

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سیستان و بلوچستان
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش شیمی فیزیک)

عنوان:

**مطالعه و بررسی سینتیک سنتز فیشر - تروپش
بر روی کاتالیزور آهن - کبالت - منگنز
تهیه شده به روش تلقیح خشک**

استاد راهنما:

دکتر علی اکبر میرزایی

استاد مشاور:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

تحقیق و نگارش:

حمیدرضا گلزارپور

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

بهمن ۱۳۹۰

چکیده:

سنتز فیشر- تروپش یک تکنولوژی مهم در تولید سوخت‌های مایع، از گاز سنتز بدست آمده از زغال سنگ و گاز طبیعی است. در فرایند فیشر- تروپش کاتالیزورهای با کارایی بالا، نقش اساسی در کاربردهای صنعتی دارند.

کاتالیست فعال آهن- کبالت- منگنز به روش تلقیح خشک تهیه شد و برای هیدروژناسیون منوکسیدکربن به اولفین‌های سبک مورد آزمایش قرار گرفت. کاتالیست توسط تکنیک‌های *SEM XRD* و *BET* مورد شناسایی قرار گرفت. آزمایش‌های سینتیکی بر روی کاتالیست *Fe- Co- Mn/MgO* بهینه شده در یک میکرو راکتور بستر ثابت در بازه‌ی دمایی ۲۴۵-۲۱۵ درجه سانتی گراد، بازه فشار ۱۶-۴ بار، نسبت مولی خوراک ۱.۵، ۲ و سرعت فضایی $۳۶۰۰-۴۵۰۰\text{h}^{-1}$ انجام شد. یک عبارت سینتیکی بر پایه‌ی مکانیسم لانگمویر- هنشلوود- هوگن- واتسون برای فیت کردن داده‌های تجربی به طور دقیق، برای واکنش سنتز فیشر- تروپش بدست آمد. پارامترهای سینتیکی توسط روش رگرسیون غیرخطی تخمین زده شد. بهینه انرژی فعال‌سازی ۸۳/۸۵ کیلوژول بر مول برای مدل سینتیکی بدست آمده است.

واژگان کلیدی: سنتز فیشر- تروپش، کاتالیست آهن- کبالت- منگنز، راکتور بستر ثابت و مدل‌های سینتیکی

فصل اول: مقدمه ای بر فرآیند فیشر - تروپش

۲	۱-۱- مقدمه
۳	۱-۲- فرایند فیشر- تروپش
۴	۱-۳- سنتز فیشر تروپش به عنوان یک سنتز کاتالیستی
۵	۱-۴- تاریخچه سنتز فیشر- تروپش
۶	۱-۵- اهمیت سنتز فیشر- تروپش و عوامل مؤثر بر آن
۸	۱-۶- طبقه بندی کاتالیزورها
۹	۱-۶-۱- کاتالیزورهای همگن
۹	۱-۶-۲- کاتالیزورهای غیرهمگن
۱۰	۱-۶-۳- آنزیمها
۱۱	۱-۷- اجزا کاتالیزور
۱۱	۱-۷-۱- فاز فعال
۱۳	۱-۷-۲- ساپورت
۱۳	۱-۷-۳- تقویت کنندهها
۱۵	۱-۸- ویژگیهای عمومی کاتالیزور
۱۵	۱-۸-۱- فعالیت
۱۵	۱-۸-۲- گزینش پذیری
۱۵	۱-۸-۳- طول عمر
۱۶	۱-۹- تأثیر شرایط عملیاتی روی گزینش پذیری
۱۶	۱-۹-۱- دما
۱۷	۱-۹-۲- فشار
۱۷	۱-۹-۳- ترکیب گاز سنتز
۱۸	۱-۱۰- اثر پدیدههای انتقال جرم و انتقال حرارت در سطح کاتالیزور
۱۸	۱-۱۰-۱- نفوذ حفره‌ای
۱۹	۱-۱۰-۲- مقاومت فیلم گاز
۱۹	۱-۱۰-۳- اثرات حرارتی حین واکنش
۲۱	۱-۱۱- پدیده جذب سطحی
۲۲	۱-۱۱-۱- روشهای مقایسه و تشخیص بین دو حالت جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی

۲۲	۱-۱۱-۱-۱- حرارت جذب
۲۲	۱-۱۱-۱-۲- سرعت واکنش جذب
۲۳	۱-۱۱-۱-۳- سرعت واکنش دفع
۲۳	۱-۱۱-۱-۴- دمای جذب
۲۴	۱-۱۱-۲- انواع جذب شیمیایی
۲۵	۱-۱۱-۲-۱- جذب تفکیکی (تفکیک شونده)
۲۵	۱-۱۱-۲-۲- جذب تجمعی (ترکیب شونده)
۲۵	۱-۱۲- جذب واکنشگرها بر روی کاتالیزور
۲۵	۱-۱۲-۱- جذب هیدروژن
۲۷	۱-۱۲-۲- جذب مونوکسیدکربن
۲۸	۱-۱۳- مکانیسم واکنشها
۳۱	۱-۱۳-۱- مکانیسم کاربرد
۳۲	۱-۱۳-۲- مکانیسم انول
۳۳	۱-۱۳-۳- مکانیسم کاربرد- انول
۳۴	۱-۱۳-۴- مکانیسم موازی

