997).
- [23.b] Irandoukht Akbar, M Karbalaie, A. A. Jalilian, G. Yeghanemehr; "Investigation of Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts for low temperature Water-Gas shift reaction II - Influence of various preparation parameters on the characteristics and activity of impregnated catalysts" Tahgigh, Vol. 8, No. 30, pp 124-135 (1998).
- [23.c] Irandoukht Akbar, R. Akbari Anari; "Investigation of Cu-ZnO-Al₂O₃ catalysts for low temperature Water-Gas shift reaction III- Preparation and characterixation of the