

سلامی



مطالعه سینتیکی دهیدروژناسیون کاتالیستی نرمال دودکان

دانشجو:

پریسا ولی پور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته مهندسی شیمی گرایش ترمودینامیک و سینتیک

اساتید راهنما:

دکتر سید مهدی علوی املشی

دکتر سوسن روشن ضمیر

اسفند ماه، ۱۳۸۶

تشکر و قدردانی

اکنون که این پروژه را به اتمام می‌رسانم، لازم می‌دانم از زحمات بی‌دریغ و نظرات ارزنده اساتید راهنمایم، جناب آقای دکتر سید مهدی علوی و سرکار خانم دکتر سوسن روشن‌ضمیر از دانشگاه علم و صنعت ایران صمیمانه قدردانی کنم.

از کلیه حمایت‌های مالی شرکت پژوهش و فن‌آوری پتروشیمی که در راستای اجرای این پروژه شرایط و امکانات لازم را در مرکز تهران (پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران) فراهم کردند و همچنین از همکاری، همفکری و مساعدت تمامی دوستان و همکارانم که مرا صمیمانه در انجام این پروژه یاری نمودند کمال تشکر را دارم.

پریسا ولی‌پور

چکیده:

دهیدروژناسیون انتخابی پارافین‌های سنگین ($C_{10}-C_{14}$) و تولید مونوآولفین‌های متناظر بر روی کاتالیست پلاتین-آلومینای ارتقاء یافته یکی از فرآیندهای مهم صنعتی در تولید شوینده‌های زیست‌تخریب‌پذیر است. در این پروژه، دهیدروژناسیون نرمال دودکان در یک راکتور بستر ثابت با جریان روبه‌بالا و در محدوده دمایی $460-490^{\circ}C$ و فشار محیط با استفاده از گاز هیدروژن بعنوان رقیق‌کننده و بر روی کاتالیست پلاتین-قلع انجام گردیده است. این کاتالیست در واکنش دهیدروژناسیون در تولید مونوآولفین متناظر بسیار انتخاب‌پذیر می‌باشد. مقادیر کمی از دی‌آولفین‌ها و آروماتیک‌ها طی واکنش‌های دهیدروژناسیون ثانویه تولید شده و در نهایت همه محصولات می‌توانند از طریق واکنش کراکینگ سبب تشکیل هیدروکربن‌های سبک گردند. پارامترهای سینتیکی واکنش دهیدروژناسیون نرمال دودکان بر روی کاتالیست پلاتین-قلع بدست آمده‌اند. می‌توان با تعمیم روابط سینتیکی دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین خالص، معادلات سینتیکی برای هیدروکربن‌های برش $C_{10}-C_{14}$ که خوراک واحدهای صنعتی در تولید مونوآولفین‌های خطی سنگین می‌باشند را تعیین نمود. مطالعات بر روی سینتیک واکنش کمک به توسعه مکانیسم واکنش می‌نماید و شبکه‌ای از واکنش‌های یک فرآیند و مدل سینتیکی برای شبیه‌سازی و طراحی راکتورهای تجاری را ایجاد نموده و نیز در ارزیابی بازدهی کاتالیست و بهبود آن یاری می‌سازد. در این پروژه مدل‌های سینتیکی مختلفی بر مبنای مکانیسم‌های لانگمیر-هینشل‌وود-هوگن-واتسون و ایلی-ریدل برای سه واکنش دهیدروژناسیون متوالی نرمال دودکان با فرض مراحل جذب، واکنش سطحی و دفع بعنوان مرحله کنترل‌کننده سرعت واکنش برای هر مکانیسم تعیین شده‌اند. ثوابت سرعت و جذب برای این واکنش‌ها از طریق انطباق داده‌های آزمایشگاهی با مدل تئوری با استفاده از نرم‌افزار *MATLAB* و روش بهینه‌سازی *Shuffled Complex Evolution* بدست آمده‌اند. از میان ۱۱ مدل آزمایش شده، معادلات سینتیکی بر مبنای مکانیسم لانگمیر-هینشل‌وود و فرض مرحله واکنش سطحی بعنوان مرحله کنترل‌کننده سرعت واکنش بهترین انطباق را با اطلاعات آزمایشگاهی ارائه نمود. انرژی اکتیواسیون محاسبه‌شده برای واکنش رفت در تولید مونوآولفین $78/13 \text{ kJ/gmol}$ می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: دهیدروژناسیون، سینتیک، نرمال دودکان، مکانیسم لانگمیر-هینشل‌وود، کاتالیست $Pt - Sn/Al_2O_3$

