٢٠٠٢٢٧٩-١٢٤٨٧٣

دانشگاه سیستان و بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

(سینتیک و ترمودینامیک)

عنوان:

مدلسازی سینتیکی واکنش سنتز فیشر- تروپش بر روی کاتالیست کبالت- سریم در راکتور بستر ثابت

استاد راهنما:

دکتر حسین آتشی

استاد مشاور:

دکتر فرشاد فرشچی تبریزی

تحقیق و نگارش:

رضا جنگی

تهیه مدارک

۱۳۸۸/۹/۱۸

این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره‌مند شده است

مهر ۱۳۸۸

۱۲۶۵۷۳

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان **مدلسازی سینیتیکی واکنش سنتز فیشر-تروپش بر روی کاتالیست کبالت سریم در راکتور بستر ثابت** قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد **مهندسی شیمی ترموسنتیک** توسط دانشجو **رضا چنگی** تحت راهنمایی استاد پایان نامه دکتر **حسین اتشی** 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.

رضا چنگی

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۸۸/۷/۶ توسط هیئت داوران بررسی و درجه عالی به آن تعلق گرفت.

	نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما:	دکتر حسین آتشی		۱۳۸۸/۷/۶
استاد مشاور:	دکتر فرشاد فرشچی تبریزی		۱۳۸۸/۷/۶
داور ۱:	دکتر محمد خرم		۱۳۸۸/۷/۶
داور ۲:	دکتر فرهاد شهرکی		۱۳۸۸/۷/۶
نماینده تحصیلات تکمیلی:	دکتر علیرضا حسین نژاد		۱۳۸۸/۷/۶

دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب رضا جنگی تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه 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 پایان نامه 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 می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: رضا جنگی

امضاء

تقدیم به:

پدرم و مادرم و همسرم و برادرانم و خواهرم

سپاسگزاری

سپاس خداوندی را که به من توفیق آموختن علم و معرفت عنایت فرمود.

از جناب آقای دکتر حسین آتشی به عنوان استاد علم و اخلاق و به خاطر نهایت بزرگواریشان در تمامی مراحل نظارت و هدایت این پایان‌نامه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده:

امروزه بحران انرژی یکی از مهمترین مشکل‌های جوامع بشری محسوب می‌شود و این در حالی است که ذخایر نفتی بسیاری از کشورها و از جمله ایران رو به کاهش است. اما ظهور و پیشرفت تکنولوژی گاز به مایع (GTL) نوید دهنده آینده روشن‌تری در این زمینه است. GTL به فرآیندی اطلاق می‌شود که طی آن گاز طبیعی، ابتدا به گاز سنتز و سپس به محصول‌های مایع با ارزشی چون بنزین، گازوئیل، نفت سفید، انواع wax، متانول، آمونیاک و ... تبدیل می‌شود. تکنولوژی GTL از طریق فرآیندهای مختلفی قابل انجام می‌باشد که یکی از مهمترین آن‌ها سنتز فیشر- تروپش است. هدف اصلی این پروژه بررسی سینتیک واکنش فیشر- تروپش برای تولید هیدروکربن‌های سبک و تعیین مدل سینتیکی سرعت واکنش است.

برای مدل‌سازی داده‌های سینتیکی آزمایشگاهی از کاتالیست $80\%Co\text{-}20\%Ce\text{-}15\%SiO_2$ استفاده شده است. هیدروژناسیون CO بر روی کاتالیست کبالت- سریم در یک راکتور دیفرانسیلی بستر ثابت مورد مطالعه سینتیکی قرار گرفت. مطالعه‌های در شرایط عدم کاهش فعالیت کاتالیزور و درصدهای تبدیل پایین و در عدم حضور محدودیت‌های نفوذی انجام شد. آزمون‌های سینتیکی در فشار کل ۱ بار، نسبت H_2/CO خوراک ۱ و ۱/۵، محدوده دمایی ۵۷۳/۱۵ - ۴۷۳/۱۵ درجه کلوین، دبی حجمی ۶۰ ml/min و سرعت فضایی h^{-1} ۳۶۰۰ برای بدست آوردن بهترین مدل سینتیکی طراحی گردید. در مدل‌سازی سینتیکی علاوه بر استفاده از مکانیسم‌های مطرح در سنتز فیشر- تروپش برای اسخراج معادله‌های سرعت از معادله توانی بر حسب فشارهای جزئی هیدروژن و مونوکسیدکربن نیز استفاده شد. برای استخراج مدل‌ها با استفاده از مکانیسم‌های مطرح در سنتز فیشر- تروپش چهار مکانیسم فرض شد که با استفاده از این ۴ مکانیسم ۱۶ مدل سینتیکی مختلف با استفاده از تئوری لانگمویر- هینشوود- هوگن- واتسون توسعه داده شد. برای تعیین و بهینه‌سازی پارامترهای مدل‌ها از نرم افزار POLY MATH استفاده شد. مدل‌ها و ثوابت آن‌ها با استفاده از آزمون‌های آماری با یکدیگر و با مدل‌ها و مقادیر موجود در مقاله‌های مقایسه شدند و مدل‌های باقی مانده در پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی به کار گرفته شدند. انرژی فعالسازی برای مدل به دست آمده از تئوری لانگمویر- هینشوود- هوگن- واتسون برابر ۳۰/۲۱ kj/mol و برای مدل توانی ۲/۰۰۱ kj/mol+ به دست آمد که این مقادیر با مقادیر ذکر شده در مراجع تطابق خوبی دارند.

