



پایان نامه دکتری در رشته شیمی گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

تهیه کاتالیستهای بر پایه کبالت به روش های
مختلف و بررسی خواص کاتالیتیکی آنها بر روی
شرایط عملیاتی تبدیل گاز سنتزی به
هیدروکربن ها به روش فیشر-تروپش

استاد راهنما:

دکتر علی اکبر میرزائی

استاد مشاور:

دکتر عباس یوسفی

تحقیق و نگارش:

عادل بیک بابائی

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

آذر ۱۳۸۸

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان تهیه کاتالیستهای برپایه کبالت به روش های مختلف و بررسی خواص کاتالیتیکی آنها بر روی شرایط عملیاتی تبدیل گاز سنتزی به هیدروکربن ها به روش فیشر-تروپش قسمتی از برنامه آموزشی دوره دکتری شیمی گرایش شیمی فیزیک. توسط دانشجو عادل بیک بابائی. تحت راهنمایی دکتر علی اکبر میرزائی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

عادل بیک بابائی

تاریخ

امضاء

نام و نام خانوادگی

استاد راهنما:

استاد راهنما:

استاد مشاور:

استاد مشاور:

داور ۱:

داور ۲:

نماینده تحصیلات تکمیلی:



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب عادل بیگ بابائی تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: عادل بیگ بابائی

امضاء

تقدیم به عزیزانی که دوستشان دارم

همسرم که همراه تک تک لحظات زندگیم است

پدرم که تلاش را از او آموختم

مادرم که مهربانی را از او آموختم

و فرزندان عزیزم کی‌ارش و کی‌انا

سپاسگزاری

سپاس خدای را عز و جل

اکنون که به لطف خداوند مهربان این پایان نامه به سرانجام رسیده است جا دارد از استاد گرانقدر جناب آقای دکتر علی اکبر میرزائی که علاوه بر راهنمایی این پایان نامه، درس زندگی به من آموختند، سپاسگزاری ویژه و خالصانه ای داشته باشم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر عباس یوسفی به عنوان استاد مشاور بنده، به خاطر رهنمودهایشان سپاسگزاری می کنم و همچنین بر خود لازم می دانم که از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر ملک طاهر مقصودلو، دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی، دکتر حمید بزرگزاده و دکتر غلامحسین ظهوری به خاطر ارزیابی این پایان نامه کمال تشکر را داشته باشم. از نماینده ی محترم تحصیلات تکمیلی جناب دکتر علی ابراهیمی سپاسگزارم.

از همه کارکنان گروه شیمی، تحصیلات تکمیلی و معاونت پژوهشی به خاطر حمایت های مالی این پایان نامه کمال قدردانی را دارم.

در این قسمت فرصت را مغتنم شمرده و از پدرم، مادرم و همسر عزیزم به خاطر حمایت های عاطفی و مهربانی هایشان کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم.

از دوستان گرامی آقای محسن رستمی زاده و سید سجاد سجادی خواه و تمامی دوستان و همکاران آزمایشگاه که مجال نام بردن از همه ی آنها وجود ندارد صمیمانه تشکر می نمایم.

آذرماه ۱۳۸۸

چکیده:

مخلوط اکسیدهای فلزی کبالت-سریم و کبالت-آهن به چهار روش مختلف همرسوبی، همجوشی، تلقیح و سل ژل تهیه گردید. سپس این کاتالیستها برای سنتز اولفین های سبک از روش فیشر-تروپش در واحد آزمایشگاهی کاتاتست مورد استفاده قرار گرفتند. اثر شرایط تست بر حسب تغییرات نسبتهای مولی خوراک گاز سنتزی، دمای واکنش و فشار بررسی شده و مشاهده شد کاتالیست کبالت-سریم تهیه شده به روش تلقیح بالاترین بازده و گزینش پذیری را برای تولید اولفین های سبک دارد. شرایط تست برای این کاتالیست در نسبت مولی $H_2/CO = 2/1$ ، دمای واکنش $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ و فشار ۴ بار بهینه گردید. همچنین اثر شرایط تست برای کاتالیست بهینه کبالت-آهن مشخص کرد که کاتالیست کبالت-آهن تهیه شده به روش همرسوبی و در شرایط تست آزمایشگاهی $H_2/CO = 4/1$ ، دمای واکنش $T=350\text{ }^\circ\text{C}$ و فشار ۲ بار بهترین بازده و گزینش پذیری را برای تولید اولفین های سبک دارد.

