



دانشگاه بلوچستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در (مهندسی شیمی – ترمو سینتیک)

عنوان:

مدل سازی سینتیکی واکنش فیشر - تروپش بر روی کاتالیست آهن پتاسیم تهیه شده به روش همجوشی

اساتید راهنما:

دکتر حسین آتشی

دکتر فرشاد فرشچی تبریزی

استاد مشاور:

دکتر مرتضی زیودار

تحقیق و نگارش:

اسماعیل دهقان

دی ماه ۱۳۹۰

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مدل سازی سینتیکی واکنش فیشر- تروپش بر روی کاتالیست آهن- پتاسیم تهیه شده به روش همجوشی قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی- ترمو سینتیک توسط دانشجو اسماعیل دهقان با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر حسین آتشی- دکتر فرشاد فرشچی تبریزی 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.

(نام و امضاء دانشجو)

این پایان نامه ۶ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۱۳۹۰/۱۰/۲۱ توسط هیئت داوران بررسی و درجه به آن تعلق گرفت.

تاریخ	امضاء	نام و نام خانوادگی	
		دکتر حسین آتشی	استاد راهنما:
		دکتر فرشاد فرشچی تبریزی	استاد راهنما:
		دکتر مرتضی زیودار	استاد مشاور:
		دکتر داود محبی کلهری	داور ۱:
		دکتر جعفر صادقی	داور ۲:
		دکتر سعید فراهت	نماینده تحصیلات تکمیلی:



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب اسماعیل دهقان تعهد 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: اسماعیل دهقان

امضاء

سپاسگزاری

از زحمات استادان راهنما دکتر حسین آتشی و دکتر فرشاد فرشچی تبریزی و استاد مشاورم دکتر مرتضی زیودار تشکر می‌کنم.

و همچنین از همه ی دوستانی که در این مقطع تحصیلی در محضرشان بودم، کمال تشکر را دارم.

چکیده:

در فرآیند فیشر- تروپش با ترکیب دو گاز مونوکسید کربن و هیدروژن در مجاورت کاتالیست، محصولات هیدروکربنی تولید می شود. به دلیل کاهش منابع نفتی و گران شدن قیمت نفت و کشف ذخایر گاز که یک منبع مناسب برای تولید گاز سنتز جهت فرآیند فیشر- تروپش می باشد، فرآیند فیشر تروپش موضوع مهمی شده است. در این تحقیق مدل سازی سینتیکی واکنش فیشر - تروپش بر روی کاتالیست آهن - پتاسیم تهیه شده به روش همجوشی مورد بررسی قرار گرفته است. داده‌های سینتیکی تست کاتالیست در رآکتور بستر ثابت و تحت شرایط مختلف فشاری و دمایی به دست آمده است. با استفاده از واکنش های ابتدایی ای که می توانند روی سطح کاتالیست انجام شوند، مکانیسم هایی در نظر گرفته شد و با استفاده از این مکانیسم ها، معادلات سرعت واکنش به دست آمدند. مکانیسم مناسب برای کاتالیست مورد نظر، به وسیله ی تطبیق داده‌های سرعت تجربی با معادلات سرعت پیشنهادی، با استفاده از نرم افزار پلی‌مات ارائه گردید.

$$R_{CO} = \frac{k_0 \exp\left(-\frac{E}{8.314 \cdot T}\right) p_{CO} p_{H_2}}{\left(1 + a_0 \exp\left(-\frac{A}{8.314 \cdot T}\right) p_{CO} + b_0 \exp\left(-\frac{B}{8.314 \cdot T}\right) p_{H_2}^{0.5}\right)^2} \quad \text{مدل}$$

برآورد را از سرعت واکنش CO بدست آورد.

انرژی اکتیواسیون (E) برای مدل ارائه شده، برابر $19/48 \text{ kJ/mol.kelvin}$ بدست آمد که در محدوده ی انرژی اکتیواسیون موجود در مقالات منتشر شده ی موجود برای کاتالیست آهن- پتاسیم می باشد.

