به نام خداوند عالم

۱۳۳۶۰

دانشگاه آزاد اسلامی
واحد شاهرود
دانشگاه فنی و مهندسی ، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc.)
گرایش : مهندسی شیمی

عنوان :

غیر فعالسازی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا در سنتز فیشر-تروپش

۱۳۸۹/۳/۱۷

استاد راهنما :
دکتر علی اصغر روحانی

استاد مشاور :
دکتر حسین قهرمانی

نگارش :
افشین صفایی پور

زمستان 1387

۱۳۷۸۶۰

دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی مهندسی ، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد (M.Sc.)

گرایش : مهندسی شیمی

غیر فعالسازی کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا در سنتز فیشر- تروپش

نگارش :

افشین صفایی پور

زمستان ۸۷

۱۳۸۹/۳/۱۷

مرکز اطلاعات مدارک علمی ایران
شعبه مدارک

هیات داوران :

جناب آقای دکتر روحانی

جناب آقای دکتر قهرمانی

جناب آقای دکتر غضنفری

سپاسگذاری

از زحمات بی دریغ استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر روحانی و استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر قهرمانی و همچنین آقای دکتر غضنفری که در این مقطع با صبر و شکیبایی مرا یاری کردند و علم آموختند؛ بسیار سپاسگذارم .

تقدیم به :

پدر و مادر و همسر عزیزم

فهرست مطالب

عنوان صفحه

چکیده.....۱

فصل اول :مقدمه.....۲

۱-۱)اهمیت تبدیل گاز به مواد شیمیایی ۳

۱-۲)مصارف گاز در ایران وجهان ۶

۱-۳)انواع فناوری های جایگزین سوخت ۱۰

۱-۴)تعریف فرآیند GTL.....۱۵

۱-۴-۱)جایگاه سنتز فیشر- تروپش در فرآیند GTL ۱۷

۱-۴-۲)تاریخچه سنتز فیشر- تروپش ۲۰

فصل دوم : گاز سنتز.....۲۶

۲-۱)روشهای تهیه گاز سنتز.....۲۷

۲-۲)فرآیند تولید گاز سنتز.....۳۳

۲-۳)تهیه گاز سنتز از گاز طبیعی.....۳۳

۲-۳-۱)ریفورمینگ با بخار آب.....۳۴

۲-۳-۲)ریفورمینگ اتوترمال(ATR).....۳۵

۲-۳-۳)اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی.....۳۷

۲-۳-۴)مقایسه روشهای تولید گاز سنتز.....۳۹

فصل سوم : مشخصات واکنشی سنتز فیشر- تروپش.....۴۲

۳-۱)تئوری فیشر- تروپش و جنبه های کلی آن..... ۴۳
۳-۲)واکنش های کلی در سنتز فیشر- تروپش..... ۴۹
۳-۳)ترمودینامیک سنتز فیشر- تروپش..... ۴۹
۳-۴)مکانیسم سنتز F-T ۵۵
۳-۴-۱)جذب واکنشگرها برروی کاتالیزور..... ۵۶
۳-۴-۲)انواع مکانیسم های سنتز F-T ۵۹
۳-۴-۲-۱)مکانیسم کاربیدی..... ۶۱
۳-۴-۲-۲)مکانیسم هیدروکسی کاربن..... ۶۶
۳-۴-۲-۳)مکانیسم وارد شدن مونو اکسید کربن..... ۶۷
۳-۴-۲-۴)مکانیسم الکیل برای پلیمریزه شدن متیلن..... ۷۱
۳-۴-۳)روشهای ردیابی برای تأیید مکانیسم ها..... ۷۴
۳-۵)سینتیک سنتز F-T ۷۶
۳-۵-۱)تأثیر ترکیب گاز بر روی سینتیک واکنش..... ۷۸
۳-۶)پدیده نفوذ در سنتز F-T ۷۹
۳-۶-۱)تأثیر محدودیت های نفوذ بر عملکرد کاتالیزور کبالت در راکتور بسترثابت..... ۷۹
۳-۶-۲)محدودیت نفوذ محصولات به بیرون کاتالیزور..... ۷۹
۳-۶-۳)محدودیت نفوذ واکنشگرها درون کاتالیزور..... ۷۹
۳-۶-۴)اثر اندازه ذرات بر روی سرعت و گزینش پذیری..... ۸۰
۳-۶-۵)اثر نفوذ واکنشگرها در داخل حفره های کاتالیزور کبالت..... ۸۲
فصل چهارم : کاتالیزورهای سنتز فیشر-تروپش..... ۸۴