فصل دوم

بخش تجربی ۱: روش تهیه کاتالیست و شناسایی آن به روشهای *XRD*، *BET* و *SEM*

۳۷	۲-۱- مقدمه
۳۷	۲-۲- اصول کلی سنتز کاتالیستها به روش تلقیح خشک
۳۸	۲-۳- روش سنتز کاتالیست مورد استفاده
۳۹	۲-۴- معرفی دستگاههای مورد استفاده برای شناسایی خواص کاتالیزور
۳۹	۲-۴-۱- دستگاه <i>XRD</i>
۴۰	۲-۴-۲- معرفی دستگاه <i>BET</i> برای اندازه گیری سطح ویژه نمونهها
۴۲	۲-۴-۳- دستگاه میکروسکوپ الکترونی (<i>SEM</i>)

فصل سوم

بخش تجربی ۲: تست کاتالیست و مطالعات سینتیکی

۴۸	۳-۱- مقدمه
۴۸	۳-۲- مدل های سینتیکی

- ۳-۲-۱- مدل توانی ۴۸
- ۳-۲-۲- مدل سینتیکی *LHHW* ۴۹
- ۳-۲-۳- مدل سینتیکی *Elay-Rideal* ۴۹
- ۳-۳- معادلات سرعت بر اساس کاتالیست کبالت ۵۰
- ۳-۴- دستگاه تست کاتالیست و مطالعات سینتیکی آن ۵۴
- ۳-۵- معادلات سرعت برای واکنش فیشر- تروپش بر روی کاتالیزورهای آهن ۵۶
- ۳-۶- روش کلی انجام آزمایشات جهت مطالعه سینتیکی ۵۹
- ۳-۷- پیشنهاد مکانیسم‌های مختلف و بدست آوردن مدل‌های مربوطه ۶۲
- ۳-۸- ضوابط و معیارهای آماری به کار گرفته شده برای رگرسیون غیرخطی با نرم‌افزار پلی‌مات جهت تعیین بهترین مدل ۸۰
- ۳-۹- شاخص‌های آماری ۸۱
- ۳-۱۰- نمودارها ۸۲
- ۳-۱۱- تحلیل داده‌های جدول (۳-۴) و تعیین بهترین مدل با استفاده از نرم‌افزار پلی‌مات ۸۲
- ۳-۱۲- مدل توانی ۸۷
- ۳-۱۳- گزینش‌پذیری و بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر گزینش‌پذیری ۹۲
- ۳-۱۳-۱- مقدمه ۹۲
- ۳-۱۳-۲- بررسی تأثیر متغیرهای مختلف بر گزینش‌پذیری ۹۲
- ۳-۱۳-۲-۱- تأثیر دما بر گزینش‌پذیری محصولات واکنش ۹۲
- ۳-۱۳-۲-۲- تأثیر فشار کل بر گزینش‌پذیری محصولات واکنش ۹۳

فصل چهارم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

- ۴-۱- نتیجه‌گیری ۹۶
- ۴-۲- پیشنهاداتی برای آینده ۹۷
- ۹۸ **مراجع**
- ۱۰۳ **پیوستها**
- پیوست (الف): نحوه محاسبات انجام شده در پروژه ۱۰۴
- پیوست (ب): آشنائی با نرم افزار پلی‌مات (*PolyMath*) ۱۰۵

فهرست جدول‌ها

صفحه

جدول

جدول ۱-۱. واکنش‌های کلی مهم در سنتز فیشر- تروپش	۳
جدول ۱-۲. روند تکامل و پیشرفت (<i>FTS</i>) بعد از جنگ جهانی دوم تا سال ۲۰۰۰ میلادی	۷
جدول ۱-۳. برخی از ساپورت‌های مورد استفاده در ساخت کاتالیزورها	۱۴
جدول ۱-۴. خصوصیات جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی	۲۴
جدول ۱-۵. واکنش‌های اساسی برای تشکیل هیدروکربن‌های خطی	۳۵
جدول ۱-۲. نتایج حاصل از آزمایشات <i>BET</i> کاتالیست	۴۵
جدول ۱-۳. معادلات سرعت بدست آمده برای کاتالیزور کبالت	۵۲
جدول ۲-۳. معادلات پیشنهاد شده برای سینتیک واکنش فیشر- تروپش بر روی کاتالیزور آهن بر اساس مکانیسم‌های الی- ریدل و لانگمویر- هینشلوود	۵۵
جدول ۳-۳. شرایط احیا برای تمام آزمایشات صورت گرفته	۵۸
جدول ۳-۴. نتایج بدست آمده از آزمایشات سینتیکی	۶۱
جدول ۳-۵. معادلات بدست آمده از مکانیسم‌های مختلف	۷۹
جدول ۳-۶. عبارت سینتیکی تطابق یافته	۸۳
جدول ۳-۷. پارامترهای بدست آمده از نرم‌افزار پلی مٹ برای مدل (۱۳- الف)	۸۳
جدول ۳-۸. پارامترهای بدست آمده از نرم‌افزار پلی مٹ برای مدل توانی	۸۷