کلمات کلیدی: فیشر تروپش - مدل سازی سینتیکی - کاتالیست

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- تاریخچه سنتز فیشر- تروپش	۳
۳-۱- عملکرد تجاری سنتز فیشر- تروپش	۴
فصل دوم	۷
۱-۲- مقدمه	۸
۲-۲- واکنش فیشر تروپش	۸
۳-۲- گزینش پذیری در واکنش فیشر تروپش	۸
۴-۲- اثر متغیرهای آزمایش در روی گزینش پذیری	۱۰
۱-۴-۲- اثر دما	۱۰
۲-۴-۲- اثر فشار جزئی H_2 و CO	۱۱
۳-۴-۲- اثر سرعت فضائی SPACE VELOCITY	۱۱
۴-۴-۲- اثر گذشت زمان	۱۲
۵-۲- محصول های سنتز فیشر- تروپش	۱۲
۶-۲- سنتز فیشر- تروپش برای تولید محصول میان تقطیر	۱۲
۷-۲- تقسیم بندی کاتالیست ها	۱۳
۸-۲- اجزاء کاتالیست	۱۴
۹-۲- مراحل انجام یک واکنش کاتالیستی	۱۴

۱۶ جذب سطحی	۱۰-۲
۱۶ جذب سطحی فیزیکی	۱-۱۰-۲
۱۷ جذب سطحی شیمیایی	۲-۱۰-۲
۱۸ جذب شیمیایی H_2 بر روی سطح فلزات واسطه	۱۱-۲
۲۰ جذب شیمیایی CO بر روی سطح فلزات واسطه	۱۲-۲
۲۱ دفع سطحی (Desorption)	۱۳-۲
۲۱ نفوذ (Diffusion)	۱۴-۲
۲۳ فصل سوم	
۲۴ مقدمه	۱-۳
۲۴ مکانیسم واکنش‌ها	۲-۳
۲۸ مکانیسم کاربرد	۱-۲-۳
۲۹ مکانیسم انول	۲-۲-۳
۳۰ مکانیسم کاربرد-انول	۳-۲-۳
۳۰ مکانیسم موازی	۴-۲-۳
۳۳ رآکتورهای سنتز فیشر-تروپش	۳-۳
۳۳ رآکتور بستر ثابت	۱-۳-۳
۳۵ رآکتور بستر متحرک یا بستر در گردش	۲-۳-۳
۳۶ رآکتور بستر سیال	۳-۳-۳
۳۷ رآکتورهای دوغابی یا سه‌فازی	۴-۳-۳
۳۸ رآکتورهای کوچک (میکرو رآکتورها)	۵-۳-۳
۴۰ مقایسه رآکتورهای آزمایشی با یکدیگر	۶-۳-۳
۴۱ جمع بندی	۷-۳-۳
۴۳ فصل چهارم	
۴۴ مقدمه	۱-۴
۴۴ تعیین سرعت ذاتی واکنش	۲-۴
۴۴ عبارتهای سینتیکی واکنش فیشر-تروپش	۳-۴
۴۵ مدل توانی (Power law)	۱-۳-۴
۴۶ مدل سینتیکی Langmuir-Hinshelwood-Hogen-Watson	۲-۳-۴

۴۷ Elay-Rideal مدل سینتیکی	۳-۳-۴
۴۷ فواید و مضرات استفاده از مدل‌های سینتیکی ساده تجربی	۴-۴
۴۸ معادله طراحی راکتور	۵-۴
۵۳ واکنش شیفیت گاز-آب (WGS)	۶-۴
۵۵ مدل‌های سینتیکی برای واکنش شیفیت گاز آب	۷-۴
۶۱ فصل پنجم	
۶۲ مقدمه	۱-۵
۶۲ کاتالیست مورد استفاده:	۲-۵
۶۲ داده‌های آزمایشگاهی	۳-۵
۶۴ دیدگاه‌های مکانیسمی	۴-۵
۶۶ به دست آوردن مدل‌های سینتیکی	۵-۵
۹۹ ضوابط و معیارهای آماری به کار گرفته شده ی نرم افزار پلی‌م‌ت جهت تعیین بهترین مدل	۶-۵
۹۹ شاخص‌های آماری	۱-۶-۵
۱۰۰ نمودارها	۲-۶-۵
۱۰۰ تحلیل داده‌های جدول (۱-۵) و تعیین بهترین مدل‌ها با استفاده از نرم افزار پلی‌م‌ت	۷-۵
۱۰۱ نتایج	۸-۵
۱۱۷ فصل ششم	
۱۱۸ نتیجه گیری	۱-۶
۱۱۸ پیشنهادات	۲-۶
۱۱۹ فهرست منابع	

