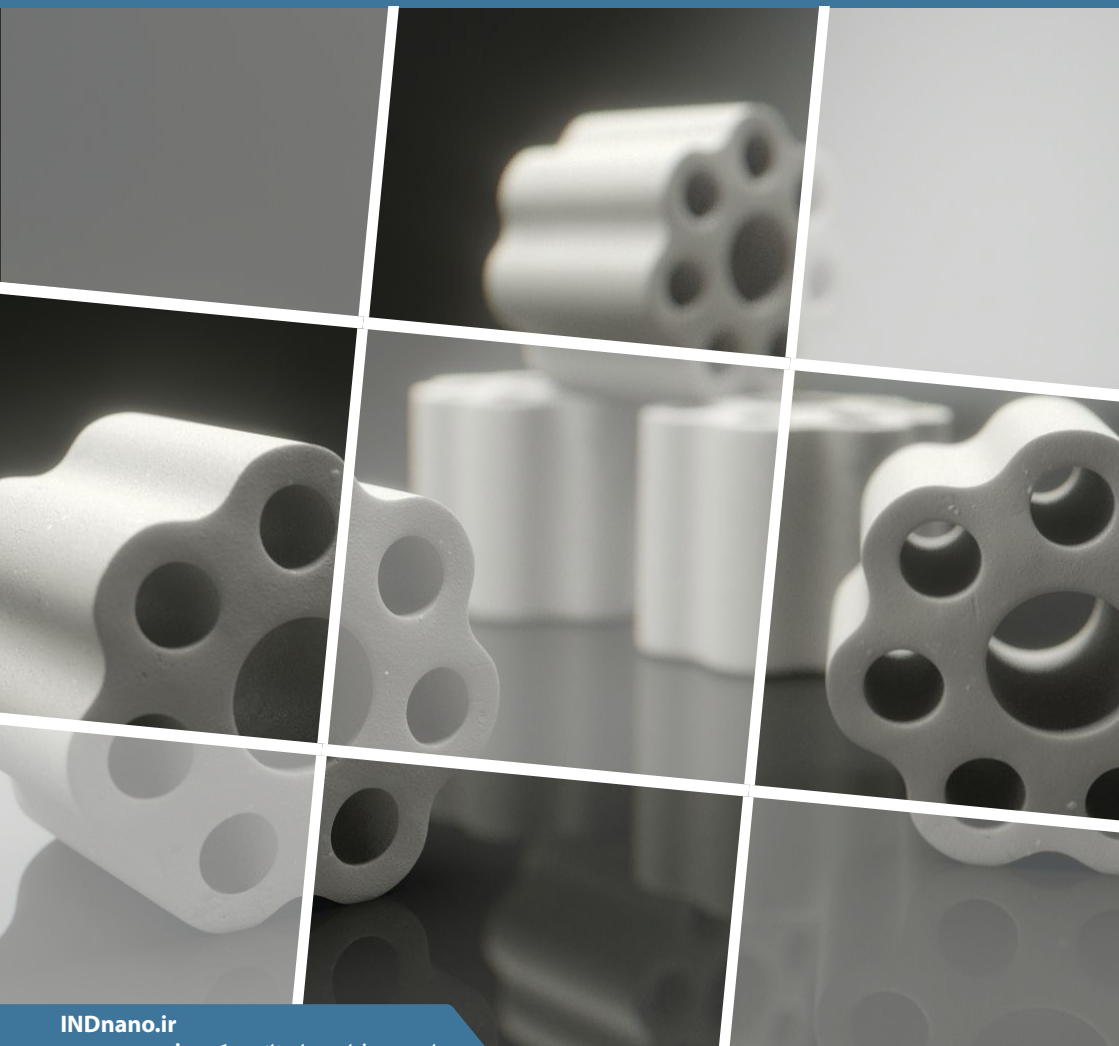




کاربرد نانوکاتالیست‌های ریفرمینگ گازی در صنایع



شناسنامه

ستاد توسعه فناوری های نانو و میکرو

گروه رصد و تولید محتوای بخش ترویج صنعتی

طراحی و اجرا:	توسعه فناوری مهریژن	تلفن:	۰۲۱-۶۳۱۰۰
نظارت:	داود قزابلو	نمابر:	۰۲۱-۶۳۱۰۶۳۱۰
صندوق پستی:	۱۴۵۶۵-۳۴۴		
پست الکترونیک:	IND@nano.ir	پایگاه اینترنتی:	www.nano.ir www.INDnano.ir
سال انتشار:	۱۴۰۳		
نویسنده:	شرکت پیشگامان فناوری دریچه	اینستاگرام نانو و صنعت:	@INDnano.ir

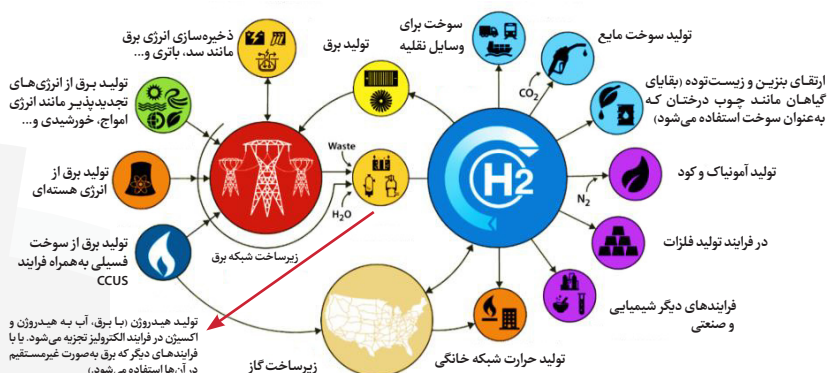
محتوای صنعتی و فناورانه خود را از طریق پست الکترونیک و پایگاه اینترنتی نانو و صنعت (INDnano.ir) ارسال نمایید.