فهرست شکل‌ها

صفحه

شکل

- شکل ۱-۱. تفکیک CO که همراه با هیدروژناسیون و تشکیل گونه متیلن جذب شده می‌باشد ۴
- شکل ۱-۲. تأثیر کاتالیست روی انرژی فعالسازی واکنش سنتز آمونیاک ۸
- شکل ۱-۳. فیلم گاز روی سطح کاتالیزور ومولکول‌های در حال نفوذ ۱۹
- شکل ۱-۴. نحوه‌ی کنترل دما در بستر راکتور برای واکنش‌های گرماده ۲۰
- شکل ۱-۵. جذب سطحی فیزیکی (a)، جذب سطحی شیمیایی (b) ۲۲
- شکل ۱-۶. پدیده سر ریز شدن ۲۶
- شکل ۱-۷. گونه‌های فرض شده و مشاهده شده به روی سطح کاتالیزور در طی سنتز FT
- که منجر به رشد زنجیر می‌شوند ۳۰
- شکل ۱-۸. مراحل شروع، رشد و اختتام زنجیر بر پایه مکانیسم کاربید ۳۱
- شکل ۱-۹. مراحل شروع، رشد و اختتام بر پایه مکانیسم انول ۳۲
- شکل ۱-۱۰. مراحل شروع رشد و اختتام بر پایه مکانیسم کاربید- انول ۳۳
- شکل ۱-۱۱. واکنش‌های محتمل جذب مجدد اولفین‌ها ۳۵
- شکل ۱-۲. پراش پرتو ایکس به‌وسیله یک بلور ۴۰
- شکل ۲-۲. منحنی جذب در حرارت یکنواخت ۴۱
- شکل ۲-۳. شمای یک میکروسکوپ الکترونی پویشی ۴۳
- شکل ۲-۴. تصویر SEM مربوط به پیش‌ساز کاتالیست ۴۳
- شکل ۲-۵. تصویر SEM مربوط به کاتالیست کلسینه شده ۴۴
- شکل ۲-۶. تصویر SEM مربوط به کاتالیست بعد از تست راکتوری ۴۴
- شکل ۲-۷. تصویر XRD مربوط به پیش‌ساز کاتالیست ۴۶
- شکل ۲-۸. تصویر XRD مربوط به کاتالیست کلسینه شده ۴۶
- شکل ۲-۹. تصویر XRD مربوط به کاتالیست بعد تست راکتوری ۴۶
- شکل ۳-۱. مکانیسم لانگمویر- هنشلوود ۴۹
- شکل ۳-۲. مکانیسم ایلی- ریدل ۴۹
- شکل ۳-۳. طرح شماتیک از میکرو راکتور آزمایشگاهی مورد استفاده ۵۶
- شکل ۳-۴. تصویر دستگاه میکرو راکتور مورد استفاده ۵۷
- شکل ۳-۵. نمودار فعالیت کاتالیزور با دما ۵۸
- شکل ۳-۶. نمودار میزان انحراف داده‌های تجربی از داده‌های محاسباتی مدل ۸۴
- شکل ۳-۷. نمودار میزان تطابق سرعت‌های تجربی و محاسباتی مدل ۸۵

- شکل ۳-۸. نمودار میزان انحراف داده‌های تجربی از داده‌های محاسباتی مدل ۱۳-الف ۸۶
- شکل ۳-۹. نمودار میزان تطابق داده‌های تجربی و محاسباتی مدل توانی ۸۹
- شکل ۳-۱۰. نمودار میزان انحراف داده‌های تجربی از داده‌های محاسباتی مدل توانی ۹۰
- شکل ۳-۱۱. پراکندگی (محاسباتی R - تجربی R) حول نقطه‌ی صفر برای مدل توانی (نمودار *Residual plot*) ۹۱
- شکل ۳-۱۲. اثر تغییرات دما بر گزینش‌پذیری محصولات در فشار 4 bar و $H_2/CO = 2$ ۹۲
- شکل ۳-۱۳. اثر تغییرات دما بر گزینش‌پذیری محصولات در فشار 12 bar و $H_2/CO = 2$ ۹۳
- شکل ۳-۱۴. اثر تغییرات فشار بر گزینش‌پذیری محصولات در دمای 225°C و $H_2/CO = 2$ ۹۴
- شکل ۳-۱۵. اثر تغییرات فشار بر گزینش‌پذیری محصولات در دمای 245°C و $H_2/CO = 2$ ۹۴

فهرست علائم

نشانه	علامت
وزن کاتالیست	W
درجه‌ی تبدیل گاز منوکسید کربن	x_{CO}
دبی مولی منوکسید کربن ورودی	F_{CO}^0
سرعت مصرف گاز منوکسید کربن	$-r_{CO}$
ثابت عمومی گازها	R
دما بر حسب کلوین	T
دبی حجمی گازهای ورودی	v_0
فشار کل وارد بر سیستم	P_t
فشار جزئی منوکسید کربن ورودی	P_{CO}^0
فشار جزئی هیدروژن ورودی	$P_{H_2}^0$
کربن جذب شده روی سطح کاتالیست	C_{ads}
هیدروژن جذب شده روی سطح کاتالیست	H_{ads}
منوکسید کربن جذب شده روی سطح کاتالیست	CO_{ads}
اکسیژن جذب شده روی سطح کاتالیست	O_{ads}
کربن واجذب شده از روی سطح کاتالیست	C_{des}
مکان کاتالیستی که در آن هیدروکربن‌ها می‌توانند تشکیل شوند	S
ثابت سرعت واکنش	k

