

وابستگی مدل سینتیکی واکنش هیدروژناسیون کربن مونوکسید توسط کاتالیست کبالت به دما

سامی سالک¹، حسین آتشی²، محمد مهدی فدایی³، ارسلان سالک⁴

کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه سیستان و بلوچستان
samisalek@gmail.com

چکیده

در این مقاله به مدلسازی سینتیکی واکنش و تغییر مدل سینتیکی با دما پرداخته شده است. در مدلسازی سینتیکی این واکنش 6 مدل مختلف ممکن ارائه شده است. معادلات به روش تحلیلی از روی مکانیسمها بدست آمده است و با استفاده از داده های تجربی کریستوفر جی برتول و همکاران ارزیابی شده است. پارامترهای معادلات سرعت از روش حداقل کردن تابع غیرخطی بوسیله الگوریتم لیونبرگ-مارکوارت (LMA) و الگوریتم برنامه ریزی غیر خطی زنجیری (SQP) با استفاده از نرم افزار SPSS بدست آمده است. رگرسیونها در $1 - \alpha = 0.95$ انجام شده است و با استفاده از آزمون فیشر تأیید شده است. پس از تعیین بهترین مدلها با توجه به ثوابت و استفاده از R^2 مشخص می شود که مدل سینتیکی در دماهای مختلف متغیر است که به دلیل تأمین انرژی تفکیک واکنشگر CO روی سطح می باشد. در نهایت با ارزیابی این نتایج و مدلها مکانیسم اصلی واکنش بدست آمده است.

واژه های کلیدی: مدل سینتیکی- هیدروژناسیون کربن مونوکسید- کاتالیست کبالت- دما

1- مقدمه

سنتر فیشر- تروپش یک واکنش شیمیایی کاتالیستی است که در آن کربن مونوکسید و هیدروژن به هیدروکربن های مایع در شکلهای مختلف تبدیل می شوند. انواع کاتالیستهای به کار رفته معمولاً بر پایه آهن و کبالت می باشند. کربن مونوکسید به وسیله اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی، ذغال سنگ و سوخته های بر پایه چوب تولید می گردند. با توجه به کمبود و یا نبود ذخایر نفت در بسیاری کشورها و وجود ذخایر عظیم ذغال سنگ در آنها و افزایش قیمت نفت خام در بازارهای جهانی این صنعت جایگاه خود را یافته و تحقیقات وسیعی در سراسر جهان در این زمینه صورت می گیرد. همچنین کشف ذخایر عظیم گازی در کشورهایی نظیر ایران اهمیت آن را افزایش می دهد.

مهمترین مکانیسم رشد زنجیر برای تشکیل هیدروکربن روی کاتالیستهای کبالت [1]، آهن [2، 3] و روتینیوم [3، 4]، مکانیسم کارباید سطح بوسیله درج CH_2 می باشد. تا کنون در بیشتر حالت ها مرحله کنترل کننده سرعت، تشکیل مونومر فرض شده است [5، 6]. کلنر و بل [7] و تاکودیس [8] سرعتهای تولید هیدروکربنها را بدون فرضها روی مرحله کنترل کننده سرعت مدل کردند. البته چندین فرض برای حل دستگاه معادلات و رسیدن به نتیجه بیان نمودند. لوکس و فرومنت [9] و

1- کارشناس ارشد - مهندسی شیمی

2- عضو هیئت علمی - مهندسی شیمی

3- کارشناس ارشد - مهندسی شیمی

4- کاردان فنی مواد

هووی و همکاریانش [10] آزمایش کردند که آیا واکنش اتصال مونومر محدود کننده سرعت است یا واکنش اختتام به هیدروکربنها.

تا کنون مطالعات سینتیکی متعددی برای سنتز فیشر- تروپش انجام شده است که هر یک با فرضیاتی و در شرایط خاصی بوده است. اشخاصی چون وجسیچوسکی، زیمرمن، ایگلسیا، ساروپ، بیتس و ساتر فیلد در این زمینه فعالیت نموده اند. تعدادی از این مدل های سینتیکی در جدول (1) آورده شده است.