فهرست جداول

- جدول ۳-۱. واکنش‌های اساسی برای تشکیل هیدروکربن‌های خطی ۳۲
- جدول ۴-۱. عبارت‌های سینتیکی برای کاتالیست کبالت خلاصه شده به وسیله Zenaro و همکاران ۵۱
- جدول ۴-۲. عبارت‌های سینتیکی خلاصه شده واکنش مصرف گاز سنتز روی کاتالیست آهن ۵۲
- جدول ۴-۳. عبارت‌های سینتیکی برای کاتالیست آهن توسط Gerard P Van der laan ۵۳
- جدول ۴-۴. عبارت‌های سینتیکی خلاصه شده واکنش شیفت آب-گاز توسط محققین ۶۰
- جدول ۵-۱. داده‌های آزمایشگاهی مورد استفاده در تحقیق ۶۲
- جدول ۵-۲. واکنش‌های ابتدایی برای سنتز فیشر-تروپش ۶۵
- جدول ۵-۳. معادلات بررسی شده در این تحقیق ۹۷
- جدول ۵-۴. مقدارهای عددی بدست آمده برای معادله‌ی FT- II-1 ۱۰۲
- جدول ۵-۵. نمودار میزان انحراف داده‌های تجربی از داده‌های محاسباتی مدل FT- II-1 ۱۰۲
- جدول ۵-۶. مقدارهای عددی بدست آمده برای مدل FT- III-3 ۱۰۵
- جدول ۵-۷. مقدارهای عددی بدست آمده برای مدل FT- IV-4 ۱۰۶
- جدول ۵-۸. مقدارهای عددی بدست آمده برای مدل FT-I-3 ۱۰۷
- جدول ۵-۹. مقدارهای عددی بدست آمده برای سیزده داده‌ی اول جدول (۵-۱) ۱۰۸
- جدول ۵-۱۰. مقدارهای عددی بدست آمده برای داده‌های ۱۴ تا ۲۲ جدول (۵-۱) ۱۰۹
- جدول ۵-۱۱. مقدارهای عددی بدست آمده برای مدل‌های FT-I-1 تا FT-IV-4 ۱۱۰

فهرست شکل ها

- شکل ۲-۱. گزینش پذیری کلی هیدروکربن ها در روی کاتالیست های FT ۹
- شکل ۲-۲. نسبت اولفین به پارافین در کاتالیست های آهن، کبالت و روتنیوم ۹
- شکل ۲-۳. تغییرات در پارامتر رشد زنجیر ۱۰
- شکل ۲-۴. اثر زمان اقامت در گزینش پذیری تعدادی از هیدروکربن ها ۱۱
- شکل ۲-۵. جذب سطحی فیزیکی (a)، جذب سطحی شیمیایی (b) ۱۷
- شکل ۲-۶. گرمای جذب هیدورژن و کربن مونوکسید بر روی برخی فلزات ۱۹
- شکل ۳-۱. گونه های فرض شده و مشاهده شده به روی سطح کاتالیزور در طی سنتز FT که منجر به رشد زنجیر می شوند ۲۷
- شکل ۳-۲. مراحل شروع، رشد و اختتام زنجیر بر پایه مکانیسم کاربرد. ۲۸
- شکل ۳-۳. مراحل شروع، رشد و اختتام بر پایه مکانیسم انول. ۲۹
- شکل ۳-۴. مراحل شروع رشد و اختتام بر پایه مکانیسم کاربرد- انول. ۳۰
- شکل ۳-۵. واکنش های محتمل جذب مجدد اولفین ها ۳۲
- شکل ۳-۶. راکتور بستر ثابت چند لوله ای ۳۴
- شکل ۳-۷. راکتور بستر متحرک ۳۵
- شکل ۳-۸. راکتور بستر سیال ۳۶
- شکل ۳-۹. راکتور دوغایی ۳۷
- شکل ۳-۱۰. میکرو راکتور بستر ثابت ۳۹
- شکل ۳-۱۱. میکرو راکتور دوغایی ۴۰
- شکل ۴-۱. فرایند کاتالیستی واکنش شیفیت گاز- آب ۵۴
- شکل ۴-۲. واکنش شیفیت گاز آب از طریق اجزاء فرمئات ۵۶
- شکل ۴-۳. واکنش شیفیت گاز آب از طریق اکسیداسیون مستقیم ۵۷
- شکل ۵-۱. نمودار تطابق سرعت های تجربی و محاسباتی مدل FT-II-1 ۱۰۴
- شکل ۵-۲. نمودار میزان انحراف داده های تجربی از داده های محاسباتی مدل FT-II-1 ۱۰۴
- شکل ۵-۳. نمودار تطابق سرعت های تجربی و محاسباتی مدل FT-III-3 ۱۰۵
- شکل ۵-۴. نمودار تطابق سرعت های تجربی و محاسباتی مدل FT-IV-4 ۱۰۶
- شکل ۵-۵. نمودار تطابق سرعت های تجربی و محاسباتی مدل FT-I-3 ۱۰۸
- شکل ۵-۶. نمودار تطابق سرعت های تجربی و محاسباتی برای سیزده داده ی اول جدول (۱-۵) ۱۰۹
- شکل ۵-۷. نمودار تطابق سرعت های تجربی و محاسباتی برای داده های ۱۴ تا ۲۲ جدول (۱-۵) ۱۱۰