ثابت تعادل جذب منوکسید کربن روی سطح کاتالیست	b_{CO}
ثابت تعادل جذب هیدروژن روی سطح کاتالیست	b_{H_2}
کسر مکان‌های خالی	θ_S
کسر سطحی اشغال شده توسط گونه‌های جذب شده	θ_{iS}
انرژی فعالساز	E_0
فرکانس برخورد (ضریب فراوانی برخورد)	k_0
کل سایت‌های فعال آزاد روی سطح یک گرم کاتالیست	C_V
نمای واکنش	$m(-)$
نمای واکنش	$n(-)$
سرعت مصرف کربن مونوکسید محاسبه شده توسط مدل	$R_{COcal}(molCO/gcat.min)$
سرعت تجربی مصرف کربن مونوکسید	$R_{COexp}(molCO/gcat.min)$
معیار آزمون سازگاری	R^2
مربع ضریب همبستگی رگرسیون	R^2_{adj}
محاسبه شده	Cal
تجربی	Exp

فصل اول

مقدمه ای بر فرآیند فیشر - تروپش

امروزه تولید سوخت و مواد شیمیایی بر پایه نفت خام استوار است و می‌دانیم منابع نفتی با افزایش روند مصرف، رو به کاهش می‌رود، در نتیجه در آینده‌ای نزدیک صنایع عظیم پتروشیمی بدون مواد اولیه خواهد ماند. اما گاز طبیعی با ذخایر سرشار می‌تواند جانشین مناسب و پایدار نفت خام گردد. در حال حاضر منابع زغال‌سنگ و گاز طبیعی سراسر دنیا به ترتیب ۲۵ و ۱/۵ برابر نفت خام است [۱]. گاز طبیعی مخلوطی از هیدروکربن‌های مختلف می‌باشد که عمده‌ترین جزء آن متان است. منابع گاز طبیعی در جهان به صورت میدان‌های مستقل گازی و یا به صورت گازهای همراه با نفت خام می‌باشد و سهم ایران از این منابع گازی جهان در حدود ۱۷٪ (۲۶/۶۲ تریلیون متر مکعب) می‌باشد. با توجه به اینکه سوخت‌های فسیلی مثل نفت باعث آلودگی محیط زیست، سبب انتشار گازهای گلخانه‌ای و افزایش دمای کره زمین می‌شود و با توجه به محدود بودن ذخایر نفتی و مخالفت مجامع بین‌المللی با کاربرد انرژی اتمی، جایگزین گاز طبیعی به عنوان بهترین منبع انرژی توجه بسیاری از محققین جهان را به خود جلب نموده است. از دلایل دیگر جلب توجه به گاز طبیعی، تمیزی، پایین بودن آلاینده‌های حاصل از سوخت آن، قابلیت تبدیل به مواد شیمیایی دیگر، ارزانی و ذخایر فراوان آن است. ولی مشکل مهمی که در استفاده از گاز طبیعی وجود دارد، هزینه بسیار زیاد حمل و نقل آن نسبت به نفت خام می‌باشد زیرا منابع گاز طبیعی معمولاً در مناطق پرت و دور از ساحل و در داخل دریا مستقر شده است از طرفی دیگر انتقال گاز طبیعی توسط خط لوله نیاز به سرمایه‌گذاری بیشتری نسبت به نفت خام دارد که آن به علت هزینه‌های بالای متراکم کردن گاز می‌باشد. به همین دلیل در بسیاری از مناطق نفت‌خیز، درصد زیادی از گاز طبیعی به عنوان سوخت مصرف می‌شود و مابقی سوزانده می‌شود و یا برای ازدیاد برداشت از مخازن تزریق مجدد می‌شود. برای سهولت حمل گاز طبیعی در برخی از کشورها، گاز طبیعی را تحت فشار بالا و دمای حدود 162°C - آن را به مایع تبدیل می‌کنند که حجم آن حدود ۶۰۰ برابر کاهش می‌یابد ولی این فرایند مستلزم هزینه زیادی می‌باشد. روش دیگر برای استفاده بهینه از گاز طبیعی تبدیل آن به فرآورده‌های با ارزش دیگر مثل سوخت‌های مایع یا فرآورده‌های پتروشیمی می‌باشد [۲ و ۳].

۱-۲- فرایند فیشر- تروپش

از سال ۱۹۲۳ به بعد پس از انتشار نتایج کارهای فیشر و تروپش مقاله‌های بسیار زیادی در زمینه سنتز *FT* به چاپ رسیده است. واکنش فیشر- تروپش از طریق پلیمریزاسیون احیای منوکسیدکربن و هیدروژن و واکنش‌های متعدد، ترکیبات هیدروکربنی متعددی حاوی *C*، *O*، *H* را تولید می‌نماید. این محصولات شامل آلکان‌ها، اولفین‌ها و الکل‌ها می‌باشد.

