دومین کنفرانس احتراق ایران بهمن ماه 1386 - مشهد- دانشگاه آزاد اسلامی مشهد



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

⁴ سامی سالک^۱، حسین آتشی²، محمد مهدی فدایی³، ارسلان سالک⁴ کارشناس ارشد گروه مهندسی شیمی دانشکده مهندسی دانشگاه سیستان و بلوچستان samisalek@gmail.com

در این مقاله به مدلساری 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. پارامتر های معادلات سرعت از روش حداقل کردن تابع غیرخطی بوسیله الگوریتم لیونبرگ مارکوارت (LMA) و الگوریتم برنامه ریزی غیر خطی زنجیری (SQP) با کردن تابع غیرخطی بوسیله الگوریتم لیونبرگ مارکوارت (MA) و الگوریتم برنامه ریزی غیر خطی زنجیری (SQP) با استفاده از نرم افزار SQP) با معادلات از مون تحلیلی از موان تابع غیرخطی می بوسیله الگوریتم لیونبرگ مارکوارت (MA) و الگوریتم برنامه ریزی غیر خطی زنجیری (SQP) با استفاده از نرم افزار SQP بدست آمده است. رگرسیونها در MA و التواریتم اینان (MA) و الگوریتم برنامه میزی غیر خطی زنجیری (SQP) با استفاده از نرم افزار SQP بدست آمده است. رگرسیونها در SQP از ای (MA) و الگوریتم برنامه میزی غیر خطی زنجیری (SQP) با استفاده از نرم افزار SQP بدست آمده است. رگرسیونها در گرسیونها در SQP این (MA) و الگوریتم برنامه میزی غیر خطی زنجیری (SQP) با استفاده از نرم افزار SQP بدست آمده است. رگرسیونها در ترام از (MA) و الگوریتم برنامه مدین و با استفاده از آزمون فیشر تأیید شده است.

در دماهای مختلف متغیر است که به دلیل تأمین انرژی تفکیک واکنشگر CO روی سطح می باشد. در نهایت بـا ارزیـابی این نتایج و مدل ها مکانیسم اصلی واکنش بدست آمده است.

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

1– مقدمه

چكىدە

سنتز فیشر- تروپش یک واکنش شیمیایی کاتالیستی است که در آن کرین منوکسید و هیدروژن به هیدروکربن های مایع در شکلهای مختلف تبدیل می شوند. انواع کاتالیستهای به کار رفته معمولاً بر پایهٔ آهن و کبالت می باشند. کربن منوکسید به وسیلهٔ اکسیداسیون جزئی گاز طبیعی، ذغال سنگ و سوختهای بر پایهٔ 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 ایس 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 CH₂ میباشد. 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

- 2- عضو هيئت علمي- مهندسي شيمي
- 3- کارشناس ارشد مهندسی شیمی
 - 4- كاردان فنى مواد

¹⁻ کارشناس ارشد - مهندسی شیمی



هووی و همکارانش[10] آزمایش کردند که آیا واکـنش اتـصال مونـومر محـدود کننـده سـرعت اسـت یـا واکـنش اختتـام بـه 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، ییتس و ساتر فیلد در این زمینه فعالیت نموده انـد. تعدادی از این مدل های سینتیکی در جدول (1) آورده شده است.

	kP_{H_2}	[14 .13 .12]	
	$kP^a_{H_2}P^b_{CO}$	[15]	
	$\frac{kP_{H_2}P_{CO}}{P_{CO}+aP_{H_2O}}$	[16 .14 .12]	
	$\frac{kP_{H_2}^2P_{CO}}{P_{CO}P_{H_2} + aP_{H_2O}}$	[18 .17 .16]	
	$\frac{kP_{H_2}^2P_{CO}}{1+aP_{CO}P_{H_2}^2}$	[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]	
	$\frac{kP_{CO}^{1/2}P_{H_2}^{1/2}}{\left(1+aP_{CO}^{1/2}+bP_{H_2}^{1/2}\right)^2}$	[21]	
• C	$\frac{kP_{CO}P_{H_2}^{1/2}}{\left(1+aP_{CO}+bP_{H_2}^{1/2}\right)^2}$	[22]	
	$\frac{kP_{CO}P_{H_2}}{\left(1+bP_{CO}\right)^2}$	[25 .24 .23]	