فهرست مطالب

۳	اهمیت تولید هیدروژن
۳	روش های تولید هیدروژن
۳	روش ریفرمینگ گازی
۵	کاتالیست
۷	نقش فناوری نانو در بهبود عملکرد کاتالیست ها
۹	محصولات داخلی
۱۰	بازار داخلی و جهانی
۱۲	پی نوشت ها
۱۲	منابع

اهمیت تولید هیدروژن

گاز هیدروژن در تولید بسیاری از مواد و فرایندهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال در پالایش نفت، تولید آمونیاک از طریق فرایند هابر-بوش^۱ از گاز هیدروژن استفاده می‌شود. همچنین در فرآوری فلزاتی مانند آهن (Fe)، نیکل (Ni)، تنگستن (W)، مولیبدن (Mo)، مس (Cu)، روی (Zn)، سرب (Pb) و اورانیوم (U) استفاده می‌شود. در صنعت فولاد، هیدروژن برای احیای اکسید آهن و تولید آهن اسفنجی به کار می‌رود. هیدروژن همچنین در ساخت کودهای نیتروژن دار، هیدرودی سولفوریزاسیون و تصفیه هیدروژنی فراورده‌های نفتی، هیدروژنه کردن پسماندهای خطرناک (PCBها، دیوکسین‌ها و...)، سنتز اتانول، متانول و دی‌متیل اتر، تهیه سوخت مایع مصنوعی به روش فیشر-تروپش^۲، به عنوان سوخت کوره‌های صنعتی با دمای بالا و موشک‌های فضایی [۱]، سوخت و وسایل نقلیه برای تولید برق و کاهش میزان گوگرد سوخت استفاده می‌شود [۲]. شکل ۱، یک نقشه از مسیر تولید و مصرف هیدروژن در صنایع (مربوط به آمریکا) را نمایش می‌دهد.



شکل ۱- برنامه تولید و مصرف هیدروژن در آمریکا، سال ۲۰۱۳ تا ۲۰۳۹ [۳]

روش‌های تولید هیدروژن

رایج‌ترین روش برای تولید هیدروژن و گاز سنتز^۳، فرایند ریفرینگ گاز طبیعی (متان) با بخار آب یا SRM^۴ است [۴، ۵]. در سال ۲۰۲۱، تقریباً ۴۷ درصد از تولید هیدروژن جهانی از ریفرینگ گاز طبیعی، ۲۷ درصد از زغال سنگ، ۲۲ درصد از نفت (به عنوان یک محصول جانبی در فرایند) و ۴ درصد از الکترولیز آب تولید شد. در تمام روش‌ها جز الکترولیز، گاز گلخانه‌ای CO₂ تولید می‌شود، با این حال الکترولیز، بسیار گران‌تر است [۶].

روش ریفرینگ گازی

برای تولید گاز هیدروژن از ریفرینگ انواع مختلفی از هیدروکربن‌ها استفاده می‌شود. مرسوم‌ترین هیدروکربن مورد استفاده در این حوزه متان است. این متان می‌تواند از منابع مختلفی فراهم شود که یکی از منابع آن، گاز طبیعی است. انواع مختلف واکنش‌های تولید هیدروژن از متان در جدول ۱ آمده است که به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند:

- ریفرینگ متان با بخار آب (SRM)
- اکسیداسیون جزئی متان (POM)^۵

■ ریفرمینگ خشک (DR)^۷

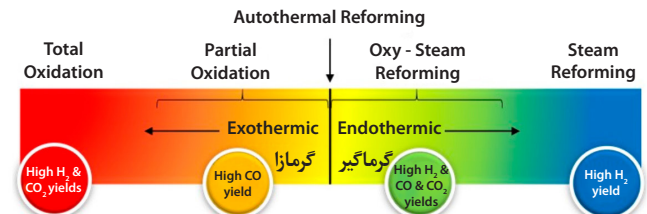
■ ریفرمینگ با بخار آب به همراه اکسیداسیون (OSR)^۸

جدول ۱- معرفی انواع فرایندهای ریفرمینگ متان [۵]

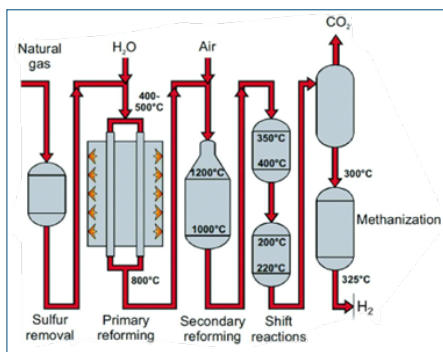
فرایند	واکنش	نسبت هیدروژن به کربن مونوکسید $\frac{H_2}{CO}$	گرمای واکنش (kJ/mol)
ریفرمینگ با بخار	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	برابر یا بزرگ‌تر از ۳	۲۰۶ -۴۱
اکسیداسیون جزئی	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	۲	-۳۷
ریفرمینگ خشک	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	۱	۲۴۷
ریفرمینگ با بخار و اکسژن	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	به درصد اجزای خوراک بستگی دارد	۲۰۶ -۴۱ -۳۷ -۸۸۰