جدول 1- مثالهایی از مدلهای سینتیکی برای هیدروژناسیون مونوکسید کربن

kP_{H_2}	[14, 13, 12]
$kP_{H_2}^a P_{CO}^b$	[15]
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$	[16, 14, 12]
$\frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{CO}P_{H_2} + aP_{H_2O}}$	[18, 17, 16]
$\frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{1 + aP_{CO}P_{H_2}^2}$	[14]
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{CO_2}}$	[5, 19, 12]
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}}$	[20, 12, 5]
$\frac{kP_{CO}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + aP_{CO}^{1/2} + bP_{H_2}^{1/2})^2}$	[21]
$\frac{kP_{CO} P_{H_2}^{1/2}}{(1 + aP_{CO} + bP_{H_2}^{1/2})^2}$	[22]
$\frac{kP_{CO} P_{H_2}}{(1 + bP_{CO})^2}$	[25, 24, 23]

در همه این مدل سازی ها وابستگی به دما در پارامترهای سرعت و جذب در نظر گرفته شده است و مقادیر انرژی فعال سازی و آنتالپی جذب بدست آمده است. اما تا کنون این نظریه که ممکن است مدل سینتیکی و مکانیسم واکنش در دماهای مختلف متفاوت باشد بررسی نشده است. در این مقاله این نظریه بررسی شده است و در دماهای پایین و بالا دو مدل سینتیکی و مکانیسم مختلف بهترین تطبیق با داده های تجربی را حاصل نمودند که علل آن در ادامه آورده شده است.

2- آزمایشات

داده های تجربی بر گرفته از کار کریستوفر جی برتول و همکاران (Christopher J. Bertole et.al., 2004) می باشد. مشخصات آزمایش به این قرار است که مربوط به واکنش در یک راکتور لوله ای دان-فلوی بستر ثابت می باشد. همه خوراک و خطوط سیال خروجی و راکتور، در یک جعبه گرم محصور شده (Hot Box) که دمای آن در 190°C نگهداشته می شود تا از میعان بخار جلوگیری کند. این سیستم توانائی عملیات در فشار کل بالای 28 atm را دارد و اجازه تغذیه همزمان بخار را می

دهد. بخار، در جریان هیدروژن بوسیله اضافه کردن مقدار مورد نظر از هیدروژن اضافه، مقدار استوکیومتریکی از اکسیژن، سپس تماس این مخلوط با کاتالیست Pt و گرمادهی آن قبل از اختلاط با جریان (CO/ردیاب) تولید می شود. وجود تله ای روی خط خوراک (قرصهای TiO₂ در 320°C) از آلودگی کاتالیست بوسیله متال کربونیل ها جلوگیری می کند. دمای واکنش بوسیله یک ترموکوپل غلافدار، واقع شده در مرکز بستر کاتالیست، اندازه گیری شده است. GC آنالاین (متصل، HP5890 With FID and 60 m Supelco SPB-1 Column) هیدروکربنها (پارافینها و الفینها) از C₁ تا C₂₂ را اندازه گیری می کند. درصدهای تبدیل CO بوسیله یک دستگاه GCMS از موازنه های جرم براساس پیش مخلوط کردن Ne داخلی استاندارد تعیین شده است. کاتالیست کبالت بدون نگهدارنده و پایه برای این آزمایشات و داده ها استفاده شده است. رونیوم به نسبت (Re/CO= 0.03) در این کاتالیست بکار گرفته شده است. شارژ کاتالیست با ذرات 180 تا 250 میکرومتر و 0/3 گرم با رقیق کننده SiC به میزان 0/23 گرم و اندازه 150 میکرومتر در راکتور انجام شده است. طول بستر کاتالیست تقریباً 10 میلی متر می باشد. فشار کل آزمایشات 23 اتمسفر می باشد [11].

3- مدلسازی سینتیکی

به منظور بدست آوردن مدل سینتیکی مناسب برای هر دما، ابتدا مکانیسمهای فرضی و ممکن مختلف که امکان انجام واکنش از این راهها ممکن است پیشنهاد شده است. شش مکانیسم محتملتر با توجه به شیمی سطح و شرایط فیزیکی مطرح می شود. با در نظر گرفتن مراحل مختلف واکنش به عنوان مرحله کنترل کننده سرعت مدلهای سینتیکی بدست می آید. روابط سرعت بدست آمده و مکانیسم شروع زنجیره در جدول 2 خلاصه شده است.