کلمات کلیدی: سنتز فیشر- تروپش (FTS) ،کاتالیست کبالت- سریم، راکتور بستر ثابت، مدل سینتیکی

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول - معرفی کلی فرآیند سنتزفیشر – تروپش..... ۱

۱-۱- مقدمه..... ۲

۱-۲- تاریخچه سنتز فیشر- تروپش..... ۳

۱-۳- عملکرد تجاری سنتز فیشر- تروپش..... ۴

فصل دوم - کلیات سنتز و فرآیند فیشر- تروپش..... ۷

۲-۱- مقدمه..... ۸

۲-۲- اهمیت سنتز فیشر- تروپش و عوامل موثر بر آن..... ۸

۲-۳- محصول‌های سنتز فیشر- تروپش..... ۱۰

۲-۴- سنتز فیشر- تروپش برای تولید محصول‌های میان تقطیر..... ۱۰

۲-۵- روش‌های تولید گاز سنتز..... ۱۱

۲-۵-۱- تولید گاز سنتز به روش تبدیل به وسیله بخار..... ۱۲

۲-۵-۲- تولید گاز سنتز به روش اکسیداسیون جزئی غیر کاتالیستی..... ۱۳

۲-۵-۳- تولید گاز سنتز به شیوه تبدیل اتوترمال..... ۱۴

۲-۵-۴- تولید گاز سنتز به روش تبدیل به گاز..... ۱۴

۲-۶- طبقه‌بندی کاتالیست‌ها..... ۱۶

۲-۷- انواع کاتالیست‌های فیشر- تروپش و مقایسه آن‌ها..... ۱۷

۲-۸- اجزاء کاتالیست..... ۱۸

۲-۸-۱- اجزاء فعال..... ۱۸

۲-۸-۲- حامل..... ۱۹

۲-۸-۳- تقویت کننده‌ها..... ۲۲
۲-۹- غیرفعال شدن کاتالیست..... ۲۳
۲-۹- تأثیر شرایط عملیاتی روی گزینش‌پذیری..... ۲۴
۲-۱۰-۱- اثر دما..... ۲۴
۲-۱۰-۲- اثر فشار..... ۲۵
۲-۱۰-۳- اثر ترکیب گاز سنتز (نسبت H_2/CO)..... ۲۵
۲-۱۱- محدودیت‌های گزینش پذیری در سنتز فیشر- تروپش..... ۲۵
۲-۱۱-۱- محدودیت‌های ترمودینامیکی..... ۲۶
۲-۱۱-۲- محدودیت‌های مربوط به توزیع محصول‌ها..... ۲۷
۲-۱۱-۳- محدودیت ایجاد شده توسط متان دار شدن و رسوب‌کردن..... ۲۹
فصل سوم – سازو کار واکنش فیشر-تروپش و راکتورهای مورد استفاده..... ۳۰
۳-۱- مقدمه..... ۳۱
۳-۲- مکانیسم واکنش‌ها..... ۳۱
۳-۲-۱- مکانیسم کاربید..... ۳۴
۳-۲-۲- مکانیسم انول..... ۳۵
۳-۲-۳- مکانیسم کاربید- انول..... ۳۶
۳-۲-۴- مکانیسم موازی..... ۳۷
۳-۳- راکتورهای سنتز فیشر- تروپش..... ۴۰
۳-۳-۱- راکتور بستر ثابت..... ۴۰
۳-۳-۲- راکتور بستر متحرک یا بستر در گردش..... ۴۱
۳-۳-۳- راکتور بستر سیال..... ۴۳
۳-۳-۴- راکتور دوغابی یا سه فازی..... ۴۳
۳-۳-۵- راکتورهای کوچک (میکرو راکتورها)..... ۴۵
فصل ۴ – بررسی سینتیک و ساز و کار واکنش های سنتز فیشر- تروپش..... ۴۷