شماره صفحه	عنوان
۱	<u>فصل اول</u> : مقدمه
۷	<u>فصل دوم</u> : مروری بر فرآیند دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین
۸	۱-۲ شیمی واکنش دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین
۱۶	۲-۲ کاتالیست‌های واکنش دهیدروژناسیون پارافین‌ها
۱۷	۱-۲-۲ کاتالیست‌های پلاتین/قلع
۲۰	۲-۲-۲ کاتالیست‌های بر پایه کروم
۲۱	۳-۲ شرایط عملیاتی واکنش دهیدروژناسیون
۲۵	۴-۲ راکتورهای فرآیند دهیدروژناسیون
۲۷	۵-۲ مروری بر فرآیندهای تجاری دهیدروژناسیون
۲۹	۱-۵-۲ فرآیند پاکول <i>UOP</i>
۳۱	۶-۲ شکل کلی روابط سرعت
۳۲	۱-۶-۲ مکانیسم واکنش
۳۳	۲-۶-۲ سرعت واکنش
۳۳	۷-۲ معادلات سرعت برای واکنش‌های کاتالیستی هتروژن
۳۴	۱-۷-۲ معادلات سرعت فرآیندهای سطحی
۳۵	۱-۱-۷-۲ سرعت جذب
۳۶	۲-۱-۷-۲ سرعت واکنش در سطح
۳۷	۳-۱-۷-۲ سرعت دفع
۳۸	۲-۷-۲ معادلات سرعت در سطح کاتالیست برحسب پارامترهای فاز سیال
۳۸	۳-۷-۲ بستگی سرعت واکنش‌ها به دما
۳۹	۸-۲ معادله سرعت و نقش مقاومت‌های گوناگون
۴۰	۱-۸-۲ مقاومت‌های فیلمی

۴۲	۲-۸-۲ مقاومت حفره‌ای
۴۳	۹-۲ مکانیسم و سینتیک‌های واکنش دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین
۴۳	۱-۹-۲ واکنش دهیدروژناسیون پارافین‌های سنگین
۴۷	۲-۹-۲ مکانیسم واکنش‌های دهیدروژناسیون
۵۲	۱-۲-۹-۲ مکانیسم لانگمیر-هینشل‌وود
۵۴	۲-۲-۹-۲ مکانیسم دهیدروژناسیون اتمی
۵۵	۳-۲-۹-۲ مکانیسم ایلی-ریدل
۵۶	۴-۲-۹-۲ مکانیسم تفکیک مرحله‌ای (کیپرمن)
۵۷	۵-۲-۹-۲ مکانیسم بیلوئن
۵۸	۳-۹-۲ موازنه مواد
۵۹	۱۰-۲ روش‌های تجربی بدست آوردن سرعت واکنش
۶۰	۱-۱۰-۲ راکتور دیفرانسیل
۶۱	۲-۱۰-۲ راکتور انتگرال
۶۳	۱۱-۲ محاسبه پارامترهای سینتیکی

۶۴	فصل سوم: بخش تجربی و استخراج روابط سینتیکی
۶۵	۱-۳ دستگاه آزمایشگاهی
۶۶	۲-۳ مواد مصرفی در انجام آزمایشات
۶۸	۳-۳ عملکرد کلی دستگاه
۶۹	۴-۳ تجهیزات موجود در سیستم آزمایشگاهی
۶۹	۱-۴-۳ مدول‌های کنترل جریان هیدروژن، نیتروژن و هوا
۷۱	۲-۴-۳ سیستم پمپ خوراک مایع هیدروکربنی
۷۲	۳-۴-۳ سیستم پمپ و تزریق آب
۷۲	۴-۴-۳ پیش‌گرم‌کن و مخلوط‌کننده برای هیدروژن، هیدروکربن مایع و آب
۷۳	۵-۴-۳ کوره و راکتور
۷۴	۶-۴-۳ کندانسور و جداکننده مایع-گاز
۷۴	۷-۴-۳ سیستم آنالیز GC برای محصولات مایع و گاز
۷۶	۵-۳ مراحل تست واحد آزمایشگاهی برای دهیدروژناسیون پارافین‌های $C_{10} - C_{14}$

۷۶	۳-۵-۱ بارگیری کاتالیست
۷۸	۳-۵-۲ تست نشتی
۷۹	۳-۵-۳ احیای کاتالیست
۷۹	۳-۵-۴ شروع به کار و مراحل تست
۸۰	۳-۵-۵ آنالیز
۸۰	۳-۵-۶ مراحل خاموش کردن
۸۱	۳-۶ پارامترهای عملیاتی در انجام آزمون‌های راکتوری
۸۱	۳-۶-۱ مشخصات خوراک
۸۲	۳-۶-۲ بررسی اثر گذشت زمان بر کارایی کاتالیست
۸۲	۳-۶-۳ بررسی اثر دما در راکتور
۸۳	۳-۶-۴ بررسی اثر فشار جزئی هیدروژن (نسبت H_2/HC)
۸۴	۳-۶-۵ بررسی سینتیک فرآیند