جدول 1- مثالهایی از مدلهای سینتیکی برای هیدروژناسیون مونوکسید کربن

در همه این مدلسازی ها وابستگی به دما در پارامتر های سرعت و جذب در نظر گرفته شده است و مقادیر انرژی فعالسازی 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 2°190 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 استوکیومتریک 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 C[°](20) 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 آنلایین (متصل، HP5890 With FID and 60 m Supelco SPB-1Column) هیدروکربنها (پارافینها والفینها) از Cl تا C2 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 بکارگرفته شده است. شارژ کاتالیست با ذرات 180 تا 250 میکرومترو و 0.3 گرم با رقیق کننده SiC به میزان 230 گرم و انداره 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 H_2 که جذب سطح و تفکیک شده است واکنش می دهـد. بنابراین چنانچه واکنش سطح کنترل کننده سرعت باشد رابطه سرعت به صورت زیر است:

$$CO^{*} + 4H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CH_{3}OH^{*} \xrightarrow{k_{pl}} CH_{2}^{*} + H_{2}O$$

$$-r_{co} = k_{p}\theta_{co}\theta_{H}^{4}$$

$$(1)$$

$$(2)$$

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

$$CO + S \xleftarrow{k_{ads,CO}} CO^*$$
(3)

$$k_{ads,CO}P_{CO}C_{v} - k_{des,CO}\theta_{CO} = 0 \tag{4}$$

$$b_{CO} = \left(k_{ads,CO} \middle/ k_{des,CO}\right) \tag{5}$$

ثابت تعادلی جذب کربن مونوکساید می باشد. برای جذب و تفکیک H_2 روی سطح داریم: b_{CO}

$$H_2 + 2S \xleftarrow{k_{ads,H_2}}{2} 2H^* \tag{7}$$

$$k'_{ads,H_2} P_{H_2} C_{\nu}^{2} - k'_{des,H_2} \theta_{H}^{2} = 0$$
(8)

$$\theta_{H} = (b_{H_{2}}^{\prime} P_{H_{2}})^{0.5} C_{\nu}$$
⁽⁹⁾

نفکیک CO روی سطح، k'_{des,H_2} ثابت سرعت واکنش برگشت جذب و تفکیک CO روی سطح، k'_{des,H_2} ثابت سرعت واکنش برگشت جذب و تفکیک: k'_{ads,H_2} تفکیک CO روی سطح داریم: CO روی سطح می باشد. برای جذب گاز بی اثر روی سطح داریم: $b'_{H_2} \to CO$ روی سطح $s \leftrightarrow b'_{dds,Ime}$ (10)

دومین کنفرانس احتراق ایران بهمن ماه 1386 - مشهد- دانشگاه آزاد اسلامی مشهد



$$\begin{split} & \text{rescaled the set of the s$$



سرعت مدل 6 بدست می آید که در جدول 2 آورده شده است.

مدل سينتيكى	مكانيسم شروع زنجيره	مدل
$-r_{CO} = \frac{k_p b_{CO} P_{CO} (b'_{H_2} P_{H_2})^2}{\left(1 + b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + P_{ine}\right)^5}$	$CO^* + 4H^* \xrightarrow{k_p} CH_3OH^* \xrightarrow{k_{p1}} CH_2^* + H_2O$	1
$-r_{CO} = \frac{k_p b_{CO} P_{CO} b'_{H_2} P_{H_2}}{\left(1 + b_{CO} P_{CO} + \left(b'_{H_2} P_{H_2}\right)^{0.5} + P_{ine}\right)^3}$	$CO^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CHOH^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{k_{p1}} CH_{3}OH^{*}$ $CH_{3}OH^{*} \xrightarrow{k_{p2}} CH_{2}^{*} + H_{2}O$	2
$-r_{CO} = \frac{k_p b_{CO} P_{CO} (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5}}{\left(1 + b_{CO} P_{CO} + (b'_{H_2} P_{H_2})^{0.5} + P_{ine}\right)^2}$	$CO^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CHO^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{p1}} CHOH^{*}$ $CHOH^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{p2}} CH_{2}OH^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{p3}} CH_{3}OH^{*}$ $CH_{3}OH^{*} \xrightarrow{k_{p4}} CH_{2}^{*} + H_{2}O$	3

جدول 2- روابط سرعت بدست آمده و مكانيسم شروع زنجيره

دومين كنفرانس احتراق ايران بهمن ماه 1386 - مشهد- دانشگاه آزاد اسلامی مشهد



$-r_{CO} = \frac{k_{H_2} b_{H_2} P_{H_2}}{1 + b_{CO} P_{CO} + b_{H_2} P_{H_2} + P_{ine}}$	$CO^* + 2H_2^* \xrightarrow{k_p} CH_3OH^* \xrightarrow{k_{p1}} CH_2^* + H_2O$	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
$-r_{CO} = \frac{k_p (b'_{CO} P_{CO})^{0.5} b_{H_2} P_{H_2}}{\left(1 + 2(b'_{CO} P_{CO})^{0.5} + b_{H_2} P_{H_2} + P_{ine}\right)^2}$	$C^* + H_2^* \xrightarrow{k_p} CH_2^*$	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 بـرازش بـا اسـتفاده از آزمون فیشر انجام شده است که همه مدلها با دقت 1-α= 0.95 تأیید شده اند. با مقایسه نتایج و تحلیلهای آماری با استفاده از (بزرگترین مقدار)، S^2 و متوسط مربعات خطا، MSE، (کوچکترین مقدار) بهترین مدل انتخاب شده است. تعریفهای آماری R^2 و نحوه محاسبه F-model بصورت زیر می باشد.