جدول ۱-۱ واکنش‌های کلی مهم در سنتز فیشر- تروپش [۵].

معادله شیمیایی واکنش	نام واکنش	نوع واکنش
$(2n+1) H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n+2} + nH_2O$	واکنش تولید پارافین	واکنش‌های اصلی
$(2n) H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2O$	واکنش تولید الفین	
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	واکنش جابجایی گاز- آب	
$(2n) H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n+2}O + (n-1) H_2O$	واکنش تولید الکل	واکنش‌های جانبی
$2CO \rightarrow C + CO_2$	واکنش بودوارد ^۱	
$aM_xO_y + yH_2 \leftrightarrow yH_2O + xM$	کاهش/اکسایش کاتالیست	تغییرات کاتالیست
$bM_xO_y + yCO \leftrightarrow yCO_2 + xM$		
$yC + xM \leftrightarrow M_xC_y$	تشکیل توده کاربرد	

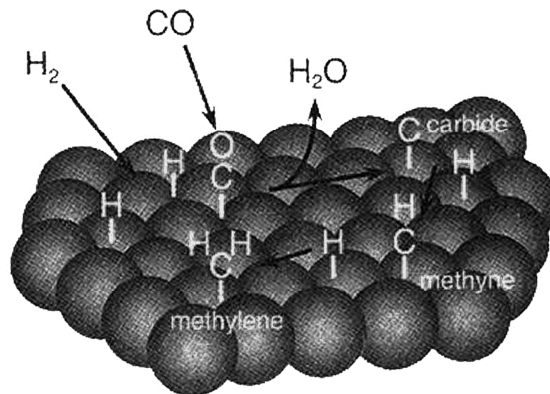
در هنگام تشکیل هیدروکربن‌های مختلف واکنش‌های ثانوی نظیر ایزومریزاسیون آلکان‌ها، هیدروژناسیون اولفین‌ها و دهیدروژناسیون الکل‌ها انجام می‌گیرند که می‌توانند بطور موازی با واکنش‌های اصلی انجام گیرند. سنتز فیشر- تروپش یک فرایند گرمازا می‌باشد بطوریکه به ازاء هر مول منوکسید کربن مصرفی در واکنش، مقدار انرژی در حدود $146-176 \text{ kJ/mol}$ تولید می‌شود. در فرایند *FT* هدف بیشتر تولید آلکان‌های بالاتر، آلکن‌ها و متانول و دیگر محصولات مورد نیاز می‌باشد که موفقیت در تولید هر کدام به کاتالیست‌های به کار رفته بستگی دارد. در بررسی ترمودینامیکی فرایند فیشر- تروپش مشاهده می‌شود که سطح انرژی آزاد گیبس واکنش با توجه به نوع واکنش تولید آلکان‌ها، اولفین‌ها و الکل‌ها رابطه خطی با تعداد اتم‌های کربن موجود در محصول دارد، بنابراین ترتیب انجام‌پذیر بودن ترمودینامیکی واکنش‌ها و تولید محصول بدین صورت می‌باشد :

الکل‌ها > اولفین‌ها > آلکان‌ها > متان

1- Boudouard Reaction

۱-۳- سنتز فیشر تروپش به عنوان یک سنتز کاتالیستی

سنتز فیشر - تروپش به فرایندی گفته می‌شود که در آن گاز سنتزی که مخلوطی از H_2 و CO است به محدوده وسیعی از هیدروکربن‌های با زنجیر بلند و ترکیبات اکسیژن‌دار تبدیل می‌شود [۶]. CO خوراک در تماس با کاتالیست ناهمگن جذب شده و تجزیه می‌شود و در طی هیدروژناسیون به منومر CH_2 تبدیل می‌شود. این منومر در سطح کاتالیست ناهمگن پلیمره شده و هیدروکربن‌هایی با محدوده وسیعی از طول زنجیر و گروه‌های عاملی را تولید می‌کند. به طور ساده می‌توان سنتز فیشر- تروپش را با معادله شیمیایی زیر نشان داد.



شکل ۱-۱. تفکیک CO که همراه با هیدروژناسیون و تشکیل گونه متیلن جذب شده می‌باشد.



که در آن $-CH_2-$ نشان دهنده یک قطعه از زنجیر است که روی کاتالیست‌های آهن، کبالت یا روتنیم منجر به تولید محصول نهایی که در صورت عدم واکنش‌های ثانویه به طور عمده خطی هستند، می‌گردد. رشد زنجیر با اضافه شدن مرحله‌ای یک قطعه یک کربنی (متیلن) حاصل از CO به انتهای زنجیر موجود (گروه‌های آلکیل) انجام می‌پذیرد. آلکیل می‌تواند هیدروژن β از دست دهد و α الفین تولید کند یا هیدروژن بگیرد و نرمال پارافین تشکیل دهد یا در حالت خاص با وارد شدن CO در مسیر ختم زنجیر الکل‌ها و با از دست دادن هیدروژن γ الفین‌های داخلی تولید کند که این امر معمولاً در کاتالیست‌های بر پایه آهن که در دمای بالاتر کار می‌کنند رخ می‌دهد. سنتز $F-T$ یک واکنش گرمازا است و باید به مسأله انتقال حرارت در راکتورهای سنتز $F-T$ توجه کافی نمود.