فهرست علائم

نشانه	علامت
ثابت تعادل جذب منوکسید کربن به روی سطح کاتالیست	a
ثابت تعادل جذب هیدروژن به روی سطح کاتالیست	b
تعداد کل سایت‌های فعال روی سطح یک گرم کاتالیست	C_v
انرژی فعالسازي واکنش	E
ثابت سرعت واکنش	k
ثابت عمومی گازها	R
سرعت مصرف گاز مونوکسید کربن	-R _{CO}
یک مکان کاتالیستی است که در آن هیدروکربن‌ها می‌توانند تشکیل شوند.	S
دما بر حسب کلوین	T
دبی حجمی گازهای ورودی	v_0
وزن کاتالیست	W
درجه‌ی تبدیل گاز مونوکسید کربن	x_{CO}
کسرهای سطحی اشغال شده با گونه‌های جذب شده مانند هیدروژن، مونوکسید کربن	θ_{iS}
کسر مکان‌های خالی	θ_S

فصل اول

مقدمه و تاریخچه‌ای بر سنتز فیشر تروپش

امروزه در حدود ۹۰٪ از نیازهای انرژی جهان از طریق استفاده از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود. در حدود ۴۰٪ از این انرژی توسط نفت خام تأمین می‌گردد. در قرن بیست و یکم، هنوز هم برای تأمین انرژی بسیاری از واحدهای صنعتی، زغال سنگ به عنوان قدیمی‌ترین سوخت فسیلی به کار برده می‌شود. استفاده از این سوخت‌های فسیلی به دلیل هزینه‌های زیاد مربوط به آنها و مسائل زیست محیطی، در طی ۵۰ سال اخیر کاهش یافته است. در طی ۲۰ سال اخیر، مصرف و برداشت گاز طبیعی به عنوان پاک‌ترین سوخت فسیلی و استفاده از آن به عنوان سوخت خانگی و صنعتی، افزایش چشم‌گیری داشته است. به طوریکه سرعت رشد مصرف گاز طبیعی در مقایسه با سایر سوخت‌های فسیلی بسیار زیاد بوده است [۱].

نفت خام یک ماده اولیه شیمیایی خوب برای تولید بنزین و دیگر مواد شیمیایی است زیرا هیدروکربن‌ها، به فرم مایع ظاهر می‌شوند ولی چون این مخلوط هیدروکربنی خیلی پیچیده است، به تقسیم‌بندی و عملیاتی نظیر کراکینگ، ایزومریزاسیون و آروماتیک سازی برای به دست آوردن مقادیر کافی از بنزین باکیفیت بالا محتاج است. مسیر دیگری برای تولید بنزین و هیدروکربن‌های دیگر و مشتقات اکسیژن‌دار آنها، سنتز فیشر-تروپش (FTS) است. در سال‌های اخیر به دلیل کاهش منابع و افزایش قیمت نفت خام و کشف ذخائر گازی، سنتز فیشر تروپش دوباره به یک موضوع مهم تبدیل شده است. بسیاری از ذخائر گاز جهان در مناطق دور از بازار مصرف قرار دارند و حمل و نقل آن می‌تواند گران قیمت و غیر اقتصادی باشد که سنتز فیشر تروپش می‌تواند برای تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن‌های مایع (GTL) به کار رود که حمل و نقل را بسیار آسان و مقرون به صرفه می‌کند و محصولات آن دارای کیفیت بالا، ترکیبات آروماتیکی پایین و بدون سولفورها هستند. محصولات سنتز فیشر-تروپش شامل مخلوط چند جزئی پیچیده‌ای از هیدروکربن‌های خطی و شاخه‌دار و ترکیبات اکسیژن‌دار است که بیشتر آنها هیدروکربن‌های خطی هستند. لذا برای اینکه بتوانیم فرآیندهای سنتز فیشر-تروپش را بهینه کنیم لازم است مدل سینتیکی کلی دقیقی تعریف کنیم که بتواند مصرف منوکسید کربن و توزیع محصولات سنتز فیشر-تروپش را به خوبی توضیح دهد.