۴-۱- مقدمه ۴۸
۴-۲- تبدیل کلی گاز سنتز ۴۹
۴-۳- معادله‌های سرعت ۵۲
۴-۴- معادله‌های سرعت بر اساس کاتالیست کبالت ۵۳
۴-۵- واکنش جابجایی گاز- آب ۵۷
۴-۶- مدل‌های سینتیکی واکنش‌های گاز- جامد ۵۹
۴-۶-۱- مدل‌های سینتیکی توانی (Power Law) ۵۹
۴-۶-۲- مدل‌های سینتیکی LHHW ۶۰
فصل ۵ - تحلیل‌داده‌های آزمایشگاهی و تعیین مدل‌های سینتیکی سرعت ۶۳
۵-۱- مقدمه ۶۴
۵-۲- کاتالیست ۶۵
۵-۲-۱- مشخصه‌های کاتالیست ۶۵
۵-۲-۲- داده‌های آزمایشگاهی ۶۵
۵-۳- دیدگاه‌های مکانیسمی ۶۷
۵-۴- معادله‌های سینتیکی ۷۰
۵-۵- نحوه تحلیل داده‌های جدول (۵-۱) و بحث و نتیجه‌گیری ۷۳
۵-۵-۱- ضوابط ومعیارهای آماری بکار گرفته شده برای رگرسیون غیرخطی با نرم افزار پلی‌مث جهت تعیین بهترین مدل ۷۴
۵-۵-۱-۱- شاخص‌های آماری ۷۴
۵-۵-۱-۲- نمودارها ۷۵
۵-۵-۲- تعیین مجهول‌های مدل‌های سینتیکی از روی داده‌های آزمایشگاهی و انتخاب بهترین مدل ۷۶
۵-۵-۳- ارائه مدل بصورت سینتیک قانون توانی ۸۵
فصل ۶ - نتیجه‌گیری و پیشنهادها ۹۰
۶-۱- نتیجه گیری ۹۱

۶-۲- پیشنهادهایی برای مطالعه‌های آینده..... ۹۲
مراجع..... ۹۳
پیوست‌ها..... ۹۷
پیوست الف - واحد آزمایشگاهی آزمون کاتالیست..... ۹۸
پیوست ب- توسعه مدل‌های سینتیکی بر اساس مکانیسم ارائه شده برای کاتالیست کبالت..... ۱۰۱
پیوست ج- آشنائی با نرم افزار پلی‌مث (POLY MATH)..... ۱۲۶

فهرست جدول‌ها

عنوان جدول صفحه

جدول (۲-۱). روند تکامل و پیشرفت (FTS) بعداز جنگ جهانی دوم تا سال ۲۰۰۰میلادی..... ۹

جدول(۲-۲). درصد ترکیب‌های خروجی فرآیندهای بستر ثابت، سیال و متحرک..... ۱۵

جدول (۲-۳). بهای نسبی فلزهای..... ۱۷

جدول (۲-۴). حامل‌های اکسیدی مورد استفاده با نقطه ذوب بالا..... ۲۲

جدول (۲-۵). اثر شرایط عملیاتی روی توزیع محصول‌های سنتز فیشر- تروپش..... ۲۹

جدول (۳-۱). واکنش‌های اساسی برای تشکیل هیدروکربن‌های خطی..... ۳۹

جدول (۴-۱). مطالعه‌های سنیتیکی برای کاتالیست‌های کبالت و آهن فیشر- تروپش..... ۵۰

جدول (۴-۲). معادله‌های سرعت واکنش براساس سرعت مصرف کلی گاز سنتز، پیشنهاد شده برای مطالعه‌های ذکر شده در جدول. (۴-۱)..... ۵۱

جدول (۴-۳). عبارت‌های سنیتیکی برای کاتالیست های کبالت خلاصه شده به وسیله Zenaro و همکاران.۵۶