۱-۴- تاریخچه سنتز فیشر- تروپش

نخستین بار لسانتش و جویتشیتش^۱ توانستند با تخلیه الکتریکی از گاز سنتز محصولات مایع تولید کنند [۷]. اولین گزارش‌ها روی هیدروژناسیون منواکسیدکربن به صورت ناهمگن با کاتالیزورهای نیکل در سال ۱۹۰۲ به وسیله ساباتیر و سندر^۲ انجام شد، و نخستین الگو برای سنتز هیدروکربن‌های مایع و ترکیبات اکسیژن‌دار از منواکسیدکربن در سال ۱۹۱۳ توسط کمپانی باسف^۳ و با استفاده از کاتالیزورهای اکسید فلزی به ثبت رسید. در سال ۱۹۲۱، کالورت^۴ با استفاده از گاز سنتز، متانول را با راندمان ۸۰٪ و در سال ۱۹۲۲، پتارد^۵ متانول را در ۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۵۰ تا ۲۰۰ بار در مجاورت کاتالیزورهای اکسید روی و اکسید مس تهیه نمود. نخستین پژوهش‌ها بر روی سنتز هیدروکربن‌هایی نظیر پارافین‌ها و الفین‌ها از گاز سنتز در سال ۱۹۲۵ توسط هانس فیشر و فرانز تروپش در آلمان صورت گرفت. آن‌ها از کاتالیزورهای نیکل، آهن و کبالت در دمای حدود ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر استفاده نمودند [۸]. نخستین کارخانه مربوط به تولید سوخت‌های هیدروکربنی از گاز سنتز در سال ۱۹۳۶ در جنگ جهانی دوم توسط آلمان‌ها ساخته شد. محققان آلمانی با استفاده از تکنولوژی آن زمان، حدود ۱۵ واحد تهیه سوخت را از این روش در هنگام جنگ جهانی دوم احداث نمودند که بعد از دسترسی به نفت ارزان در بازارهای بین‌المللی از پیشرفت این صنعت کاست، به طوری که آخرین کارخانه تولیدی در سال ۱۹۶۲ در این کشور بسته شد. در آفریقای جنوبی به دلیل شرایط خاص منطقه‌ای، از نظر وجود منابع عظیم زغال‌سنگ، شرکت ساسول^۶ چندین واحد سنتز فیشر-تروپش در مقیاس صنعتی را راه اندازی کرد. ساخت نخستین کارخانه‌ی ساسول در سال ۱۹۵۲ آغاز شد و در سال ۱۹۵۵ واحدهای سنتزی آن تحت نام واحد ساسول ۱ با ظرفیت ۲۴۰۰۰۰ تن در سال مبادرت به تولید هیدروکربن‌ها نمود.

طرح ساسول به دلیل هزینه پایین زغال‌سنگ، از نظر اقتصادی بسیار مناسب تشخیص داده شد. در اثر بحرآن‌های نفتی خاورمیانه در سال ۱۹۷۳ و به دنبال آن افزایش سریع قیمت نفت خام، سود دهی کارخانه ساسول به طور قابل توجهی افزایش یافت. در سال ۱۹۷۵ تصمیم گرفته شد تا یک واحد بسیار بزرگتری به نام

1- Losanitsch and Jovitschitsch
2- Sabatier and Sander
3- Basf
4- Kalvert
5- Petard
6- Sasol

فیشر- تروپش در سکوندا^۱ ساخته شود. در سال ۱۹۸۰ واحد ساسول ۲ با ظرفیت ۱/۵ میلیون تن در سال یعنی ۴۰٪ نیاز نفتی آفریقای جنوبی در آن زمان احداث و به بهره برداری رسید. در نتیجه ادامه‌ی افزایش قیمت نفت خام، در سال ۱۹۷۹ تصمیم گرفته شد تا واحد سوم نیز ساخته شود و در راستای تحقق این هدف، ساسول ۳ که عیناً شبیه به ساسول ۲ بود، در سال ۱۹۸۲ مورد بهره برداری قرار گرفت. هم اکنون ساسول تولید خود را به ۳۵۰۰۰ بشکه در روز رسانده است. در کشور مالزی شرکت شل^۲ با تولید روزانه ۱۲۰۰۰ بشکه در روز محصولات مایع یکی از قطب‌های این تکنولوژی می‌باشد [۹]. در سال ۲۰۱۰ کشور قطر بزرگترین واحد سنتز فیشر-تروپش را با کمک شرکت شل و ساسول در منطقه‌ی راس لافان^۳ راه اندازی کرد. این واحد براساس تکنولوژی شرکت ساسول می‌باشد و از کاتالیزور کبالت استفاده می‌کند و تولید روزانه‌ی آن حدود ۱۴۰۰۰۰ بشکه در روز است.