تفاوت این روش‌ها در گرماده یا گرماگیر بودن واکنش، میزان انرژی مورد نیاز برای فرایند، نیاز یا عدم نیاز به کاتالیست و نسبت تولید گاز هیدروژن به تولید مونوکسید کربن است. مطابق جدول ۱، گرچه فرایند SRM گرماگیر است و نیاز به صرف انرژی فراوانی برای تولید هیدروژن به این روش وجود دارد اما در عین حال بالاترین نسبت $\frac{H_2}{CO}$ مربوط به همین فرایند است (به ازای مصرف مقدار برابر متان، هیدروژن بیشتری تولید می‌شود). در حالی که نسبت $\frac{H_2}{CO}$ برای SRM، بیش از ۳ است، این نسبت برای روش POM حدود ۲ است. در روش DR نیز به این دلیل که به جای بخار آب، CO_2 تزریق می‌شود، این نسبت به ۱ کاهش می‌یابد. این مزیت در کنار معایبی که روش‌های دیگر دارند، موجب شده است که روش SRM بیش از سایر روش‌ها رشد و توسعه پیدا کند و همان‌طور که گفته شد مرسوم‌ترین روش تولید هیدروژن در جهان باشد. مقایسه انواع روش‌های ریفرمینگ متان به صورت داده‌نما در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، روش‌های SRM و OSR، گرماگیر و روش‌های اکسیداسیون جزئی و کلی نیز گرماده هستند. از میان این روش‌ها نیز بیشترین بازده تولید H_2 مربوط به فرایند SRM است [۵].

امروزه تولید صنعتی هیدروژن مبتنی بر ریفرمینگ گاز طبیعی با بخار آب و تبدیل آن به گاز سنتز است. به طور معمول، ریفرمینگ کاتالیستی گاز طبیعی در دمای ۷۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و تحت فشار ۳۴ مگاپاسکال انجام می‌شود. گاز سنتز به دست آمده دارای نسبت حجمی بالایی از $\frac{H_2}{CO}$ (حدود ۳) است. جزء اصلی گاز



شکل ۲- داده‌نمایی از بازه فعالیت شیمیایی و شرایط هر یک از فرایندهای فناوری متان [۵]



شکل ۳- طرح کلی فرایند SRM برای تولید هیدروژن [۷]

طبیعی، متان است و اجزای دیگر مانند اتان، پروپان و هیدروکربن‌های سنگین‌تر، نیتروژن، اکسیژن، دی‌اکسید کربن، گوگرد نیز در ترکیب گاز طبیعی وجود دارد. گاز طبیعی نیاز به پیش‌تصفیه قبل از قرار گرفتن در فرایند SRM دارد. به این منظور، گاز طبیعی خام نیاز به نیتروژن‌زدایی و گوگردزدایی دارد و سپس گاز تصفیه‌شده را می‌توان برای تولید هیدروژن استفاده کرد. طرح کلی فرایند تولید هیدروژن از گاز طبیعی در شکل ۳ نشان داده شده است. در این فرایند ابتدا گاز طبیعی گوگردزدایی می‌شود، سپس در راکتور ریفرمینگ اولیه در دمای ۴۰۰ تا

۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و در حضور بخار آب و سپس در راکتور ریفرمینگ ثانویه با تزریق هوا و در دمایی بالاتر، در دو مرحله ریفرمینگ انجام می‌شود. در انتها در راکتورهای انتقال آب-گاز دما بالا و سپس دما پایین (مرحله واکنش‌های انتقال^۱) قرار می‌گیرد و طبق واکنش انتقال آب-گاز، غلظت کربن مونوکسید آن به کمتر از ۰٫۳ درصد مولی می‌رسد. در پایان نیز با روش‌های مختلفی همچون متاناسیون، کربن دی‌اکسید موجود در مخلوط گاز حاصل، جداسازی می‌شود و گاز هیدروژن برای مصارف صنعتی به واحدهای بعدی ارسال می‌شود. فرایند SMR در حضور کاتالیست انجام می‌شود و مرسوم‌ترین نوع کاتالیست برای این فرایند، کاتالیست با جزء فعال فلز نیکل است [۵، ۷].

کاتالیست

انجام واکنش SRM به کاتالیست نیاز دارد. یک کاتالیست ایده‌آل برای فرایند SRM باید دو ویژگی فعالیت کاتالیستی بالا و پایداری طی زمان را داشته باشد. این ویژگی‌های کاتالیست تا حد زیادی به ماهیت شیمیایی و ساختار کاتالیست (ریخت‌شناسی، سطح ویژه، ساختار حفره‌ها و...) وابسته است. با این حال دو پدیده تف‌جوشی^۱ و رسوب کربن بر روی کاتالیست منجر به غیرفعال شدن کاتالیست SRM می‌شود. تف‌جوشی منجر به رشد اندازه ذرات فلز کاتالیست می‌شود. تف‌جوشی فرایندی پیچیده است که به عواملی همچون دما، محیط شیمیایی که کاتالیست درون آن قرار دارد، ترکیب شیمیایی کاتالیست، ساختار کاتالیست و ریخت‌شناسی پایه کاتالیست وابسته است. هر چه دما بالاتر باشد، نرخ تف‌جوشی بالاتر است. شرایط دمایی و اتمسفری که فرایند SRM در آن به وقوع می‌پیوندد، تف‌جوشی را سرعت می‌بخشد و موجب می‌شود اندازه ذرات به هم چسبیده کاتالیست افزایش یابد (که سطح فعال را کاهش می‌دهد). دو سازوکار برای درشت شدن اندازه ذرات حین تف‌جوشی وجود دارد که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود و در شکل ۴ نیز نشان داده شده است.