جدول (۴-۴). خلاصه‌ای از مطالعه‌های سینتیکی انجام شده روی واکنش WGS..... ۵۸

جدول (۵-۱). داده‌های تجربی سرعت مصرف CO..... ۶۶

جدول (۵-۲). مدل‌های مختلف سینتیکی ملاحظه شده، همراه با حضور واکنشگرها در مرحله تعیین کننده سرعت..... ۶۹

جدول (۵-۳). واکنش‌های ابتدایی برای سنتز فیشر- تروپش..... ۷۰

جدول (۵-۴). عبارت‌های سرعت واکنش ملاحظه شده برای سنتز فیشر- تروپش..... ۷۲

جدول (۵-۵). داده‌های آماری داده شده توسط نرم افزار POLY MATH..... ۸۰

جدول (۵-۶). داده‌های آماری داده شده توسط نرم افزار POLY MATH..... ۸۱

جدول (۵-۷). مقادیر پارامترهای بدست آمده از نرم افزار پلی مث برای مدل FT-III-4..... ۸۵

جدول (۵-۸). مقادیر پارامترهای بدست آمده از نرم افزار پلی‌مث برای مدل توانی..... ۸۶

فهرست شکل‌ها

عنوان شکل صفحه

شکل(۲-۱). فرآیند سنتز فیشر تروپش برای تولید محصول‌های میان تقطیر..... ۱۱

شکل (۲-۲). واکنشگاه تبدیل متان به گاز سنتز..... ۱۲

شکل (۲-۳). واکنشگاه اکسایش جزئی متان..... ۱۳

شکل(۲-۴). واکنشگاه اتوترمال..... ۱۴

شکل (۲-۵). انتشار بر حسب قطر بلور پلاتین..... ۲۰

شکل (۲-۶). سخت شدن بلور های فلزی کلوئیدی..... ۲۰

شکل (۲-۷). گزینش پذیری هیدروکربن به عنوان تابعی از فاکتور احتمال رشد زنجیر (α)..... ۲۸

شکل (۲-۸). توزیع محصول‌های تئوری به صورت تابعی از احتمال رشد زنجیر (α) بر طبق مدل ASF..... ۲۸

شکل (۳-۱). گونه‌های فرض شده و مشاهده شده به روی سطح کاتالیزور در طی سنتز FT که منجر به رشد زنجیر می‌شوند..... ۳۳

شکل (۳-۲). مراحل شروع، رشد و اختتام زنجیر بر پایه مکانیسم کاربید..... ۳۵

شکل (۳-۳). مراحل شروع، رشد و اختتام بر پایه مکانیسم انول..... ۳۶

شکل (۳-۴). مراحل شروع رشد و اختتام بر پایه مکانیسم کربید- انول..... ۳۷

شکل (۳-۵). واکنش‌های محتمل جذب مجدد اولفین‌ها..... ۳۸

شکل (۳-۶). راکتور بستر ثابت چند لوله‌ای..... ۴۱

شکل (۳-۷). راکتور بستر متحرک..... ۴۲

شکل (۳-۸). راکتور بستر سیال..... ۴۳

شکل (۳-۹). راکتور دوغابی..... ۴۴

شکل (۳-۱۰). میکرو راکتور بستر ثابت..... ۴۶

شکل (۳-۱۱). میکرو راکتور دوغابی..... ۴۶

شکل (۵-۱). نمودار Nonlinear Residuals برای مدل FT-III-4 ۸۲
شکل (۵-۲). نمودار Nonlinear Regression برای مدل FT-III-4 ۸۳
شکل (۵-۳). نمودار Nonlinear Graph برای مدل FT-III-4 ۸۴
شکل (۵-۴). نمودار Nonlinear Residuals برای مدل توانی ۸۷
شکل (۵-۵). نمودار Nonlinear Regression برای مدل توانی ۸۸
شکل (۵-۶). نمودار Nonlinear Graph برای مدل توانی ۸۹
شکل (الف-۱). سیستم کاتاتست ۹۹
شکل (ج-۱). پنجره Data Table مربوط به نرم افزار پلی‌مث ۱۲۷