از طرفی، لزوم رفع آلودگی‌های ناشی از سوخت‌های فسیلی، لزوم صرفه جویی انرژی، لزوم کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای در جو و بالاخره یافتن جانشینی مناسب برای نفت خام، از چالش‌های قرن بیست و یکم میلادی است، لذا کاربرد سنتز فیشر-تروپش اهمیت زیادی یافته است [۲].

۱-۲- تاریخچه سنتز فیشر- تروپش

اولین بار در سال ۱۹۰۲ ساباتیر (Sabatier) و همکارانش توانستند با هیدروژناسیون منوکسید کربن با استفاده از کاتالیزور نیکل، متان را تهیه نمایند و بدین طریق راه برای مطالعات و تهیه هیدروکربن‌های مختلف از طریق شیمیایی گشوده شد [۳]. سپس در سال ۱۹۱۳ فرآیند سنتز هیدروکربن‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار از منوکسید کربن با استفاده از کاتالیزورهای اکسید فلزی توسط کمپانی باسف (BASF) به ثبت رسید. در سال ۱۹۲۱، کالورت (Kalvert) [۴]، با استفاده از گاز سنتز، متانول را با راندمان ۸۰٪ تهیه نموده و در سال ۱۹۲۲، پتارد (Petard)، متانول را در ۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار ۱۵۰ تا ۲۰۰ بار در مجاورت کاتالیزورهای اکسیدروی و اکسیدمس تهیه نمود. نخستین پژوهش‌ها برای سنتز هیدروکربن‌هایی نظیر پارافین‌ها و اولفین‌ها از گاز سنتز در سال ۱۹۲۵ توسط فیشر و تروپش در آلمان صورت گرفت [۵]، [۶]. آنها از کاتالیزورهای نیکل، آهن و کبالت در دمای حدود ۱۵۰ تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد و فشار یک اتمسفر استفاده نمودند. اولین کارخانه مربوط به تولید سوخت‌های هیدروکربنی از گاز سنتز در سال ۱۹۳۶ در جنگ جهانی دوم توسط آلمانها ساخته شد. محققین آلمانی با استفاده از تکنولوژی آن زمان، حدود ۱۵ واحد تهیه سوخت را از این روش در هنگام جنگ جهانی دوم احداث نمودند که بعداً دسترسی به نفت ارزان در بازارهای بین‌المللی از پیشرفت این صنعت کاست، بطوری که آخرین کارخانه تولیدی در سال ۱۹۶۲ در این کشور بسته شد. اما در آفریقای جنوبی به دلایل سیاسی و شرایط خاص آن منطقه، کارخانه‌های ساسول (Sasol) که در آنها فرآیندهای فیشر- تروپش در مقیاس صنعتی تولید داشتند، بسته نشدند. ساخت نخستین کارخانه که اکنون بنام ساسول شناخته شده است در سال ۱۹۵۲ شروع به کارکرد و در سال ۱۹۵۵ واحدهای سنتزی آن تحت نام واحد ساسول ۱ با ظرفیت ۲۴۰۰۰۰ تن در سال شروع به تولید هیدروکربن‌ها نمود. طرح ساسول به دلیل نزدیکی کارخانه در محلی به نام ژوهانسبورگ (Johannisberg) که بالاترین سطح مصرف را داشت و همچنین هزینه پایین زغال سنگ که برابر با ۰/۶ دلار آمریکا برای هر تن در مقابل ۱/۵ دلار آمریکا برای هر بشکه نفت خام بود، از نظر اقتصادی بسیار مناسب تشخیص داده شد. با وجود این، پیش‌بینی نشده بود که ممکن است ذخایر عظیم نفتی در خاورمیانه قیمت نفت را برای سال‌های در پیش رو، پایین نگه دارد. به علت مشکلات تکنیکی ای که در ابتدا وجود داشت، تنها در سال ۱۹۶۰ مقدار کمی سودعاید ساسول شد و بخاطر قیمت پایین نفت خام، ساسول با رشد آهسته‌ای به تولید خود ادامه داد، اما هرگز متوقف نشد. یک واحد تولید کود نیترژن، یک واحد بوتادین و یک واحد کراکینگ نفتا برای تولید اتیلن نیز در مراحل بعدی به آن اضافه شد. در اثر بحران‌های نفتی