نهایتاً کاتالیستهای بهینه در بهترین شرایط تست راکتوری به مدت ۷۲ ساعت تحت تست پایداری قرار گرفت و تمامی این کاتالیستها در مراحل مختلف توسط تکنیک هایی نظیر: SEM, BET, TGA/DSC, XRD مورد شناسایی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: اکسیدهای فلزی کبالت-سریم، اکسیدهای فلزی کبالت-آهن، همرسوبی، همجوشی، تلقیح

و سل ژل، اولفین های سبک، روش فیشر-تروپش، شرایط عملیاتی

فهرست مطالب

عنوان

فصل اول : مقدمه

۲	۱-۱- مقدمه.....
۲	۲-۱- تاریخچه.....
۳	۳-۱- اهمیت سنتز فیشر - تروپش و عوامل مؤثر بر آن.....
۴	۴-۱- فرآیند فیشر - تروپش.....
۶	۵-۱- سنتز فیشر - تروپش.....
۶	۶-۱- انواع کاتالیستهای مورد استفاده
۱۰	۷-۱- تأثیر شرایط عملیاتی روی گزینش پذیری.....
۱۱	۱-۷-۱- اثر دما.....
۱۱	۲-۷-۱- اثر فشار
۱۲	۳-۷-۱- اثر ترکیب گاز سنتز (نسبت H_2/CO)
۱۲	۸-۱- جذب شیمیایی گاز سنتز بر روی سطح فلزات واسطه.....
۱۲	۱-۸-۱- جذب شیمیایی هیدروژن (H_2).....
۱۳	۲-۸-۱- جذب شیمیایی منواکسید کربن (CO).....
۱۵	۹-۱- مکانیسم واکنش فیشر - تروپش
۱۶	۱-۹-۱- مکانیسم کاربرد.....
۱۷	۲-۹-۱- مکانیسم انول.....
۱۸	۳-۹-۱- مکانیسم کاربرد - انول.....
۱۹	۱۰-۱- تهیه کاتالیست ها.....
۲۱	۱-۱۰-۱- روش کلی تهیه کاتالیست ها به روش همرسویی.....

- ۲۲ ۲-۱۰-۱- روش کلی تهیه کاتالیست ها به روش هم جوشی یا ذوب.
- ۲۳ ۳-۱۰-۱- روش کلی تهیه کاتالیست ها به روش تلقیح.
- ۲۴ ۱-۳-۱۰-۱- تلقیح مرطوب یا تر.
- ۲۴ ۲-۳-۱۰-۱- تلقیح خشک.
- ۲۴ ۳-۳-۱۰-۱- تلقیح متوالی یا پی در پی.
- ۲۴ ۴-۳-۱۰-۱- تلقیح همزمان.
- ۲۵ ۴-۱۰-۱- روش کلی تهیه کاتالیست به روش سل - ژل.
- ۲۶ ۱-۴-۱۰-۱- مراحل ساخت کاتالیست ها به روش سل - ژل.
- ۲۸ ۲-۴-۱۰-۱- عوامل موثر در روش سل - ژل.
- ۲۹ ۱۱-۱- اهداف پروژه.

فصل دوم: بخش تجربی

- ۳۱ ۱-۲- کاتالیست کبالت - سریم.
- ۳۱ ۲-۲- تهیه کاتالیست ها.
- ۳۱ ۱-۲-۲- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش همرسوبی.
- ۳۳ ۲-۲-۲- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش فیوژن.
- ۳۳ ۳-۲-۲- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش تلقیح.
- ۳۳ ۴-۲-۲- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش سل ژل.
- ۳۵ ۱-۴- -- کاتالیست کبالت - آهن.
- ۳۵ ۲-۴- تهیه کاتالیست ها.
- ۳۵ ۱-۲-۴- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - آهن به روش همرسوبی.
- ۳۵ ۲-۲-۴- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - آهن به روش فیوژن.
- ۳۶ ۳-۲-۴- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - آهن به روش تلقیح.
- ۳۶ ۴-۲-۴- تهیه کاتالیست بهینه کبالت - آهن به روش سل ژل.