۸۶	فصل چهارم: بخش استخراج روابط سینتیکی
۸۷	۴-۱ بررسی مدل‌ها و استخراج معادلات سرعت
۸۷	۴-۱-۱ مدل لانگمیر-هینشل‌وود-هوگن-واتسون
۹۷	۴-۱-۲ مدل ایلی-ریدل
۹۹	۴-۱-۳ مدل تفکیک مرحله‌ای (کیپ‌من)
۹۹	۴-۲ حل دستگاه معادلات غیر خطی

۱۰۳	فصل پنجم: نتایج و بحث
۱۰۴	۵-۱ بررسی مقاومت‌های فیلمی و حفره‌ای
۱۰۴	۵-۱-۱ مقاومت فیلمی
۱۰۷	۵-۱-۲ مقاومت حفره‌ای
۱۰۸	۵-۲ اثر شرایط عملیاتی بر فرآیند دهیدروژناسیون
۱۰۸	۵-۲-۱ اثر گذشت زمان بر روی میزان تبدیل دودکان و انتخاب‌پذیری مونوآولفین‌ها
۱۰۹	۵-۲-۲ اثر دما بر روی میزان تبدیل دوکان و انتخاب‌پذیری مونوآولفین‌ها
۱۱۴	۵-۲-۳ اثر تغییرات H_2/HC بر روی تبدیل و انتخاب‌پذیری در سه دمای مختلف

۱۱۸	۳-۵ بررسی سینتیک واکنش دهیدروژناسیون نرمال دودکان
۱۱۸	۱-۳-۵ محاسبه سرعت تجربی واکنش
۱۲۲	۲-۳-۵ تعیین معادله سرعت
۱۲۳	۴-۵ انتخاب بهترین مدل
۱۳۲	۵-۵ نتیجه گیری
۱۳۵	۶-۵ پیشنهادات

۱۳۶	<u>مراجع</u>
-----	--------------

۱۴۲	<u>پیوست‌ها</u>
-----	-----------------

فهرست جداول:

شماره صفحه	عنوان
فصل دوم: مروری بر فرآیند دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین	
۱۷	جدول (۱-۲): جمع‌بندی کلی کاتالیست‌های دهیدروژناسیون
۳۰	جدول (۲-۲): نتایج عملکرد فرآیندهای پاکول و اولفلکس
۳۰	جدول (۳-۲): شرح مختصر فرآیندها
۴۹	جدول (۴-۲): پارامترهای سینتیکی نرمال دکان مربوط به روابط (۳۰-۲) تا (۳۲-۲)
۵۰	جدول (۵-۲): پارامترهای سینتیکی $n-C_{11}$ و $n-C_{12}$ مربوط به روابط (۳۳-۲) تا (۳۵-۲)
۵۳	جدول (۶-۲): دهیدروژناسیون مولکولی نرمال دودکان بر مبنای مکانیسم لانگمیر
۵۵	جدول (۷-۲): دهیدروژناسیون اتمی نرمال دودکان بر مبنای مکانیسم لانگمیر
۵۶	جدول (۸-۲): دهیدروژناسیون نرمال دودکان بر مبنای مکانیسم ایلی-ریدل
۵۷	جدول (۹-۲): دهیدروژناسیون نرمال دودکان بر مبنای مکانیسم مرحله‌ای کپیرمن
۵۸	جدول (۱۰-۲): دهیدروژناسیون نرمال دودکان بر مبنای مکانیسم بیلوئن
فصل سوم: بخش تجربی	
۶۷	جدول (۱-۳): مشخصات مایع خالص نرمال دودکان
۶۷	جدول (۲-۳): ترکیبات کامل ناخالصی‌های خوراک مایع مصرفی
۶۸	جدول (۳-۳): مشخصات فیزیکی کاتالیست صنعتی $Pt - Sn/Al_2O_3$
۶۸	جدول (۴-۳): مشخصات شیمیایی کاتالیست صنعتی $Pt - Sn/Al_2O_3$
۷۳	جدول (۵-۳): مشخصات راکتور وینچی
۷۵	جدول (۶-۳): مشخصات دستگاه GC برای نمونه‌های مایع

فصل چهارم: بخش استخراج روابط سینتیکی

۹۷	جدول (۱-۴): شکل کلی معادلات سینتیکی مکانیسم لانگمیر-هینشل وود
۹۹	جدول (۲-۴): شکل کلی معادلات سینتیکی مکانیسم ایلی-ریدل
۱۰۰	جدول (۳-۴): معادلات سینتیکی مکانیسم دهیدروژناسیون مرحله‌ای (کیپرمن)