۱-۵- اهمیت سنتز فیشر- تروپش و عوامل مؤثر بر آن

عواملی که باعث اهمیت سنتز فیشر- تروپش و سرمایه‌گذاری بر روی آن شده و می‌شوند به طور خلاصه در ذیل آورده شده‌اند:

- افزایش نیاز جهانی به منابع انرژی بویژه سوخت‌های فسیلی
 - افزایش قیمت نفت
 - کاهش میزان ذخایر نفتی جهان و به اتمام رسیدن آن‌ها حداکثر تا یک قرن دیگر
 - فراوان بودن منابع زغال‌سنگ و گاز طبیعی، همچنین ارزان‌تر بودن آن‌ها نسبت به نفت خام
 - بدست آمدن سوخت تمیزتر نسبت به پالایش نفت خام
- ولی آن چه بر میزان سرمایه‌گذاری و اهمیت سنتز فیشر- تروپش تأثیر گذار است، قیمت جهانی نفت می‌باشد که با آن نسبت مستقیم دارد، یعنی هر اندازه قیمت نفت خام افزایش یابد، اهمیت سنتز فیشر- تروپش بیشتر می‌شود. همان طور که در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود، بیشترین موارد گسترش صنعتی و تحقیق‌هایی سنتز فیشر- تروپش بین سال‌های ۸۵-۱۹۸۰ و ۹۳-۱۹۸۹ میلادی است.

1- Secunda
2- Shell
3- Ras laffan

جدول ۱-۲. روند تکامل و پیشرفت (FTS) بعد از جنگ جهانی دوم تا سال ۲۰۰۰ میلادی [۱۰].

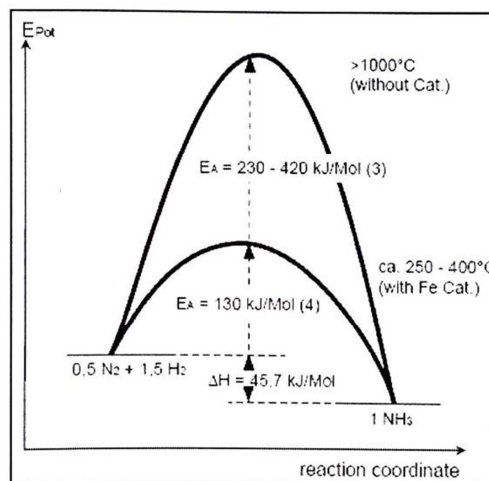
سال	کشور	شرکت	نوع واحد	ظرفیت (بشکه در روز)	توضیحات
۱۹۴۷-۵۲	ایالات متحده	TEXACO	صنعتی	۱۲۰	---
۱۹۵۰-۵۳	آلمان	Koelbel & Ackerman	صنعتی	---	راکتور: دوغابی ^۱ - کاتالیزور: Fe
۱۹۵۵	آفریقای جنوبی	SASOL	صنعتی	۸۰۰۰	راکتور: بستر ثابت ^۲ - کاتالیزور: Fe
۱۹۷۵-۸۵	پاناما	Gulf	صنعتی	۳۵	راکتور: بستر ثابت - کاتالیزور: Co
۱۹۸۰	آفریقای جنوبی	SASOL	صنعتی	۱۵۰۰۰۰	راکتور: بستر ثابت - کاتالیزور: Fe
۱۹۸۰	ایالات متحده	Mobil	پیلوت	---	---
۱۹۸۲	آفریقای جنوبی	SASOL	صنعتی	---	---
۱۹۸۳	آفریقای جنوبی	SASOL	صنعتی	۱۰۰	---
۱۹۸۴	ایالات متحده	Air Products & Chemicals	پیلوت	---	راکتور: دوغابی - کاتالیزور: Co, Fe
۱۹۸۹-۹۰	ایالات متحده	Exxon	صنعتی	۲۰۰	راکتور: دوغابی - کاتالیزور: Co
۱۹۸۹-۹۰	ایالات متحده	Syntroleum	پیلوت	۲	کاتالیزور: Co - خوراک ورودی: گاز طبیعی
۱۹۹۱-۹۲	آفریقای جنوبی	Mossgas	صنعتی	۲۲۵۰۰	خوراک ورودی: گاز طبیعی
۱۹۹۳	آفریقای جنوبی	SASOL	صنعتی	۲۵۰۰	راکتور: دوغابی - کاتالیزور: Co
۱۹۹۳	مالزی	Royal Dutch Shell	صنعتی	۱۲۵۰۰	راکتور: بستر ثابت - کاتالیزور: Co
۱۹۹۷	آفریقای جنوبی	SASOL	صنعتی	---	نوسازی راکتورهای واحدهای ۳ و ۲ SASOL
۱۹۹۸	ایالات متحده	Syntroleum & BP	صنعتی	۷۰	راکتور: دوغابی - کاتالیزور: Co

یکی از مزایای سوخت‌هایی نظیر گازوئیل و بنزین که به روش سنتز فیشر- تروپش تهیه می‌شوند، پاک بودن آن‌ها است، بنزین حاصل دارای عدد اکتان بالاتر و گازوئیل حاصل فاقد گوگرد است که آلودگی محیط زیست کمتری را تولید می‌کنند [۱۰].