۴-۱)معرفی کاتالیزورهای سنتز F-T ۸۵
۴-۲)خصوصیت کاتالیزورها..... ۹۰
۴-۲-۱)فعالیت ۹۰
۴-۲-۲)گزینش پذیری..... ۹۱
۴-۲-۳)پایداری..... ۹۱
۴-۲-۴)جایگاه فعال در کاتالیزور..... ۹۲
۴-۲-۵)اصول..... ۹۳
۴-۳)کاتالیزور کبالت..... ۹۴
۴-۳-۱)اجزاء مهم کاتالیزور کبالت..... ۹۴
۴-۳-۲)پایه و فاز فعال کاتالیزور کبالت ۹۵
۴-۳-۳)انواع پایه های مورد استفاده در کاتالیزور کبالت..... ۹۷
۴-۳-۴)نقش پایه در فعالیت و گزینش پذیری محصولات..... ۹۸
۴-۳-۵)بر هم کنش فاز فعال کاتالیزور و پایه ۱۰۱
۴-۳-۶)تقویت کننده ها (پروموترها)..... ۱۰۲
۴-۳-۶-۱)لانتانیوم (روی پایه آلومینا)..... ۱۰۳
۴-۳-۶-۲)پتاسیم (روی پایه آلومینا)..... ۱۰۵
۴-۳-۶-۳)زیرکونیم (روی پایه سیلیکا)..... ۱۰۶
۴-۳-۶-۴)روتنیم..... ۱۰۶
۴-۴)کاتالیزور آهن ۱۰۷
۴-۴-۱)روشهای ساخت کاتالیزور آهن..... ۱۰۷

۴-۴-۱-۱)تهیه کاتالیزور برای سنتز F-T در دمای پایین.....۱۰۸
۴-۴-۱-۲)روش همجوشی.....۱۰۹
۴-۴-۱-۳)تهیه کاتالیزور بدون پایه.....۱۱۱
۴-۵)مقایسه کاتالیزور آهن و کبالت.....۱۱۲
۴-۵-۱)مقایسه بین کاتالیزورهای آهن و کبالت از نظر سینتیکی.....۱۱۳
۴-۵-۲)مقایسه پایداری کاتالیزورها (غیر فعال شدن).....۱۱۶
۴-۵-۳)مقایسه گزینش پذیری کاتالیزورهای کبالت و آهن.....۱۱۷
فصل پنجم : راکتورهای صنعتی فیشر – تروپش.....۱۲۱
۵-۱)معرفی.....۱۲۲
۵-۲)گزینش پذیری.....۱۲۳
۵-۲-۱)تأثیر شرایط فرآیند بر روی گزینش پذیری ۱۲۴
۵-۲-۲)اثر دما.....۱۲۵
۵-۲-۳)اثر فشار جزئی هیدروژن و مونو اکسید کربن.....۱۲۵
۵-۲-۴)اثر زمان عملکرد.....۱۲۵
۵-۲-۵)اثر احیاء کاتالیزور.....۱۲۶
۵-۳)انواع راکتورهای صنعتی سنتز فیشر-تروپش.....۱۲۷
۵-۳-۱)مقدمه.....۱۲۷
۵-۳-۲)راکتورهای بستر ثابت لوله ای.....۱۲۹
۵-۳-۳)راکتورهای بستر سیال.....۱۳۱
۵-۳-۴)راکتورهای دوغابی.....۱۳۳