مدل 1: در مکانیسم این مدل CO جذب سطح شده، سپس با H₂ که جذب سطح و تفکیک شده است واکنش می دهد. بنابراین چنانچه واکنش سطح کنترل کننده سرعت باشد رابطه سرعت به صورت زیر است:



$$-r_{CO} = k_p \theta_{CO} \theta_H^4 \quad (2)$$

علامت * در بالای مواد به معنای جذب سطح شده می باشد. k_p ثابت سرعت واکنش هیدروژناسیون کربن مونوکساید، θ_{CO} جزئی از مکانهای سطح است که بوسیله CO اشغال شده، θ_H جزئی از مکانهای سطح است که بوسیله H₂ اشغال شده و θ_{ine} جزئی از مکانهای سطح است که بوسیله گاز بی اثر اشغال شده است. با بدست آوردن جزء مکانهای سطح اشغال شده و آزاد (C_v) می توان رابطه سرعت را نیز بدست آورد. θ_{CO} از واکنش جذب بدست می آید.



$$k_{ads,CO} P_{CO} C_v - k_{des,CO} \theta_{CO} = 0 \quad (4)$$

$$b_{CO} = (k_{ads,CO} / k_{des,CO}) \quad (5)$$

$$\theta_{CO} = b_{CO} P_{CO} C_v \quad (6)$$

k_{ads,CO} ثابت سرعت واکنش رفت جذب CO روی سطح، k_{des,CO} ثابت سرعت واکنش برگشت جذب CO روی سطح، b_{CO} ثابت تعادلی جذب کربن مونوکساید می باشد. برای جذب و تفکیک H₂ روی سطح داریم:



$$k'_{ads,H_2} P_{H_2} C_v^2 - k'_{des,H_2} \theta_H^2 = 0 \quad (8)$$

$$\theta_H = (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} C_v \quad (9)$$

k'_{ads,H_2} ثابت سرعت واکنش رفت جذب و تفکیک CO روی سطح، k'_{des,H_2} ثابت سرعت واکنش برگشت جذب و تفکیک CO روی سطح و b'_{H_2} ثابت جذب و تفکیک H₂ روی سطح می باشد. برای جذب گاز بی اثر روی سطح داریم:



inert گاز نجیب و بی اثری می باشد که جذب سطحی آن بسیار ناچیز و قابل صرف نظر است. S مکان فعال روی سطح، $k_{ads,ine}$ ثابت سرعت جذب گاز بی اثر و $k_{des,ine}$ ثابت سرعت دفع گاز بی اثر می باشد.

$$k_{ads,ine} P_{ine} C_v - k_{des,ine} \theta_{ine} = 0 \quad (11)$$

$$\theta_{ine} = b_{ine} P_{ine} C_v \quad (12)$$

b_{ine} ثابت تعادل جذب گاز بی اثر (نسبت ثابت سرعت جذب به ثابت سرعت دفع)، θ_{ine} جزء گاز بی اثر جذب شده روی سطح می باشد. از آنجا که جذب گاز بی اثر بسیار ناچیز است ΔH جذب آنرا برابر با صفر می گیریم پس داریم:

$$b_{ine} = b_{0ine} \exp\left(\frac{-\Delta_{ads} H_{ine}}{RT}\right) = b_{0ine} = 1 \quad (13)$$

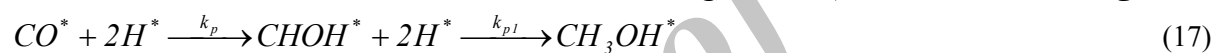
جزء آزاد مکانهای سطح از طریق زیر محاسبه می گردد.

$$C_v = 1 - \sum \theta = 1 - (\theta_{CO} + \theta_H + \theta_{ine}) \quad (14)$$

$$C_v = 1 - (b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + b_{ine} P_{ine}) C_v \quad (15)$$

$$C_v = \frac{1}{1 + (b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + b_{ine} P_{ine})} \quad (16)$$

با قرار دادن روابط 6، 9، 12 و 16 در رابطه 2، مدل سینتیکی 1 بدست می آید که در جدول 2 آورده شده است. مدل 2: در مکانیسم این مدل کربن مونوکسید جذب سطح شده و با دو اتم هیدروژن که جذب سطح و تفکیک شده است واکنش می دهد. بنابراین اگر فرض کنیم واکنش سطح مرحله کنترل کننده سرعت مصرف مونوکسید کربن باشد:



$$-r_{CO} = k_p \theta_{CO} \theta_H^2 \quad (18)$$

θ_{CO} ، θ_H و C_v مانند مدل 1 می باشد و در رابطه 18 جایگزین می گردند. مدل 2 نیز در جدول 2 آورده شده است.