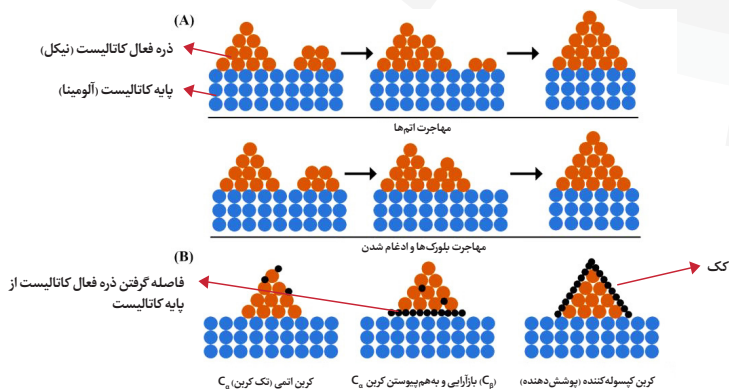
■ مهاجرت اتم‌ها^۱

■ مهاجرت بلورک‌ها (ساختار منظم اتم‌ها در پیوند با هم)^۲ و ادغام شدن آن‌ها

در مهاجرت اتم‌ها، اتم از جایگاه خود به کنار ذره دیگر منتقل می‌شود و در حالت مهاجرت بلورک‌ها، آن‌ها بر

روی سطح پایه کاتالیست حرکت می‌کنند و در برخورد با یکدیگر به هم می‌پیوندند. در هر دو حالت ذرات بزرگ‌تری تشکیل می‌شود و سطح در دسترس برای فعالیت کاتالیستی کاهش می‌یابد و در نتیجه فعالیت کاتالیستی، کم می‌شود. با افزایش برهم‌کنش میان ذرات فعال کاتالیست و پایه کاتالیست، می‌توان به‌نحو مؤثری از تف‌جوشی جلوگیری کرد. همچنین تغییر خواص ساختاری پایه کاتالیست از جمله ساختار مزومتخلخل موجب می‌شود که احتمال تف‌جوشی کاهش یابد.

رسوب کربن بر روی کاتالیست، دیگر پدیده‌ای است که کاتالیست را غیرفعال می‌کند. حین فرایند SMR واکنش‌های جانبی مختلفی بر روی کاتالیست رخ می‌دهد که در برخی از آن‌ها کربن تولید می‌شود. این ترکیبات کربنی که اغلب به‌صورت کربن اتمی هستند (تک کربن - C_e) بسیار فعال‌اند. تعدادی از کربن‌های آلفا به هم می‌پیوندند و به بتا (C_β) - چند کربن در پیوند با یکدیگر تبدیل می‌شوند. این ذرات بتا در ساختار نیکل نفوذ می‌کنند و در پایین کاتالیست (بر روی پایه) تجمع می‌کنند. با رشد بلورک کربن از انتهای کاتالیست، کم‌کم کاتالیست از پایه فاصله می‌گیرد و با فاصله گرفتن کاتالیست از پایه کاتالیست، جدا شدن ماده فعال از پایه کاتالیست را شاهد خواهیم بود (بخش B در شکل ۴). کربن بتا، ممکن است یک پوسته پیوسته (Gum) بر روی سطح فلز فعال تشکیل دهد که منجر به کاهش فعالیت کاتالیستی نیکل می‌شود. برای کاهش اثرات منفی رسوب کربن دو راهکار مورد استفاده قرار می‌گیرد. نخست آن که سعی شود از پایه کاتالیست‌هایی با ساختار اسپینل یا پروسکات^{۱۳} استفاده شود چرا که مشاهده شده است که تشکیل کربن را کاهش می‌دهند. دیگر آن که از پروموتورهایی استفاده شود که تشکیل کربن را به تعویق بیندازد که در این حوزه با استفاده از عناصر مختلفی مانند فلزات قلیایی، فلزات نجیب و فلزات خاک‌های کمیاب نتایج خوبی به دست آمده است [۸].



شکل ۴- شماتیک رسوب (A) و کوک شدن (B) بر روی کاتالیست فرایند SRM [۸]

یکی از کاتالیست‌های مرسوم برای فرایند SMR کاتالیست $Ni/\gamma-Al_2O_3$ است (فلز نیکل بر پایه گاما آلومینا). در این کاتالیست‌ها هم فلز فعال نیکل و هم $\gamma-Al_2O_3$ هر کدام به‌نحوی در واکنش ریفرمینگ گازی به‌عنوان کاتالیست نقش آفرینی می‌کنند. در واقع با جذب متان بر روی نیکل، CH_4^* تشکیل می‌شود که در واقع کربنی است که آماده شده است هیدروژن‌های خود را آزاد کند و در واکنش شرکت کند. همچنین $\gamma-Al_2O_3$ نیز وظیفه تولید O^* را بر عهده دارد که در واقع اتم اکسیژنی است که آماده است که در واکنش با متان، ریفرمینگ را تکمیل کند. حضور جای خالی اکسیژن در ساختار پایه کاتالیست و توانایی آن در حبس اکسیژن در ساختار خود