۳۶ ۱۱-۱- شناسایی و تعیین خصوصیات کاتالیست ها
۳۷ ۱-۱۱-۱- روش دیفراکسیون اشعه ایکس XRD
۳۷ ۲-۱۱-۱- روشهای آنالیز حرارتی
۳۸ ۱-۲-۱۱-۱- تکنیک TGA
۳۸ ۲-۲-۱۱-۱- تکنیک DSC
۳۸ ۳-۱۱-۱- روش اندازه گیری مساحت ویژه سطح
۳۹ ۴-۱۱-۱- روش میکروسکوپ الکترونی SEM
۴۰ ۱۲-۱- واحد آزمایشگاهی تست کاتالیست

فصل سوم : شناسایی و تعیین خصوصیات کاتالیستهای مخلوط اکسیدهای.....

کبالت - سریم

۴۴ ۱-۳- مقدمه
۴۴ ۲-۳- تعیین خصوصیات کاتالیست کبالت - سریم
۴۴ ۱-۲-۳- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - سریم به روش همرسوبی
۴۷ ۲-۲-۳- تعیین خصوصیات کاتالیست بهینه کبالت - سریم به روش همرسوبی
 ۳-۲-۳- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش هم جوشی
۵۰ جوشی
۵۲ ۴-۲-۳- تعیین خصوصیات کاتالیست کبالت - سریم بهینه شده به روش هم جوشی
۵۴ ۵-۲-۳- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش تلقیح
۵۸ ۶-۲-۳- تعیین خصوصیات کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش تلقیح
۶۱ ۷-۲-۳- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به روش سل ژل
۶۲ ۸-۲-۳- تعیین خصوصیات کلسینه شده کبالت - سریم تهیه شده به روش سل - ژل
۶۵ ۳-۳- نتیجه گیری

فصل چهارم: فعالیت کاتالیتیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست های مخلوط اکسیدهای

کبالت- سریم

۶۷ ۱-۴- مقدمه
۶۹ ۲-۴- روش کلی تست کاتالیست ها در آزمایشگاه
۷۰ ۳-۴- نتایج و بحث
 ۱-۳-۴- فعالیت کاتالیتیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به
۷۰ روش همرسوبی
۷۱ ۱-۱-۳-۴- تعیین نسبت بهینه H_2/CO گاز خوراک
۷۲ ۲-۱-۳-۴- بررسی اثر دمای واکنش
۷۴ ۳-۱-۳-۴- بررسی اثر فشار
۷۴ ۴-۱-۳-۴- نتیجه گیری
 ۲-۳-۴- فعالیت کاتالیتیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به
۷۶ روش همجوشی
۷۶ ۱-۲-۳-۴- تعیین نسبت بهینه H_2/CO گاز خوراک
۷۸ ۲-۲-۳-۴- بررسی اثر دمای واکنش
۸۰ ۳-۲-۳-۴- بررسی اثر فشار
۸۲ ۴-۲-۳-۴- نتیجه گیری
 ۳-۳-۴- فعالیت کاتالیتیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده به
۸۲ روش تلقیح
۸۲ ۱-۳-۳-۴- تعیین نسبت بهینه H_2/CO گاز خوراک و دمای بهینه براساس عملکرد کاتالیست
۹۰ ۲-۳-۳-۴- بررسی اثر فشار
 ۴-۳-۴- فعالیت کاتالیتیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - سریم تهیه شده در
۹۲ روش سل - ژل
۹۲ ۱-۴-۳-۴- تعیین نسبت بهینه H_2/CO گاز خوراک
۹۴ ۲-۴-۳-۴- بررسی اثر دمای واکنش

- ۹۵ ۳-۴-۳-۴- بررسی اثر فشار.....
- ۹۷ ۴-۴- مقایسه عملکرد کاتالیست های تهیه شده به روشهای مختلف.....
- ۹۹ ۵-۴- بررسی طول عمر کاتالیست کبالت - سریم در شرایط بهینه راکتوری.....
- ۱۰۰ ۶-۴- تکرارپذیری تست کاتالیست ها.....
- ۱۰۲ ۷-۴- نتیجه گیری.....

