

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



# شبیه سازی شبه همگن راکتور بستر ثابت در فرایند GTL با توجه به غیر فعال شدن کاتالیست

دانشجو:

لیلا گرامی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی گرایش شبیه سازی کنترل و طراحی فرایندها

استاد راهنما:

دکتر شاهرخ شاه حسینی

استاد مشاور:

دکتر حمید گنجی

شهریور ۱۳۸۷

# چکیده

بدست آوردن سینتیک واکنشهای شیمیایی از مهمترین مراحل برای طراحی رآکتورها به حساب می آید. سرعت واکنشهای کاتالیستی علاوه بر محدودیتهای جذب و نفوذ تحت تاثیر محدود کننده فعالیت نیز می باشد. به عبارت دیگر هنگام واکنش در سطح کاتالیست چند فرایند دیگر همزمان رخ می دهد که سبب کاهش توانایی سطح کاتالیست برای انجام واکنش می گردد.

در این پروژه غیر فعال شدن کاتالیست دو عامله آهن - زئولیت برای فرایند سنتز فیشر تروپش در رآکتور بستر ثابت در شرایط مختلف دما، فشار و نسبت  $H_2/CO$  مورد مطالعه قرار گرفته است. برای توسعه مدل غیر فعال شدن کاتالیست مدل یک بعدی، شبه همگن و شبه پایای<sup>۱</sup> رآکتور با در نظر گرفتن سینتیک غیر فعال شدن کاتالیست حل شده است. مدل های مختلف سینتیک غیر فعال شدن اعم از خطی، اکسپوننشیال، توانی و هایپربولیک در نظر گرفته شد. سپس مجموعه معادلات دیفرانسیل معمولی حاصل از مدلسازی رآکتور با استفاده از روش رانگ کاتای مرتبه ۴ حل شده است. برای معتبر سازی مدل با طراحی آزمایش، ۸ آزمایش در شرایط مختلف انجام شده است. با استفاده از بهینه سازی پارامترهای سینتیکی بهترین مدل برای غیر فعال شدن کاتالیست بدست آمده است. در نهایت مشخص شد که مدل اکسپوننشیال تعمیم یافته بهترین مدل با کمترین میانگین خطای نسبی یعنی ۰/۰۲۰۴ بوده و با داده های تجربی سازگاری خوبی دارد. از آنجا که غیر فعال شدن کاتالیست عامل پویایی سیستم می باشد، مدل پویای سیستم نیز در انتها حل گردید و نتایج آن با مدل شبه پایا مقایسه شد. این مقایسه نشان داد که هر دو مدل شبه پایا و مدل پویا در حضور غیر فعال شدن کاتالیست نتایج شبیه به هم با اختلاف اندک و خطای نسبی ۰/۰۰۰۱۰۲۰ را پیش بینی می نماید.

واژه های کلیدی:

فرایند فیشر تروپش<sup>۲</sup> - مدلسازی شبه همگن<sup>۳</sup> - مدلسازی شبه پایا - غیر فعال شدن کاتالیست

---

1- Quisa-steady state

2- Fischer Tropsch

3- Pusedo-homogenous

صفحه	عنوان
۱	مقدمه.....
۳	<b>فصل ۱ GTL</b> و غیر فعال شدن کاتالیست.....
۴	۱-۱. مقدمه.....
۴	۲-۱. تکنولوژی تبدیل گاز به مایع.....
۶	۱-۲-۱. تولید گاز سنتز.....
۶	۲-۲-۱. سنتز فیشر تروپش.....
۱۲	۳-۲-۱. خالص سازی محصولات.....
۱۳	۳-۱. غیر فعال شدن کاتالیست.....
۱۴	۱-۳-۱. مکانیسمهای کلی غیر فعال شدن کاتالیست.....
۲۷	۲-۳-۱. کاتالیستهای دو عامله.....
۲۸	۳-۳-۱. مروری بر مطالعات غیر فعال شدن کاتالیست در فرایند FT.....
۴۴	<b>فصل ۲</b> راکتور بستر ثابت و مدل سازی آن.....
۴۵	۱-۲. مقدمه.....
۴۶	۲-۲. دسته بندی عمومی روشهای مدل سازی راکتورهای بستر ثابت.....
۴۶	۱-۲-۲. مدل های پیوسته.....
۴۸	۲-۲-۲. مدل سلولی یا گسسته.....
۴۹	۳-۲. مدل سازی پایا و شبه همگن راکتور بستر ثابت.....
۵۳	۱-۳-۲. معیار ساده سازی مدل های شبه همگن.....
۵۷	۲-۳-۲. روش حل مدل.....
۵۷	۴-۲. مدل سازی دینامیکی شبه همگن راکتور بستر ثابت.....
۵۹	۱-۴-۲. مدل ریاضی دینامیکی.....
۶۱	۲-۴-۲. روش حل مدل دینامیکی.....
۶۳	۵-۲. مروری بر مدل سازی راکتور بستر ثابت در فرایند فیشر تروپش.....
۶۵	<b>فصل ۳</b> انجام آزمایشات غیر فعال شدن کاتالیست.....
۶۶	۱-۳. مقدمه.....
۶۶	۲-۳. شرایط آزمایشگاهی.....
۶۶	۱-۲-۳. تهیه کاتالیست و آماده سازی آن.....
۶۸	۲-۲-۳. سیستم اندازه گیری سینتیک واکنشها.....
۷۲	۳-۲-۳. پارامترهای موثر در غیر فعال شدن کاتالیست.....
۷۴	۴-۲-۳. نتایج حاصل از آزمایشات.....