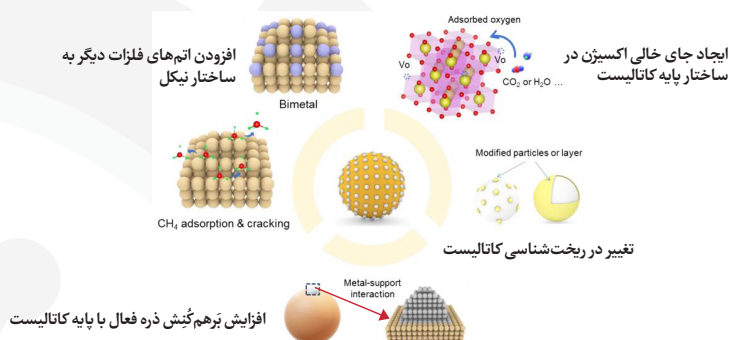
در این زمینه می‌تواند بسیار مؤثر باشد. از این رو برای این که کاتالیست بتواند به خوبی در واکنش ریفرمینگ نقش آفرینی کند باید فلز فعال و پایه کاتالیست، در تماس با هم قرار داشته باشند. بنابراین نقش پایه کاتالیست صرفاً نگه داشتن فلزات فعال و کمک به پایداری آن‌ها نیست بلکه خود نیز در واکنش کاتالیستی نقش آفرینی می‌کنند. همچنین افزایش میزان برهم‌کنش میان فلز فعال و پایه کاتالیست صرفاً به دلیل افزایش پایداری و مقاومت کاتالیست نیست بلکه علاوه بر آن، این خاصیت موجب می‌شود که در طی زمان فلز فعال و پایه کاتالیست در پیوستگی با هم باشند و شرایط لازم برای تکمیل واکنش SMR فراهم شود [۹].

نقش فناوری نانو در بهبود عملکرد کاتالیست‌ها

با توجه به وجود دو مشکل عمده که برای کاتالیست‌های SMR بر پایه نیکل وجود دارد یعنی تف‌جوشی و رسوب کربن، برای بهبود خواص و افزایش پایداری و کارایی این دسته از کاتالیست‌ها طی زمان، راهبردهای مختلفی پیگیری شده است که به شرح زیر است (شکل ۵):

- افزودن اتم‌های فلز دیگر به ساختار نیکل؛
- ایجاد جای خالی اکسیژن^{۱۲} در ساختار پایه کاتالیست؛
- تغییر در ریخت‌شناسی، شکل و اندازه ذرات کاتالیست (کاهش ابعاد کاتالیست)؛
- افزایش برهم‌کنش نیکل و پایه کاتالیست [۹].

از آن‌جا که ماهیت مشکلات مذکور برای کاتالیست نیکل در ابعاد اتمی و نانومتری است، فناوری نانو می‌تواند در جهت حل این مشکلات و بهبود کارایی کاتالیست‌های پایه نیکل، نقش آفرینی مؤثری داشته باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، همه راهبردهای اشاره شده برای بهبود کارایی کاتالیست، مرتبط با فناوری نانو هستند. روش‌های سنتز ذرات کاتالیزور با اندازه نانو، موجب افزایش فعالیت کاتالیست خواهند شد. [۱۱]

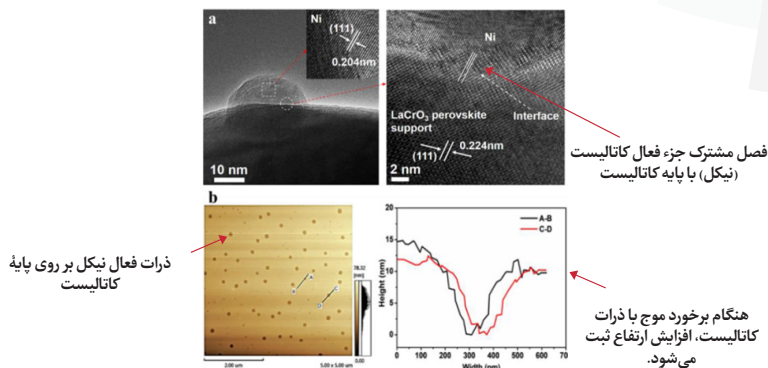


شکل ۵- نقشه راهبردهای بهبود ریفرمینگ هیدروکربن از طریق بهبود کاتالیست [۹]

فلز یا فلزات دیگری در ترکیب با نیکل برای بهبود خواص کاتالیست‌های SMR افزوده می‌شوند و نقش پرموتر را دارند. پرموترها در ترکیب با فلز فعال یا ساختار الکترونی آن‌ها را تغییر می‌دهند و با ساختار بلوری فلز فعال را اصلاح می‌کنند. پرموترها گاهی به صورت اکسید نیز به نیکل افزوده می‌شوند. به عنوان مثال افزودن روی موجب می‌شود که فعالیت کاتالیستی و مقاومت به تف‌جوشی افزایش یابد. افزودن مس به نیکل منجر به مقاومت بیشتر در برابر رسوب کربن بر روی کاتالیست می‌شود [۱۰]. به طور کلی افزودن گونه‌های فلزی یا دو فلزی به یک کاتالیزور مبتنی بر نیکل می‌تواند انتخاب‌پذیری، دوام و فعالیت را بهبود بخشد و مشکلات معمول از جمله تشکیل

اندازه ذرات نیکل در کاتالیست (nm)	دما (°C)	بازده ریفرمینگ متان (%)
۱۱,۴-۱۴,۲	۷۰۰	۹۰
۶-۱۲	۷۰۰	۹۹