فصل پنجم: نتایج و بحث

۱۰۵	جدول (۱-۵): دبی ورودی و خروجی نرمال دودکان در دماهای $460-490^\circ C$
۱۰۶	جدول (۲-۵): مقادیر دانسیته، ویسکوزیته و ضریب نفوذ در سه دمای متفاوت
۱۰۷	جدول (۳-۵): مقادیر عدد رینولدز، اشمیت، K_C و C_m در سه دمای متفاوت
۱۰۸	جدول (۴-۵): درصد تبدیل بر حسب اندازه کاتالیست در دمای $490^\circ C$
۱۱۰	جدول (۵-۵): محدوده عملیاتی مقدار نرخ جریان خوراک نرمال دودکان
۱۱۸	جدول (۶-۵): میزان تبدیل بر حسب W/F_{A0} در دمای $460^\circ C$
۱۱۸	جدول (۷-۵): میزان تبدیل بر حسب W/F_{A0} در دمای $475^\circ C$
۱۱۹	جدول (۸-۵): میزان تبدیل بر حسب W/F_{A0} در دمای $490^\circ C$
۱۲۰	جدول (۹-۵): سرعت محاسبه شده از شیب منحنی در سه دمای متفاوت
۱۲۳	جدول (۱۰-۵): نتایج مقادیر تابع هدف برای مدل‌های مختلف
۱۲۵	جدول (۱۱-۵): ضرایب ثابت تعادل و ثابت‌های جذب برای مدل‌های (۲) و (۵)
۱۲۶	جدول (۱۲-۵): مقادیر عرض از مبدأ و شیب نمودار $\ln k_i$ بر حسب I/T مدل (۲)
۱۲۶	جدول (۱۳-۵): مقادیر عرض از مبدأ و شیب نمودار $\ln k_i$ بر حسب I/T مدل (۵)
۱۲۷	جدول (۱۴-۵): مقادیر تبدیل تجربی و تبدیل محاسبه شده از مدل (۲)
۱۲۸	جدول (۱۵-۵): مقادیر تبدیل تجربی و تبدیل محاسبه شده از مدل (۵)
۱۳۱	جدول (۱۶-۵): اطلاعات آزمایشگاهی ارائه شده در مقالات گذشته [۵]
۱۳۱	جدول (۱۷-۵): ضرایب ثابت تعادل و ثابت‌های جذب مدل (۲) برای داده‌های مرجع [۵]

فهرست اشکال:

شماره صفحه	عنوان
	فصل دوم: مروری بر فرآیند دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین
۱۰	شکل (۱-۲): ثابت‌های تعادل برای دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌ها در $500^{\circ}C$
۱۰	شکل (۲-۲): دمای مورد نیاز برای دستیابی به تبدیل ۱۰ و ۴۰٪ از نرمال پارافین‌های $C_2 - C_{15}$ در ۱ اتمسفر
۱۳	شکل (۳-۲): واکنش‌های انجام شده توسط پلاتین و سایت‌های اسیدی در دهیدروژناسیون پارافین‌های سبک با کاتالیست غیربهبودیافته
۱۳	شکل (۴-۲): واکنش‌های انجام شده توسط پلاتین و سایت‌های اسیدی در دهیدروژناسیون پارافین‌های سنگین با کاتالیست غیربهبودیافته
۱۵	شکل (۵-۲): دهیدروژناسیون پارافین بر کاتالیست بهبودیافته پلاتین
۱۸	شکل (۶-۲): مدل‌های تراکنش پلاتین-قلع
۲۱	شکل (۷-۲): مدل تراکنش کرومیا-آلومینا
۲۳	شکل (۸-۲): تغییرات تبدیل تعادلی نرمال دودکان با دما در ۴ فشار کل مختلف
۲۵	شکل (۹-۲): راکتور آدیاباتیک بستر ثابت
۲۶	شکل (۱۰-۲): راکتور ایزوترمال بستر ثابت
۲۶	شکل (۱۱-۲): راکتور آدیاباتیک بستر متحرک
۲۷	شکل (۱۲-۲): راکتور بستر سیال
۲۹	شکل (۱۳-۲): فرآیند دهیدروژناسیون <i>UOP</i> پاکول
۴۱	شکل (۱۴-۲): تشکیل لایه مرزی در اطراف یک دانه کاتالیست
۴۲	شکل (۱۵-۲): تغییرات غلظت از گاز به درون کاتالیست

فصل سوم: بخش تجربی

۶۹	شکل (۱-۳): دیاگرام شماتیکی سیستم آزمایشگاهی
۷۰	شکل (۲-۳): نمایی از سیستم آزمون راکتوری
۷۰	شکل (۳-۳): نمایی از شکل فرآیند در نرم‌افزار کامپیوتری
۷۸	شکل (۴-۳): بارگیری راکتور