۵-۴)راکتورهای شرکت SASOL ۱۳۵
۵-۴-۱)راکتورهای بستر ثابت کاتالیزوری(آرگ)..... ۱۳۵
۵-۴-۲)راکتورهای بستر سیال و دورانی..... ۱۳۸
۵-۴-۳)راکتورهای بستر ثابت سیال پیشرفته..... ۱۴۵
۵-۴-۴)راکتورهای دوغابی..... ۱۴۹
۵-۵)مقایسه کلی بین راکتورهای سنتز فیشر- تروپش..... ۱۵۱
۵-۶)وضعیت اقتصادی..... ۱۵۷
۵-۷)نتیجه گیری..... ۱۵۸
فصل ششم : شرکت های فعال در زمینه سنتز فیشر – تروپش..... ۱۶۰
۶-۱)شرکت EXXON..... ۱۶۱
۶-۲)شرکت SASOL ۱۶۲
۶-۳)شرکت SHELL..... ۱۶۵
۶-۴)شرکت انرژی INTERNATIONAL..... ۱۶۶
۶-۵)شرکت چورون..... ۱۶۷
۶-۶)شرکت استات اویل..... ۱۶۸
۶-۷)شرکت SYNTROLEUM..... ۱۶۸
فصل هفتم : چندین روش بررسی غیر فعال شدن کاتالیزور کبالت..... ۱۷۱
۷-۱)افت فعالیت کاتالیست کبالت با ارتقاء دهنده روتنیوم بر پایه آلومینا(مدل خطی و توانی)..... ۱۷۲
۷-۱-۱)چکیده..... ۱۷۲
۷-۱-۲)مقدمه..... ۱۷۲

۷-۱-۳)تهیه کاتالیست و انجام آزمایشات.....۱۷۵

۷-۱-۴)مدلسازی.....۱۷۷

۷-۱-۵)جمع بندی و نتیجه گیری.....۱۸۱

۷-۲)روش های آزمایش غیرفعالسازی کبالت بر پایه آلومینا با ارتقاءدهنده روتنیوم.....۱۸۳

۷-۲-۱)چکیده.....۱۸۳

۷-۲-۲)مقدمه.....۱۸۴

۷-۲-۳)روش های آزمایشگاهی.....۱۸۵

۷-۲-۳-۱)تهیه کاتالیست.....۱۸۵

۷-۲-۳-۲)ICP.....۱۸۶

۷-۲-۳-۳)اندازه گیری فضای سطح BET / توزیع های اندازه منفذ BJH.....۱۸۶

۷-۲-۳-۴)پراش اشعه ایکس (XRD).....۱۸۶

۷-۲-۳-۵)کاهش برنامه ریزی شده دما (TPR).....۱۸۶

۷-۲-۳-۶)جذب شیمیایی و اکسیداسیون هیدروژن.....۱۸۷

۷-۲-۳-۷)آماده سازی واکنش و روش انجام آزمایش.....۱۸۸

۷-۲-۳-۸)اندازه گیری رسوب ذغال کک ۱۸۹

۷-۲-۴)نتایج و تفسیر مباحث.....۱۹۰

۷-۲-۴-۱)مشخصات کاتالیست های تازه و استفاده شده.....۱۹۰

۷-۲-۴-۲)مطالعه فعالیت.....۱۹۵

۷-۲-۴-۳)گزینش پذیری CH4 و C5+ ۲۰۱

۷-۲-۵)تست های بازیابی فعالیت.....۲۰۳

۷-۲-۶)نتیجه و جمع بندی.....۲۰۵

۷-۳)بررسی ارتقاء دهنده ها بر کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا.....۲۰۷

۷-۳-۱)چکیده.....۲۰۷

۷-۳-۲)مقدمه.....۲۰۷

۷-۳-۳)آزمایشات.....۲۰۹

۷-۳-۳-۱)تهیه کاتالیست.....۲۰۹

۷-۳-۳-۲)آنالیز تعیین کیفی عناصر.....۲۱۰

۷-۳-۳-۳)آنالیز تعیین کمی عناصر.....۲۱۰

۷-۳-۳-۴)آنالیز XRD.....۲۱۰

۷-۳-۳-۵)آنالیز تعیین میزان احیاء TPR.....۲۱۰

۷-۳-۳-۶)سنتز F-T.....۲۱۱

۷-۳-۴)نتایج و مباحث.....۲۱۱

۷-۳-۴-۱)تفسیر نتایج XRF.....۲۱۱

۷-۳-۴-۲)تفسیر نتایج تعیین کمی عناصر(روش نشر اتمی).....۲۱۲

۷-۳-۴-۳)تفسیر نتایج XRD.....۲۱۳

۷-۳-۴-۴)تفسیر نتایج TPR.....۲۱۵

۷-۳-۴-۵)تفسیر نتایج حاصل از تست های راکتوری.....۲۱۹

۷-۳-۵)نتیجه گیری و جمع بندی.....۲۲۶

۷-۴)تأثیر ترکیب Syngas بر رفتار ناپایدار یک راکتور آبی مداوم با کاتالیست کبالت.....۲۲۷