- 1- Slurry reactor
2- Fixed bed reactor

۱-۶- طبقه‌بندی کاتالیزورها

کاتالیست به عنوان ماده‌ای معرفی می‌شود که سرعت یک واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهد، بدون این که خود دچار تغییری شود. از نظر لغوی، عمل یک کاتالیست را کاتالیز کردن می‌گویند. «کاتا» کلمه‌ای یونانی و به معنی پایین و «لیزین» به معنی بیدار کردن میل ترکیبی خفته است. از دیدگاه شیمیایی، کاتالیست با فراهم کردن یک مسیر پیشرفت متفاوت برای واکنش، باعث تغییر در سرعت واکنش می‌گردد [۴]. به عبارت دیگر در حضور کاتالیست، سطح انرژی فعال‌سازی واکنش، پایین‌تر از آن مقداری است که برای واکنش‌های غیر کاتالیستی وجود دارد؛ در نتیجه واکنش راحت‌تر می‌تواند پیشرفت کند. لازم به یادآوری است که موقعیت تعادل در حضور کاتالیست تغییر نمی‌کند؛ زیرا در ترمودینامیک چگونگی به تعادل رسیدن سیستم مورد بررسی قرار نمی‌گیرد، بلکه امکان‌پذیری انجام واکنش مورد نظر است؛ به عبارت دیگر، کاتالیست تنها روی سینتیک واکنش و سرعت به تعادل رسیدن واکنش تأثیرگذار است. بنابراین در یک درجه حرارت معین، آنتالپی واکنش در حضور یا عدم حضور کاتالیست یکسان بوده و اختلاف سطح انرژی مواد اولیه و محصولات در هر دو حالت یکی است [۱۱]. چگونگی تأثیر کاتالیست روی مسیر یک واکنش دلخواه در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۱-۲. تأثیر کاتالیست روی انرژی فعال‌سازی واکنش سنتز آمونیاک [۱۲].

از شکل فوق می‌توان دریافت که به واسطه حضور کاتالیست آهن در سنتز آمونیاک، انرژی فعال‌سازی

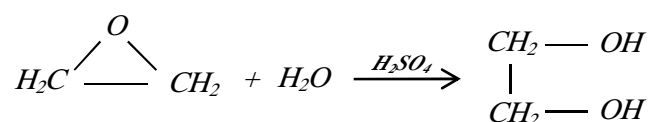
واکنش از $230-240 \text{ kJ/mol}$ در دماهای بالاتر از 1000°C ، به 130 kJ/mol در محدوده $250-400^\circ\text{C}$ کاهش

یافته است. به عبارت دیگر، در حضور کاتالیست، هم مسیر پیشرفت واکنش هموارتر است و هم اینکه نیاز به شرایط عملیاتی آسان تری (دمای پایین تر) جهت انجام واکنش می باشد.

در یک نگاه کلی می توان کاتالیزورها را به سه زیر مجموعه تقسیم کرد: کاتالیزورهای همگن، کاتالیزورهای غیرهمگن و کاتالیزورهای زیستی (آنزیم ها).

۱-۶-۱- کاتالیزورهای همگن:

زمانی به واکنش های کاتالیستی، واکنش های همگن اطلاق می شود که کاتالیست و واکنشگرها در یک فاز مشابه (گاز یا مایع) قرار داشته باشند. به عبارت دیگر، فرایندهایی که کاتالیست مورد استفاده در آن ها، حداقل با یکی از مواد اولیه به حالت محلول قرار دارد، به عنوان فرایندهای کاتالیستی هموزن شناخته می شوند. به عنوان مثالی از این قبیل فرایندها می توان به تولید اتیلن گلیکول از طریق هیدرولیز اتیلن اکساید در حضور اسیدسولفوریک به عنوان کاتالیست اشاره کرد.



علاوه بر این در بعضی از فرایندهای صنعتی مانند *Carbonylation Hydroformylation*، افزودن *HCN* و پلیمریزاسیون الفین ها از کاتالیست های همگن استفاده می گردد. کاتالیست های همگن در فرایندهای هیدروژناسیون و ایزومریزاسیون نیز در مقیاس آزمایشگاهی کاربرد دارند، اما این فرایندها هنوز صنعتی نشده اند [۱۳].

۱-۶-۲- کاتالیزورهای غیرهمگن:

هنگامی که یک مرز مشترک فازی، کاتالیست را از مواد واکنش دهنده جدا سازند، آن گاه کاتالیست را ناهمگن می نامند [۱۱]. به عبارت دیگر در فرایندهای کاتالیستی هتروژن، بیش از یک فاز حضور دارد؛ برای نمونه کاتالیست در فاز جامد و مواد اولیه و محصولات در فاز مایع یا گاز حضور دارند.

به طور کلی، یک واکنش کاتالیستی ناهمگن در مرز مشترک فازهای جامد- سیال انجام می گیرد. اصول حاکم بر واکنش های کاتالیستی ناهمگن را می توان هم برای واکنش های کاتالیستی جامد- سیال و هم برای واکنش های غیر کاتالیستی جامد- سیال نیز به کار برد.