فصل پنجم: نتایج و بحث

۱۰۸	شکل (۱-۵): میزان تبدیل برحسب عکس اندازه ذرات
۱۰۹	شکل (۲-۵): تغییرات تبدیل نرمال دودکان و انتخاب‌پذیری محصولات با گذشت زمان
۱۱۰	شکل (۳-۵): تغییرات درصد تبدیل دودکان بر حسب W/F در سه دمای مختلف
۱۱۱	شکل (۴-۵): تغییرات میزان تولید مونوآولفین‌ها بر حسب W/F در سه دمای مختلف
۱۱۱	شکل (۵-۵): تغییرات انتخاب‌پذیری مونوآولفین‌ها بر حسب W/F در سه دمای مختلف
۱۱۲	شکل (۶-۵): تغییرات انتخاب‌پذیری دی‌آولفین‌ها بر حسب W/F در سه دمای مختلف
۱۱۲	شکل (۷-۵): تغییرات انتخاب‌پذیری آروماتیک‌ها بر حسب W/F در سه دمای مختلف
۱۱۳	شکل (۸-۵): تغییرات انتخاب‌پذیری پارافین‌های سبک بر حسب W/F در دماهای مختلف
۱۱۳	شکل (۹-۵): نمودار تغییرات میزان تبدیل دودکان و انتخاب‌پذیری محصولات جانبی تولید شده بر حسب W/F در دمای $460^{\circ}C$
۱۱۴	شکل (۱۰-۵): نمودار تغییرات میزان تبدیل دودکان و انتخاب‌پذیری محصولات جانبی تولید شده بر حسب W/F در دمای $475^{\circ}C$
۱۱۴	شکل (۱۱-۵): نمودار تغییرات میزان تبدیل دودکان و انتخاب‌پذیری محصولات جانبی تولید شده بر حسب W/F در دمای $490^{\circ}C$
۱۱۵	شکل (۱۲-۵): تغییرات تبدیل نرمال دودکان در سه دمای مختلف بر حسب نسبت H_2/HC
۱۱۶	شکل (۱۳-۵): میزان تولید دودکن در سه دمای مختلف بر حسب نسبت H_2/HC
۱۱۶	شکل (۱۴-۵): تغییرات انتخاب‌پذیری دودکن در سه دمای مختلف بر حسب H_2/HC

- ۱۱۷ شکل (۵-۱۵): تغییرات انتخاب‌پذیری آروماتیک‌ها در سه دمای مختلف بر حسب H_2/HC
- ۱۱۷ شکل (۵-۱۶): تغییرات انتخاب‌پذیری دی‌ان‌ها در سه دمای مختلف بر حسب H_2/HC
- ۱۱۷ شکل (۵-۱۷): تغییرات انتخاب‌پذیری پارافین‌های سبک دماهای مختلف بر حسب H_2/HC
- ۱۲۱ شکل (۵-۱۸): نمودار تغییرات سرعت تجربی واکنش تبدیل دودکان به دودکن بر حسب میزان تبدیل در دمای $460^\circ C$
- ۱۲۱ شکل (۵-۱۹): نمودار تغییرات سرعت تجربی واکنش تبدیل دودکان به دودکن بر حسب میزان تبدیل در دمای $475^\circ C$
- ۱۲۱ شکل (۵-۲۰): نمودار تغییرات سرعت تجربی واکنش تبدیل دودکان به دودکن بر حسب میزان تبدیل در دمای $490^\circ C$
- ۱۲۷ شکل (۵-۲۱): میزان خطا بر حسب میزان تبدیل مدل (۲)
- ۱۲۸ شکل (۵-۲۲): میزان خطا بر حسب میزان تبدیل مدل (۵)
- ۱۲۹ شکل (۵-۲۳): نمودار تطبیق داده‌های تجربی با مدل (۲)
- ۱۳۰ شکل (۵-۲۴): نمودار تطبیق داده‌های تجربی با مدل (۵)
- ۱۳۲ شکل (۵-۲۵): نمودار تطبیق داده‌های تجربی پادماواتی با مدل (۲)
- ۱۳۴ شکل (۵-۲۶): منحنی‌های آرنیوس برای ثوابت سرعت
- ۱۳۵ شکل (۵-۲۷): منحنی‌های ثوابت جذب بر حسب دما

فصل اول

« مقدمه »

فصل اول:

مقدمه

آلکن‌ها با فرمول C_nH_{2n} از نفت و گاز طبیعی به دست می‌آیند. این ترکیبات منبع اصلی ترکیبات آلی و یکی از پرمصرف‌ترین مواد در صنایع نفت و پتروشیمی می‌باشند و مصرف آن‌ها رو به افزایش است. آلکان‌ها که اجزای اصلی منابع هیدروکربنی هستند، از نظر شیمیایی نسبتاً غیرفعال بوده و تبدیل آن‌ها به مواد فعال‌تر نظیر آلکن‌ها، روشی مناسب برای بکارگیری منابع نفتی در صنایع شیمیایی است. یکی از روش‌های تبدیل آلکان‌ها به آلکن‌ها، انجام فرآیند دهیدروژناسیون کاتالیستی است که امروزه بطور گسترده‌ای تحت شرایط عملیاتی مختلف و توسط شرکت‌های معتبر جهانی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