روابط مجموع مربعات خطا و كل:

- (37)
- (38)
- (39)

روابط میانگین مربعات رگرسیون و خطا و کل:

- (40)
- (41)
 - (42)

واريانس داده ها يا ميانگين مربعات باقيمانده:

آزمون فيشر (F- Test):

$$R^{2} = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST}$$

 $MST = \frac{SST}{df \ of \ Total}$

 $SSE = \sum (r_{mod \ el} - \overline{r}_{exp})^2$

 $SSE = \sum (r_{exp} - \overline{r}_{mod \ el})^2$

 $MSR = \frac{SSR}{df \ of \ Regression}$

SSE

 $MSE = \frac{SSE}{df \ of \ Residual} = \frac{SSE}{n_T - r}$

SSE

SST = SSR + SSE

$$S^{2} = \frac{\sum_{j=l}^{k} \left(r_{exp} - \overline{r}_{mod \ el} \right)^{2}}{n-r}$$

$$F = \frac{MSR}{MSE}$$

www.SID.ir

(44)

(45)



مقادیر F-method را از جداول آماری بر اساس درجات آزادی رگرسیون و باقیمانده (خطا) و فاصله اعتماد (مقادی 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-mothod بیشتر بود مدل صحیح است و می تواند وابستگی متغیر وابسته را به متغیر های مستقل بیان کند. نتایج R² برای دمای 210 درجه سانتیگراد در جدول (2) و برای دمای 221 درجه سانتیگراد در جدول (3) و برای دمای درجه سانتیگراد در جدول (3) خلاصه شده است.

جناول ٥ تفايج						
	SQP	SQP & Pine	LMA	LMA & Pine	مدل	
ſ	0/972	0/973	0/972	0/973	1	
ſ	0/981	0/979	0/981	0/979	2	
ſ	0/957	0/980	-	0/980	3	
ſ	0/925	0/925	0/925	0/925	4	
ſ	0/918	0/913	-	0/913	5	
	0/917	0/912	0/917	0/912	6	
						-

جدول 3- نتایج R² برای دمای 210 درجه سانتیگراد

برای دمای 2⁰0^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 ²R نزدیک به مدل 2 دارد. مشخصه مشترک مکانیسم آنها جذب هر دو واکنشگر و نیز تفکیک H₂ روی سطح کاتالیست است. آنتالپی جذب و تفکیک هیدروژن مثبت و جذب CO منفی است که به معنی گرمازا بودن آن است. آنتالپی جـذب و تفکیک CO مثبت می باشد که به معنای گرماگیر بودن آن است.

ها 🌑	ادیر پارامتر	ں 4– مقا	مدول	.
4	Parameter	Estima	ite	
	b_{CO}	10.21	9	
	$b_{\scriptscriptstyle CO}$	0.396	5	
	b'_{H_2}	0.068	3	
	ANOVA(a)	ول 5-	جد	
Source	Sum of S	Squares	df	Mean Squa
Regression	0.27	79	3	0.093
Residual	0.00)1	4	0.000
Uncorrected Total	1 0.28	30		
Corrected Total	0.03	34	l	1

Dependent variable: -rco

R squared = 1 - (Residual Sum of Squares) / (Corrected Sum of Squares) = 0.981





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

جدول 6- نتایج R2 برای دمای 221 درجه سانتیگراد

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

1-3– مكانيسم واكنش

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.

$CO + S \xleftarrow{k_{ads,CO}} CO^*$	(21)
$CO + 2S \xleftarrow{k_{ads,CO}} C^* + O^*$	(22)
$H_2 + 2S \xleftarrow{k_{ads,H_2}}{2H^*} 2H^*$	(23)
$CO^* + 2H^* \xrightarrow{k_p} CHOH^* + 2H^* \xrightarrow{k_{pl}} CH_3OH^*$	(24)
$CH_{3}OH^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{p2}} CH_{3}^{*} + H_{2}O$	(25)
م تواند تولید محصولات هیدروژندار را نیز از طریق هیدروژناسیون مونوکسید کربن توجیه کند.	واسطه اكسيژندار فوق مے
$C^* + 2H^* - \frac{k_p}{C} \sim CH^*$	(26)