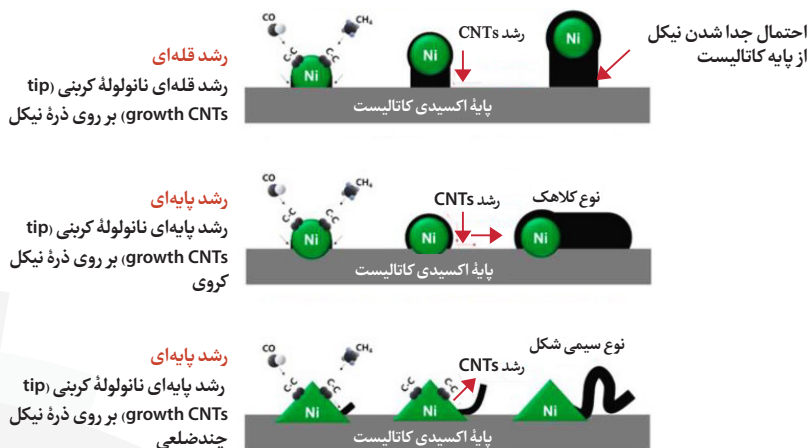
یکی از راهکارهای افزایش پایداری کاتالیست، افزایش برهم‌کنش میان فلز فعال و پایه کاتالیست است. استفاده از پایه با مواد سرمایی با ساختارهای اسپینل و پروسکایت موجب می‌شود که ذرات نیکل به دلیل تناسب میان ساختار بلوری آن‌ها به خوبی در فصل مشترک فلز فعال و پایه کاتالیست و در ساختار پایه کاتالیست فرو روند. به‌عنوان مثال مطابق شکل ۶، نانوذرات نیکل با اندازه حدود ۲۵ نانومتر بر روی پایه کاتالیست پروسکایت LaCrO_3 مشاهده می‌شود که در ناحیه فصل مشترک ذره و پایه، رشد صفحات با انسجام بالایی رخ داده و موجب شده تا ناحیه‌ای با ترکیب شیمیایی $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$ تشکیل شود که نشان‌دهنده برهم‌کنش بسیار قوی میان فلز فعال و پایه کاتالیست است [۹].



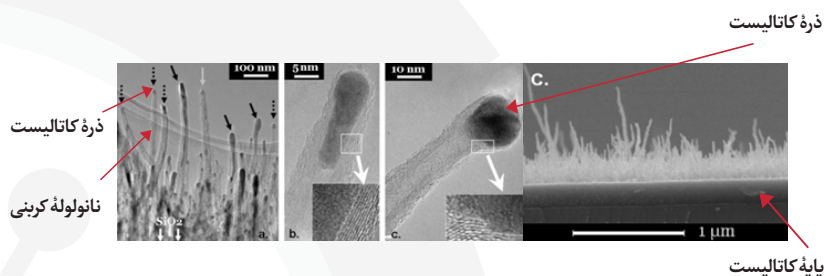
شکل ۶- حاگذاری نیکل در ابعاد نانومتر بر روی پایه کاتالست [۹]

اثر میزان برهم‌گشش نیکل - پایه کاتالیست به‌صورت شماتیک در شکل ۷ و ۸ داده شده است. در حالتی که ذرات نیکل برهم‌گشش ضعیفی با پایه کاتالیست دارند با رسوب کربن و تجمع و بازآرایی آن‌ها، ذرات نیکل از سطح جدا می‌شوند. عدم تماس میان نیکل و پایه کاتالیست موجب می‌شود که کاتالیست نتواند کارایی لازم را داشته باشد. در حالتی که این برهم‌گشش، متوسط است تجمع و بازآرایی کربن، نیکل را از سطح جدا نمی‌کند اما یک لایه بر روی سطح فلز فعال و در ادامه بر سطح پایه کاتالیست تشکیل می‌دهد و عملکرد کاتالیستی آن را مختل می‌کند.

در حالتی که برهم‌کنش، قوی است (این حالت زمانی رخ می‌دهد که تطابق خوبی به لحاظ بلوری میان نیکل و پایه کاتالیست برقرار باشد). ساختارهای کربنی تنها در فصل مشترک میان نیکل و پایه کاتالیست رشد می‌کنند و یک ساختار یکپارچه از کربن ایجاد نمی‌شود و به همین دلیل کارایی کاتالیست چندان مختل نمی‌شود [۹]. همچنین در صورتی که ذرات کمتر از ۵ نانومتر باشند، حالت رشد ذرات کک، از حالت قله‌ای به پایه‌ای تغییر می‌کند و باعث می‌شود ذره از پایه جدا نشود [۲۱].



شکل ۷- شماتیک اثر برهم‌کنش بین پایه و فلز کاتالیست در سه حالت قوی-متوسط و ضعیف بر روی مسیر تشکیل کک و غیرفعال شدن کاتالیزور [۹]



شکل ۸- رشد قله‌ای نانولوله کربنی (CNTs) و جدا کردن ذره کاتالیست از پایه کاتالیست [۲۱]

محصولات داخلی

در ایران، چندین شرکت به دلیل مشارکت در تولید کاتالیزور برای فرایندهای SMR، قابل توجه هستند که در ادامه ذکر شدند. این شرکت‌ها با تولید کاتالیست مورد نیاز صنایع داخل، هدفشان کاهش اتکای کشور به کاتالیزورهای وارداتی است.