فصل پنجم: شناسایی و تعیین خصوصیات کاتالیست های مخلوط اکسیدهای

کبالت - آهن

- ۱۰۳ ۱-۵- مقدمه.....
- ۱۰۳ ۲-۵- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - آهن.....
- ۱۰۳ ۱-۳-۵- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش همرسوبی... ..
- ۱۰۶ ۲-۳-۵- تعیین خصوصیات کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش همرسوبی.....
- ۱۰۸ ۳-۳-۵- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش هم جوشی.....
- ۱۱۰ ۴-۳-۵- تعیین خصوصیات کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش هم جوشی.....
- ۱۱۲ ۵-۳-۵- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش تلقیح.....
- ۱۱۶ ۶-۳-۵- تعیین خصوصیات کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش تلقیح.....
- ۱۲۰ ۷-۳-۵- تعیین خصوصیات پیش ساز کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش سل - ژل... ..
- ۱۲۲ ۸-۳-۵- تعیین خصوصیات کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش سل - ژل.....
- ۱۲۷ ۴-۵- نتیجه گیری.....

فصل ششم : فعالیت کاتالیستیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست های مخلوط اکسیدهای

کبالت - آهن

- ۱۲۹ ۱-۶- مقدمه.....
- ۱۲۰ ۲-۶- شرایط تست کاتالیست ها.....
- ۱۳۰ ۳-۶- نتایج و بحث.....

- ۱-۳-۶- فعالیت کاتالیتیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش همرسوبی..... ۱۳۰
- ۱-۱-۳-۶- اثر نسبت بهینه H_2/CO گاز خوراک ۱۳۰
- ۲-۱-۳-۶- بررسی اثر دما..... ۱۳۱
- ۳-۱-۳-۶- بررسی اثر فشار..... ۱۳۳
- ۴-۱-۳-۶- نتیجه گیری..... ۱۳۵
- ۲-۳-۶- فعالیت کاتالیستیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش فیوژن..... ۱۳۵
- ۱-۲-۳-۶- اثر نسبت بهینه H_2/CO گاز خوراک ۱۳۵
- ۲-۲-۳-۶- بررسی اثر دما..... ۱۳۷
- ۳-۲-۳-۶- بررسی اثر فشار..... ۱۳۹
- ۴-۲-۳-۶- نتیجه گیری..... ۱۴۰
- ۳-۳-۶- فعالیت کاتالیستیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست های مخلوط اکسیدهای کبالت - آهن تهیه شده به روش تلقیح..... ۱۴۱
- ۱-۳-۳-۶- اثر H_2/CO گاز خوراک و دمای بهینه بر اساس عملکرد کاتالیست..... ۱۴۱
- ۲-۳-۳-۶- بررسی اثر فشار..... ۱۵۰
- ۴-۳-۶- فعالیت کاتالیستیکی و ارزیابی عملکرد کاتالیست بهینه کبالت - آهن تهیه شده به روش سل ژل..... ۱۵۲
- ۱-۴-۳-۶- اثر H_2/CO گاز خوراک..... ۱۵۲
- ۲-۴-۳-۶- بررسی اثر دمای واکنش..... ۱۵۳
- ۳-۴-۳-۶- بررسی اثر فشار..... ۱۵۷
- ۴-۶- پایداری کاتالیستیکی در شرایط عملیاتی بهینه..... ۱۶۰
- ۵-۶- تغییر شکل فاز کاتالیستی در مراحل مختلف..... ۱۶۳

۱۶۶ ۶-۶- مقایسه عملکرد کاتالیست های تهیه شده به روشهای مختلف.....

۱۶۷ ۶-۷- بررسی طول عمر کاتالیست بهینه کبالت-آهن حاوی ۱۵٪وزنی SiO_2 و ۱/۵٪وزنی KNO_3

۱۶۸ تهیه شده به روش همرسوبی در شرایط بهینه راکتوری.....

فصل هفتم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۷۱ ۷-۱- نتیجه گیری.....

۱۷۳ ۷-۲- پیشنهادات.....