$$C^* + 2H^* \xrightarrow{k} H_2O$$

$$(20)$$

$$(27)$$

$$CH_{3}^{*} + CO^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CH_{3}CH_{2}O^{*}$$

$$(28)$$

$$CH_{3}CH_{2}O^{*} \xrightarrow{k_{p}} CH_{3}CH_{2}O^{*}$$

$$(28)$$

$$CH_{3}CH_{2}O^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{\kappa_{p}} CH_{3}CH_{2} + H_{2}O$$
⁽²⁹⁾

$$CH_{3}^{*} + C^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CH_{3}CH_{2}^{*}$$
(30)
$$e^{i\Sigma_{1}} CH_{3}CH_{2}^{*} e^{i\Sigma_{2}} CH_{3}CH_{2}^{*} CH_{3}CH_{3}CH_{3}^{*} CH_{3}CH_{3}CH_{3}^{*} CH_{3}CH_{3}CH_{3}CH_{3}^{*} CH_{3}$$

$$CH_{3}(CH_{2})_{n-1}^{*} + CO^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CH_{3}(CH_{2})_{n}^{*}O \qquad n = 2 \rightarrow n$$

$$CH_{3}(CH_{2})_{n}^{*}O + 2H^{*} \xrightarrow{k_{p}} CH_{3}(CH_{2})_{n}^{*} + H_{2}O \qquad (31)$$

$$CH_3(CH_2)_{n-1}^* + C^* + 2H^* \xrightarrow{k_p} CH_3(CH_2)_n^*$$

(33) واکنش های اختتام زنجیر به فرم زیر می باشد. پارافین:



$$CH_{3}(CH_{2})_{n-l}^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{l,p}} C_{n}H_{2n+2} \qquad \qquad n = 2 \to n$$
(34)

الفين:

$$CH_{3}(CH_{2})_{n-l}^{*}O + H^{*} \xleftarrow{k_{l,o}} C_{n}H_{2n} + H_{2}O$$

$$CH_{3}(CH_{2})_{n-l}^{*} \xleftarrow{k_{l,o}} C_{n}H_{2n} + H^{*}$$

$$(35)$$

$$(35)$$

$$(35)$$

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

$$C_{n}H_{2n} + S \xleftarrow{k_{t,0}} C_{n}H_{2n}^{*}$$

$$C_{n}H_{2n}^{*} + H^{*} \xrightarrow{k_{SH}} CH_{3}(CH_{2})_{n-1}^{*}$$

$$C_{n}H_{2n}^{*} + 2H^{*} \xrightarrow{k_{SH}} C_{n}H_{2n+2}$$

$$(37)$$

$$(38)$$

$$(38)$$

$$(39)$$

4- نتيجه گيرى

در هر دما مدلهای سینتیکی که پاسخ نزدیک به یکدیگر دارند مکانیسمهای مشابه و نزدیک به یکدیگر دارنـد. مـدلهای 1، 2 و 3 مکانیسم مشابهی دارند و تفاوت آنها در تعداد اتم هیدروژن جذب شده شـرکت کننـده در واکـنش است. مـشاهده مـی گردد که شرکت دو اتم هیدروژن بطور همزمان در واکنش، سینتیک صحیح می باشد. مدلهای 4، 5 و 6 نیز مکانیسم مـشابهی دارند، تفاوت آنها در تعداد مولکول هیدروژن جذب شده شرکت کننده در واکنش و تأثیر داشتن یا نداشتن اتم اکـسیژن جـذب شده در سینتیک می باشد. مشاهده می گردد که شرکت یک مولکول H₂ در واکنش و اثر نداشتن اتم اکسیژن جـذب سیده در سینتیک می باشد. مشاهده می گردد که شرکت یک مولکول H₂ در واکنش و اثر نداشتن اتم اکسیژن جـذب شـده در

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 پیون گرماگیر می باشد این نتایج صحیح می باشند.



پيوست



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



- 17. Whiters, Jr., H.P.; Eleizer, K.F.; Mitchell, J.W., <u>Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis and kinetic studies over</u> 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., <u>Kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis on</u> 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., <u>Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on a potassium-promoted iron catalyst</u>, *Top. Catal.*, 24, pp 1043–1049, 1985.
- 21. Sarup, B.; Wojciechowski, B.W., <u>Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. II. Kinetics of carbon</u> 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., <u>Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis</u>, *Ind.Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, pp 1–9, 1983.
- 24. Chanenchuk, C.A.; Yates, I.C.; Satterfield, C.N., <u>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.</u>
- 25. Yates, I.C.; Satterfield, C.N., <u>Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst</u>, *Energy Fuels*, 5, pp 168–173, 1991.