۷-۴-۱)چکیده.....۲۲۷

۷-۴-۲)مقدمه..... ۲۲۷

۷-۴-۳)روش آزمایشگاهی..... ۲۲۸

۷-۴-۴)محاسبه فاز مایع ترکیب..... ۲۳۰

۷-۴-۵)نتایج و مباحث..... ۲۳۱

۷-۴-۵-۱)حالت Steady-State..... ۲۳۱

۷-۴-۵-۲)رفتار ناپایدار اولیه..... ۲۳۳

۷-۴-۶)نتیجه گیری..... ۲۳۸

۷-۵)مطالعه سینتیکی واکنش فیشر- تروپش بر روی کاتالیست کبالت – منگنز..... ۲۴۰

۷-۵-۱)چکیده..... ۲۴۰

۷-۵-۲)مقدمه و توضیح ۲۴۰

۷-۵-۳)قسمت تجربی ۲۴۴

۷-۵-۳-۱)تهیه کاتالیست ۲۴۴

۷-۵-۳-۲)سیستم انجام آزمایشات..... ۲۴۵

۷-۵-۳-۳)روش انجام آزمایشات و تست کاتالیستها..... ۲۴۹

۷-۵-۴)تعیین معادله سرعت ۲۴۹

۷-۵-۵)نتیجه گیری..... ۲۵۴

فصل هشتم : نتیجه گیری و پیشنهادات..... ۲۵۵

نتیجه گیری کلی..... ۲۵۶

پیشنهادات..... ۲۵۷

فهرست مراجع..... ۲۵۹

فهرست جدول ها

عنوان صفحه

جدول(۱-۱) ذخایر گاز جهان (تریلیون متر مکعب)..... ۶

جدول (۱-۲)تحولات مصرف گاز طبیعی طی سالهای ۷۲-۱۳۶۰ ..... ۸

جدول (۱-۳)مقایسه کیفی فراورده های حاصل از پالایش نفت خام (WTT) و فرایند GTL.....۱۳

جدول(۲-۱)نسبت استوکیومتری هیدروژن به مونوکسید کربن برای واکنش سنتزF-T ۲۷

جدول (۲ –۲) مقایسه روشهای تهیه گاز سنتز..... ۳۹

جدول (۲-۳)محدوده نسبت H_2 / CO توسط روشهای ریفورمینگ گاز طبیعی..... ۴۰

جدول(۳-۱)واکنش های کلی در سنتز فیشر-تروپش.....۴۹

جدول (۳-۲)معادلات تولین الفین ها و اطلاعات ترمودینامیکی در تولید ۱ – هگزن ۵۰

جدول (۳ – ۳)تغییرات انرژی آزاد گیبس در تشکیل اجزاء C_3-C_2 .....۵۳

جدول(۳-۳)عبارات سینتیکی برای کاتالیزورهای آهن و کبالت..... ۷۷

جدول (۳ – ۴)اثرات قطر ذرات روی سرعت سنتز فیشر- تروپش و گزینش پذیری..... ۸۱

جدول(۴-۱)مقایسه بین کاتالیست های کبالت و آهن ۸۶

جدول(۴-۲) فراورده ها و کاتالیستهای فرایند فیشر..... ۸۸

جدول(۴-۳)درصد تبدیل مونوکسید کربن و گزینش پذیری محصول برای کاتالیزور کبالت.....۹۹

جدول(۴-۴)مقایسه عملکرد کاتالیزور کبالت بر پایه آلومینا با تقویت کننده لانتانیوم.....۱۰۳