صنعت تولید کاتالیزور در ایران با چالش‌های متعددی از جمله نیاز به ارتقای مداوم فناوری و تأثیر تحریم‌های بین‌المللی که دسترسی به مواد خام و فناوری‌های خاص را محدود کرده، مواجه است. با این حال، این چالش‌ها

جدول ۳- شرکت‌های تولیدکننده کاتالیست فرایند SMR

نام شرکت	تولید کاتالیست ریفرمینگ	استفاده از فناوری نانو در تولید کاتالیست	مشتریان	مشخصات کاتالیست
شرکت گسترش فناوری خوارزمی [۱۲]	تولید کاتالیست ریفرمینگ متان با بخار آب (استفاده در صنعت فولاد) در مقیاس تجاری	تولید کاتالیست‌های نانوساختار؛ شرکت فناور برگزیده از سوی مجمع اقتصاد نانو در سال ۱۳۹۶	آرتا فولاد اردبیل، مجتمع فولاد میانه، فولاد خراسان، پارس فولاد سبزوار، شرکت مهندسی فناور معادن و فلزات، آریا حدید معادن و فلزات، صنعت فولاد شادگان و...	کاتالیست فعال، نیمه فعال برای فرایند SMR
شرکت دانش بنیان نفت و گاز سرو [۱۳]	تولید کاتالیست ریفرمینگ متان با بخار آب (استفاده در صنعت فولاد) در مقیاس تجاری	تولید کاتالیست‌های نانو ساختار	داخلی و صادرات	جزء فعال نیکل بر روی پایه کلسیم آلومینا، آلفا آلومینا- کاتالیست فعال و نیمه فعال
شرکت سرمایه‌های صنعتی اردکان [۱۴]	تولید کاتالیست ریفرمینگ متان با بخار آب (استفاده در صنعت فولاد) در مقیاس تجاری		صنایع سرمایه‌های صنعتی، صنایع فولاد، رنگ و...	کاتالیست فعال، نیمه فعال برای فرایند SMR
شرکت توسعه کاتالیست ایران (ICDC) [۱۵]	تولید کاتالیست ریفرمینگ متان با بخار آب (استفاده در صنعت فولاد) در مقیاس تجاری		مجتمع فولاد مبارکه، KSC، شرکت توسعه آهن و فولاد گل گوهر، ARFA	کاتالیست فعال، نیمه فعال برای فرایند SMR

باعث نوآوری و خوداتکایی در صنعت شده است. شرکت‌های ایرانی به‌طور فزاینده‌ای بر توسعه فناوری‌های تولید داخل برای تولید کاتالیزورهای باکیفیت که نیازهای داخلی را برآورده می‌کنند و پتانسیل صادرات دارند، متمرکز شده‌اند. علاوه بر این، تغییر جهانی به سمت منابع انرژی پاک‌تر، چالش‌ها و فرصت‌هایی را برای تولیدکنندگان کاتالیزور ایران ایجاد می‌کند. با افزایش تقاضا برای هیدروژن به‌عنوان یک سوخت پاک، نیاز روزافزونی به کاتالیزورهای کارآمدتر و سازگار با محیط‌زیست وجود دارد. بنابراین شرکت‌های ایرانی در حال سرمایه‌گذاری در تحقیقات برای توسعه کاتالیزورهایی هستند که نه تنها کارایی فرایندهای اصلاح را افزایش می‌دهند، بلکه اثرات محیط‌زیستی را نیز به حداقل می‌رسانند [۱۶].

بازار داخلی و جهانی

در قسمتی از فرایند DRI (احیای مستقیم سنگ آهن)، لازم است فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب رخ دهد که در آن گاز هیدروژن تولید می‌شود (هیدروژن در فرایند احیای آهن مورد نیاز است). با توجه به وجود معادن آهن در ایران و استخراج آن، به‌صورت گسترده، فرایند SMR انجام می‌شود که در نتیجه نیاز بیشتر به کاتالیست رادر پی خواهد داشت. بیشترین میزان استخراج آهن در ایران در مناطق سبزوار، میانه، شادگان، سفید دشت، بافت، نیریز و قائنات است. در نتیجه بیش از ۵۰ کارخانه تولیدکننده فولاد در این راستا ایجاد شده است. شرکت‌های تولیدکننده آهن اسفنجی که به این کاتالیست نیاز خواهند داشت، به‌صورت زیر است:

علاوه بر آن، شرکت‌های دیگری نیز در فرایندهای به غیر از تولید فولاد از ریفرمینگ متان با بخار آب استفاده

ظرفیت تولید در سال	نام شرکت	ظرفیت تولید در سال	نام شرکت
۵۵۰ هزار تن	فولاد آذربایجان میانه	۲ میلیون تن	شرکت توسعه آهن و فولاد گل گهر
۱۰۳ میلیون تن	فولاد مبارکه اصفهان	۸۰۰ هزار تن	صنعت فولاد شادگان
۴ میلیون تن	فولاد خوزستان	۹۶۰ هزار تن	فولاد اردکان
۸۰۰ هزار تن	آهن و فولاد ارفع	۸,۱ میلیون تن	کاوه جنوب کیش
۲,۱ میلیون تن	فولاد رشتخوار	۸۰۰ هزار تن	فولاد غدیر نی ریز
۲ میلیون تن	جهان فولاد سیرجان	۵,۲ میلیون تن	فولاد سیرجان ایرانیان

می کنند و در نتیجه به این کاتالیست نیاز دارند. مانند شرکت پتروشیمی فن آوران که در واحد متانول، این فرایند را به کار می گیرد و یا شرکت پتروشیمی زاگرس که به عنوان یک شرکت مهندسی طراح، برای دیگر شرکت ها فرایند SMR را طراحی و اجرا می کند. همچنین در واحدهای مختلف صنایع پتروشیمی کشور، فرایند SMR صورت می گیرد که نیاز به کاتالیست این فرایند را در پی خواهد داشت.