مدل 3: در مکانیسم این مدل CO جذب سطح شده و با یک اتم هیدروژن که جذب سطح و تفکیک شده است واکنش می دهد. بنابراین چنانچه واکنش سطح کنترل کننده سرعت باشد:



$$-r_{CO} = k_p \theta_{CO} \theta_H \quad (20)$$

در این مدل نیز اجزاء اشغال شده و آزاد سطح مانند مدل 1 می باشد.

مدل 4: در مکانیسم این مدل مونوکسید کربن جذب سطح شده با دو مولکول هیدروژن جذب سطح شده واکنش می دهد. بنابراین چنانچه جذب H_2 کنترل کننده سرعت واکنش باشد:



$$-r_{CO} = k_{ads,H_2} P_{H_2} C_v \quad (22)$$

k_{ads,H_2} ثابت سرعت واکنش رفت جذب H_2 روی سطح می باشد. θ_{CO} و θ_{ine} مانند مدل‌های قبل می باشند. θ_{H_2} به

روش زیر بدست می آید.

$$k_{ads,H_2} P_{H_2} C_v - k_{des,H_2} \theta_{H_2} = 0 \quad (23)$$

$$b_{H_2} = (k_{ads,H_2} / k_{des,H_2}) \quad (24)$$

$$\theta_{H_2} = b_{H_2} P_{H_2} C_v \quad (25)$$

بنابراین C_v با استفاده از رابطه 25 و روابط مابقی اجزاء اشغال شده برابر است با

$$C_v = 1 - \sum \theta = 1 - (\theta_{CO} + \theta_{H_2} + \theta_{ine}) \quad (26)$$

$$C_v = \frac{1}{1 + b_{CO} P_{CO} + b_{H_2} P_{H_2} + b_{ine} P_{ine}} \quad (27)$$

همچنین ثابت سرعت در نظر گرفته شده برابر است با

$$\left(\frac{k_{ads,H_2}}{b_{H_2}} \right) = k_{H_2} \quad (28)$$

با جایگزینی روابط 27 و 28 در معادله سرعت بدست می آید که در جدول 2 آورده شده است.
مدل 5: در مکانیسم این مدل CO جذب سطح کاتالیست می گردد و روی سطح تفکیک می شود، سپس با H₂ که جذب سطح شده است واکنش می دهد. پس در صورتیکه جذب سطحی هیدروژن کنترل کننده سرعت واکنش باشد معادله سرعت مانند رابطه 22 می گردد. θ_{H_2} مانند مدل 4 و θ_{ine} مانند مدلهای قبل می باشند. θ_C و θ_O به ترتیب اجزاء اشغال شده سطح بوسیله کربن و اکسیژن می باشند و به صورت زیر بدست می آیند.



$$k'_{ads,CO} P_{CO} C_v^2 - k'_{des,CO} \theta_C \theta_O = 0 \quad (30)$$

$k'_{ads,CO}$ ثابت سرعت جذب و تفکیک مونوکسید کربن روی سطح می باشد و $k'_{des,CO}$ ثابت سرعت دفع مونوکسید کربن روی سطح می باشد.

$$\theta_C \theta_O = b'_{CO} P_{CO} C_v^2 \quad (31)$$

$$\theta_C = \theta_O \Rightarrow \theta_C = (b'_{CO} P_{CO})^{0.5} C_v \quad (32)$$

بنابراین C_v برابر است با

$$C_v = 1 - \sum \theta = 1 - (\theta_C + \theta_O + \theta_{H_2} + \theta_{ine}) \quad (33)$$

$$C_v = \frac{1}{1 + 2(b'_{CO} P_{CO})^{0.5} + b_{H_2} P_{H_2} + b_{ine} P_{ine}} \quad (34)$$

با جایگزینی روابط 28 و 34 در معادله سرعت مدل 5 بدست می آید که در جدول 2 آورده شده است.
مدل 6: در مکانیسم این مدل CO جذب سطح کاتالیست شده و تفکیک می گردد، سپس با H₂ جذب شده واکنش می دهد. اگر فرض کنیم که واکنش سطح مرحله کنترل کننده سرعت است:



$$-r_{CO} = k_p \theta_C \theta_{H_2} \quad (36)$$

اجزاء اشغال شده و جزء آزاد سطح مانند مدل 5 می باشد. بنابراین با جایگزینی روابط 25، 32 و 34 در معادله سرعت مدل 6 بدست می آید که در جدول 2 آورده شده است.