۱۷۴ مراجع.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

در حال حاضر تولید سوخت و مواد شیمیایی بطور برجسته‌ای بر پایه نفت خام قرار دارد. می‌دانیم که ذخایر متان و ذغال سنگ در جهان بسیار بیشتر از نفت خام می‌باشد. تبدیل ذغال سنگ و متان به گاز سنتز و سپس تبدیل آن به سوخت و فراورده‌های شیمیایی، می‌تواند برای ذخایر در حال اتمام نفت و قیمت در حال افزایش آن سودمند باشد.

تبدیل گاز سنتز به سوخته‌های مایع و بطور کلی هیدروکربنها (سنتز فیشر- تروپش^۱)، یک تکنولوژی شناخته شده است. کاربرد این تکنولوژی در تولید اولفینهای سبک از گاز طبیعی ایده بسیار خوبی است که از نظر موقعیت محلی و اقتصادی بسیار مهم و قابل توجه است. با توجه به اینکه کشور ما عظیم‌ترین منابع گازی دنیا را داراست، تبدیل گاز طبیعی به فراورده‌های پتروشیمی، باعث ایجاد ارزش افزوده در محصولات و افزایش صادرات آن میشود.

۱-۲- تاریخچه

اولین بار در سال ۱۸۹۷ لوزانیتش^۲ و جویتشیش^۳، مخلوط گازهای کربن مونوکسید و هیدروژن را با استفاده از تخلیه الکتریکی به محصولات مایع هیدروکربنی تبدیل کردند، که این محصول فرمالدهید بود.

اولین گزارش‌ها روی هیدروژناسیون CO به صورت ناهمگن با کاتالیست‌های نیکل در سال ۱۹۰۲ به وسیله ساباتیر و سندر^۴ [۱] به وجود آمد و اولین الگو برای سنتز هیدرو کربن‌های مایع و ترکیبات اکسیژن دار از منو کسید کربن در سال ۱۹۱۳ توسط کمپانی یاسف و با استفاده از کاتالیستهای اکسید فلزی به ثبت رسید [۲] تبدیل گاز سنتز به هیدرو کربن‌های آلیفاتیک به روی کاتالیستهای فلزی توسط فرانز فیشر و هانس تروپش^۵ در انستیتو تحقیق زغال سنگ کازیر ویلهلم^۵ در سال ۱۹۲۳ ابداع شد. آنها گزارش کردند که با کاتالیست آهن تقویت شده با قلیایی‌ها یعنی با کاتالیستی مشابه کاتالیست سنتز آمونیاک، توانسته‌اند از گاز سنتز سوخت‌های مایع به دست آورند و نشان دادند که هیدروژناسیون CO در حضور کاتالیستهای آهن، کبالت یا نیکل در ۱۸۰-۲۵۰ درجه سانتیگراد و فشار اتمسفر مخلوطی از هیدروکربن‌های خطی را به عنوان

^۱ - Fischer –Tropsch Synthesis (FTS)

^۲ - Losanitsch

^۳ - Jovitschitsch

^۴ - Sabatier and sender

^۵ - Keiser Wilhelm

محصول ایجاد می کند. فرایند فیشر- تروپش، سنتز هیدروکربنها از گاز سنتز می باشد که منابع گاز سنتز از زغال سنگ یا گاز طبیعی است. این فرایند با تغییر در ساختمان شیمیایی کاتالیست، نسبت H_2/CO ، دما، فشار، شرایط سنتز کاتالیست و نوع راکتور دچار تغییر می گردد. خوراک فرایند فیشر- تروپش گاز سنتزی (CO, H_2) می باشد. گاز سنتز، یک ماده خام ارزشمند با کاربرد بسیار گسترده برای ساخت تعداد زیادی از مواد شیمیایی است. این گاز تحت شرایط عملیاتی از نظر ترمودینامیکی برای ساخت مواد آلی مناسب می باشد [۳].