جدول(۴-۵) تاثیر مقادیر متفاوت پتاسیم بر روی عملکرد کاتالیزور کبالت.....۱۰۵

جدول(۵-۱)نمونه ای از توزیع محصولات در سنتز فیشر-تروپش.....۱۲۳

جدول(۵-۲)کنترل پذیری در سنتز فیشر-تروپش با بهبود شرایط فرایند و بهبود کاتالیزور... ۱۲۴

جدول(۵-۳) محصولات بدست آمده در راکتور بستر ثابت لوله ای..... ۱۳۰

جدول(۵-۴)محصولات بدست آمده در راکتورCFB..... ۱۳۲

جدول(۵-۵)ترکیب گاز خروجی از راکتورهای آرگ و سینتول..... ۱۴۰

جدول (۵-۶)مقایسه محصولات راکتورهای ارگ و سینتول به لحاظ ترکیبات تولیدی..... ۱۴۱

جدول (۶-۱)مقایسه برخی شرکتهای فعال در زمینه سنتز F-T (اکتبر ۱۹۹۹)..... ۱۷۰

جدول (۷-۱)مقادیر تبدیل CO در زمانهای مختلف..... ۱۷۹

جدول (۷-۲)داده های مقدار dX/dt در برابر X و زمان..... ۱۸۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تهیه مدارک

فهرست شکل ها

عنوان صفحه

شکل(۱-۱)ذخایر نفت و گاز طبیعی اثبات شده در جهان..... ۴

شکل(۱-۲)توزیع میزان ذخیره و مصرف گاز طبیعی در جهان..... ۵

شکل (۱-۳)استفاده از محصولات فیشر-تروپش در تولیدات پالایشگاه..... ۱۷

شکل(۱-۴)ترکیب واحدهای پالایش و فیشر-تروپش..... ۱۸

شکل(۱-۵)تبدیل مستقیم نفت خام به گازهای سنتزی بر اساس فیشر-تروپش..... ۱۸

شکل(۲-۱)روش تهیه گازسنتز از زغال سنگ..... ۳۳

شکل(۲-۲)شمای کلی ریفورمراتوترمال..... ۳۷

شکل(۲-۳)شمای کلی یک راکتور ریفورمر اکسیداسیون جزئی گرمایی..... ۳۸

شکل(۳-۱)گرمای استاندارد واکنش به ازاء هر اتم کربن..... ۵۱

شکل(۳-۲)انرژی آزاد گیبس به ازاء هر اتم کربن..... ۵۱

شکل(۳-۳)تغییرات جذب شیمیایی H_2 بر حسب CO در فلزات انتقالی گروهVIII ۵۷

شکل(۳-۴)مکانیسم کاربیدی..... ۶۱

شکل(۳-۵)عدد دگر بازگردی فلزات مختلف بر حسب موقعیت آن در جدول تناوبی..... ۶۲

شکل(۳-۶)مکانیسم پیشنهادی برای سنتز F-T شامل یک حد واسط هیدروکسی کاربن..... ۶۶

شکل(۳-۷)مکانیسم سنتز فیشر-تروپش بر مبنای وارد شده مونوکسید کربن..... ۶۷

شکل(۳-۸)واکنش گونه های CH_2 بر روی سطح فلز..... ۶۹

شکل(۳-۹)مکانیسم پلیمریزاسیون CH2 جذب شده..... ۶۹

شکل(۳-۱۰)مرحله پایانی پلیمریزاسیون روی سطح فلز..... ۷۰

شکل(۳-۱۱)تولید هیدروکربن از مخلوط هیدروژن و دی آزومتان بر روی کاتالیزورهای فلزی....۷۰

شکل(۳-۱۲)منحنی Log wi/I در مقابل I برای توزیع الیگومرهای تولید شده وقتی که H2/CO و $H^{2+}CO^{+}$ و CH_2N_2 از روی کاتالیزور عبور داده می شود..... ۷۱