جدول 2- روابط سرعت بدست آمده و مکانیسم شروع زنجیره

مدل سینتیکی	مکانیسم شروع زنجیره	مدل
$-r_{CO} = \frac{k_p b_{CO} P_{CO} (b'_{H_2} P_{H_2})^2}{(1 + b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + P_{ine})^5}$	$CO^* + 4H^* \xrightarrow{k_p} CH_3OH^* \xrightarrow{k_{p1}} CH_2^* + H_2O$	1
$-r_{CO} = \frac{k_p b_{CO} P_{CO} b'_{H_2} P_{H_2}}{(1 + b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + P_{ine})^3}$	$CO^* + 2H^* \xrightarrow{k_p} CHOH^* + 2H^* \xrightarrow{k_{p1}} CH_3OH^* \\ CH_3OH^* \xrightarrow{k_{p2}} CH_2^* + H_2O$	2
$-r_{CO} = \frac{k_p b_{CO} P_{CO} (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5}}{(1 + b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + P_{ine})^2}$	$CO^* + H^* \xrightarrow{k_p} CHO^* + H^* \xrightarrow{k_{p1}} CHOH^* \\ CHOH^* + H^* \xrightarrow{k_{p2}} CH_2OH^* + H^* \xrightarrow{k_{p3}} CH_3OH^* \\ CH_3OH^* \xrightarrow{k_{p4}} CH_2^* + H_2O$	3

$-r_{CO} = \frac{k_{H_2} b_{H_2} P_{H_2}}{1 + b_{CO} P_{CO} + b_{H_2} P_{H_2} + P_{ine}}$	$CO^* + 2H_2^* \xrightarrow{k_p} CH_3OH^* \xrightarrow{k_{p1}} CH_2^* + H_2O$	4
$-r_{CO} = \frac{k_{H_2} b_{H_2} P_{H_2}}{1 + 2(b'_{CO} P_{CO})^{0.5} + b_{H_2} P_{H_2} + P_{ine}}$	$C^* + O^* + H_2^* \xrightarrow{k_p} CH_2^* + O^* + H_2^* \xrightarrow{k_{p1}} CH_2^* + H_2O$	5
$-r_{CO} = \frac{k_p (b'_{CO} P_{CO})^{0.5} b_{H_2} P_{H_2}}{(1 + 2(b'_{CO} P_{CO})^{0.5} + b_{H_2} P_{H_2} + P_{ine})^2}$	$C^* + H_2^* \xrightarrow{k_p} CH_2^*$	6

سپس رگرسیون غیر خطی چند پارامتری با استفاده از داده های تجربی و نرم افزار آماری SPSS روی مدلها انجام شده است. رگرسیون با استفاده از دو روش الگوریتم لیونبرگ- مارکوارت (LMA) و برنامه ریزی غیر خطی زنجیری (SQP) انجام شده است. محاسبات یکبار با احتساب گاز بی اثر و یکبار بدون آن انجام شده است. آزمون درستی نتایج برازش با استفاده از آزمون فیشر انجام شده است که همه مدلها با دقت $1-\alpha = 0.95$ تأیید شده اند. با مقایسه نتایج و تحلیلهای آماری با استفاده از R^2 (بزرگترین مقدار)، S^2 و متوسط مربعات خطا، MSE، (کوچکترین مقدار) بهترین مدل انتخاب شده است. تعریفهای آماری و نحوه محاسبه F-model بصورت زیر می باشد.

روابط مجموع مربعات خطا و کل:

$$SSE = \sum (r_{model} - \bar{r}_{exp})^2 \quad (37)$$

$$SSE = \sum (r_{exp} - \bar{r}_{model})^2 \quad (38)$$

$$SST = SSR + SSE \quad (39)$$

روابط میانگین مربعات رگرسیون و خطا و کل:

$$MSR = \frac{SSR}{df \text{ of Regression}} \quad (40)$$

$$MSE = \frac{SSE}{df \text{ of Residual}} = \frac{SSE}{n_T - r} \quad (41)$$

$$MST = \frac{SST}{df \text{ of Total}} = \frac{SST}{n_T - 1} \quad (42)$$

ضریب تعیین یا مربع ضریب همبستگی رگرسیون:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (43)$$

واریانس داده ها یا میانگین مربعات باقیمانده:

$$S^2 = \frac{\sum_{j=1}^k (r_{exp} - \bar{r}_{model})^2}{n - r} \quad (44)$$

آزمون فیشر (F- Test):

$$F = \frac{MSR}{MSE} \quad (45)$$

مقادیر F-method را از جداول آماری بر اساس درجات آزادی رگرسیون و باقیمانده (خطا) و فاصله اعتماد (Confidence Interval) می خوانیم. اگر مقدار F-model از F-method بیشتر بود مدل صحیح است و می تواند وابستگی متغیر وابسته را به متغیر های مستقل بیان کند. نتایج R^2 برای دمای 210 درجه سانتیگراد در جدول (2) و برای دمای 221 درجه سانتیگراد در جدول (3) خلاصه شده است.