خاورمیانه در سال ۱۹۷۳ و بدنبال آن افزایش سریع قیمت نفت خام، سود کارخانه ساسول بطور قابل توجهی افزایش یافت. بخاطر بی ثباتی ناشی از مصارف نفتی آینده، در سال ۱۹۷۵ تصمیم گرفته شد تا یک واحد بسیار بزرگتری بنام فیشر- تروپیش در سکودا (Sekoda) 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 ادامه کاهش 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. اخیراً تحقیقات دامنه داری در جهان روی این واکنش در حال انجام می باشد. بویژه در آمریکا و ژاپن این فعالیت اهمیت فراوان دارد و تاکنون در این کشورها واحدهای صنعتی بزرگی احداث شده است. بطوریکه در آمریکا واحدهای تبدیل زغال سنگ به گاز سنتز، روزانه ۱۴۰۰۰۰ تن گاز تهیه می کنند [۷]. در زلاندو واحد تبدیل متانول ساخته شده و به همین نسبت در بلوک شرق نیز این تکنولوژی در حال تکامل می باشد و در کشور مالزی پیشرفت های زیادی داشته است.

با توجه به این تاریخچه، به نظر می رسد که سنتز فیشر- تروپیش، آینده بسیار درخشانی در جهان داشته باشد.

۱-۳- عملکرد تجاری سنتز فیشر- تروپیش

ساسول طرح فیشر-تروپیش را در سال ۱۹۵۴ راه اندازی کرد. گاز سنتز از طریق گازشدن زغال و نیز ریفرمینگ (Reforming) متان بدست آمد. اگر سرمایه ای که صرف طرح ساسول می شود را به طور تقریبی تفکیک کنیم نتایج زیر بدست می آید [۸]:

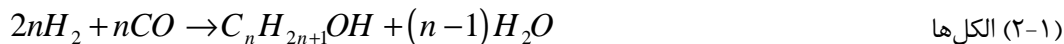
- ۱- معدن زغال سنگ، بخار آب، توان و تولید O_2 ۴۷٪
- ۲- تولید گاز سنتزی ۲۳٪
- ۳- سنتز فیشر-تروپیش و گرفتن محصول ۳۰٪

بدلیل آنکه ۷۰٪ هزینه صرف تولید گاز سنتزی خالص می شود زغال باید با قیمت خیلی کمتر از نفت خام در دسترس باشد. به علت افزایش سریع قیمت نفت خام در سال ۱۹۷۳، ساخت دو دستگاه جدید در ساسول مورد توجه قرار گرفت:

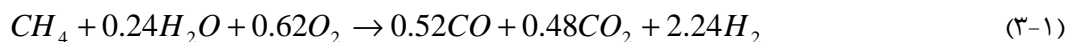
- ۱- راکتور بستر ثابت چند لوله ای برای تولید واکس (Wax).

۲- راکتور بستر سیال برای تولید روغن سبک.

گاز سنتز از زغال، بخار آب و اکسیژن در گاز کننده Lurgi بدست می‌آید [۸]. محصولاتی که همراه آن در مرحله خالص سازی تولید می‌شود شامل قطران فرآورده تقطیر (که به بنزین و سوخت دیزلی تبدیل می‌شود)، فنل‌ها، آمونیاک و H_2S (که بعداً به گوگرد عنصری اکسید می‌شود) می‌باشد. نسبت گاز سنتز بدست آمده به خواص زغال بستگی دارد و از ۱/۷ تا ۲ متغیر است. همچنین به نسبت H_2/CO مورد استفاده در مرحله F-T نیز بستگی دارد. گاز سنتز خالص به راکتور F-T خورنده می‌شود تا آنجا که به محصولات مورد نظر تبدیل شود.



