



پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

ساخت ، تعیین مشخصات و بررسی میزان فعالیت کاتالیستهای کروی کبالت
بر پایه گاما آلومینا در فرآیند فیشر- تروپش

استاد راهنما:

دکتر مجید تقی زاده

استاد مشاور:

دکتر محمد دیدری

نام دانشجو:

یوسف بشارتی اقدم

شهریور ماه ۱۳۸۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

موضوع:

ساخت ، تعیین مشخصات و بررسی میزان فعالیت کاتالیستهای کروی
کبالت بر پایه گاما آلومینا در فرآیند فیشر- تروپش

استاد راهنما:

دکتر مجید تقی زاده

استاد مشاور:

دکتر محمد دیدری

اساتید داور:

دکتر حسین عیسی زاده

دکتر علی الیاسی

نام دانشجو:

یوسف بشارتی اقدم

شهریور ماه ۱۳۸۷

با سپاس از استاد و خانواده ام

چکیده:

در این تحقیق، بررسی روشهای مختلف ساخت کاتالیست و همچنین بررسی افزودن ارتقاء دهنده اکسید زیرکونیوم با روش پیش تلقیح بر عملکرد و کارآیی کاتالیست $Co/\gamma-Al_2O_3$ صورت گرفته است. تاثیر عامل فوق در میزان تبدیل CO، گزینش پذیری محصولات تولیدی و نیز اثر انتقال جرم بر روی کاتالیستهای گرانول $Co/\gamma-Al_2O_3$ مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می دهند که افزودن اکسید زیرکونیوم قابلیت احیاء شدن کاتالیست را افزایش داده و تا حدودی گزینش پذیری متان، فعالیت کاتالیست و میزان تبدیل CO را نیز افزایش می دهد. با انجام آزمایشات مختلف بهترین قطر کاتالیست و بهترین دبی خوراک برای نادیده گرفتن محدودیتهای نفوذی تعیین گردیده است.

Abstract:

The Different methods of catalyst preparation and effect of add some zirconium oxide as promoter has studied. Gamma alumina-supported catalysts were prepared by means of incipient wetness impregnation(IW). The effect of parameters on the CO conversion, product selectivity and mass transfer investigation on spherical cobalt catalyst has studied. it was found that adding some zirconium oxide lead to better catalyst reducibility and it increase methane selectivity, catalyst activity and CO conversion. The optimized diameter and optimized flow for decreasing diffusion resistances has studied.

واژه های کلیدی:

کاتالیست کبالت، آلومینا، گاز سنتز، فیشر- تروپش

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
۲	فصل اول- فرآیند فیشر- تروپش، تاریخچه آن، گاز سنتز و واکنشهای FTS
۳	۲-۱- فرآیند فیشر- تروپش (FTS)
۶	۱-۲-۱- گسترش فرآیند سنتز فیشر- تروپش
۶	۱-۲-۱-۱- دوره اول
۷	۱-۲-۱-۲- دوره دوم
۷	۱-۲-۱-۳- دوره سوم
۷	۱-۲-۱-۴- دوره چهارم
۸	۱-۲-۱-۵- دوره پنجم
۸	۳-۱- تولید گاز سنتز
۱۰	۴-۱- شیمی و ترمودینامیک سنتز فیشر- تروپش
۱۳	۵-۱- مکانیسم سنتز فیشر- تروپش
۱۶	۶-۱- واکنشهای کلی در سنتز FT
۲۲	فصل دوم- مکانیسم واکنشهای FTS و گزینش پذیری سنتز فیشر تروپش و کاتالیستهای آن
۲۳	۱-۲- جذب سطحی هیدروژن
۲۳	۲-۲- جذب سطحی CO
۲۴	۳-۲- گزینش پذیری سنتز فیشر- تروپش
۲۶	۴-۲- تاثیر پارامترها

۲۶	۲-۴-۱-۱-۱ دما
۲۶	۲-۴-۲-۱ فشار جزئی CO و H_2
۲۷	۲-۴-۳-۱ سرعت فضایی
۲۷	۲-۴-۴-۱ احیای کاتالیست
۳۱	۲-۵-۱-۱ کاتالیستهای سنتز فیشر تروپش
۳۱	۲-۵-۱-۲ کاتالیست آهن (Fe)
۳۱	۲-۵-۲-۱ کاتالیست کبالت (Co)
۳۲	۲-۵-۳-۱ کاتالیست روتنیوم (Ru)
۳۳	فصل سوم- اجزاء کاتالیست (پایه، پروموتور، فلز اصلی) و روشهای ساخت آن
۳۴	۳-۱-۱ کاتالیستها
۳۶	۳-۲-۱ فاز فعال کاتالیستی
۳۷	۳-۳-۱ پایه کاتالیست
۳۸	۳-۳-۱-۱ آلومینا
۴۱	۳-۳-۲-۱ سیلیکا
۴۱	۳-۳-۳-۱ کربن
۴۲	۳-۳-۴-۱ تیتان
۴۲	۳-۳-۵-۱ زئولیت
۴۴	۳-۳-۶-۱ کیزلگور
۴۵	۳-۴-۱ پروموتورها