اولین واحد صنعتی به روش فیشر-تروپش در سال ۱۹۳۶ توسط شرکت Ruhrchemie راه اندازی شد و در آن از کاتالیست کبالت رسوبی در فشار اتمسفری استفاده گردید. در سال های بعد کمپانی های آلمان از کاتالیست آهن، به صورت رسوبی و همجوشی استفاده کردند. تولید هیدروکربنها به روش FT در آلمان در طی جنگ جهانی دوم در سال ۱۹۴۴ به بیشترین مقدار خود رسید که محصول عمده، سوخت موتورها بود [۴]. در حال حاضر محققین بسیاری برای بهبود جنبه های مختلف FTS برای تولید اقتصادی سوخت های مایع و محصولات شیمیایی تلاش می کنند و در این راستا افزایش گزینش پذیری FTS به محصولات دلخواه مانند دیزل ($C_{10}-C_{20}$) یا بنزین (C_5-C_{11}) به لحاظ اقتصادی جذاب خواهد بود. همچنین، بررسی جنبه های سینتیکی واکنش FTS به منظور دستیابی به اطلاعاتی در مورد مکانیسم واکنش و یافتن عبارت سینتیکی معتبر در شرایط واکنش و یا اطلاعات مهم دیگری مانند نقش کاتالیست و ضرورت استفاده از آن، از اهمیت بالایی برخوردار است. به طوری که در بیشتر موارد مانند طراحی واحد تولیدی، خصوصاً راکتور شیمیایی تولید محصول، بدون مطالعات سینتیکی به عنوان مکملی برای اصلاحات ترمودینامیکی، امکان پذیر نمی باشد.

۱-۳- اهمیت سنتز فیشر- تروپش و عوامل موثر بر آن

عواملی که باعث اهمیت سنتز فیشر- تروپش و سرمایه گذاری بر روی آن شده بطور خلاصه در ذیل آورده شده است:

- افزایش نیاز جهانی به منابع انرژی مخصوصاً سوخت های فسیلی
- افزایش قیمت نفت
- کاهش میزان ذخایر نفتی جهان و به اتمام رسیدن آنها حداکثر تا یک قرن دیگر
- فراوان بودن منابع ذغال سنگ و گاز طبیعی، همچنین ارزان تر بودن آنها نسبت به نفت خام

- بدست آمدن سوخت تمیزتر نسبت به پالایش نفت خام

ولی آنچه که بر میزان سرمایه گذاری و اهمیت سنتز فیشر- تروپش تاثیر گذار است، قیمت جهانی نفت می باشد که با آن نسبت مستقیم دارد، یعنی هر اندازه قیمت نفت خام افزایش یابد، اهمیت سنتز فیشر- تروپش بیشتر می شود. یکی از مزایای سوختهایی نظیر گازوئیل و بنزین که بروش سنتز فیشر- تروپش تهیه می شوند، پاک بودن آنها است، بنزین حاصل دارای عدد اکتان بالاتر و گازوئیل حاصل فاقد گوگرد است که کمتر باعث آلودگی محیط زیست می شود [۵].

۱-۴- فرآیند فیشر- تروپش

گاز طبیعی و زغال سنگ می تواند به عنوان مواد اولیه صنایع شیمیایی و بارز سوخت های حمل و نقل مورد استفاده قرار گیرند. در حال حاضر تبدیل گاز طبیعی به هیدرو کربن ها (مسیر گاز به مایع) به علت استفاده اقتصادی از گاز طبیعی دور دست برای تولید سوخت های تمیز زیست محیطی به ویژه مواد شیمیایی و موم ها، از مهم ترین مقوله های نوید بخش در صنعت انرژی است. متناوباً، زغال سنگ و پس مانده های سنگین تقطیر می توانند در مکان هایی که موجود و در دسترس هستند با هزینه های پائین به کار برده شوند. [۶]. منابع زغال سنگ و گاز طبیعی بسیار زیاد هستند (جدول (۱-۱)). گاز طبیعی و زغال سنگ را می توان به وسیله اکسیداسیون جزئی^۶ و یا به وسیله فرایندهای ریفرمینگ^۷ بخار به گاز سنتز، یک مخلوط عمدتاً از CO و H₂، تبدیل نمود [۷]. برای تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن ها از فرایندهای MTO^۸، MTO (تبدیل از طریق متانول) و FTS استفاده می شود.

جدول (۱-۱) ذخایر و مصرف سوخت های فسیلی (10¹⁸) [۸].