آب حاصله شامل الکل‌های حل نشده، آلدئیدها و کتن‌هایی است که بازیافت و تصفیه می‌شوند. تحقیقاتی در زمینه بررسی اقتصادی بازیافت اسیدهای چرب $C_2 - C_6$ صورت گرفته است. این اسیدها در سیستم تصفیه آب از بین می‌روند. واکس‌ها و روغن‌های سنگین به میزان جزئی موجود هستند و تصفیه می‌شوند. اصلاح هیدروکربن‌های $C_5 - C_6$ بر روی کاتالیست‌های زئولیتی مورد بررسی قرار گرفته تا α - اولفین‌ها را به اولفین‌های درونی تبدیل کنیم. در حالیکه اصلاح هیدروکربن‌های $C_7 - C_{10}$ بر روی کاتالیست پلاتین انجام شده تا خصلت آروماتیکی و زنجیرهای شاخه‌دار افزایش یابد. هدف از دو مرحله بالا این است که درجه اکتان بنزین افزایش یابد. متان به عنوان سوخت فروخته می‌شود یا با بخار آب و اکسیژن بر روی کاتالیست نیکل ریفورمه (Reformed) می‌شود.



گاز ریفورمه شده دوباره به واحد سنتز F-T برمی‌گردد. از آنجا که چهار اتم H و یک مولکول CO یک مولکول متان را تشکیل می‌دهند و ریفورمینگ متان، در مجموع $2/76$ مولکول H_2 و CO ایجاد می‌کند، پس باید تشکیل متان را در سنتز F-T به مینیمم رساند. اگر بخار اتان به اتیلن تبدیل شود، به همراه اتیلن تشکیل شده

در مرحله F-T تشکیل پلی اتیلن با خلوص بالا می دهد. بخار پروپیلن F-T خالص می شود و به پلی پروپیلن تبدیل می شود. پروپیلن اضافی به همراه اولفین های C₄-C₅ به بنزین و گازوئیل الیگومره (Oligomerised) می شود [۹].

در این پژوهش مکانیسم هایی بر اساس واکنش های ابتدایی ای که می توانند روی سطح کاتالیست انجام شوند در نظر گرفته می شود و مدل های سینتیکی مختلفی بر اساس این مکانیسم ها بدست می آید تا رفتار داده های تجربی را با استفاده از مدل های سینتیکی و نرم افزار پلی مٹ (Polymath) پیش بینی کنیم.

فصل دوم

کلیات فرآیند فیشر - تروپش

۲-۱- مقدمه

در این فصل ابتدا گزینش پذیری محصولات فیشر-تروپش مورد بررسی قرار می گیرد و تاثیر پارامترهای مختلف آزمایشگاهی مانند دما، فشار و ترکیب خوراک روی گزینش پذیری و بازده محصولات که در مطالعات قبلی بدست آمده بود به صورت خلاصه آورده شده است. در ادامه کاتالیست های FT و چگونگی انجام واکنش روی آنها تشریح می شود.

۲-۲- واکنش فیشر تروپش

واکنش فیشر تروپش را می توان قلب تکنولوژی فرایند تبدیل گاز به مایع نامید. در این فرایند گاز سنتز با نسبت های مختلف از منوکسید کربن و هیدروژن بسته به نوع فرایند و منبع تولید گاز سنتز از سطح کاتالیست عبور کرده و معمولا با یک واکنش پلیمریزاسیون سطحی گرمازا طیف وسیعی از هیدروکربن های زنجیری خطی و شاخه دار تولید می شود.

از آنجایی که واکنش فیشر-تروپش برای تبدیل گاز سنتز به طیف وسیعی از هیدروکربن ها بکار می رود بنابراین دارای اهمیت زیادی در فرایندهای تبدیل گاز به مایع می باشد. این واکنش بطور خلاصه به صورت ذیل می باشد.