۴۶	۵-۳- بررسی تاثیر پروموتورهای کاتالیست فیشر- تروپش
۴۶	۳-۵-۱- اکسیدهای فلزات واسطه
۴۷	۳-۵-۲- اکسیدهای فلزات خاکهای کمیاب
۴۸	۳-۵-۳- فلزات نجیب
۴۹	۳-۵-۴- فلزات قلیایی و قلیایی خاکی
۵۰	۳-۶- خواص کاتالیست
۵۳	۳-۷- تلقیح
۵۶	۳-۸- جذب / تبادل یون
۵۸	۳-۹- رسوب
۵۹	۳-۹-۱- همرسوبی
۵۹	۳-۹-۲- پیش رسوبی
۵۹	۳-۹-۳- رسوب با کنترل pH
۶۰	۳-۱۰- تهیه کاتالیست با پایه کربن و روش جانشانی تبخیری
۶۰	۳-۱۱- کلسیناسیون
۶۱	۳-۱۲- احیاء
۶۲	۳-۱۳- شکل کاتالیستها
۶۳	۳-۱۴- مشخصات کاتالیست
۶۸	۳-۱۴-۱- XRD
۷۰	۳-۱۴-۲- Electron Microscopy

۷۱	فصل چهارم- ساخت کاتالیست و تست راکتوری
۷۲	۱-۴- ساخت کاتالیست به روش پیش تلقیح
۷۵	۲-۴- محاسبات
۷۷	XRD-۳-۴
۷۸	TPR -۴-۴
۷۹	۵-۴- تست کاتالیست
۸۲	۶-۴- شرح آزمایش
۸۲	۱-۶-۴- تست فشار
۸۴	۲-۶-۴- احیای کاتالیست
۸۴	۳-۶-۴- آزمایشات
۸۶	۴-۶-۴- طریقه نمونه گیری و آنالیز
۸۶	۷-۴- محاسبات
۸۹	۸-۴- بررسی محدودیت نفوذ خارجی
۹۱	۹-۴- بررسی محدودیت نفوذ داخلی
۹۲	۱۰-۴- گزینش پذیری محصولات
۹۴	۱۱-۴- محاسبات نظری انتقال جرم داخلی و خارجی
۹۸	فصل پنجم- نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۱	منابع

فهرست شکلها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- مراحل واکنش کاتالیستی ناهمگن
۴	شکل ۱-۲- راکتورهای متداول برای سنتز FT
۵	شکل ۱-۳- نمای شماتیک تولید سوخته‌های گازی و مایع در FTS
۹	شکل ۱-۴- شماتیک گوگردزدایی از گاز طبیعی
۱۰	شکل ۱-۵- محدودیتهای نسبت $\frac{H_2}{CO}$ مورد استفاده در کاتالیست آهن و کاتالیست کبالت
۱۲	شکل ۱-۶- گزینش پذیری محصولات بر حسب α
۱۸	شکل ۱-۸- مکانیزم جذب واکنش دهنده‌ها در سنتز FT
۱۹	شکل ۱-۹- مکانیزم کرید در جذب اجزاء در سنتز فیشر- تروپش
۲۴	شکل ۲-۱- جذب شیمیایی CO در مقابل H_2
۲۵	شکل ۲-۲- گزینش پذیری هیدروکربنها
۲۶	شکل ۲-۳- توزیع محصولات در کاتالیست Fe/Cu/K
۲۷	شکل ۲-۴- اثرات شرایط احیاء بر گزینش پذیری
۲۸	شکل ۲-۵- گزینش پذیری بر حسب α
۲۹	شکل ۲-۶- توزیع محصولات سنتز FT
۳۶	شکل ۳-۱- عناصر مورد استفاده در کاتالیستها
۳۸	شکل ۳-۲- فازهای مختلف الومینا در دماهای متفاوت
۴۴	شکل ۳-۳- سه نوع زئولیت متداول از SiO_4 و AlO_4