شکل(۳-۱۳)یک چرخه کاتالیزوری اساس مکانیسم الکیل برای پلیمریزه شدن متیلن.....۷۲

شکل(۳-۱۴)سینتیک حالت گذار برای سیستم بر اساس مراحل انتشار و پایانی.....۷۳

شکل(۳-۱۵)آزمایشات آرکی و پونیک .کربن نشان دار روی سطح فلز قرار داده شده.....۷۴

شکل (۴- ۱)کاتالیست و نسبت فراورده های فرایند فیشر تروپش.....۸۷

شکل(۴-۲)اجزاء مهم کاتالیزور کبالت.....۹۵

شکل(۴-۳)تغییر در فعالیت برای (H2/CO =2) در 483 K به ازای 0.1 و La/Co =0.....۱۰۴

شکل(۴-۴)عدد بازده به صورت تابعی از دمای واکنش برای La/Co =0 (H2/CO =10).....۱۰۴

شکل(۴-۵)مراحل تشکیل آهن به روش همجوشی.....۱۱۱

شکل(۴-۶)کل توزیع محصولات بر حسب زمان.....۱۱۲

شکل(۴-۷)مقایسه تولید محصولات بین کاتالیزورهای آهن(240^0C) و کبالت(220^0C).....۱۱۵

شکل(۴-۸)مقایسه فعالیت کاتالیزورهای آهن و کبالت در ۲۰ بار و H2/CO =1.....۱۱۵

شکل(۴-۹)بررسی پایداری کاتالیزور کبالت.....۱۱۷

شکل(۴-۱۰)گزینش پذیری واکس سنگین به صورت تابعی از احتمال رشد زنجیر.....۱۱۸

شکل(۴-۱۱)احتمال رشد به صورت تابعی از فشار راکتور در سرعت ظاهری.....۱۱۹

شکل(۴-۱۲):توزیع درصد جرمی محصولات به صورت تابعی از فشار راکتور در سرعت ظاهری ثابت برای کاتالیزور آهن در راکتور دوغابی.....۱۲۰

شکل(۴-۱۳)درصد جرمی محصولات بر حسب تابعی از فشار راکتور در سرعت ظاهری ثابت برای کاتالیزورکبالت..... ۱۲۰

شکل(۵-۱)راکتور دوغابی..... ۱۳۴

شکل(۵-۲)راکتور صنعتی F-T با بستر ثابت کاتالیزوری..... ۱۳۶

شکل(۵-۳)راکتور سینتول در شرکت ساسول..... ۱۳۸

شکل(۵-۴)راکتور پیشرفته سینتول..... ۱۴۵

شکل(۵-۵)مقایسه راکتورهای سینتول و سینتول پیشرفته..... ۱۴۶

شکل(۵-۶)راکتور دوغابی شرکت ساسول..... ۱۴۹

شکل(۷-۱)نمودار فرایندی مجموعه میکرو راکتور بستر ثابت تحت فشار اتمسفر..... ۱۷۶

شکل(۷-۲)نمودار افت فعالیت کاتالیست کبالت با گذشت زمان به شکل خطی..... ۱۷۹

شکل(۷-۳)نمودار افت فعالیت کاتالیست کبالت با گذشت زمان به شکل توانی..... ۱۸۰

شکل(۷-۴)نمودار dX/dt در برابر فعالیت کاتالیست..... ۱۸۱

چکیده :

با استفاده از کاتالیست کبالت در تبدیل گاز طبیعی به فراورده های مایع اقبال زیادی وجود دارد . با توجه به حضور آب به عنوان یکی از مهمترین محصولات تبدیل فیشر – تروپش ، و اثر مخرب این ماده روی فعالیت و طول عمر کاتالیست کبالت ، در این کار به بررسی طول عمر کاتالیست کبالت و نقش عوامل مختلف در غیر فعال شدن پرداخته شده است . یک تست طولانی مدت روی کاتالیست انجام شده است . دو مدل خطی و توانی برای وابسته کردن طول عمر کاتالیست به زمان مورد استفاده قرار گرفته است . بررسی ها نشان می دهد که مسمومیت کاتالیست و همچنین سینترینگ مکانیسمهای اصلی غیر فعال شدن نیستند . به این ترتیب با توجه به فشار جزئی نسبتا بالای آب ، اثر آب به عنوان تنها عامل ایجاد افت فعالیت با زمان باقی می ماند .

از نتایج مدلهای حاصله می توان برای تعیین زمان احیای مجدد کاتالیست استفاده کرد .