واکنش اصلی در دهیدروژناسیون کاتالیستی، تشکیل مونوآولفین‌ها از خوراک پارافینی متناظر می‌باشد. واکنش دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین خطی، یک واکنش گرماگیر ($\Delta H = 125 \text{ kJ/mol}$) است که با تعادل کنترل می‌شود. تبدیل تعادلی توسط تعادل شیمیایی ترمودینامیکی محدود شده که با توجه به اصل لوشاتلیه، با افزایش دما و کاهش فشار، افزایش می‌یابد [۱].

ثابت تعادل را می‌توان به سادگی با استفاده از انرژی آزاد گیبس از روی اطلاعات ترمودینامیکی موجود در جداول پیدا کرد. گرماگیر بودن واکنش بر اساس وزن هیدروکربن تغییر کرده و برای تولید اولفین‌های سبک‌تر، حرارت بیش‌تری مورد نیاز خواهد بود.

واکنش‌های دهیدروژناسیون آلکان‌ها در تولید هیدروژن، آلکن‌ها و ترکیب‌های اکسیژن‌دار مثل آلدئیدها و کتون‌ها کاربرد دارند. آلکن‌ها و ترکیب‌های اکسیژن‌دار به دست آمده از آن‌ها، مهم‌ترین واسطه‌های شیمیایی در تولید پلیمرها، لاستیک‌های مصنوعی، حلال‌ها، مواد شوینده و حشره‌کش‌ها هستند [۲].

فرآیندهای تجاری برای دهیدروژناسیون کاتالیستی پروپان و بوتان‌ها در هر عبور، تبدیلی در محدوده ۳۰-۶۰ درصد داشته و این در حالی است که دهیدروژناسیون کاتالیستی پارافین‌های $C_{10} - C_{14}$ بطور معمول تبدیلی در حدود ۲۰-۱۰ درصد دارند. در سال ۲۰۰۰، در حدود ۷ میلیون تن متریک اولفین‌های $C_3 - C_4$ و ۲ میلیون تن متریک اولفین‌های محدوده $C_{10} - C_{14}$ از طریق دهیدروژناسیون کاتالیستی تولید شدند [۱]. در حال حاضر دهیدروژناسیون یک تکنولوژی کاملاً پیشرفته و بالغ در جهان می‌باشد.

برای اولین بار، در اواسط دهه ۱۹۶۰ روشی برای دهیدروژناسیون کاتالیستی برای موجودی اولفین‌های خطی با زنجیر طولانی برای تولید شوینده‌های زیست‌تخریب‌پذیر^۱ ارائه گشت. شوینده‌های مصنوعی، بر پایه استفاده از سولفونات‌های آلکیل بنزن شاخه‌دار، مشتق شده از تترامر پروپیلن و بنزن، در دهه ۱۹۴۰ باب شدند [۶]. در اوایل دهه ۱۹۶۰ آشکار شد که شوینده‌های پایه دودسیل‌بنزن شاخه‌دار، اگرچه بسیار فعال بوده و مشخصات عالی دارد، بصورت بیولوژیکی تجزیه نشده و در محیط تجمع می‌یابند. نیاز به شوینده‌های ازبین‌رونده در محیط موجب برانگیخته‌شدن برای توسعه دهیدروژناسیون کاتالیستی پارافین‌های خطی با زنجیر طولانی به اولفین‌های خطی گردید [۱].

کار بر روی رفرمینگ کاتالیستی با کاتالیست فلزات بی‌اثر (پلاتین) در دهه ۱۹۴۰ توسط *Heansel* [۲] انجام شد که به‌خوبی آشکار می‌سازد که کاتالیست‌های بر پایه پلاتین فعالیت بالایی برای دهیدروژناسیون پارافین‌ها به اولفین‌های متناظر دارند. در دهه ۱۹۶۰، *Block* این اندیشه را با توسعه کاتالیست‌های بر پایه پلاتین بیش‌تر گسترش داد، که این کاتالیست‌ها قادر به هیدروژن‌زدائی انتخاب‌پذیر پارافین‌های خطی با زنجیر طولانی به مونو اولفین‌های داخلی متناظر با فعالیت و پایداری بالا، با حداقل کراکینگ می‌باشند. این یک مبنا برای فرآیند پاکول^۲ شرکت *UOP* برای تولید اولفین‌های خطی در ساخت شوینده‌های ازبین‌رونده در محیط می‌باشد [۳]. در سال ۱۹۹۹، بیش از ۳۰ واحد دهیدروژناسیون تجاری در حال کار برای ساخت شوینده آلکیلات وجود داشت که از کاتالیست پلاتین استفاده می‌کردند. فرآیند پاکول دربرگیرنده یک راکتور

¹ Biodegradable detergents

² Pacol

با جریان شعاعی و یک بخش بازیافت محصول است. در جهان، بیش از ۲ میلیون ^۱ MTA آلکیل بنزن خطی^۲ به کمک این فرآیند تولید می‌شود [۱].