- ۵۲ شکل ۳-۴- مدل نفوذ و واکنش کاتالیستی در یک کاتالیست متخلخل
- ۵۴ شکل ۳-۵- مراحل ساخت کاتالیست به روش تلقیح مرطوب
- ۵۵ شکل ۳-۶- مدل ساخت کاتالیست (a) تلقیح مرطوب (b) تلقیح با پنتا کربنیل آهن
- ۵۶ شکل ۷-۳- دستگاه مورد استفاده در تلقیح در خلاء
- ۵۷ شکل ۳-۸- مراحل ساخت کاتالیست به روش جذب/تبادل یون
- ۵۹ شکل ۳-۹- مراحل ساخت کاتالیست به روش رسوبی
- ۶۳ شکل ۱۰-۳- اشکال مختلف کاتالیستها
- ۶۹ شکل ۱۱-۳- برهم کنش اشعه X با مواد
- ۶۹ شکل ۱۲-۳- پراش اشعه X از یک آرایش اتمی
- ۷۳ شکل ۱-۴- پایه گاما الومینا
- ۷۳ شکل ۲-۴- آون برای خشک کردن کاتالیست
- ۷۴ شکل ۳-۴- کاتالیستهای تلقیح شده قبل از خشک شدن
- ۷۴ شکل ۴-۴- کاتالیستها بعد از خشک شدن
- ۷۵ شکل ۵-۴- کاتالیستها بعد از کلسینه شدن
- ۷۸ شکل ۶-۴- تست XRD کاتالیست
- ۷۹ شکل ۷-۴- تست TPR کاتالیست
- ۸۰ شکل ۸-۴- سیلندرهای گاز
- ۸۱ شکل ۹-۴- مبدل ولتاژ به گرما
- ۸۱ شکل ۱۰-۴- دستگاه واریاب

- شکل ۱۱-۴- دبی سنجهای گازها ۸۱
- شکل ۱۲-۴- راکتور آزمایشگاهی با عایق کمربندی ۸۳
- شکل ۱۳-۴- رگلاتور تنظیم فشار ۸۴
- شکل ۱۴-۴- مدل set-up ۸۵
- شکل ۱۵-۴- GC ۸۶
- شکل ۱۶-۴- سرنگ نمونه گیری ۸۶
- شکل ۱۷-۴- میزان تبدیل CO برای کاتالیست ۳ mm ۹۱
- شکل ۱۸-۴- آزمایش میزان تبدیل بر حسب عکس قطر ۹۲
- شکل ۱۹-۴- نمودار $\log(W_n/n)$ بر حسب تعداد اتمهای کربن برای کاتالیست ۳ mm ۹۴
- شکل ۲۰-۴- نمودار مدول تیل بر حسب ضریب تاثیر پذیری ۹۷

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸	جدول ۱-۱- مقایسه شرایط صنعتی و آزمایشگاهی با کاتالیست آهن
۱۵	جدول ۱-۲- خلاصه ای از معادلات سرعت در FTS با کاتالیستهای Fe و Co
۱۷	جدول ۱-۳- کنترل گزینش پذیری در سنتز FT بوسیله شرایط فرآیند
۲۱	جدول ۱-۴- اسامی و ترکیب سوختها
۳۰	جدول ۲-۱- مطالعات سینتیکی بر روی کاتالیست Co
۹۲	جدول ۴-۱- مشخصات دستگاه GC-MASS
۹۳	جدول ۴-۲- گزینش پذیری محصولات هیدروکربنی FT

لیست علائم و اختصارات

n = تعداد اتمهای کربن در محصول تولیدی

W_n = وزن محصول n کربنی

m_n = کسر مولی محصول n کربنی

α = احتمال تکثیر زنجیر « مستقل از n »