جدول 3- نتایج R^2 برای دمای 210 درجه سانتیگراد

مدل	LMA & Pine	LMA	SQP & Pine	SQP
1	0/973	0/972	0/973	0/972
2	0/979	0/981	0/979	0/981
3	0/980	-	0/980	0/957
4	0/925	0/925	0/925	0/925
5	0/913	-	0/913	0/918
6	0/912	0/917	0/912	0/917

برای دمای 210°C مشاهده می گردد که مدل 2 بدون فشار گاز بی اثر بهترین نتیجه را می دهد. مدل 3 نیز با فشار گاز بی اثر R^2 نزدیک به مدل 2 دارد. مشخصه مشترک مکانیسم آنها جذب هر دو واکنشگر و نیز تفکیک H_2 روی سطح کاتالیست است. آنتالپی جذب و تفکیک هیدروژن مثبت و جذب CO منفی است که به معنی گرمازا بودن آن است. آنتالپی جذب و تفکیک CO مثبت می باشد که به معنای گرماگیر بودن آن است.

جدول 4- مقادیر پارامترها

Parameter	Estimate
b_{CO}	10.219
b_{CO}	0.396
b'_{H_2}	0.068

جدول 5- ANOVA(a)

Source	Sum of Squares	df	Mean Squares
Regression	0.279	3	0.093
Residual	0.001	4	0.000
Uncorrected Total	0.280		
Corrected Total	0.034		

Dependent variable: $-r_{CO}$

$R^2 = 1 - (\text{Residual Sum of Squares}) / (\text{Corrected Sum of Squares}) = 0.981$

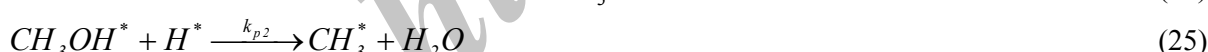
جدول 6- نتایج R2 برای دمای 221 درجه سانتیگراد

مدل	LMA & Pine	LMA	SQP & Pine	SQP
1	0/729	0/909	0/729	0/909
2	0/792	-	0/792	0/935
3	-	-	0/8	0/946
4	0/988	-	0/988	0/953
5	0/991	0/987	0/991	0/95 (همگرا نمی گردد)
6	0/972	0/992	0/972	0/992

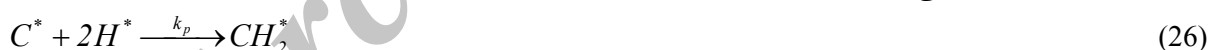
اما طبق نتایج مشاهده می گردد که مکانیسم و مدل سینتیکی در دمای بالا و پایین متفاوت است. در دمای 221°C مدل 6 بدون گاز بی اثر بهترین نتیجه را حاصل نموده است. مشخصه مشترک مکانیسم این مدل و مدل 5 آن است که هر دو واکنشگر جذب و نیز CO روی سطح تفکیک شده است.

3-1- مکانیسم واکنش

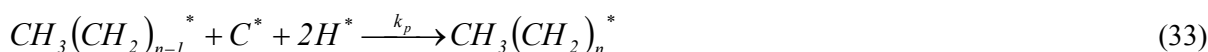
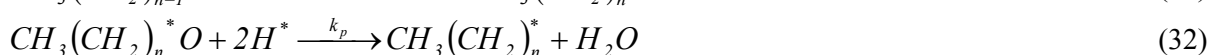
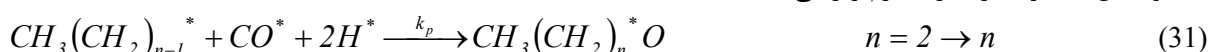
با توجه به نتایج رگرسیون در دو دما، مکانیسم واکنش در هر دو فرم پیشنهادی به طور همزمان رخ می دهد. یعنی روی سطح هم کربن مونوکسید تفکیک شده و هم کربن مونوکسید تفکیک نشده وجود دارد که هر دو بطور همزمان با هیدروژن واکنش می دهند. اما در دمای پایین مکانیسم واکنش مونوکسید کربن تفکیک نشده با هیدروژن غالب است و در دمای بالا مکانیسم واکنش کربن مونوکسید تفکیک شده، مرز این دو مکانیسم در بین بازه دمایی 210 تا 220 درجه سانتیگراد می باشد.