فرآیندهای دهیدروژناسیون پارافین‌ها به دو دسته دهیدروژناسیون کاتالیستی و دهیدروژناسیون اکسایشی تقسیم می‌شود. واکنش دهیدروژناسیون کاتالیستی واکنشی گرماگیر می‌باشد در حالی که واکنش دهیدروژن زدائی اکسایشی گرمازا و همراه با تولید آب می‌باشد. کاتالیست‌های بکار رفته در فرآیند دهیدروژناسیون کاتالیستی، کاتالیست‌های کرومیا-آلومینا و اخیراً کاتالیست‌های پلاتین یا پلاتین اصلاح‌شده می‌باشد و اهداف اصلی در این فرآیند رسیدن به تبدیل‌های تعادلی یا نزدیک به آن همراه با حداقل کردن واکنش‌های جانبی و تشکیل کُک می‌باشد. در صورتی که در دهیدروژناسیون اکسایشی، کاتالیست‌های شامل وانادیم و اخیراً پلاتین استفاده شده و هدف مهم در دهیدروژناسیون اکسایشی، بدست آوردن گزینش‌پذیری بالای پارافین‌ها و کم کردن خطر مخلوط شدن پارافین‌ها و اکسیدکننده‌ها می‌باشد [۴]. با وجود اینکه واحدهای دهیدروژناسیون از پارافین‌های سنگین هم‌اکنون بصورت تجاری موجود می‌باشد، ولی دهیدروژناسیون اکسایشی این مواد هنوز فاصله زیادی تا مرحله تجاری شدن دارد.

فلز پلاتین از نظر کاتالیستی بسیار فعال می‌باشد ولی این کاتالیست به تنهایی گزینش‌پذیری پائینی نسبت به فرآیند دهیدروژناسیون آلکان‌ها داشته و با گذشت زمان در اثر تشکیل کُک به سرعت غیرفعال می‌شود. برای افزایش گزینش‌پذیری و پایداری این کاتالیست‌ها اغلب فلزات غیرفعال به عنوان پروموتور به آن‌ها افزوده می‌شود، ولی افزودن فلزات غیرفعال سبب کاهش فعالیت فلز پلاتین می‌گردد. اغلب از قلع به عنوان پروموتور استفاده می‌شود [۴].

مطالعات بر روی سینتیک‌ها کمک به توسعه مکانیسم واکنش‌ها نموده و شبکه‌ای از واکنش‌های یک فرآیند و مدل سینتیکی برای شبیه‌سازی و طراحی راکتورهای تجاری را ایجاد می‌نماید. بررسی سینتیکی همچنین ما را در ارزیابی بازدهی کاتالیست و تلاش در بهبود آن یاری می‌کند [۵].

¹ Metric Tons per Annum

² Linear Alkyle Benzene (LAB)

برطبق قوانین اساسی ترمودینامیک مقدار ثابت تعادل برای واکنش‌ها مستقل از مسیری است که مواد واکنش‌دهنده به مواد حاصل می‌پیمایند. این در مورد سرعت واکنش بطور دقیق صحت ندارد، زیرا مراحل جداگانه در طول این مسیر بسیار قابل اهمیتند. در حقیقت، تعیین تمام این مراحل جداگانه (که ترکیب آن‌ها، مکانیسم واکنش را تشکیل می‌دهد) قسمت مهمی از سینتیک شیمیایی به‌شمار می‌رود. در انجام یک واکنش کلی ظاهری، بیش از یک واکنش صورت می‌پذیرد که هر یک از این واکنش‌ها را یک واکنش بنیادی می‌نامند و مجموع این واکنش‌ها، مکانیسم واکنش را تشکیل خواهد داد.

یکی از مهم‌ترین هدف‌های سینتیک شیمیایی کشف واکنش‌های بنیادی است که مکانیسم یک واکنش کمپلکس را تشکیل می‌دهد. چون بستگی سرعت واکنش به غلظت مواد واکنش‌گر و محصول بوسیله مکانیسم تعیین می‌شود، مطالعات سینتیکی برای رسیدن به این هدف بسیار حائز اهمیت‌اند. آسان‌ترین روش، استفاده از معادلات سینتیک به شکل توانی، مانند آن‌چه که برای واکنش‌های همگن استفاده می‌گردد، می‌باشد. معادلات توانی اغلب سرعت‌های تجربی بدست آمده را با دقت بسیار خوبی به هم مرتبط می‌سازند و نسبت به روش‌هایی که دارای جزئیات زیادی می‌باشند و به زحمت بدست می‌آیند، ارجحیت دارند.