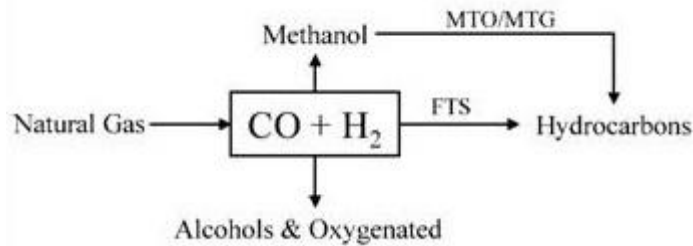
نوع سوخت	ذخایر	مصرف (۱۹۹۱)
زغال سنگ (۱۹۹۱)	۲۷/۱۸۵	۶۹/۹۱
نفت خام (۱۹۹۲)	۶/۰۵	۱۴۳/۶۷
گاز طبیعی (۱۹۹۲)	۴/۵۱۲	۷۹/۴۴

^۱ - partial Oxidation

^۲ - Steam reforming

^۳ - Methanol to Olefins

واکنش های ممکن گاز سنتز در شکل (۱-۱) نشان داده شده اند.



شکل (۱-۱) واکنش های ممکن گاز سنتز [۹].

تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن های آلیفاتیک بر روی کاتالیستهای فلزی توسط فرانس فیشر و هانس تروپش در سال ۱۹۲۳ ابداع شد. گستره محصولات فیشر- تروپش شامل مخلوط چند جزئی پیچیده ای از هیدروکربن های خطی و شاخه دار و محصولات اکسیژن دار است. محصولات اصلی پارافین و اولفین ها خطی می باشند. هر چند گستره محصولات فرایند هیدروژناسیون منوکسید کربن، مخلوطی پیچیده از انواع هیدروکربن ها است. اما می توان چگونگی تشکیل این مواد را با تعداد معادلات کلی، مطابق با جدول (۲-۱) ارائه نمود.

جدول (۲-۱) واکنش های کلی مهم در سنتز فیشر- تروپش [۹]

معادله شیمیایی واکنش	نام واکنش	نوع واکنش
$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$	واکنش تولید پارافین	واکنش های اصلی
$(2n)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$	واکنش تولید اولفین	
$CO+H_2O \rightleftharpoons CO_2+H_2$	واکنش جابجایی آب- گاز ^۹	
$(2n)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n-1)H_2O$	واکنش تولید الکل	واکنش های جانبی
$2CO \rightarrow C + CO_2$	واکنش بودوارد ^{۱۰}	
$aM_XO_Y + yH_2O \rightleftharpoons yH_2O + xM$	کاهش / اکسایش کاتالیست	تغییرات کاتالیست
$bM_XO_Y + yCO \rightleftharpoons yH_2O + xM$		
$yC + xM \rightleftharpoons M_xC_y$		

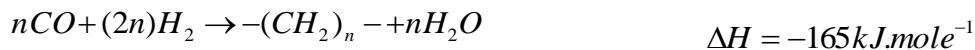
^۹ - Water – Gas shift Reaction

^{۱۰} - Boudoward Reaction

۱-۵- سنتز فیشر- تروپش

خوراک در سنتز FT گاز سنتز است که مخلوطی از CO و H₂ بوده و می تواند نسبت های مختلف H₂/CO را بسته به منابع تهیه، زغال سنگ یا گاز طبیعی، و روش تهیه داشته باشد. واکنش فیشر- تروپش قلب شیمیایی در تکنولوژی گاز به مایع محسوب می شود که یک واکنش پلیمریزاسیون سطحی با گرمزائی خیلی زیاد است که گاه سنتز را به یک محدوده وسیع از هیدروکربن های خطی تبدیل می کند.

به طور ساده می توان سنتز FT را بایک معادله شیمیایی به صورت زیر نشان داد:



شرایط واکنش صنعتی K ۴۷۳-۵۷۳ و bar ۲۵-۴۰ است. -CH₂- در این واکنش یک قطعه از زنجیر است که بر روی کاتالیست منجر به تولید محصول نهایی می شود. سنتز فیشر- تروپش دارای تاریخچه ای قابل توجه بیش از ۷۰ سال است [۹-۱۱].