واسطه اکسیژندار فوق می تواند تولید محصولات هیدروژندار را نیز از طریق هیدروژناسیون مونوکسید کربن توجیه کند.



واکنش های رشد زنجیر به فرم زیر می باشد.



واکنش های اختتام زنجیر به فرم زیر می باشد.

پارافین:



الفین:



الفین تولید شده دوباره جذب سطح شده و واکنش هیدروژناسیون ثانویه انجام گیرد که می تواند مجدداً در واکنش رشد زنجیر شرکت کند و یا منجر به تولید پارافین بیشتر می گردد.



4- نتیجه گیری

در هر دما مدل‌های سینتیکی که پاسخ نزدیک به یکدیگر دارند مکانیسم‌های مشابه و نزدیک به یکدیگر دارند. مدل‌های 1، 2 و 3 مکانیسم مشابهی دارند و تفاوت آنها در تعداد اتم هیدروژن جذب شده شرکت کننده در واکنش است. مشاهده می گردد که شرکت دو اتم هیدروژن بطور همزمان در واکنش، سینتیک صحیح می باشد. مدل‌های 4، 5 و 6 نیز مکانیسم مشابهی دارند، تفاوت آنها در تعداد مولکول هیدروژن جذب شده شرکت کننده در واکنش و تأثیر داشتن یا نداشتن اتم اکسیژن جذب شده در سینتیک می باشد. مشاهده می گردد که شرکت یک مولکول H₂ در واکنش و اثر نداشتن اتم اکسیژن جذب شده در سینتیک، صحیح ترین رابطه می باشد.

با توجه به نتایج، دو مدل سینتیکی مختلف در دماهای بالا و پایین داریم که اختلاف آنها تفکیک CO روی سطح در دمای بالاتر است. این به آن دلیل است که دمای بالاتر، گرمای تفکیک پیوند C-O روی سطح را فراهم می کند که این مسأله از روی آنتالپی جذب و تفکیک CO اثبات می گردد. در دمای پایین بهترین مدل، مدل 2 و در دمای بالاتر مدل 6، هر دو بدون تأثیر فشار گاز بی اثر می باشد.

مکانیسم به گونه ای است که هیدروژناسیون هم با مونوکسید تفکیک شده و هم با مونوکسید تفکیک نشده انجام می

گیرد. در دمای پایین تفکیک نشدن آن مکانیسم غالب است و در دمای بالا تفکیک شدن آن.

آنتالپی جذب و تفکیک هیدروژن و مونوکسید کربن هر دو مثبت است بنابر این گرماگیر می باشند و آنتالپی جذب منفی

می باشد. از آنجا که جذب تشکیل پیوند است و با آزاد شدن گرما همراه است و شکستن پیوند گرماگیر می باشد این نتایج

صحیح می باشند.

پیوست

جدول اختصارات

ثابت سرعت واکنش هیدروژناسیون کربن مونوکساید	k_p
جزئی از مکانهای سطح است که بوسیله CO اشغال شده است	θ_{CO}
جزئی از مکانهای سطح است که بوسیله H ₂ اشغال شده است	θ_H
جزئی از مکانهای سطح است که بوسیله گاز بی اثر اشغال شده است	θ_{inert}
جزئی از مکانهای سطح که آزاد هستند	C_v
ثابت سرعت واکنش رفت جذب CO روی سطح	$k_{ads,CO}$
ثابت سرعت واکنش برگشت جذب CO روی سطح	$k_{des,CO}$
ثابت جذب CO روی سطح	b_{CO}
ثابت سرعت واکنش رفت جذب و تفکیک CO روی سطح	k'_{ads,H_2}
ثابت سرعت واکنش برگشت جذب و تفکیک CO روی سطح	k'_{des,H_2}
ثابت جذب و تفکیک H ₂ روی سطح	b'_{H_2}
ثابت سرعت واکنش رفت جذب H ₂ روی سطح	k_{ads,H_2}
در بالای مواد به معنای جذب سطح شده می باشد	*