یک روش میانی در بررسی سینتیک واکنش، فرمولاسیون لانگمیر-هینشل‌وود¹ است. یکسری فرضیات و اصول اساسی در بدست آوردن روابط ایزوترم و سرعت لانگمیر بکار می‌روند، هر چند که بعضی از آنها چندان صحیح نمی‌باشند. رابطه درجه اول بین غلظت گاز (C_g)، غلظت جذب شده (\bar{C}) و غلظت کل ممکن بر روی سطح (\bar{C}_m) در روش لانگمیر موجب ساده‌شدن معادله سرعت می‌گردد.

به این ترتیب، هدف اصلی این پایان‌نامه بررسی و تعیین سینتیک دهیدروژناسیون نرمال‌پارافین‌های سنگین خطی بر روی کاتالیست تجاری پلاتین-قلع بر پایه آلومینا می‌باشد. محصول اصلی در واکنش دهیدروژناسیون نرمال‌پارافین‌ها، مونوآولفین متناظر بوده و کاتالیست مورد استفاده نسبت به تولید مونوآولفین‌ها بسیار انتخاب‌پذیر می‌باشد. با این حال، مقادیر کمی از دی‌آولفین‌ها و آروماتیک‌ها توسط

¹ Langmuir-Hinshelwood

واکنش‌های متوالی دهیدروژناسیون ثانویه تشکیل می‌شوند. تمام این محصولات در نهایت توسط واکنش کراکینگ می‌توانند منجر به تشکیل پارافین‌های سبک گردند.

تحقیقات انجام‌شده در این راستا شامل تعیین مکانیسم‌های مختلف ممکن در انجام واکنش دهیدروژناسیون کاتالیستی نرمال پارافین‌های سنگین خطی، بررسی اثر متغیرهای عملیاتی از قبیل دما، نسبت مولی هیدروژن به هیدروکربن در خوراک ورودی، بررسی اثر تغییر دبی خوراک ورودی در یک مقدار ثابت از کاتالیست و در نسبت هیدروژن به هیدروکربن و دمای ثابت و بررسی تغییر میزان تبدیل کاتالیست در دمای ثابت با گذشت زمان می‌باشد.

این پایان‌نامه به پنج فصل: (۱) مقدمه، (۲) مروری بر فرآیند دهیدروژناسیون نرمال پارافین‌های سنگین، (۳) بخش تجربی، (۴) بخش استخراج روابط سینتیکی و (۵) نتایج و بحث، تقسیم شده‌است. در فصل دوم مروری علمی و کلی بر شیمی واکنش دهیدروژناسیون پارافین‌ها، کاتالیست‌های مورد استفاده، فرآیندهای تجاری موجود، شرایط عملیاتی مورد بررسی، مکانیسم و سینتیک‌های ارائه‌شده در واکنش دهیدروژناسیون پارافین‌های سنگین ارائه‌شده‌است. فصل سوم در مورد کارهای تجربی انجام‌شده شامل دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در انجام آزمایش‌های راکتوری، خوراک‌های مورد استفاده، چگونگی راه‌اندازی سیستم و شرایط عملیاتی و پارامترهای مؤثر در تعیین سینتیک واکنش دهیدروژناسیون نرمال دودکان، شرح آزمون‌های راکتوری انجام‌شده و اهداف آن بوده و در فصل چهارم، به بررسی و تعیین مکانیسم واکنش‌های متوالی دهیدروژناسیون انجام شده و استخراج معادلات سینتیکی حاصل از مکانیسم‌های مورد نظر و چگونگی مدل‌سازی سینتیکی سیستم واکنش کاتالیستی پرداخته می‌شود. در فصل پنجم، نتایج حاصل از کارهای تجربی بطور کامل شرح داده شده، بررسی و تحلیل اطلاعات آزمایشی بدست‌آمده و استخراج مجهولات و ارائه نتایج و نمودارهای حاصل از مدل‌سازی، مقایسه ۱۱ مدل حاصل بر مبنای مکانیسم لانگمیر-هینشل‌وود-هوگن-واتسون، مکانیسم ریدل-ایلی، مکانیسم دهیدروژناسیون مرحله‌ای کیپرمن و روابط قانون توان انجام شده و از آن میان ارائه بهترین معادلات سینتیکی صورت پذیرفته است. در پایان فصل پنجم نتیجه‌گیری‌های کلی این تحقیق و در ادامه پیشنهادهای جهت بهبود و تکمیل کار ارائه گردیده‌است.

فصل دوم

« مروری بر فرآیند دهیدروژناسیون

نرمال پارافین‌های سنگین »