r_p = سرعت تکثیر زنجیر

r_t = سرعت خاتمه زنجیر

r_{FT} = سرعت سنتز فیشر-تروپش

C_m = عدد می یرز

n = درجه واکنش

ρ_b = چگالی بستر

ρ_c = چگالی کاتالیست

k_c = ثابت انتقال جرم

θ = تخلخل بستر

C_{Ab} = غلظت توده

FTS = سنتز فیشر-تروپش

LH = لانگمیر-هینشلوود

ER = ایلی-رایدیل

WGS = جابجایی آب-گاز

مقدمه

با توجه به منابع عظیم گاز طبیعی در جهان و افزایش بی رویه قیمت نفت خام و سوختهای مایع و گران بودن هزینه انتقال سوختهای مایع و گاز تبدیل گاز طبیعی به گاز سنتز و تبدیل گاز سنتز به هیدروکربنهای خطی به وسیله سنتز فیشر-تروپش، یک فرآیند امیدبخش می باشد. با بررسی کاتالیستهای سنتز فیشر-تروپش و روشهای مختلف ساخت کاتالیست، تاثیر پارامترهای مختلف در ساخت کاتالیست را مورد مطالعه قرار گرفته است. با انجام آزمایشات مختلف شرایط نادیده گرفتن مقاومتهای انتقال جرم را بررسی نموده و بهترین دبی و بهترین قطر کاتالیست بدست آمده است.

فصل اول

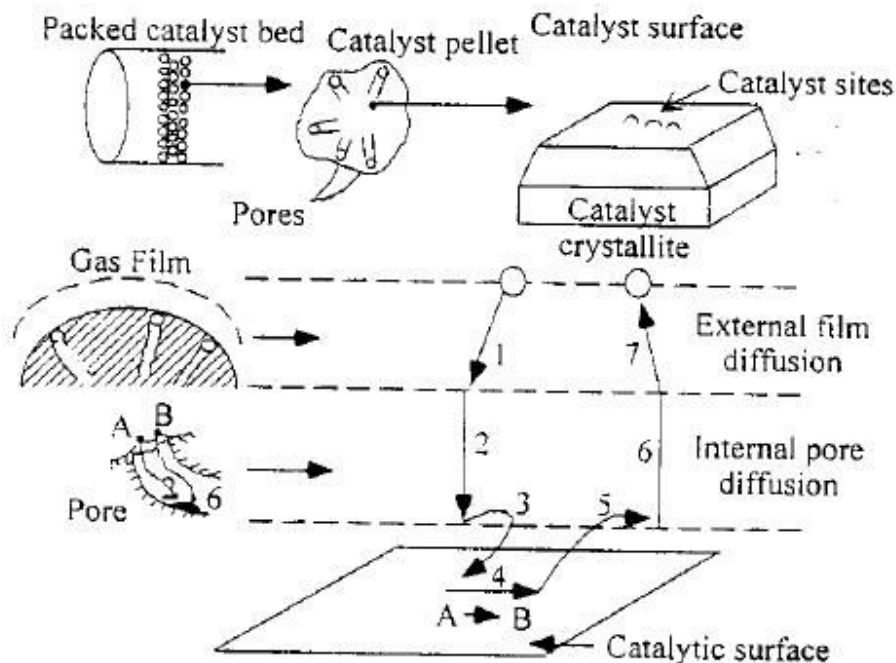
فرآیند فیشر - تروپش، تاریخچه آن، گاز سنتز و واکنشهای FTS

فصل اول

فرآیند فیشر-تروپش، تاریخچه آن، گاز سنتز و واکنشهای FTS

۱-۲- فرآیند فیشر-تروپش (FTS)

تولید هیدروکربنهای مایع از گاز سنتز H_2 ، CO یک فرآیند امید بخش و اقتصادی برای تولید مواد شیمیایی و سوختها از توده های زیستی^۱، زغالسنگ و گاز طبیعی به شمار می رود [1]. با توجه به منابع وسیع زغالسنگ و گاز طبیعی و کاهش منابع نفت خام و موثر و مفید بودن سوختهای مایع، نقش و اهمیت سنتز فیشر-تروپش افزایش یافته است. این سنتز یک نقش کلیدی در فرآیندهای گاز به مایع (GTL) ایفاء می کند، که فرآیند روبه رشدی می باشد. بطور کلی مراحل یک واکنش کاتالیستی ناهمگن شامل مراحل زیر است که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [2]:



شکل ۱-۱- مراحل واکنش کاتالیستی ناهمگن [2]

¹ -bio mass

سنتز فیشر-تروپش می تواند با خوراک گاز سنتز حاصل از اکسایش زغالسنگ، گاز طبیعی و توده زیستی انجام پذیرد. در فرآیند GTL چهار مرحله مد نظر می باشد:

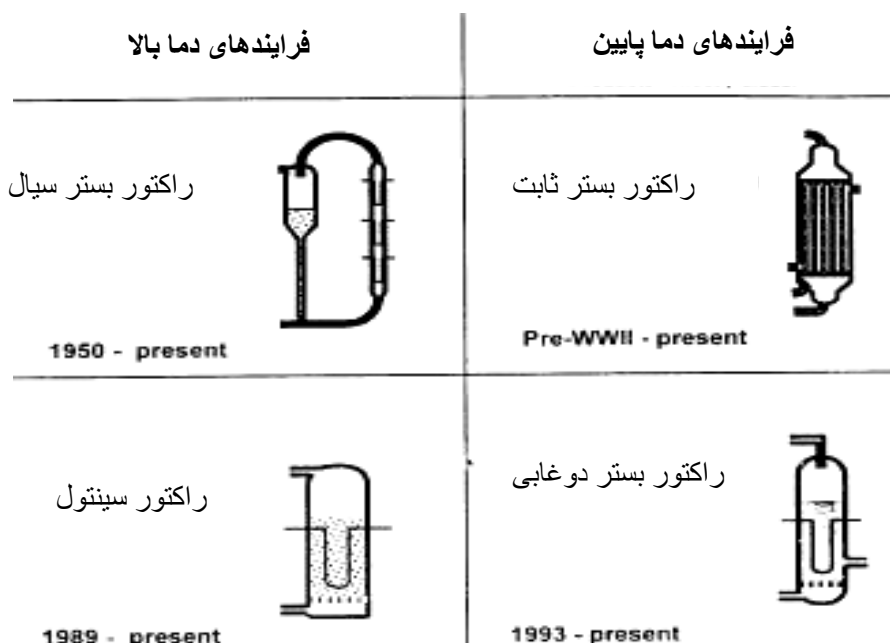
(۱) تولید گاز سنتز

(۲) خالص سازی گاز سنتز

(۳) سنتز فیشر- تروپش

(۴) جداسازی محصولات

زغالسنگ با اکسیژن و بخار، اکسایش می یابد و گاز سنتز تولیدی، برای خالص سازی از نیتروژن و سولفور، عاری می شود، زیرا این دو عنصر می توانند باعث غیر فعال شدن کاتالیستهای FTS شوند. گاز سنتز خالص شده به راکتور بستر ثابت، بستر سیال و یا راکتور دوغابی منتقل می شود. در شکل (۱-۲) راکتورهای متداول در سنتز فیشر- تروپش نشان داده شده است [3].



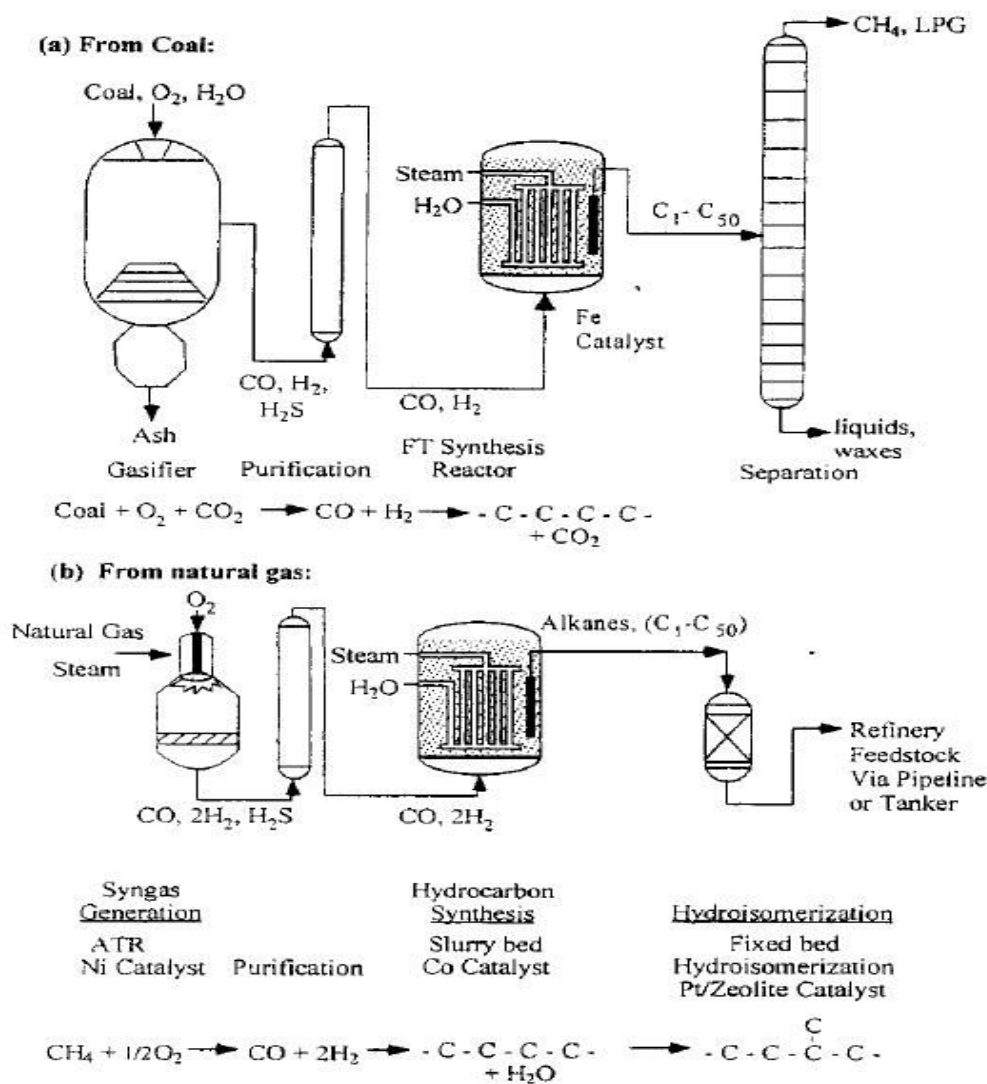
شکل ۱-۲- راکتورهای متداول برای سنتز FT [3]