۷۵	<b>فصل ۴</b> شبیه سازی و نتایج حاصل از آن.....
۷۶	۱-۴. مقدمه.....
۷۶	۲-۴. شبیه سازی شبه همگن راکتور بستر ثابت.....
۷۷	۱-۲-۴. شبیه سازی شبه پایا.....
۸۰	۲-۲-۴. شبیه سازی پویا (دینامیکی).....
۸۱	۳-۴. مدل غیر فعال شدن کاتالیست.....
۸۴	۱-۳-۴. بهترین مدل غیر فعال شدن.....
۸۵	۲-۳-۴. نتایج حاصل از شبیه سازی با غیر فعال شدن کاتالیست.....
۹۱	۳-۳-۴. نتایج حاصل از شبیه سازی پایا و شبه پایای غیر هم دمای راکتور.....
۹۷	نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۱۰۰	مراجع و مآخذ.....

## فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱. نمای شماتیک تبدیل گاز به هیدروکربن [۶].....	۶.....
شکل ۱-۲. واکنشهای سنتز فیشر تروپش [۱].....	۱.....
شکل ۱-۳. مکانیسم تشکیل زنجیره کربنی [۱].....	۸.....
شکل ۱-۴. راکتور بستر ثابت ساسول [۷].....	۱۰.....
شکل ۱-۵. راکتور بستر دوغابی حبابی [۸].....	۱۰.....
شکل ۱-۶. راکتور بستر سیال چرخشی [۸].....	۱۱.....
شکل ۱-۷. راکتور بستر سیال ثابت [۸].....	۱۲.....
شکل ۱-۸. کاهش فعالیت کاتالیست با زمان [۱۲].....	۱۴.....
شکل ۱-۹. انواع سمی شدن به صورت تغییرات فعالیت بر حسب غلظت نرمال سم [۹].....	۱۶.....
شکل ۱-۱۰. نمای شماتیک فرایند سمی شدن [۱۲].....	۱۷.....
شکل ۱-۱۱. نمای شماتیک کک زایی [۱۲].....	۲۱.....
شکل ۱-۱۲. نمای شماتیک کلوخه شدن: از بین رفتن خلل و فرج [۱۲].....	۲۳.....
شکل ۱-۱۳. نمای شماتیک کلوخه شدن: تجمع سایتهای فلزی [۱۲].....	۲۳.....
شکل ۱-۱۴. غیر فعال شدن کاتالیست آهن با ارتقادهنده های فلزی مختلف [۲۲].....	۳۱.....
شکل ۱-۱۵. توزیع فعالیت نسبی کاتالیست آهن بعد از گذشت زمان [۲۴].....	۳۲.....
شکل ۱-۱۶. منحنی تغییرات C/Ru در دماهای K ۴۷۳-۵۷۳ در فشار ۴ atm [۲۵].....	۳۴.....
شکل ۱-۱۷. منحنی تغییرات C/Ru در دماهای K ۴۷۳-۵۷۳ و $WHSV = 1/16 \text{ h}^{-1}$ [۲۵].....	۳۵.....
شکل ۱-۱۸. پایداری کاتالیست Co/SiO <sub>2</sub> در نسبتهای مختلف H <sub>2</sub> /CO شرایط واکنش [۲۸]: H <sub>2</sub> /CO=1, P=2Mpa, T=230c, GHSV=1000h <sup>-1</sup> ; H <sub>2</sub> /CO=2, P=2Mpa, T=210c, GhSV=1000h <sup>-1</sup> .....	۳۷.....
شکل ۱-۱۹. مقایسه سرعت واکنش FT روی کاتالیست آهن تنها در دمای ۲۸۰°C [۲۹].....	۳۹.....
شکل ۱-۲۰. سرعت غیر فعال شدن کاتالیست آهن تنها در دمای ۲۶۰°C و فشار کل ۱۰ atm و نسبتهای مختلف H <sub>2</sub> و CO خوراک [۲۹].....	۴۰.....
شکل ۱-۲۱. سرعت غیر فعال شدن کاتالیست Fe/K در دمای ۲۶۰°C و فشار کل ۱۰ atm و نسبتهای مختلف H <sub>2</sub> و CO خوراک [۲۹].....	۴۰.....