فهرست علائم

نشانه ..... علامت

کاتالیست کبالت..... Co

مونوکسیدکربن..... CO

هیدروژن..... H_2

نیتروژن..... N_2

فشار جزئی مونوکسیدکربن..... P_{CO}

فشار جزئی هیدروژن..... P_{H2}

فشار جزئی نیتروژن..... P_{N2}

فشار کل..... P_t

مدل توزیع محصول‌های شالز- فلوری..... ASF

ضریب پیش‌نمایی برای ثابت جذب..... a_0

درصد تبدیل مونوکسیدکربن..... X_{CO}

دبی مولی ورودی مونوکسیدکربن..... F^0_{CO}

وزن کاتالیست..... W

سرعت رشد زنجیر..... R_P

سرعت خاتمه زنجیر..... R_t

انرژی فعالسازی..... E_a

پارامتر جذب..... K

پارامتر سرعت..... k

ضریب پیش‌نمایی برای ثابت سرعت..... K_0

سرعت مصرف مونوکسیدکربن..... $-R_{CO}$

احتمال رشد زنجیر..... α

احتمال خاتمه زنجیر..... β

کسر سطحی برای گونه i..... θ_i

کسر سطحی مکان‌های خالی..... θ_s

فصل اول

مقدمه و تاریخچه‌ای بر صنعت فیشر- تروپش

۱-۱- مقدمه

واکنش سنتز فیشر- تروپش[1] در میان تبدیل‌های گازی از اهمیت ویژه ای برخوردار است. این واکنش راه رسیدن به هیدروکربن‌های مایع و مواد شیمیایی را از گاز طبیعی هموار می‌کند. لذا ناگفته پیداست که اهمیت این فرآیند برای کشورمان با ذخایر غنی گاز طبیعی، انکار ناپذیر است. فرآیند تبدیل فیشر- تروپش یک فرآیند کاتالیستی پیچیده است که در آن گاز سنتز (Syngas) در مجاورت کاتالیست به هیدروکربن‌های مختلف تبدیل می‌شود. بخش مهم و تعیین کننده این فرآیند، کاتالیست می‌باشد. اکثر شرکت‌های ارائه کننده دانش فنی فرآیند گاز به مایع[2] (GTL) در بخش کاتالیست مدعی هستند به نحوی می‌توان ادعا کرد که کاتالیست بخش اعظم دانش فنی GTL را تشکیل می‌دهد. ضمن این که تحقیق‌های کاتالیست‌های GTL همواره در شرکت‌های صاحب دانش فنی در حال توسعه می‌باشد. کاتالیست‌های فرآیند سنتز فیشر- تروپش عمدتاً به دو دسته کاتالیست‌های آهن و کاتالیست‌های کبالت تقسیم می‌شوند. البته در هر گروه از کاتالیست‌ها، پایه‌ها (Support) و ارتقاء دهنده‌های (Promoter) مختلف نیز مطرح هستند. اخیراً استفاده از کاتالیست‌های کبالت به دلیل فعالیت بالا و گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین خطی و فعالیت ناچیز در واکنش رقابتی شیفت گاز- آب[3] و قیمت کمتر از فلزهایی نظیر روتنیم مورد توجه جدی قرار گرفته است. لذا کاتالیست کبالت به عنوان یک کاتالیست مناسب برای سنتز فیشر- تروپش مطرح می‌باشد [۱]. با توجه به تفاسیر بالا، فرآیند فیشر- تروپش دورنمایی جدید برای صنعت نفت و پتروشیمی در جهان پیش بینی می‌کند. بخصوص کشورهای در حال توسعه که وابستگی نفت در آن‌ها نقش مهمی دارد، باید به تحقیق روی این مسأله توجه کافی داشته باشند. هدف ما در این پایان نامه به دست آوردن بهترین معادله سرعتی است که با داده‌های آزمایشگاهی تطابق خوبی دارد. سپس با استفاده از بهترین معادله سرعت انرژی فعال‌سازی را بدست می‌آوریم. این پایان‌نامه شامل ۶ فصل می‌باشد که در فصل اول به بیان مقدمه و تاریخچه‌ای در زمینه سنتز فیشر- تروپش، در فصل دوم به کلیاتی در زمینه سنتز فیشر- تروپش، در فصل سوم به ساز و کار واکنش فیشر- تروپش و راکتورهای مورد استفاده در این فناوری، در فصل چهارم به سینتیک واکنش‌های فیشر- تروپش، در فصل پنجم به تحلیل داده‌های آزمایشگاهی و تعیین مدل‌های سینتیکی سرعت و در فصل ششم نتیجه گیری کلی از این پژوهش انجام شده، پرداخته می‌شود.

1- Fischer– Tropsch Synthesis
2- Gas to Liquid
3- Water - Gas Shift