مراجع

1. Chaumette, P.; Courty, Ph.; Kiennemann, A.; Ernst, B., Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: comparison of mechanistic aspects, *Top. in Catal.*, 2, pp 117–126, 1995.
2. Dictor, R.A.; Bell, A.T., Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts, *J. Catal.*, 97, pp 121–136, 1986.
3. Biloen, P.; Helle, J.N.; Sachtler, W.M.H., Incorporation of surface carbon into hydrocarbons during Fischer-Tropsch synthesis: mechanistic implications, *J. Catal.*, 58, pp 95–107, 1979.
4. Chuang, S.C.; Thian, Y.H.; Goodwin, Jr., J.G.; Wender, I., The use of probe molecules in the study of CO hydrogenation over SiO₂-supported Ni, Ru, Rh, and Pd, *J. Catal.*, 96, pp 396–407, 1985.
5. Nettelhoff, H.; Kokuun, R.; Ledakowicz, S.; Deckwer, W.-D., Studies on the kinetics of Fischer-Tropsch synthesis in slurry phase, *Ger. Chem. Eng.*, 8, pp 177–185, 1985.
6. Huff, Jr., G.A.; Satterfield, C.N., Stirred autoclave apparatus for study of the Fischer-Tropsch synthesis in a slurry bed. 2. Analytical procedures, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 22, pp 258–263, 1983.
7. Kellner, C.S.; Bell, A.T., The kinetics and mechanism of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium, *J. Catal.*, 70, pp 418–432, 1981.
8. Takoudis, C.G., Power rate law studies in heterogeneously catalyzed reactions, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 23, pp 149–153, 1984.
9. Lox, E.S.; Froment, G.F., Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, pp 71–82, 1993.
10. Hovi, J.-P.; Lahtinen, J.; Liu, Z.S.; Nieminen, R.M., Monte Carlo study of CO hydrogenation on cobalt model catalysts, *J. Chem. Phys.*, 102, pp 7674–7682, 1995.
11. Christopher J. Bertole, Gabor Kiss, and Charles A. Mims, The effect of surface-active carbon on hydrocarbon selectivity in the cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Catalysis*, 223, pp 309–318, 2004.
12. Zimmerman, W.H.; Bukur, D.B., Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis, *Can. J. Chem. Eng.*, 68, pp 292–301, 1990.
13. Dry, M.E.; Shingles, T.; Boshoff, L.J.; Oosthuizen, G.J., Rate of the Fischer-Tropsch reaction over iron catalysts, *J. Catal.*, 25, pp 99–104, 1972.
14. Anderson, R.B., Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, vol. 4, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956.
15. Bub, G.; Baerns, M., Prediction of the performance of catalytic fixed bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis, *Chem. Eng. Sci.*, 35, pp 348–355, 1980.
16. Shen, W.J.; Zhou, J.L.; Zhang, B.J., Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over precipitated iron catalyst, *J. Nat. Gas Chem.*, 4, pp 385–400, 1994.

17. Whitters, Jr., H.P.; Eleizer, K.F.; Mitchell, J.W., Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis and kinetic studies over supported cobalt carbonyl derived catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, pp 1807–1814, 1990.
18. Huff, Jr., G.A.; Satterfield, C.N., Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, pp 696–705, 1984.
19. Deckwer, W.-D.; Kokuun, R.; Sanders, E.; Ledakowicz, S., Kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis on suspended Fe/K catalyst. Rate inhibition by CO₂ and H₂O, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, pp 643–649, 1986.
20. Ledakowicz, S.; Nettelhoff, H.; Kokuun, R.; Deckwer, W.-D., Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on a potassium-promoted iron catalyst, *Top. Catal.*, 24, pp 1043–1049, 1985.
21. Sarup, B.; Wojciechowski, B.W., Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons, *Can. J. Chem. Eng.*, 67, pp 62–74, 1989.
22. Wojciechowski, B.W., The kinetics of the Fischer Tropsch synthesis, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30, pp 629–702, 1988.
23. Dixit, R.S.; Tavlarides, L.L., Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis, *Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, pp 1–9, 1983.
24. Chanenchuk, C.A.; Yates, I.C.; Satterfield, C.N., The Fischer-Tropsch synthesis with a mechanical mixture of a cobalt catalyst and a copper-based water gas shift catalyst, *Energy Fuels*, 5, pp 847–855, 1991.
25. Yates, I.C.; Satterfield, C.N., Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst, *Energy Fuels*, 5, pp 168–173, 1991.

Archive of SID