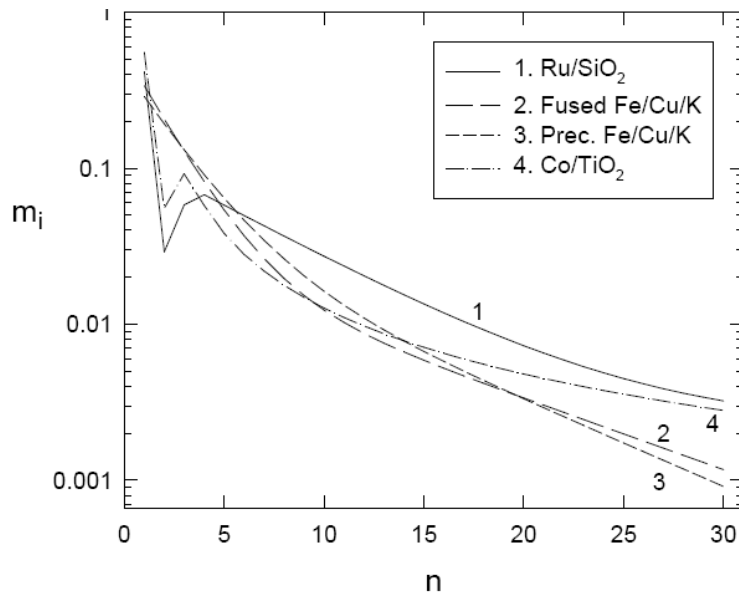
در شرایط صنعتی معمولا دما بین ۴۷۳-۵۷۳ درجه کلوین و فشار بین ۲۵-۴۰ بار می باشد.

۲-۳- گزینش پذیری در واکنش فیشر تروپش

محصولات تولید شده در طی فرایند فیشر تروپش بر روی کاتالیست های کبالت، آهن و روتنیوم دارای ویژگی های ذیل می باشند:

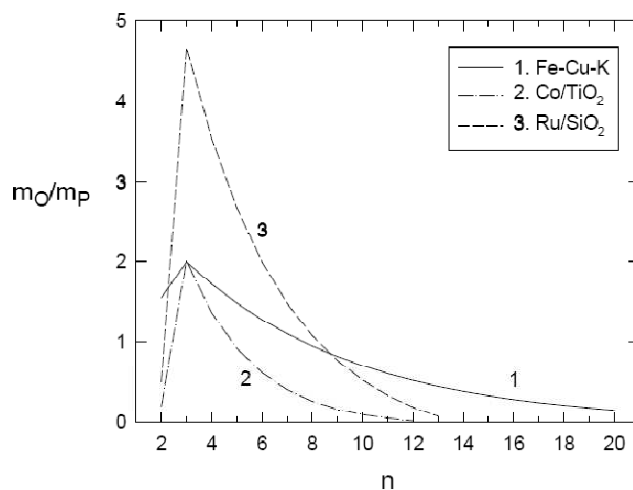
۱- توزیع هیدروکربن ها دارای بالاترین توزیع در اطراف C₁ بوده و اغلب یک ماکزیمم در اطراف C₃-C₄ می تواند مشاهده شود (شکل ۱-۲) [۱۰، ۱۱].

۲- هیدروکربن های شاخه دار منومتیل در سطح متوسطی موجود می باشند. هیدروکربن های دی متیل بسیار کم هستند و هیدروکربن های شاخه دار چهارمتیله در روی کبالت، روتنیوم و آهن وجود ندارند.



شکل ۱-۲. گزینش پذیری کلی هیدروکربن‌ها در روی کاتالیست‌های FT [۱۰]

۳- اولفین‌ها بیش از ۵۰ درصد هیدروکربن‌های سبک را تشکیل می‌دهند و ۶۰٪ این اولفین‌ها را آلفا اولفین‌ها تشکیل می‌دهند. گزینش‌پذیری اتیلن در مقایسه با پروپیلن کوچک می‌باشد. با افزایش تعداد کربن بر روی کاتالیست‌های کبالت، آهن و روتنیوم محتویات اولفینی کاهش می‌یابد برای کاتالیست کبالت کسر اولفین و آلفا اولفین‌ها کوچک بوده و هر دو با افزایش تعداد کربن کوچکتر می‌شود.



شکل ۲-۲. نسبت اولفین به پارافین در کاتالیست‌های آهن، کبالت و روتنیوم [۱۳]