در مقیاس جهانی، بر اساس برآوردهای اخیر، تولید جهانی هیدروژن حدود ۹۰ میلیون تن در سال در جهان است که ریفرمینگ متان با بخار تقریباً ۶۸ میلیون تن از این کل را تشکیل می دهد. تولید ۱ تن هیدروژن از طریق SMR معمولاً به حدود ۴,۵ تا ۵,۵ تن متان نیاز دارد. این نسبت بسته به کارایی فرایند و خلوص متان مورد استفاده متفاوت است. با فرض میانگین ۵ تن متان در هر تن هیدروژن، کل مصرف جهانی متان برای SMR خواهد بود: ۶۸ میلیون تن هیدروژن در سال در جهان مربوط به واکنش SMR در پنج تن مورد نیاز متان برای هر تن هیدروژن، برابر است با ۳۴۰ میلیون تن متان سالانه است که بر همین اساس مصرف کاتالیست را نیز در پی دارد [۱۸,۲۰]. از لحاظ جغرافیایی آمریکا و روسیه، برخی کشورهای اروپایی و خاورمیانه به دلیل ذخایر گسترده گاز طبیعی، از تولیدکنندگان هیدروژن از طریق SMR هستند [۱۹]. ریفرمینگ متان با بخار همچنان سنگ بنای تولید جهانی هیدروژن است. در حالی که این فرایند کارآمد و به خوبی تثبیت شده است، رد پای کربن قابل توجه تولیدی از این فرایند، لزوم توجه به الزامات محیط زیستی را در کنار استفاده از این روش، یادآوری می کند.

نانوکاتالیست های ریفرمینگ تولیدی در شرکت های نانو فناوری زیر نمونه هایی از کاربردهای صنعتی این محصولات راهبردی دارای گواهی نانومقیاس ستاد توسعه فناوری های نانو و میکرو است:

اکسیر نوین فرایند آسیا

- کاتالیست نانوساختار نفتا ریفرمینگ بزنین سازی (CR-13)
- کاتالیست نانوساختار نفتا ریفرمینگ بزنین سازی (IR-86A)
- کاتالیست نانوساختار نفتا ریفرمینگ آروماتیک سازی (AR-11)
- کاتالیست نانوساختار ریفرمینگ نفتا به منظور افزایش عدد اکتان (NR-13LD)

گسترش فناوری خوارزمی

- کاتالیست پیش ریفرمینگ گاز طبیعی حاوی نانوذرات
- کاتالیست نانوساختار ریفرمینگ فعال گاز طبیعی
- کاتالیست نانوساختار ریفرمینگ اولیه بخار آب گاز طبیعی
- کاتالیست نانوساختار نیمه فعال ریفرمینگ گاز طبیعی



بی‌نوشت‌ها

- ۱ Haber-Bosch
- ۲ Fischer-Tropsch
- ۳ Carbon Capture, Utilisation and Storage (CCUS)
حذف دی‌اکسید کربن از فرآورده‌ها به وسیله جداسازی، ذخیره و استفاده در صنایع دیگر
- ۴ Syn-Gas
- ۵ Steam Reforming of Methane (SRM)
- ۶ Partial Oxidation

- ۷ Dry Reforming
- ۸ Oxy-Steam Reforming
- ۹ Shift Reactions
- ۱۰ Sintering
- ۱۱ Ostwald ripening
- ۱۲ crystallite
- ۱۳ perovskite
- ۱۴ Oxygen Vacancy
- ۱۵ Carbon nanotube

منابع

- ۱ D. B. Pal, R. Chand, S. Upadhyay, and P. Mishra, "Performance of water gas shift reaction catalysts: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 93, pp. 549-565, 2018.
- ۲ Use of hydrogen, "https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/use-of-hydrogen.php", 2024
- ۳ Production of hydrogen, "https://www.eia.gov/energyexplained/hydrogen/production-of-hydrogen.php#:~:text=Hydrogen%20can%20be%20produced%20from,hydrogen%20production%20methods%2C%20or%20pathways", 2023
- ۴ Hydrogen Fuel Basics, "https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-fuel-basics#:~:text=Today%2C%20about%2095%25%20of%20all,Coal%20gasification"
- ۵ M. Mosinska, M. S. , P. M. "Oxy-Steam Reforming of Natural Gas on Ni Catalysts—A Minireview", *Catalysts* 2020, 10, 896 2 of 26
- ۶ Hydrogen, "https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen", 2022
- ۷ H. Zhang, et al. , Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149 (2021) 111330
- ۸ H. Zhang, et al. , Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 149 (2021) 111330
- ۹ Q. Guo et al. , " Brief review of hydrocarbon-reforming catalysts map for hydrogen production", *Energy Reviews* 2 (2023) 100037
- ۱۰ A. Boret et al. , " Advances in Hydrogen Production from Natural Gas Reforming", *advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2, 2100097
- ۱۱ T. L. LeValley et al. "The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies e A review", *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 16983 - 17000
- ۱۲ https://khwarizmico.com/setting-up-a-production-line-of-nanostructured-catalysts-in-alborz/
- ۱۳ https://www.sarvco.ir/fa/"
- ۱۴ https://aic.ir/
- ۱۵ https://icdco.ir
- ۱۶ "Hydrogen Production in Iran: Current Status and Future Prospects." , *Iranian Journal of Hydrogen & Fuel Cell*, 2023.
- ۱۷ "https://asreahan.com/blog/sponge-iron-manufacturers-in-iran", 1403
- ۱۸ BP Statistical Review of World Energy 2021, Hydrogen Production and Consumption Data
- ۱۹ IEA (International Energy Agency), *The Future of Hydrogen**, 2019
- ۲۰ Global Energy Perspective 2023: Hydrogen outlook, "https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/global-energy-perspective-2023-hydrogen-outlook", 2023
- ۲۱ A. Gohier, C.P. Ewels, T.M. Minea, M.A. Djouadi , Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size, *Carbon*, Volume 46, Issue 10 , August 2008, Pages 1331-1338