۱-۶- انواع کاتالیستهای مورد استفاده

رایج ترین کاتالیستهای FT، فلزات گروه هشتم جدول تناوبی (VIII) یعنی عناصر Fe, Co, Ru, Ni, Rh می باشند. با وجود این که تمامی این فلزات مقداری فعالیت در واکنش اتصال C-C در موقع هیدروژناسیون نشان می دهند، فعال ترین فلزها برای سنتز FT، روتنیم، آهن، کبالت و نیکل هستند [۱۴-۱۱]. این موضوع به توانایی فلزها برای تجزیه CO وابسته است، به طوری که با رفتن به سمت بالا در فلزهای گروه VIII، تجزیه CO تشدید شده و کربونیزه شدن بیش از اندازه فلز محتمل می شود و با رفتن به پائین، تجزیه CO سخت تر می شود و هیدروژناسیون به سمت تشکیل الکل ها مناسب می شود. کاتالیستهای آهن به علت قیمت کمتر در مقایسه با فلزات فعال دیگر اغلب مورد استفاده قرار می گیرند.

(جدول ۱-۳) قیمت های نسبی فلزات (مارس ۱۹۸۹) [۱۵].

Metal	Iron	Cobalt	Nickel	Ruthenium	Rhodium
Price ratio	۱	۲۳۰	۲۵۰	۳۱۰۰۰	۵۷۰۰۰

کاتالیست های تجارتي به ندرت از یک ترکیب درست شده اند، اما معمولاً از دو جزء و یا بیشتر و به ندرت از اجزای بسیار زیاد تشکیل می شوند. در هر کاتالیست مورد استفاده در صنایع علاوه بر عوامل فعال که مسئول فعالیت کاتالیست است و تنها نقشی است که باید بررسی گردد، ترکیبات دیگری نظیر ساپورت یا حامل تقویت کننده یا پروموتور^(۱) در ساختار آن موجود است که در مراحل مختلف تهیه کاتالیست مورد استفاده قرار می گیرند. با توجه به خصوصياتی که یک کاتالیست صنعتی می بایست دارا باشد تا بتواند در فرآیند های صنعتی به نحو مطلوب مورد استفاده قرار گیرد، بررسی ساختمان آن و ارتباطش با خصوصیات مورد نظر از اهمیت بالایی برخوردار است.

فاز فعال:

انتخاب فلز در تهیه کاتالیست مورد نظر نقش بسیار مهمی دارد. فلز بایستی طوری انتخاب گردد که واکنشهای مورد نظر را به طور کامل انجام داده و قادر به انجام واکنشهای ناخواسته نباشد. در صنعت علاوه بر دو فاکتور فعالیت و گزینش پذیری که مبنای اصلی انتخاب فاز فعال کاتالیست برای یک واکنش شیمیایی هستند، فاکتورهای دیگری از قبیل پایداری حرارتی و مکانیکی، قابلیت بازیابی، قیمت، تکرار پذیری، اندازه و شکل ذرات کاتالیست نیز در نظر گرفته می شود.

به عنوان مثال برای سنتز فیشر- تروپش، کبالت، آهن و روتنیم فاز فعال کاتالیست می باشد و انتخاب هر کدام از آنها می تواند بر مبنای یک بررسی فنی- اقتصادی، امکان تهیه هر کدام از آنها با استفاده از منابع داخلی، محصولات تولیدی و ... انجام گیرد.

اجزاء فعال کاتالیستی پاسخ گوی واکنش های شیمیایی اصلی هستند و انتخاب جز فعال مرحله اول طراحی کاتالیست می باشد. هر چه آگاهی از مکانیسم کاتالیستی مواد مختلف بیشتر باشد روش های انتخاب علمی تر می شود؛ اگر چه باز هم تجربی است. مواد فعال کاتالیستی برای سنتز FT، به طور معمول فلزهای آهن، کبالت و نیکل است.

• **کاتالیستهای آهن:** برای سنتز FT عموماً از آهن رسوب کرده که با پتاسیم یا مس برای به دست آوردن فعالیت و گزینش پذیری بالا ارتقاء داده شده اند، استفاده می شود. اکسیدهایی نظیر Al_2O_3 , SiO_2 نیز به عنوان تثبیت کننده های ساختمانی به آن اضافه می شود. این کاتالیستها فعالیت بالایی نسبت به واکنش

^۱ - Promoter