عنوان	صفحه
شکل ۱-۲۲. سرعت غیر فعال شدن کاتالیست آهن تنها در $PH_2=1/2 atm$ و $PCO=0.8 atm$ و فشار کل $10 atm$ در دماهای مختلف واکنش [۲۹].....	۴۱
شکل ۱-۲۳. فعالیت نرمال شده در $Fe/K$ در $PH_2=1/2 atm$ و $PCO=0.8 atm$ و فشار کل $10 atm$ در دماهای مختلف واکنش [۲۹].....	۴۲
شکل ۱-۲. نمای شماتیک دسته بندی مدلسازی پیوسته راکتور [۳۳].....	۴۶
شکل ۲-۲. نمای شماتیک دسته بندی مدلسازی یکبندی سلولی راکتور [۳۳].....	۴۸
شکل ۲-۳. نمای شماتیک المان راکتور.....	۴۹
شکل ۱-۳. سیستم بررسی سینتیک واکنشهای سنتز فیشر - تروپش: $V$ شیر، $MFC$ : کنترلر دبی جریان، $CV$ : شیر یکطرفه، $GMC$ : محفظه اختلاط گازها، $SV$ : شیر اطمینان، $MFM$ : سیستم اندازه گیری دبی مایع، $CEM$ : دستگاه کنترل دبی مایع، تبخیر مایع و اختلاط مایع و گاز، $PC$ : کنترلر فشار، $Totalizer$ : کنتور گاز [۴۰].....	۶۷
شکل ۲-۳. شماتیک راکتور بستر ثابت مورد استفاده در تحقیق حاضر.....	۶۸
شکل ۱-۴. فلو چارت الگوریتم حل.....	۸۵
شکل ۲-۴. مقایسه نتایج آزمایشگاهی با مقادیر حاصل از شبیه سازی -کسر مولی هیدروژن در خروجی راکتور در شرایط آزمایشگاهی $H_2/CO=0/5$ ، فشار $13$ بار ، دمای $543 K$ و $GHSV=1000$ .....	۸۸
شکل ۳-۴. مقایسه نتایج آزمایشگاهی با مقادیر حاصل از شبیه سازی -کسر مولی منوکسیدکربن در خروجی راکتور در شرایط آزمایشگاهی $H_2/CO=0/5$ ، فشار $13$ بار ، دمای $543 K$ و $GHSV=1000$ .....	۸۹
شکل ۴-۴. مقایسه غلظت منوکسیدکربن در خروجی راکتور در دماهای متفاوت. $H_2/CO=2$ ، فشار $13$ بار ، $GHSV=1000$ .....	۹۰
شکل ۵-۴. مقایسه غلظت منوکسیدکربن در خروجی راکتور در دماهای متفاوت. $H_2/CO=2$ ، فشار $21$ بار ، $GHSV=1000$ .....	۹۱
شکل ۶-۴. مقایسه غلظت منوکسیدکربن در طول راکتور در زمانهای متفاوت. $H_2/CO=0/5$ ، دما $543 K$ ، $GHSV=1000$ ،.....	۹۲

صفحه	عنوان
۹۳.....	شکل ۴-۷. مقایسه غلظت منوکسید کربن طی زمان. $H_2/CO=0.5$ ، دما $543K$ ، $GHSV=1000$ ،
۹۴.....	شکل ۴-۸. پروفایل دمایی راکتور در زمانهای مختلف. $H_2/CO=0.5$ ، دما $543K$ ، $GHSV=1000$ ،
۹۵.....	شکل ۴-۹. دمای داغ در زمانهای مختلف نسبت به مکان. $H_2/CO=0.5$ ، دما $543K$ ، $GHSV=1000$ ،
۹۶.....	شکل ۴-۱۰. مقایسه کسر مولی منوکسید کربن در خروجی راکتور در دو شبیه سازی شبه پایا و پویا. $H_2/CO=0.5$ ، دما $543K$ ، $GHSV=1000$ ،



صفحه	عنوان
۲۶.....	جدول ۱-۱. مثالهایی از مدل‌های غیر فعال شدن کاتالیست [۱۱].....
۳۴.....	جدول ۱-۲. سرعت متانیزاسیون و کک رسوب شده بر حسب دما [۲۳].....
۳۶.....	جدول ۱-۳. شکل‌های توابع غیر فعال شدن کاتالیست [۲۳].....
۷۰.....	جدول ۳-۱. شرایط آزمایشگاهی و عوامل موثر در غیر فعال شدن کاتالیست.....
۷۱.....	جدول ۳-۲. آزمایش‌های لازم برای به دست آوردن مدل غیر فعال شدن کاتالیست آهن-زئولیت.....
۸۰.....	جدول ۴-۱. واکنش‌های صورت گرفته در فرایند فیشر تروپش تحت کاتالیست آهن-ئولیت [۴۰].....
۸۱.....	جدول ۴-۲. رابطه بین سرعت واکنشها [۴۰].....
۸۱.....	جدول ۴-۳. اطلاعات مدل سینتیکی [۴۰].....
۸۶.....	جدول ۴-۴. مدل‌های غیر فعال شدن استفاده شده در مدل راکتور.....
۸۷.....	جدول ۴-۵. پارامترهای مدل غیر فعال شدن کاتالیست.....

## فهرست علائم اختصاری

---

$c_i$	: غلظت جزء $i$ ( $\text{mol/m}^3$ )
$A_c$	: سطح مقطع المان در جهت محور راکتور ( $\text{m}^2$ )
$E$	: انرژی اکتیواسیون واکنش ( $\text{J/mol}$ )
$E_d$	: انرژی اکتیواسیون سرعت غیر فعال شدن ( $\text{J/mol}$ )
$k$	: ثابت سرعت واکنش ( $\text{mole/s/kg}_{\text{cat}}/\text{kPa}$ )
$k_d$	: ثابت سرعت غیر فعال شدن کاتالیست ( $1/\text{hr}$ )
$u_s$	: سرعت ظاهری <sup>1</sup> حرکت توده سیال در جهت $Z$ ( $\text{m/s}$ )
$n_d$	: نفوذ محوری مولی ( $\text{mol/m}^2/\text{s}$ )
$R_i$	: سرعت واکنش جزء $i$ ( $\text{mol/kg}_{\text{cat}}.\text{s}$ )
$R_g$	: ثابت گازها ( $\text{kPa m}^3/\text{mol/K}$ )
$\rho_b$	: دانسیته کاتالیست در بستر ( $\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3$ )
$a$	: فعالیت کاتالیست (-)
$V$	: حجم المان ( $\text{m}^3$ )
$c_p$	: ظرفیت حرارتی فاز گاز ( $\text{J/kg/K}$ )
$\rho_g$	: دانسیته گاز ( $\text{kg/m}^3$ )
$\Delta H_i$	: گرمای واکنش جزء $i$ ( $\text{J/mol}$ )
$p$	: فشار عملیاتی ( $\text{Kpa}$ )
$p_{CO}$	: فشار جزئی منوکسید کربن ( $\text{Kpa}$ )
$p_{H_2}$	: فشار جزئی منوکسید کربن ( $\text{Kpa}$ )
$R$	: شعاع لوله راکتور ( $\text{m}$ )
$T$	: دمای بستر ( $\text{K}$ )
$T_c$	: دمای خنک کننده ( $\text{K}$ )
$m$	: تعداد واکنش
$n$	: تعداد اجزاء
$U$	: ضریب کلی انتقال حرارت ( $\text{w/m}^2\text{s}$ )
$Z$	: محور راکتور ( $\text{m}$ )

---

1 - Superficial velocity

## فهرست علائم اختصاری

---

$\varepsilon$  : تخلخل بستر

$D_{eai}$ : ضریب نفوذ محوری موثر جزء  $i$  ( $m^2/s$ )

$\lambda_{ea}$ : ضریب هدایت حرارتی موثر محوری ( $w/m K$ )

$X_{jCO}$ : درصد تبدیل واکنش  $j$  به مولهای منوکسید کربن در خوراک

$v$ : ضریب استوکیومتری

$f_n$ : تابعی از غلظت اجزا

$\Phi(C)$ : تابع غیر فعال شدن کاتالیست بر حسب رسوب کربن

# مقدمه

به دلیل محدودیت ذخایر نفتی و مسائل زیست محیطی در آینده نزدیک انتظار می رود که منابع صنایع شیمیایی از نفت خام به گاز طبیعی متمایل شود. برای این منظور ابتدا گاز طبیعی به گاز سنتز که مخلوطی از منوکسید کربن و هیدروژن است تبدیل می شود. سپس این گاز سنتز طی فرایندی موسوم به سنتز فیشر تروپش<sup>۱</sup> تبدیل به مایعات ارزشمندی مثل بنزین، متانل، دی اتیل اتر و غیره می گردد. کل این فرایند از ابتدا یعنی تبدیل گاز سنتز تا تولید هیدروکربنهای مایع به فرایند گاز به مایع GTL شهرت دارد.

طی سالهای گذشته تحقیقات بسیاری در زمینه مدلسازی راکتورهای بستر ثابت چه به صورت همگن و چه به صورت شبه همگن انجام شده است. اما مدلسازی راکتور فرایند تبدیل گاز سنتز به مایع چندان مورد بررسی قرار نگرفته است و تعداد معدودی مقاله و منابع علمی در مورد مدلسازی راکتور های این فرایند خاص موجود می باشد. از آنجا که این فرایند به دلیل تولید هیدروکربنهای باارزش از جمله بنزین و گازوییل بسیار مورد توجه است، از این رو اهمیت مطالعه و بررسی بیشتر در مدلسازی راکتورهای آن به ویژه در کشورمان ایران که با کمبود منابع سوختی بنزین و گازوییل مواجه است کاملاً مشهود می باشد. از این رو پژوهشگاه صنعت نفت ایران با توجه به این نیاز اقدام به ساخت پایلوت راکتور بستر ثابت برای این فرایند نموده است و تحقیقات گسترده ای را در زمینه سینتیک واکنش، مدلسازی راکتور (همگن و شبه همگن) و ... آغاز کرده است.

در فصل اول این کار ابتدا به معرفی فرایند تبدیل گاز به مایع و به دنبال آن فرایند فیشر تروپش پرداخته شده است سپس به بررسی غیر فعال شدن کاتالیست و مکانیسمهای آن اشاره شده است و در پایان فصل نیز مروری بر کارهای مطالعاتی روی غیر فعال شدن کاتالیست در فرایند فیشر تروپش شده است. در فصل دوم در باره مدلسازی راکتور بستر ثابت و انواع آن صحبت شده است و در ادامه درباره مدل راکتور فیشر تروپش بحث شده است. در فصل سوم به آزمایشات انجام شده برای مطالعات سینتیک غیر فعال شدن پرداخته شده است. فصل چهارم به شبیه سازی انجام شده در کار حاضر و نتایج حاصل از آن و به دست آوردن مدل غیر فعال شدن می پردازد.

---

1 -Fischer Tropsch

# فصل ۱

GTL و غیر فعال شدن

کاتالیست

## ۱-۱. مقدمه

همانطور که در فصل قبل گفته شد در آینده منابع مورد استفاده صنایع شیمیایی از نفت خام به گاز طبیعی به دلیل محدودیت ذخایر نفتی و مسائل زیست محیطی متمایل می شود. برای این منظور ابتدا گاز طبیعی به گاز سنتز که مخلوطی از منوکسید کربن و هیدروژن است تبدیل می شود. سپس گاز سنتز طی فرایندی موسوم به سنتز فیشر تروپش تبدیل به مایعات ارزشمندی مثل بنزین، متانل، دی اتیل اتر و غیره می گرد. برای اولین بار در سال ۱۹۰۲ تولید متان از هیدروژناسیون CO توسط Sabatier و Sanderens در اثر عبور دادن مخلوط CO و H<sub>2</sub> از روی کاتالیست های Ni، Fe و Co کشف گردید. در سال ۱۹۲۳ فیشر<sup>۱</sup> و تروپش<sup>۲</sup> هیدروکربن های مایع را با استفاده از کاتالیست آهن الکید<sup>۳</sup> تولید کردند. به همین دلیل این فرایند به فرایند فیشر تروپش شهرت یافت. این فرایند به صورت صنعتی در سال ۱۹۴۵ با ظرفیت ۶۰۰ هزار تن در سال به بهره برداری رسید. به علت فراوانی منابع ارزان قیمت نفت طی سال های ۱۹۷۰-۱۹۵۵ استفاده از فرایند فیشر تروپش به صورت صنعتی توسعه نیافت. کل این فرایند یعنی از تبدیل گاز سنتز تا تولید هیدروکربنها به فرایند گاز به مایع (GTL) موسوم می باشد

## ۱-۲. تکنولوژی تبدیل گاز به مایع

این تکنولوژی که تبدیل گاز طبیعی به مایع است به سه دسته تقسیم می شود: ۱- تکنولوژی گاز به متانل ۲- تکنولوژی گاز به دی متیل اتر DME ۳- تکنولوژی گاز به هیدروکربن. که بیشتر تمرکز

---

1- Fischer  
2- Tropsch  
3- Alkalized Fe

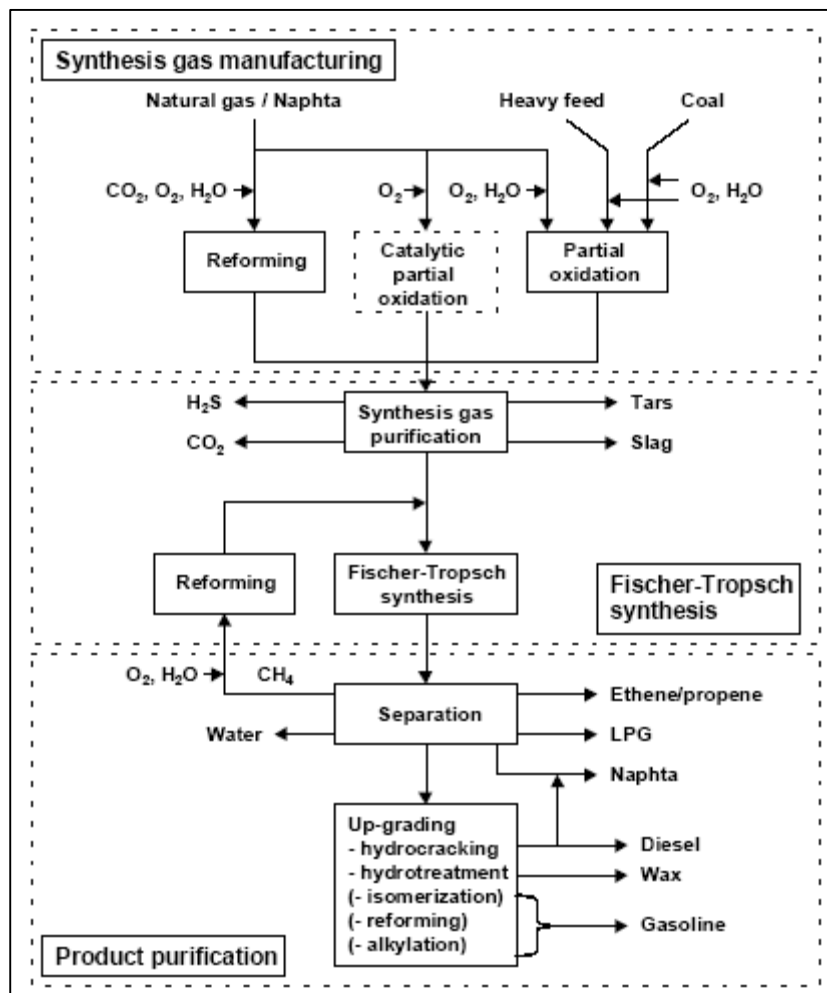
این تکنولوژی، روی فرایند سوم می باشد. این فرایند شامل ۳ مرحله فرایندی است.

۱- تولید گاز سنتز

۲- سنتز F-T<sup>۱</sup>

۳- ارتقاء محصولات

این ۳ مرحله به صورت شماتیک در شکل (۱-۱) نمایش داده شده است [۱-۶].



شکل ۱-۱. نمای شماتیک تبدیل گاز به هیدروکربن [۶]



## ۱-۲-۱. تولید گاز سنتز

گاز سنتز که مخلوط منوکسید کربن و هیدروژن است را می توان طی هر یک از مراحل فرایندی زیر تولید نمود [۱].

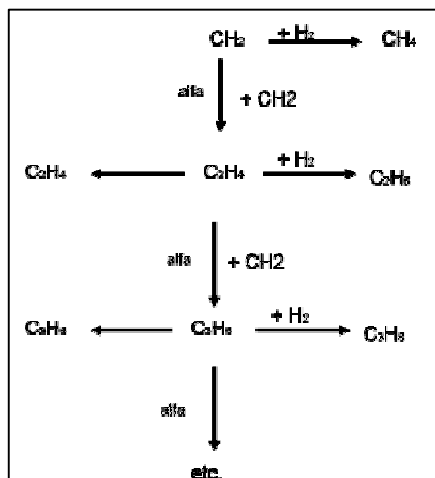


## ۱-۲-۲. سنتز فیشر تروپش

فرایند تبدیل گاز سنتز که مخلوطی از منوکسید کربن و هیدروژن است، به هیدروکربن می باشد. در شکل (۱-۲) واکنشهای سنتز F-T نمایش داده شده است. در این فرآیند گروه های  $\text{CH}_2$  به هم می پیوندند و تشکیل یک زنجیره کربنی را می دهند. شکل (۱-۳) مکانیسم تشکیل زنجیره هیدروکربنی را نشان می دهد.

<b>Main reactions</b>	
1. Paraffins	$(2n + 1)\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
2. Olefins	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$
3. Water gas shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<b>Side reactions</b>	
4. Alcohols	$2n\text{H}_2 + n\text{CO} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} + (n - 1)\text{H}_2\text{O}$
5. Boudouard reaction	$2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
<b>Catalyst modifications</b>	
6. Catalyst oxidation/reduction	a. $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{H}_2 \rightleftharpoons y\text{H}_2\text{O} + x\text{M}$
	b. $\text{M}_x\text{O}_y + y\text{CO} \rightleftharpoons y\text{CO}_2 + x\text{M}$
7. Bulk carbide formation	$y\text{C} + x\text{M} \rightleftharpoons \text{M}_x\text{C}_y$

شکل ۱-۲. واکنشهای سنتز فیشر تروپش [۱]



شکل ۱-۳. مکانیسم تشکیل زنجیره کربنی [۱]

دو نوع فرآیند فیشر تروپش وجود دارد: یکی دما پایین<sup>۱</sup> و دیگری دما بالا<sup>۲</sup> که به اختصار LTFT و HTFT نامیده می‌شوند. LTFT در محدوده دمایی ۲۰۰-۲۴۰ °C و HTFT در دمای ۳۵۰-۳۰۰ °C صورت می‌پذیرند. در فرآیند HTFT از کاتالیست آهن و در فرآیند LTFT از کاتالیست آهن یا کبالت استفاده می‌شود. راکتورهای بستر ثابت<sup>۳</sup> و دوغابی<sup>۴</sup> برای فرآیند LTFT استفاده می‌شوند. راکتورهای بستر سیال<sup>۵</sup> برای فرآیند HTFT استفاده می‌گردند [۱-۴].

### ۱-۲-۲-۱. راکتورهای سنتز فیشر تروپش

در راکتورهای تجاری سنتز فیشر تروپش کنترل و حذف گرمای واکنش مهمترین طراحی برای رسیدن به انتخاب پذیری بهینه محصول و عمر بالای کاتالیست می باشد. در طی سالهای متمادی ۳

- 
- 1- Low Temperature
  - 2- High Temperature
  - 3- Fixed bed
  - 4- Slurry
  - 5- Fluidized bed

نوع راکتور برای این فرایند استفاده شده است که شامل راکتور بستر ثابت چند لوله ای، راکتور دوغابی و راکتور بستر سیال (چه بستر ثابت و یا بستر چرخشی<sup>۱</sup>) می باشد.

## (الف) راکتور بستر ثابت

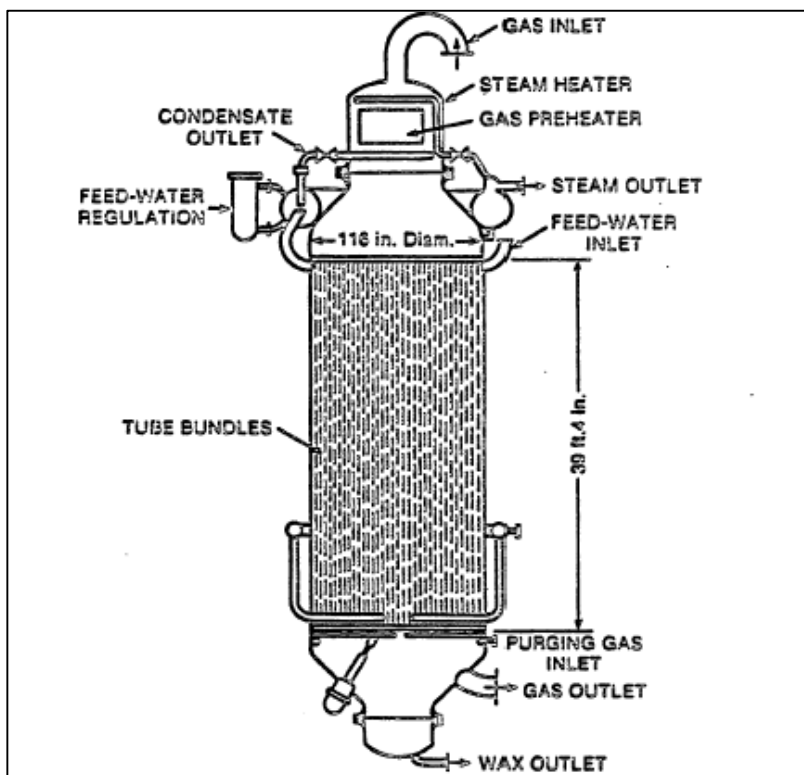
راکتور بستر ثابت متشکل از هزاران لوله کوچک است که داخل آن کاتالیست به صورت ماده سطح فعال قرار گرفته است. اطراف لوله را آب فرا گرفته است و دما با ثابت نگه داشتن فشار بخار آب تنظیم می گردد. استفاده از این راکتورها برای سنتز فیشر تروپش اولین بار در سال ۱۹۳۶ توسط صنایع آلمانی صورت پذیرفت. کاتالیست بین صفحات فلزی موازی عمودی که با فاصله ۷ mm از هم قرار گرفته بودند پر شده بود. گرمای واکنش توسط آب گردشی بین لوله ها خارج می شد، ولی ناکافی بود و منجر به تجمع گرما و رسوب کردن روی سطح کاتالیست می شد. بعد از یکسری اصلاحات هم در مقیاس آزمایشگاهی و هم صنعتی که شامل چیدمان لوله ای بستر کاتالیستی و استفاده از گاز برگشتی بود منجر به توسعه راکتورهایی شد که در سال ۱۹۵۴ در ساسول<sup>۲</sup> نصب شد [۷]. شکل (۱) - (۴) نمونه این راکتور را نشان می دهد.

مزایا و معایب استفاده از این راکتور عبارتند از:

- ۱- طراحی نسبتاً ساده ولی ساختار گران آن به خاطر تعداد بالای لوله مورد نیاز در مقیاس صنعتی
- ۲- آسان بودن افزایش مقیاس راکتور از یک نمونه آزمایشگاهی به راکتور صنعتی
- ۳- تعویض کاتالیست یکی از مهمترین معایب آن
- ۴- گرادیانهای بالای دمایی داخل لوله که ممکن است منجر به کلوخه شدن<sup>۳</sup> و غیر فعال شدن کاتالیست گردد
- ۵- افت فشار بالای لوله ها

---

1-Circular bed  
2-Sasol  
3-Sintering



شکل ۱-۴. راکتور بستر ثابت ساسول [۷]

## (ب) راکتور دوغابی

راکتورهای دوغابی در سنتز فیشر تروپش بسیار استفاده می شوند. این راکتورها شامل اجزای سیال و جامد است که در آن کاتالیست هیچ جای بخصوصی داخل راکتور ندارد بلکه به صورت قطعات کوچک همراه با اجزای واکنش داخل آن در جریان است. در شکل (۱-۵) یک نمونه از راکتور دوغابی حبابی<sup>۱</sup> نشان داده شده است. در این راکتور گاز سنتز به صورت حباب از داخل دوغابی که متشکل از واکس هیدروکربن و مایعی که تحت شرایط واکنش ایجاد شده است و نیز کاتالیست معلق شده در آن است

1- Slurry Bubble Column