این راکتورها شامل کاتالیستهای آهن و یا کاتالیستهای کبالت می باشد (هر چقدر گاز سنتز خالص تر

باشد و یا نسبت $\frac{H_2}{CO} = 2$ باشد، از کاتالیستهای کبالت استفاده می شود). سپس گاز سنتز به

هیدروکربنهایی نظیر متان و هیدروکربنهای سبک، واکس و محصولات مایع تبدیل می شود. در شکل

(۳-۱) تولید محصولات هیدروکربنی را از خوراکیهای مختلف نشان داده میشود [3]



شکل ۳-۱-۳- نمای شماتیک تولید سوختهای گازی و مایع از (a) زغالسنگ و (b) گاز طبیعی توسط FTS [3]

آزمایشات انجام گرفته بر روی محصولات فیشر- تروپش نشان می‌دهند که محصولات شامل مخلوطی چند جزئی از هیدروکربنهای خطی و شاخه دار و محصولات اکسیژن دار هیدروکربنی می باشند. محصول اصلی پارافین های خطی و α اولفینها می باشند.

۱-۲-۱- گسترش فرآیند سنتز فیشر- تروپش

گسترش فرآیند سنتز فیشر- تروپش به پنج مرحله زمانی تقسیم می شود [4].

۱) کشف کاتالیستهای آهن و کبالت (۱۹۲۸-۱۹۰۲)

۲) گسترش صنعتی کاتالیستهای کبالت فیشر (۱۹۴۵-۱۹۲۸)

۳) عصر کاتالیست آهن و شرکت ساسول (۱۹۷۴-۱۹۴۶)

۴) گسترش دوباره سنتز فیشر- تروپش و کاتالیست کبالت (۱۹۹۰-۱۹۷۵)

۵) شروع و گسترش صنعت GTL (حال حاضر -۱۹۹۰)

۱-۲-۱-۱- دوره اول: سنتز فیشر- تروپش در اوایل سال ۱۹۰۰ با کشف Sabatier و Senderens پدید آمد که این دو متوجه شدند با هیدروژن دار کردن CO با کاتالیستهای آهن، کبالت و نیکل می توانند متان تولید کنند. در سال ۱۹۱۳، BASF ادعا کرد که می تواند هیدروکربنهای مایع را با کاتالیست کبالت هر چند در شرایط غیر واقعی تولید کند. ده سال بعد، در سال ۱۹۲۳، Fischer و Tropsch گزارش دادند که هیدروکربنهای اکسیژن دار شده (مانند الکها، کتونها و اسیدهای چرب) را با کاتالیست آهن قلیایی شده در $400-450^{\circ}C$ و در فشار 10-15 atm تولید کرده اند. در سال ۱۹۲۵، Fischer و Tropsch گزارش دادند که هیدروکربنهای مایع و پارافینهای جامد را با کاتالیستهای آهن و کبالت در شرایط $300-250^{\circ}C$ و فشار یک اتمسفر تولید کرده اند. بنابراین سال ۱۹۲۵ سرآغاز سنتز فیشر- تروپش است [3]. تحقیق Fischer و Tropsch در سال ۱۹۲۶ شامل اطلاعات زیادی در مورد FTS بوده است، از جمله: