

طراحی رآکتور تبدیل گاز سنتز به سوخت مایع در رآکتور فشرده چند لوله‌ای بستر ثابت: مطالعه تجربی جهت سینتیک واکنش برای کاتالیست $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

محمد ایرانی^{*}، یحیی زمانی

عضو هیئت علمی پژوهشکده گاز، پژوهشگاه صنعت نفت، کد پستی ۱۱۱۳۱۶۵۸۴۱، تهران، ایران

آدرس پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبات: iranim@ripi.ir

مقاله علمی - پژوهشی

صفحه ۱۵ - ۲۹

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۱۲

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۰۳

چکیده

یکی از فناوری‌های جدید مورد استفاده در فرآیند تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع^۱ (GTL)، رآکتور فشرده (Compact) می‌باشد. این رآکتور مزایای زیادی نسبت به رآکتورهای مرسوم دارد. با توجه به قطر کم رآکتور فرار دمایی (افزایش دما در نتیجه عدم انتقال حرارت مناسب) در آن اتفاق نمی‌افتد و رآکتور مورد استفاده در مقیاس آزمایشگاهی، با افزایش تعداد آن به صورت فشرده افزایش مقیاس می‌گردد و برای ظرفیت‌های بالا به صورت ماژولار (استفاده از سامانه‌ها به صورت موازی و سری) استفاده می‌گردد. کاتالیست مورد استفاده در رآکتور فشرده باید از فعالیت بیشتری نسبت به کاتالیست‌های مرسوم برخوردار باشد. در این تحقیق ابتدا با انجام تست‌های رآکتوری با استفاده از طراحی تجربی آزمایش‌ها، سینتیک کاتالیست $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به دست آمد. با استفاده از سینتیک به دست آمده و محدودیت افت فشار ۲/۵ بار در رآکتورهای بستر ثابت، اندازه کاتالیست، قطر رآکتور تک لوله به دست آمد. در نهایت با در نظر گرفتن ملاحظات هیدرودینامیکی، رآکتور فشرده ۱۹ لوله‌ای جهت تولید ۶ لیتر در روز در مقیاس پایلوت طراحی گردید. در نهایت رآکتور فشرده به قطر ۲ اینچ با ۱۹ لوله سایز ۰/۲۵ اینچ برای تولید ۶ لیتر در روز، محصول GTL طراحی گردید. پس از بررسی حالت‌های مختلف، طرح رآکتور ۱۹ لوله‌ای با در نظر گرفتن تمامی ملاحظات، آرایش مثلی در ماژول استوانه‌ای به قطر ۵۰ میلی‌متر انتخاب گردید.

کلید واژه‌ها: سنتز فشر-تروپش، سینتیک، رآکتور چند لوله‌ای، سیستم فشرده و طراحی

۱. مقدمه

کاهش منابع نفتی، یافتن منابع انرژی جایگزین را ضروری می‌سازد. تاکنون منابع انرژی دیگر نظیر گاز طبیعی و زغال سنگ، جایگزین برخی از فرآورده‌های نفتی شده‌اند اما در صنعت حمل‌ونقل علی‌رغم همه تلاش‌ها و تحقیقات انجام شده، بنزین و گازوئیل جایگاه بی‌رقیب خود را حفظ کرده و در حال حاضر حدود ۷۰ درصد نفت خام جهان

پس از پالایش، در صنعت حمل‌ونقل استفاده می‌شود [۱]. یکی از مهم‌ترین منابع جایگزین نفت، گاز طبیعی است که با استفاده از فناوری GTL (Gas to Liquid) می‌توان از گاز طبیعی، فرآورده‌های میان تقطیر نفتی به دست آورد. سوخت تولید شده از طریق این فرآیند در اتومبیل‌های موجود و بدون تغییر در زیرساخت‌های موجود، قابل استفاده بوده

1. Gas To Liquid





آن‌ها، سنتز فیشر-تروپش مهم‌ترین بخش را تشکیل می‌دهد. مهم‌ترین مسئله در سنتز فیشر-تروپش، انتخاب راکتور و شرایط عملیاتی مناسب بوده و بهبود یا اصلاحات در این مرحله تأثیر مستقیمی بر تمام مراحل قبل و بعد از واکنش در فرآیند کلی GTL خواهد داشت. در فرآیند GTL، پدیده‌های متنوع و پیچیده‌ای از واکنش‌های هموزن و هتروژن، تعادل گاز-مایع و پدیده‌های انتقال حرارت و انتقال جرم چند مقیاسی نقش دارند. به همین دلیل، برای تحلیل و توسعه راکتور مورد استفاده در صنعت GTL نیاز به استفاده هم‌زمان از مطالعات مدل‌سازی و آزمایش‌های تجربی وجود دارد.

در حال حاضر، راکتورهای صنعتی متداول مورد استفاده در سنتز فیشر-تروپش، راکتورهای بستر ثابت چند لوله‌ای (مالزی و قطری) و راکتورهای دوغابی (افریقای جنوبی و قطر) هستند؛ اما تمامی راکتورهای متداول در سنتز فیشر-تروپش با محدودیت‌های جدی روبرو هستند که این امر در (جدول ۱) نمایش داده شده است.

جدول ۱: مقایسه راکتورهای متداول با راکتور ساختار یافته بستر ثابت میکرو [۲]

| پارامتر | بستر ثابت | دوغابی | مونولیت | بستر ثابت میکرو |
|---------------------------|-----------|--------|---------|-----------------|
| افزایش مقیاس | + | -- | + | + |
| جداسازی محصول از کاتالیست | + | -- | + | + |
| افت فشار | - | + | ++ | +/- |
| انتقال حرارت | - | ++ | ++ | ++ |
| انتقال جرم | - | ++ | ++ | ++ |
| فرمولاسیون کاتالیست | + | + | - | +/- |
| امکان تعویض کاتالیست | + | + | - | + |
| ظرفیت کاتالیست | ++ | +/- | - | ++ |

بیشتر احساس می‌شود. هدف از اجرای این پروژه، طراحی مازول سامانه Compact GTL به همراه ساخت و آزمایش کاتالیست مناسب برای مازول طراحی شده می‌باشد. نکته کلیدی در سامانه Compact GTL، تشدید فرایند است. برای تشدید فرایند (تشدید فرآیند مفهوم وسیعی دارد که می‌توان به فعال‌تر شدن کاتالیست و مقدار بیشتر محصول به واحد حجم برمی‌گردد. در اینجا که انتقال جرم مطرح شده مقصود کوچک‌تر شدن اندازه کاتالیست‌ها می‌باشد که تا حدی که محدودیت انتقال جرم رفع شده در صورتی که ملاحظات افت فشار رعایت گردد) می‌بایست انتقال حرارت و

و درعین حال مرغوب‌تر نیز هست. در صورتی که مثلاً برای CNG یا LPG نیاز به جایگاه‌های جدید در شبکه حمل‌ونقل و همچنین تغییر در سیستم احتراق خودرو می‌باشد که این امر به سرمایه‌گذاری کلانی احتیاج دارد. با توجه به اینکه میزان سولفور و آروماتیک‌ها در فرآورده‌های واحدهای GTL ناچیز است، این محصولات از فرآورده‌های مشابه پالایشگاهی مرغوب‌تر هستند. حتی فرآورده‌های سنگین‌تر حاصله نیز از مرغوبیت و ارزش اقتصادی بالایی برخوردارند. به عنوان مثال استانداردهای کشور آمریکا، پارافین حاصله را قابل استفاده برای مصارف خوراکی دانسته‌اند و یا روغن پایه حاصله به قدری مرغوب است که می‌تواند جایگزین مواد افزودنی در روغن‌های مشابه پالایشگاهی شود. در کل ترکیب محصولات واحدهای GTL نسبت به پالایشگاه‌های نفت خام بسیار مطلوب‌تر و فاقد فرآورده‌های سنگین با ارزش اقتصادی پایین (مانند نفت کوره) هستند [۲]. فرآیند GTL در سه مرحله تهیه گاز سنتز، سنتز فیشر-تروپش و ارتقای کیفیت محصولات انجام و در میان

در (جدول ۱) مقصود از اینکه در قسمت فرمولاسیون کاتالیست برای مونولیت علامت منفی (-) لحاظ شده این است که در راکتور مونولیتی با توجه به اینکه تلفیح اجزاء کاتالیستی بر روی شبکه لانه زنبوری Cordierite انجام می‌گیرد، مقدار درصد جرمی اجزاء در کاتالیست نهایی کاملاً قابل کنترل نیست.

در این میان، در سامانه Compact GTL که فرآیند جدید برای تبدیل گازهای همراه و زیست‌توده به فرآورده‌های میان تقطیر نفتی به شمار می‌رود، نیاز به استفاده هم‌زمان از مطالعات مدل‌سازی و آزمایش‌های تجربی به مراتب

انتقال جرم در راکتور افزایش یافته و هم‌زمان با این امر افت فشار ثابت مانده و یا کاهش یابد. راه‌حل پیشنهادی استفاده از راکتورهای ساختاریافته بستر ثابت میکرو است [۳]. در (جدول ۱) راکتورهای متداول با راکتور ساختاریافته بستر ثابت میکرو مقایسه شده‌اند. در این نوع از راکتورها، کاتالیست به‌صورت پودری و در لوله‌های با قطر کم بارگذاری می‌شود. این راکتورها نسبت به راکتور-کاتالیست‌های ساختار یافته متداول مزیت‌های مهمی دارند؛ در راکتورهای ساختاریافته بستر ثابت میکرو می‌توان از روش‌های متداول ساخت کاتالیست بهره برد، همچنین ظرفیت بارگذاری کاتالیست بیشتر و بارگذاری کاتالیست راحت‌تر بوده و امکان تعویض راحت‌تر کاتالیست‌های غیرفعال شده از مزیت‌های دیگر این راکتورها است. از طرف دیگر با کاهش قطر راکتور و دانه‌های کاتالیست، علاوه بر حذف محدودیت‌های انتقال جرم، امکان حذف ناهمگونی دمایی در راستای شعاعی و محوری نیز فراهم می‌شود. تفاوت راکتور ساختار یافته بستر ثابت میکرو با راکتور بستر ثابت این است که راکتور ساختار یافته بستر ثابت میکرو در ابعاد بسیار کوچک‌تری نسبت به راکتور بستر ثابت ساخته می‌شود. کاهش ابعاد راکتور منجر به حذف محدودیت‌های انتقال حرارت (مقصود از فرار دمایی، افزایش ناگهانی دما و عدم کنترل آن توسط انتقال حرارت که به چوک شدن (به هم چسبیدن ذرات کاتالیست در اثر دمای زیاد) راکتور می‌انجامد و اصطلاحی رایج در مورد راکتورهای بستر ثابتی است که در آن واکنش گرمازا باشد) و انتقال جرم و کاهش افت فشار در راکتور ساختار یافته بستر ثابت میکرو می‌شود؛ اما از آنجایی که اطلاعات کمی

در مورد راکتور ساختار یافته بستر ثابت میکرو موجود است، طراحی و مدل‌سازی ماژول راکتور ساختار یافته بستر ثابت میکرو در دستور کار قرار گرفت.

برای طراحی راکتور، دانش کافی در مورد مکانیزم و سینتیک سنتز فیش-تروپش باید فراهم باشد. در تحقیق حاضر، با استفاده از طراحی تجربی آزمایش‌ها، ثابت‌های مدل سینتیکی استخراج شده و با استفاده از مدل سینتیکی به دست آمده و با کمک ابزار مدل‌سازی با در نظر گرفتن محدودیت‌هایی مانند افت فشار چینش مناسب راکتورهای لوله‌ای جهت تشدید فرایند فیش-تروپش پیشنهاد شده است

۲. مواد و روش‌ها

۲-۱. سنتز فیش-تروپش و ارتقای کیفیت محصولات

تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن‌های سنگین‌تر اصطلاحاً سنتز فیش-تروپش نامیده می‌شود که در واقع مهم‌ترین بخش از زنجیره تهیه سوخت‌های سنتزی است. فرایند فیش-تروپش یک واکنش گرمازا است که در آن حذف گرمای تولید شده برای کنترل فرآیند و جلوگیری از تولید محصولات نامطلوب و همچنین غیرفعال شدن کاتالیست، بسیار مهم است. محصولات اصلی حاصل از این سنتز شامل هیدروکربن‌های پارافینی و اولفینی خطی و آب است که به همراه آن‌ها به مقدار کمتری از هیدروکربن‌های شاخه‌دار، الکل‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار و دی‌اکسید کربن نیز تولید می‌شود. در (جدول ۲) واکنش‌های کلی تولید محصولات اصلی و جانبی از خوراک گاز سنتز فهرست شده است.

جدول ۲: واکنش‌های اصلی در سنتز فیش-تروپش [۴].

| | | |
|-------------------|---|-----|
| پارافین‌ها | $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} + nH_2 O$ | (۱) |
| اولفین‌ها | $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2 O$ | (۲) |
| الکل‌ها | $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_n H_{2n+2} O + (n-1)H_2 O$ | (۳) |
| واکنش شیفت آب-گاز | $CO + H_2 O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ | (۴) |

و اسیدها قرار می‌گیرند. لذا برای استفاده بهینه از محصولات، پالایش آن‌ها کاملاً ضروری است که در آن محصولات سنگین سنتز برحسب نوع نیاز با فرایندهایی مانند ایزومریزاسیون و هیدروکراکینگ به نفتا، بنزین، دیزل و گاز مایع تبدیل می‌شوند. محدوده محصولات به دست آمده با توجه به شرایط عملیاتی و نوع کاتالیست‌های بکار رفته از C_1 تا C_{40} گسترده است. در دماهای پایین، قسمت اصلی محصولات اولیه را

واکنش شیفت آب-گاز نیز یک واکنش تعادلی است که در آن آب تولید شده در فرایند فیش-تروپش در کنار مونوکسید کربن به دی‌اکسید کربن و هیدروژن تبدیل می‌شود. لذا این واکنش تعادلی هیدروژن اضافی ایجاد می‌کند و موازی با واکنش فیش-تروپش (رابطه ۴) اتفاق می‌افتد.

تولیدات سنتز فیش-تروپش در محدوده وسیعی از محصولات هیدروکربنی و ترکیبات اکسیژن‌دار نظیر الکل‌ها



ایزومرهای خطی، آلکان‌ها، آلکن‌ها، الکل‌ها و آلدئیدها تشکیل می‌دهند. وجود آلکان‌های خطی در محصولات به تولید واکس با نقطه ذوب بالا و ویسکوزیته پایین منجر می‌شود. برش C_{10} تا C_{18} یک سوخت دیزل بسیار خوب است (عدد ستان^۱ بالای ۷۵ و حداقل آروماتیک و آلودگی). خطی بودن محصولات، مشخصه خوبی برای تولید بنزین نیست زیرا برای داشتن عدد اکتان بالا به آلکان‌های شاخه‌دار و آروماتیک‌ها نیاز است. لذا بنزین تولیدی به فرایندهای ایزومریزاسیون و آروماتیک زایی نیاز خواهد داشت. در سنتز در دماهای بالاتر، واکنش‌های ثانویه رخ می‌دهند و در نتیجه هیدروکربن‌های شاخه‌دار و آروماتیک تشکیل می‌شوند، لذا عدد ستان دیزل کاهش و عدد اکتان بنزین افزایش می‌یابد. سنتز فیش-تروپش در حضور کاتالیست‌های مناسب مانند آهن، کبالت، نیکل و روتنیم قابل انجام است که بر اساس ملاحظات اقتصادی تاکنون فقط کاتالیست‌های آهن و کبالت به مرحله صنعتی رسیده‌اند [۵].

۲-۲. گزینش پذیری محصولات در سنتز فیش-تروپش

محصولات سنتز فیش-تروپش شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها و ترکیبات اکسیژن‌دار در گستره یک تا ۱۰۰ کربن هستند. ترکیبات هیدروکربنی شاخه‌دار در مقادیر کمی تولید می‌شوند که با افزایش تعداد کربن شاخه‌ها، گزینش پذیری این محصولات کاهش می‌یابد. با وجود عدم اطمینان در شناخت واسطه‌های رشد زنجیره‌های هیدروکربنی در سنتز فیش-تروپش، آنچه که تمام دانشمندان بر سر آن توافق دارند این است که این فرآیند یک واکنش پلیمریزاسیونی^۲ است و شامل مراحل آغازی، رشد و خاتمه زنجیره هیدروکربنی می‌باشد. با توجه به این واقعیت، می‌توان از توزیع‌های متداول پلیمرها استفاده و توزیع محصولات هیدروکربنی حاصل از سنتز فیش-تروپش را پیش‌بینی کرد. بر این اساس آندرسون رابطه توزیع شناخته شده شولز-فلوری^۳ [۶] را که توزیع جرمی پلیمرها را پیش‌بینی می‌کند، برای سنتز فیش-تروپش توسعه داد [۷-۱۰]. بدین‌وسیله معادله شناخته شده آندرسون-شولز-فلوری (ASF) برای بررسی توزیع محصولات هیدروکربنی توسعه یافت.

$$m_n = (1-\alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (5)$$

که در این رابطه m_n کسر مولی هیدروکربن‌های تولید

شده با تعداد کربن n و α فاکتور احتمال رشد زنجیره هیدروکربنی است. مقدار فاکتور احتمال رشد زنجیره هیدروکربنی α از تعداد کربن‌ها مستقل است و به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\alpha = R_p / (R_p + R_q) \quad (6)$$

که در این رابطه R_p و R_q سرعت‌های رشد و خاتمه زنجیره هیدروکربنی هستند. با در دست داشتن مقدار α می‌توان مقدار هر جزء هیدروکربنی با تعداد کربن n را با استفاده از رابطه ASF تعیین کرد. مقدار فاکتور احتمال رشد زنجیره هیدروکربنی α ، بسته به شرایط عملیاتی واکنش و نوع کاتالیست، بین صفر تا ۱ است. در حالت کلی و در شرایط عملیاتی یکسان، کاتالیست روتنیم مقادیر α بیشتر از کاتالیست کبالت و کاتالیست کبالت نیز مقدار α بیشتر از کاتالیست آهن دارد. همچنین هرچه دمای واکنش بیشتر باشد، مقدار فاکتور احتمال رشد زنجیره هیدروکربنی α کاهش می‌یابد. در دماهای پایین سنتز فیش-تروپش (حدود ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد) این فاکتور به یک نزدیک است، یعنی بیشتر محصولات هیدروکربنی تولید شده در گستره ترکیبات سنگین هستند و در دماهای بالای سنتز فیش-تروپش (حدود ۳۴۰ درجه سانتی‌گراد) این فاکتور کمتر از یک و حدود ۰/۶ است؛ یعنی محصولات به دست آمده در گستره محصولات هیدروکربنی سبک‌تر هستند [۱۱]

۲-۳. تعیین پارامترهای سینتیکی

برای به دست آوردن پارامترهای سینتیکی در سامانه آزمایشگاهی موجود به قطر ۰/۲۵ اینچ بر اساس طراحی تجربی آزمایشات، چندین تست راکتوری انجام گرفت. پارامترهای مؤثر در سنتز فیش-تروپش عبارتند از: دما، فشار، دبی و نسبت H_2/CO . بر اساس آزمایش‌های انجام شده در بخش تعیین فعالیت کاتالیست، در نقطه مبنا مقدار دما، فشار، H_2/CO و دبی خوراک به گونه‌ای انتخاب شد تا در نقطه مبنا، میزان درصد تبدیل مونوکسید کربن ۶۰ درصد باشد ($T = 220$ ، $P = 20$ ، $GHSV = 5000$ و $H_2/CO = 2$). طراحی آزمایش انجام شده به صورت طراحی مرکب مرکزی با ۵ سطح تغییر بوده است (جدول ۳).

1. Cetane Number

2. Polymerization

3. Anderson, Shultz and Flory

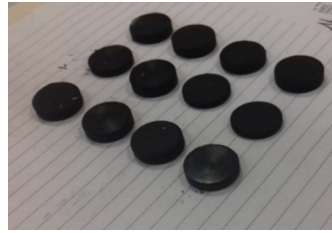
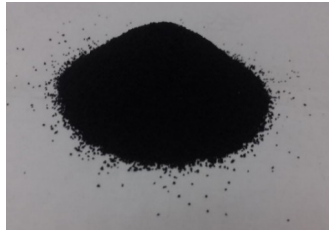
جدول ۳: طراحی آزمایش جهت استخراج داده‌های سینتیکی

| GHSV (cc/gr/hr) | H ₂ /CO | P (bar) | T (°C) | Run Order | GHSV (cc/gr/hr) | H ₂ /CO | P (bar) | T (°C) | Run Order |
|--------------------|--------------------|---------|--------|--------------|--------------------|--------------------|---------|--------|--------------|
| ۳۵۰۰ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۱۶ | ۳۵۰۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۱ |
| ۶۵۰۰ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۱۷ | ۳۵۰۰ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۲ |
| ۳۵۰۰ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۱۸ | ۶۵۰۰ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۳ |
| ۶۵۰۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۱۹ | ۳۵۰۰ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۴ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۰ | ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۵ |
| ۲۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۱ | ۳۵۰۰ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۶ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۴۰ | ۲۲ | ۶۵۰۰ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۷ |
| ۵۰۰۰ | ۱ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۳ | ۶۵۰۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۸ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۰۰ | ۲۴ | ۶۵۰۰ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۹ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۵ | ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۱۰ |
| ۸۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۶ | ۳۵۰۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۱۱ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۱۰ | ۲۲۰ | ۲۷ | ۶۵۰۰ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۱۲ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۳۰ | ۲۲۰ | ۲۸ | ۶۵۰۰ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۱۳ |
| ۵۰۰۰ | ۳ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۹ | ۳۵۰۰ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۱۴ |
| ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۰ | ۵۰۰۰ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۱۵ |

۴-۲. آزمایش کاتالیست در لوله با قطر ۱/۴ با طول یک متر

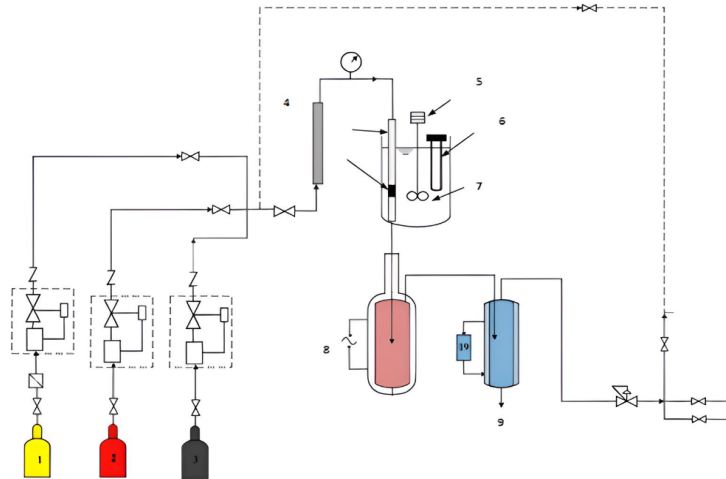
با توجه به ملاحظات انتقال حرارت قطر هر لوله می‌بایست ۱/۸ یا ۱/۴ اینچ باشد (در آزمایشگاه در این قطر فرار دمایی نداشتیم). با در نظر گرفتن اینکه ساخت ماژول با لوله ۱/۸ اینچ هزینه بیشتری دارد، لوله ۱/۴ اینچ انتخاب شد. همچنین با استفاده از نسبت طول راکتور به قطر برابر با ۱۵۰، طول راکتور نیز یک متر در نظر گرفته شد. با توجه به اینکه ارتفاع حمام نمک ۴۰ سانتیمتر است، لوله راکتور می‌بایست به صورت کویل درمی‌آمد. برای این کار، ابتدا ۲۰ گرم کاتالیست مطابق (شکل ۱) قرص زنی و مش بندی شد [۲]





شکل ۱: کاتالیست مش شده (سمت چپ) و قرص‌های کاتالیست (راست)

سپس کاتالیست مش بندی شده در لوله ۱/۴ بارگذاری شد و در نهایت لوله یک متری مطابق (شکل ۱) به صورت کوئل در آمد



شکل ۲: نمایی از سامانه آزمایشگاهی جهت انجام آزمایش‌ها کپسول CO (۱) کپسول H₂ (۲) کپسول N₂ (۳) استاتیک میکسر (۴) میکسر (۵) هیترالکتریکی (۶) نمک مذاب (۷) میعان کننده دما بالا (۸) میعان کننده سرد (۹)

۲-۵. تعیین مدل سینتیک خوراک

و GHSV مقدار نرخ واکنش تجربی محاسبه شده و بر اساس آن با استفاده از رگرسیون خطی پارامترهای (رابطه ۷)، به دست آمدند. برای رابطه به دست آمده شرایط عملیاتی لحاظ گردید و نرخ واکنش از طریق (معادله ۷) به دست آمد و خطای نقطه‌به‌نقطه محاسبه گردید. مطابق (جدول ۴)، مقدار متوسط خطای رابطه ۲۳٫۸ درصد بوده است. با استفاده از داده‌های سینتیکی به دست آمده در (جدول ۴) مقدار ثوابت رابطه سرعت به صورت زیر محاسبه شدند:

برای تعیین مدل سینتیک خوراک، از رابطه به دست آمده در [۴] استفاده شده است:

$$R_{fts} = \frac{k_a P_{CO} P_{H_2}^{0.75}}{(1 + k_b P_{CO})^2} \quad (7)$$

$$k_a = k_{a_0} \exp\left(\frac{E_a}{R_g \cdot T}\right) \quad (8)$$

$$k_b = k_{b_0} * \exp\left(\frac{-\Delta H_b}{R_g \cdot T}\right) \quad (9)$$

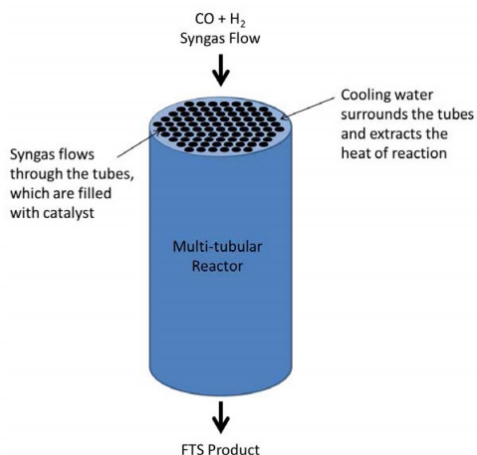
$$k_a = 6.04E + 07. \exp\left(-\frac{96600}{R_g \cdot T}\right) \quad (10)$$

$$k_b = 1.36E + 02 * \exp\left(\frac{24050}{R_g \cdot T}\right) \quad (11)$$

نتایج تخمین داده‌های سینتیکی مصرف خوراک با استفاده از (رابطه ۷) در (جدول ۴) نشان داده شده است. در این جدول بر اساس شرایط عملیاتی فشار، دما، نسبت خوراک

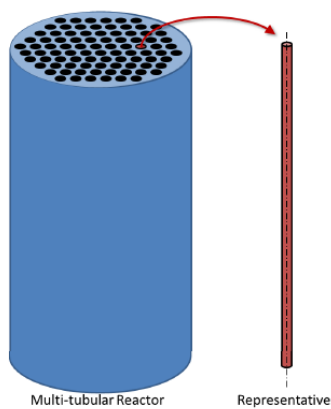
جدول ۴: سرعت مصرف مونوکسید کربن

| Error | Rcoalc (mol/(kgcat.s)) | Rcoexp (mol/(kgcat.s)) | GHSV (cc/gr/hr) | PH ₂ | PCO | H ₂ /CO | P (bar) | T | Run No. |
|-------|---------------------------|---------------------------|--------------------|-----------------|-----|--------------------|---------|-----|------------|
| %۲۶/۵ | ./۰۰۸ | ./۰۱۱ | ۳۵۰۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۱ |
| %۱۸/۵ | ./۰۰۹ | ./۰۱۱ | ۳۵۰۰ | ۱۰/۷ | ۴/۳ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۲ |
| %۱۵/۲ | ./۰۱۷ | ./۰۱۵ | ۶۵۰۰ | ۱۰/۷ | ۴/۳ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۳ |
| %۲/۵ | ./۰۱۳ | ./۰۱۴ | ۳۵۰۰ | ۹ | ۶ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۴ |
| %۲۲/۸ | ./۰۱۳ | ./۰۱۶ | ۵۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۱/۵ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۵ |
| %۸۱/۷ | ./۰۲۰ | ./۰۱۱ | ۳۵۰۰ | ۱۷/۹ | ۷/۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۶ |
| %۳۰/۲ | ./۰۱۱ | ./۰۱۶ | ۶۵۰۰ | ۱۷/۹ | ۷/۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۷ |
| %۳۳/۷ | ./۰۱۵ | ./۰۲۲ | ۶۵۰۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۸ |
| %۲۰/۹ | ./۰۱۵ | ./۰۱۲ | ۷۰۰۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۹ |
| %۳۵/۱ | ./۰۱۷ | ./۰۱۳ | ۷۰۰۰ | ۱۰/۷ | ۴/۳ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۱۰ |
| %۱۸/۴ | ./۰۳۱ | ./۰۳۸ | ۱۳۰۰۰ | ۱۰/۷ | ۴/۳ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۵۰ | ۱۱ |
| %۴/۶ | ./۰۲۳ | ./۰۲۲ | ۷۰۰۰ | ۹ | ۶ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۵۰ | ۱۲ |
| %۲۷/۸ | ./۰۲۲ | ./۰۱۸ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۴۰ | ۱۳ |
| %۴۹/۱ | ./۰۳۵ | ./۰۲۳ | ۷۰۰۰ | ۱۷/۹ | ۷/۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۵۰ | ۱۴ |
| % | ./۰۲۰ | ./۰۲۰ | ۱۳۰۰۰ | ۱۷/۹ | ۷/۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۱۵ |
| %۱۱/۸ | ./۰۲۵ | ./۰۲۸ | ۱۳۰۰۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۵۰ | ۱۶ |
| %۲۰/۱ | ./۰۱۳ | ./۰۱۷ | ۱۳۰۰۰ | ۹ | ۶ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۱۷ |
| %۲۶/۹ | ./۰۲۲ | ./۰۱۸ | ۱۰۰۰۰ | ۳/۱۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۴۰ | ۱۸ |
| %۱۰/۳ | ./۰۱۵ | ./۰۱۶ | ۷۰۰۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۱۹ |
| %۵۰ | ./۰۰۹ | ./۰۱۸ | ۱۳۰۰۰ | ۱۰/۷ | ۴/۳ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۲۰ |
| %۴۹/۷ | ./۰۱۳ | ./۰۲۶ | ۱۳۰۰۰ | ۹ | ۶ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۲۱ |
| %۱۶/۶ | ./۰۱۷ | ./۰۲ | ۷۰۰۰ | ۱۰/۷ | ۴/۳ | ۲/۵ | ۱۵ | ۲۳۰ | ۲۲ |
| %۸/۹ | ./۰۱۳ | ./۰۱۲ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۳ |
| %۳۸/۲ | ./۰۰۷ | ./۰۰۵ | ۷۰۰۰ | ۹ | ۶ | ۱/۵ | ۱۵ | ۲۱۰ | ۲۴ |
| %۱۶/۵ | ./۰۲ | ./۰۲۴ | ۱۳۰۰۰ | ۱۷/۹ | ۷/۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۳۰ | ۲۵ |
| %۴/۳ | ./۰۱۱ | ./۰۱۱ | ۷۰۰۰ | ۱۷/۹ | ۷/۱ | ۲/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۲۶ |
| %۵۵/۸ | ./۰۰۸ | ./۰۱۹ | ۱۳۰۰۰ | ۱۵ | ۱۰ | ۱/۵ | ۲۵ | ۲۱۰ | ۲۷ |
| %۲۸/۷ | ./۰۱۳ | ./۰۱۸ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۲۸ |
| %۲۲/۳ | ./۰۴۳ | ./۰۳۵ | ۱۰۰۰۰ | ۱۴/۳ | ۵/۷ | ۲/۵ | ۲۰ | ۲۳۰ | ۲۹ |
| - | ./۰۱۳ | - | ۴۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۰ |
| %۳۶/۲ | ./۰۲۲ | ./۰۳۵ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۴۰ | ۳۱ |
| %۳۸/۵ | ./۰۰۸ | ./۰۱۳ | ۱۰۰۰۰ | ۱۰ | ۱۰ | ۱ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۲ |
| %۰/۹ | ./۰۰۷ | ./۰۰۶ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۰۰ | ۳۳ |
| %۹/۲ | ./۰۱۳ | ./۰۱۴ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۴ |
| %۱۴/۵ | ./۰۱۳ | ./۰۱۱ | ۱۶۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۵ |
| - | ./۰۰۹ | - | ۱۰۰۰۰ | ۶/۷ | ۳/۳ | ۲ | ۱۰ | ۲۲۰ | ۳۶ |
| %۱/۷ | ./۰۱۴ | ./۰۱۴ | ۱۰۰۰۰ | ۲۰ | ۱۰ | ۲ | ۳۰ | ۲۲۰ | ۳۷ |
| %۲۰/۵ | ./۰۱۵ | ./۰۱۹ | ۱۰۰۰۰ | ۱۵ | ۵ | ۳ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۸ |
| %۱۳/۶ | ./۰۱۳ | ./۰۱۵ | ۱۰۰۰۰ | ۱۳/۳ | ۶/۷ | ۲ | ۲۰ | ۲۲۰ | ۳۹ |



شکل ۴: راکتور بستر ثابت در سنتز فیشر-تروپش

برای طراحی ماژول، با توجه به اینکه مشخصات فیزیکی تمامی لوله‌ها یکسان است، مطابق (شکل ۵)، برای تنظیم اندازه لوله برحسب دانه، در ابتدا تک لوله مورد طراحی و آزمایش قرار گرفت.



شکل ۵: حل معادلات در یکی از لوله‌های راکتور بستر ثابت

۳-۲. طراحی اندازه قطر هر لوله برحسب اندازه دانه کاتالیست

در راکتورهای بستر ثابت، افت فشار در هر لوله را می‌توان بر اساس رابطه ارگان محاسبه نمود

$$\Delta P = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \left(1.75 + 150 \frac{1-\varepsilon}{Re} \right) \left(\frac{\rho_f u_s^2 L}{d_p} \right) \quad (12)$$

$$Re = \frac{\rho_f u_s d_p}{\mu} \quad (13)$$

$$\varepsilon = 0.38 \quad (14)$$

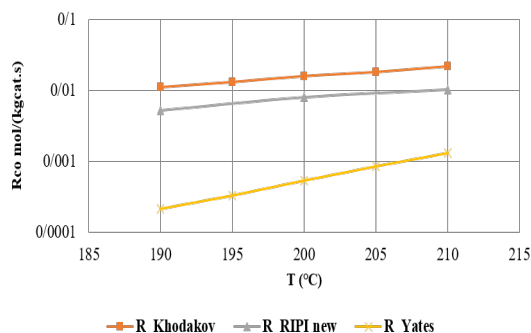
1. Khodakov

مطابق (رابطه ۱۰) مقدار محاسبه شده برای انرژی اکسیداسیون، ۹۶/۶ کیلو ژول بر مول است که در وسط محدوده گزارش شده در مقالات قرار دارد (بین ۹۰ تا ۱۱۰ کیلوژول بر مول) [۱۵]. همچنین بر طبق (رابطه ۹) مقدار آنتالپی محاسبه شده (۲۴/۰۵) نیز مشابه با نتایج فیلیپه [۱۶] است

۳. بحث و نتایج

۳-۱. مقایسه نرخ واکنش به دست آمده با دیگران

در (شکل ۳) مقادیر پیش‌بینی شده برای سرعت واکنش توسط کاتالیست آزمایش شده با رابطه‌های یات و ساترفیلد [۱۷] و خداکف [۱۸] مقایسه شده است



شکل ۳: مقایسه نرخ مصرف CO با سرعت‌های گزارش شده قبلی

مطابق (شکل ۳)، سرعت کاتالیست تست شده به مراتب از سرعت کاتالیست Yates بالاتر بوده است؛ اما سرعت کاتالیست تست شده، همچنان از سرعت کاتالیست خداکف (کاتالیست طراحی شده برای سامانه سیستم فشرده تبدیل گاز به مایع) کمتر است که نشان می‌دهد که برای استفاده بهینه از فرایند فشرده تبدیل گاز به مایع، ساخت کاتالیست‌هایی با فعالیت بیشتر نیز مفید خواهد بود

راکتور ساختاریافته بستر ثابت میکرو، از تعداد زیادی لوله با قطر کم تشکیل شده که درون راکتور قرار گرفته‌اند (شکل ۴). مطابق شکل، گاز سنتز (CO و H₂) از لوله‌های با قطر کم (که از کاتالیست پرشده‌اند) عبور کرده و واکنش در داخل لوله‌ها صورت می‌گیرد. آب اشباع جهت خنک کردن مجموعه در قسمت بیرونی لوله‌ها جریان دارد

بر اساس رابطه ارگان، افت فشار به شدت متأثر از اندازه کاتالیست می‌باشد و هرچه اندازه کاتالیست کوچک‌تر شود، افت فشار بیشتر خواهد شد [۱۱]. با در نظر گرفتن میزان بارگذاری ۵۰۰ گرم و دانسیته بستر برابر با ۱۲۴۰، برای حجم کل مازول داریم:

$$V = \frac{W}{\rho_b} = \frac{0.5kg}{1240kg/m^3} = 4.032e - 4m^3 \quad (15)$$

در این صورت برای محاسبه تعداد لوله‌ها برحسب اندازه حجم آن‌ها داریم:

$$V = nV_t = n\left(\frac{\pi}{4}LD_t^2\right) \quad (16)$$

برای اطمینان از برقراری جریان پلاگ، نسبت طول راکتور به قطر آن ۱۵۰ در نظر گرفته شد [۱۹]:

$$V = nV_t = \left(150D_t\frac{\pi}{4}LD_t^2\right) = n150\frac{\pi}{4}D_t^3 = 4.032e - 4m^3 \quad (17)$$

در نتیجه برای تعداد لوله‌ها برحسب اندازه قطر آن‌ها داریم:

$$n = V/V_t = 4.032e - 4m^3 / \left(150\frac{\pi}{4}D_t^3\right) \quad (18)$$

با معلوم بودن تعداد لوله‌ها، برای سرعت جریان عبوری از هر لوله برحسب قطر لوله داریم:

$$u_s = \frac{Q}{nA_t} = \frac{GHSV * 0.5kg}{\left(4.032e - 4m^3 / \left(150\frac{\pi}{4}D_t^3\right)\right) * \frac{\pi}{4}D_t^2} \quad (19)$$

$$u_s = \frac{GHSV * 0.5kg * 150D_t}{(4.032e - 4m^3)} \quad (20)$$

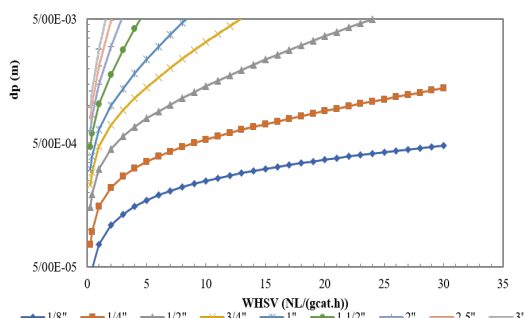
با در نظر گرفتن افت فشار ۲/۵ بار، دانسیته جریان برابر با ۸ کیلوگرم بر مترمکعب، میزان بارگذاری ۵۰۰ گرم، دانسیته بستر برابر با ۱۲۴۰ و ویسکوزیته جریان برابر با ۰,۰۰۰۲ پاسکال. ثانیه

$$2.5 = \left(\frac{1-0.38}{0.38}\right) \left(1.75 + 150\frac{1-0.38}{\left(\frac{8u_s d_p}{0.0002}\right)}\right) \left(\frac{8u_s^2 150D_t}{d_p}\right), u_s = \frac{GHSV * 0.5kg * 150D_t}{(4.032e - 4m^3)} \quad (21)$$

از طریق (رابطه ۲۱) می‌توان در هر دبی ورودی برای خوراک و هر قطر لوله، اندازه ذرات کاتالیست را به شکلی به دست آورد که افت فشار از ۲/۵ بار کمتر شود.

در (شکل ۶)، اندازه ذرات کاتالیست به نحوی که افت فشار کمتر از ۲/۵ بار باشد، برحسب دبی ورودی و قطر لوله نشان داده شده است. هر چه دبی خوراک ورودی بیشتر باشد، با استفاده از کاتالیست مناسب می‌توان به تولید محصول بیشتری دست

یافت. مطابق (شکل ۶) تنها در اندازه‌های لوله ۰/۲۵ و ۰/۱۲۵ اینچ، می‌توان با استفاده از دانه‌های کاتالیست کوچک‌تر از ۵۰۰ میکرون، به دبی‌های بالاتر از ۱۰ لیتر به ازای هر گرم کاتالیست در ساعت، به افت فشار قابل قبول ۲/۵ بار دست یافت. ضمن اینکه این اندازه از کاتالیست، می‌تواند ضریب کارایی را افزایش دهد (در بخش بعدی توضیح داده شده است).



شکل ۶: اندازه ذرات کاتالیست به نحوی که افت فشار کمتر از ۲,۵ بار باشد، برحسب دبی ورودی و قطر لوله

با توجه به محدودیت‌های افت فشار که در بخش قبلی مطرح شد، حداقل اندازه قطر دانه در هر قطر لوله و دبی ورودی در بخش قبل محاسبه شد. حال با استفاده از قطر دانه به دست آمده در بخش قبلی، می‌توان ضریب کارایی را با استفاده از روابط زیر محاسبه نمود [۲۰]:

$$\eta = \tanh(\phi)/\phi \quad (22)$$

$$\phi = \frac{d_p}{6} \sqrt{\frac{k\rho_p H}{D_{eff}RT}} \quad (23)$$

$$k = \frac{k_a C_{CO}}{(1 + k_b C_{CO})^2} \quad (24)$$

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (25)$$

$$\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} = 0.3 \quad (26)$$

$$D = 4e-8 \quad (27)$$

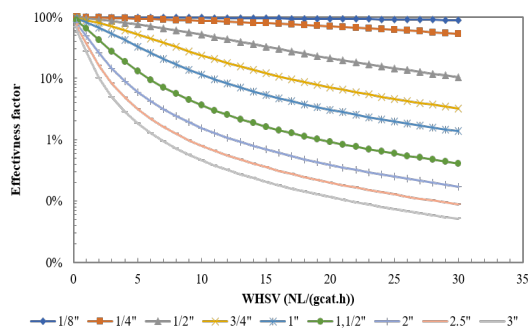
$$\rho_p = 2000 \frac{kg}{m^3} \quad (28)$$

$$H = 20000 \quad (29)$$

که در روابط یاد شده، برای ثوابت سرعت از رابطه سرعت به دست آمده برای کاتالیست بهینه‌سازی شده برای سیستم Compact GTL ارائه شده توسط صادق زاده و همکاران [۱۸] استفاده شده است.



در (شکل ۷) ضریب کارایی کاتالیست به نحوی که افت فشار کمتر از ۲٫۵ بار باشد، برحسب دبی ورودی و قطر لوله نشان داده شده است. مطابق شکل، با توجه به روابط ۲۲-۲۹، با افزایش قطر لوله، ضریب کارایی در قطرهای لوله بیشتر از ۱/۴، به شدت کاهش می‌یابد. در نتیجه برای دستیابی به ضریب کارایی بالا، استفاده از لوله‌های با قطر بیشتر از ۱/۴ مناسب نیست.



شکل ۷: ضریب کارایی به نحوی که با انتخاب اندازه دانه مناسب، افت فشار کمتر از ۲٫۵ بار باشد، برحسب دبی ورودی و قطر لوله

$$R_{fts} = \frac{k_a C_{CO} C_{H_2}}{(1 + k_b C_{CO})^2} \quad (30)$$

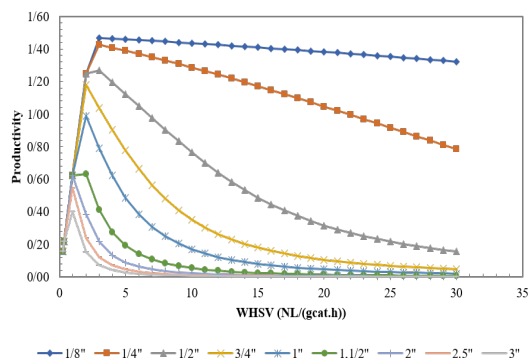
$$k_a = 7.717 * 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{100000}{R_g \cdot T}\right) \quad (31)$$

$$k_b = 44.93 * \exp\left(\frac{20000}{R_g \cdot T}\right) \quad (32)$$

با استفاده از ضریب کارایی، میزان تولید محصول را می‌توان به صورت زیر محاسبه نمود

$$\overline{R_{fts}} = \eta \cdot R_{fts} \quad (33)$$

در (شکل ۸)، میزان تولید محصول به نحوی که افت فشار کمتر از ۲٫۵ بار باشد، برحسب دبی ورودی و قطر لوله نشان داده شده است.

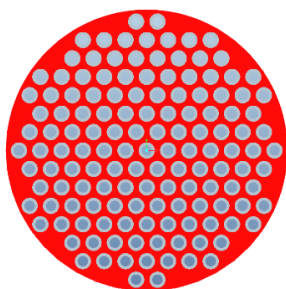


شکل ۸: میزان تولید محصولات به نحوی که با انتخاب اندازه دانه مناسب، افت فشار کمتر از ۲٫۵ بار باشد، برحسب دبی ورودی و قطر لوله

مطابق (شکل ۸)، برای دستیابی به تولید محصول بالا، قطر لوله می‌بایست ۱/۴ و یا ۱/۸ اینچ باشد. با در نظر گرفتن اینکه ساخت ماژول با لوله ۱/۸ اینچ سخت‌تر و هزینه بیشتری دارد، لوله ۱/۴ اینچ انتخاب شد. همچنین با استفاده از نسبت طول راکتور به قطر برابر با ۱۵۰، طول راکتور نیز یک متر در نظر گرفته شد [۲].

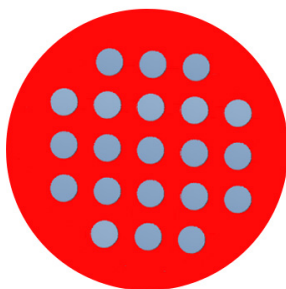
۳-۳. تعیین آرایش لوله‌ها

در طراحی ابتدایی، مشابه مبدل‌های پوسته-لوله، آرایش مثلثی با ماژول استوانه‌ای انتخاب شد. در این طراحی فاصله بین لوله‌ها برابر با ۱/۴ قطر خارجی لوله‌ها (قطر خارجی ۶ میلی‌متر است) انتخاب شده و ۱۳۹ لوله در استوانه‌ای به قطر ۱۰ سانتیمتر تعبیه شد (شکل ۹)؛ اما به دلیل محدودیت‌های ساخت ماژول، فاصله هر لوله تا لوله دیگر نمی‌تواند کمتر از ۴ میلی‌متر باشد. همچنین تهیه خوراک برای ۱۳۹ لوله، هزینه بالایی داشت. لذا در طراحی‌های بعدی فاصله لوله‌ها ۴ میلی‌متر و تعداد آن‌ها در حدود ۱/۴ تا ۱/۵ طراحی اولیه و حدود ۲۰ تا ۳۰ عدد در نظر گرفته شد.



شکل ۹: آرایش مربعی، ماژول استوانه‌ای

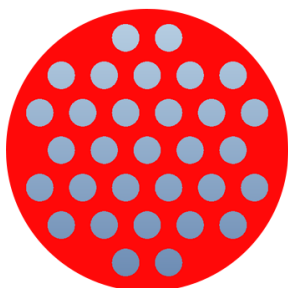
در طراحی بعدی، به علت اینکه بدنه ماژول استوانه‌ای به صورت پیش‌ساخته وجود دارد، ماژول استوانه‌ای با آرایش مربعی بررسی شد؛ اما همان‌طور که در (شکل ۱۰) دیده می‌شود، طراحی آرایش مربعی برای ماژول استوانه‌ای بهینه نیست. به همین خاطر آرایش‌های مثلثی و دایره‌ای در ماژول استوانه‌ای مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۱۰: طراحی ۲۱ لوله با آرایش مربعی، لوله در وسط

۳-۴. آرایش دایره‌ای، ماژول استوانه‌ای

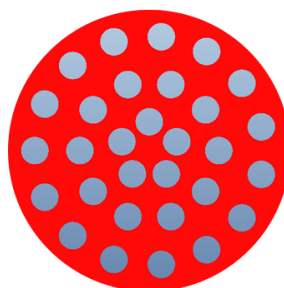
با استفاده از آرایش دایره‌ای می‌توان بیشترین تعداد لوله را در فضای نزدیک دیواره جای داد (شکل ۱۱)؛ اما در این طراحی‌ها، لوله‌های مرکزی از یکدیگر فاصله مناسبی نخواهند داشت. همچنین در این طراحی، فاصله لوله‌ها از همدیگر بسته به موقعیتشان در داخل ماژول متغیر است. به همین دلیل در بخش بعدی آرایش مثلثی در ماژول استوانه‌ای بررسی شد.



شکل ۱۳: طراحی ۳۱ لوله با آرایش مثلثی، لوله در وسط

۳-۶. آرایش مثلثی، ماژول استوانه‌ای، فاصله لوله‌ها متغیر

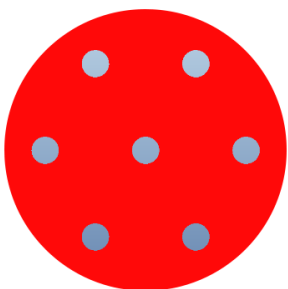
یکی از گزینه‌ها برای آب اشباع، استفاده از جریان طبیعی آب اشباع است. برای این منظور، فاصله بین لوله‌ها می‌بایست حدود ۱۷ میلی‌متر باشد. در این بخش اثر افزایش دادن فاصله بین لوله‌ها در تعداد لوله‌هایی که می‌توان در هر ماژول قرار داد، بررسی شده است. در اولین طراحی (شکل ۴-۲۴) با در نظر گرفتن قطر ماژول ثابت (۶۵ میلی‌متر)، تعداد لوله‌هایی که می‌توان با فاصله ۱۷ میلی‌متر جای داد بررسی شد.



شکل ۱۱: طراحی ۱۵-۱۰-۵ (۲۰) لوله با آرایش دایره‌ای

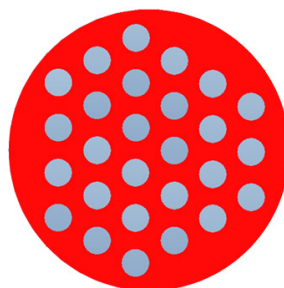
۳-۵. آرایش مثلثی، ماژول استوانه‌ای

در طراحی آرایش مثلثی، تمامی لوله‌ها از یکدیگر فاصله یکسانی دارند. همچنین در این طراحی، فضای خالی بین لوله‌ها نسبت به همدیگر به حداقل می‌رسد. ماژول استوانه‌ای با آرایش مثلثی در دو طرح بررسی شد. در (شکل ۱۲)، ابتدا سه لوله در وسط استوانه قرار گرفته و سپس مابقی لوله‌ها با آرایش مثلثی در کنار آن‌ها قرار می‌گیرند. در (شکل ۱۳) ابتدا یک لوله در وسط استوانه قرار گرفته و سپس مابقی لوله‌ها با آرایش مثلثی در کنار آن قرار می‌گیرند. در طراحی اول ۲۷ لوله و در طراحی دوم ۳۱ لوله در استوانه جای گرفتند. می‌توان نتیجه گرفت که در هر دو طراحی مثلثی، تعداد لوله‌ها از طراحی‌های مربعی بیشتر بوده و طراحی دوم مثلثی، بیشترین تعداد لوله‌ها را در خود جای داده است.

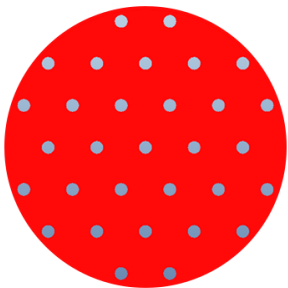


شکل ۱۴: ۷ لوله با آرایش مثلثی، فاصله لوله‌ها ۱۷ میلی‌متر (قطر ماژول ۶۵ میلی‌متر)

مطابق (شکل ۱۴)، تنها ۷ لوله را می‌توان در این فضا جای داد که خیلی کمتر از ۳۱ لوله در طراحی اولیه است. این امر نشان می‌دهد که طراحی جریان آزاد آب اشباع برای سیستم فشرده تبدیل گاز به مایع مناسب نیست و می‌بایست با کمک پمپ از جریان اجباری استفاده شود. مطابق (شکل ۱۵)، برای ۳۱ لوله با فاصله ۱۷ میلی‌متر، قطر ماژول می‌بایست ۱۴۵ میلی‌متر باشد.



شکل ۱۲: طراحی ۲۷ لوله با آرایش مثلثی، مثلث در وسط



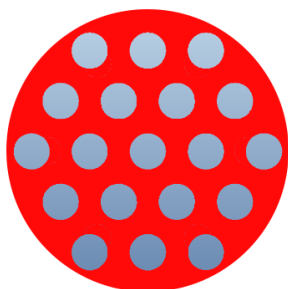
شکل ۱۵: ۳۱ لوله با آرایش مثلثی، فاصله لوله‌ها ۱۷ میلی‌متر (قطر ماژول ۱۴۵ میلی‌متر)



۳-۷. جمع‌بندی و انتخاب طراحی نهایی ماژول

سیستم فشرده گاز-مایع

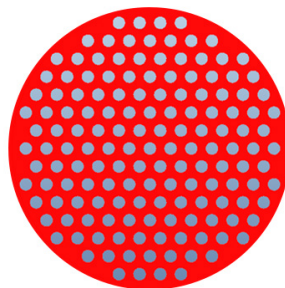
در (شکل ۱۸) طراحی نهایی ماژول نشان داده شده است. در این طراحی، ۱۹ لوله با در نظر گرفتن تمامی ملاحظات، آرایش مثلثی در ماژول استوانه‌ای به قطر ۱۴۵ میلی‌متر قرار می‌گیرند.



شکل ۱۸: ۱۹ لوله با آرایش مثلثی، فاصله لوله‌ها ۴ میلی‌متر (قطر ماژول ۱۴۵ میلی‌متر)

۴. نتیجه‌گیری

رآکتورهای فشرده بستر ثابت از فناوری‌های جدید تبدیل گاز سنتز به سوخت مایع می‌باشد. کاتالیست موردنیاز برای این فناوری فعالیت بیشتری (چند برابر) نسبت به کاتالیست‌های مرسوم دارد. یکی از محدودیت‌های رآکتورهای بستر ثابت این بود که در آزمایشگاه (به علت قطر کم رآکتور) فرار دما نداشتیم ولی در قطرهای بزرگ‌تر (مقیاس صنعتی) کنترل دما با چالش روبرو بود. در فناوری رآکتور فشرده، از قطرهای کم که در آن فرار دما نداریم استفاده شده و افزایش مقیاس تعدادی است. در ظرفیت‌های بالاتر می‌توان از این رآکتورها به صورت ماژولار استفاده نمود. در این تحقیق ابتدا سینتیک کاتالیست فعال به دست آمد. سپس با استفاده از سینتیک به دست آمده و محدودیت فشار ۲/۵ بار، اندازه دانه کاتالیست و قطر رآکتور تک لوله به دست آمد. در نهایت رآکتور فشرده به قطر ۲ اینچ با ۱۹ لوله سایز ۰/۲۵ اینچ برای تولید ۶ لیتر در روز، محصول GTL طراحی گردید. پس از بررسی حالت‌های مختلف، طرح رآکتور ۱۹ لوله‌ای با در نظر گرفتن تمامی ملاحظات، آرایش مثلثی در ماژول استوانه‌ای به قطر ۵۰ میلی‌متر انتخاب گردید.



شکل ۱۶: ۱۶۳ لوله با آرایش مثلثی، فاصله لوله‌ها ۴ میلی‌متر (قطر ماژول ۱۴۵ میلی‌متر)

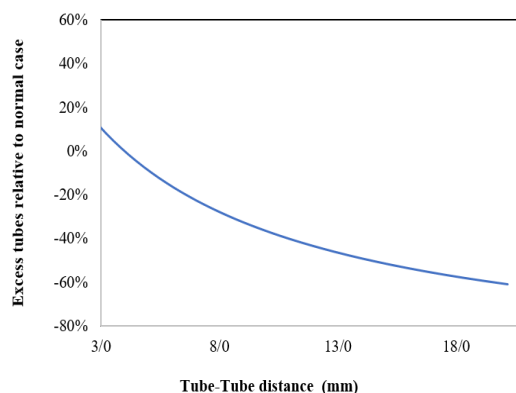
با مقایسه (شکل‌های ۱۵ و ۱۶)، مشخص است که تعداد لوله‌ها برای فاصله ۴ میلی‌متر بیش از ۵ برابر بیشتر از تعداد آن‌ها برای فاصله ۱۷ میلی‌متر است. در حقیقت، درصد افزایش تعداد لوله‌ها نسبت به حالت مبنا (فاصله ۴ میلی‌متر) را می‌توان از طریق روابط زیر محاسبه نمود

$$D_{bundle} = 1.05 * \sqrt{n} \quad (35)$$

$$Pitch = L_{tube-tube} + d_{tube} \quad (36)$$

$$n \cong \frac{D_{bundle}^2}{(L_{tube-tube} + d_{tube})^2} \quad (37)$$

با توجه به روابط ۳۵ تا ۳۷، در (شکل ۱۷) درصد افزایش تعداد لوله‌ها نسبت به حالت مبنا (فاصله ۴ میلی‌متر) نشان داده شده است. مطابق (شکل ۱۷)، با افزایش فاصله لوله‌ها، تعداد آن‌ها به شدت کاهش می‌یابد



شکل ۱۷: ۱۶۳ لوله با آرایش مثلثی، فاصله لوله‌ها ۴ میلی‌متر (قطر ماژول ۱۴۵ میلی‌متر)

- [1]. U.S.E.I.A. (EIA), The Annual Energy Outlook (2012).
- [2]. A.d. Klerk, Y.W. Li, R. Zennaro, Fischer-Tropsch Technology, in: P.M. Maitlis, A.d. Klerk (Eds.) Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany, 2013, <https://doi.org/10.1002/9783527656837.ch3>
- [3]. B. Todic, V.V. Ordonsky, N.M. Nikacevic, A.Y. Khodakov, D.B. Bukur, Opportunities for intensification of Fischer-Tropsch synthesis through reduced formation of methane over cobalt catalysts in microreactors, *Catalysis Science & Technology*, 5 (2015) 1400-1411 <https://doi.org/10.1039/C4CY01547A>.
- [4]. S. Mousavi, A. Zamaniyan, M. Irani, M. Rashidzadeh, Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation, *Applied Catalysis A: General*, 506 (2015) 57-66 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.020>.
- [5]. M.E. Dry, The Fischer-Tropsch process: 1950-2000, *Catalysis Today*, 71 (2002) 227-241 [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9).
- [6]. H. Schulz, Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 186 (1999) 3-12 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X).
- [7]. I.C. Yates, C.N. Satterfield, Hydrocarbon selectivity from cobalt Fischer-Tropsch catalysts, *Energy & Fuels*, 6 (1992) 308-314 <https://doi.org/10.1021/ef00033a011>.
- [8]. R.A. Dicter, A.T. Bell, Fischer-Tropsch
- P_{CO} CO partial pressure, bar
- P_{H_2} CO partial pressure, bar
- k_b kinetic parameter
- H Total enthalpy, $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- Re Reynolds Number
- u_s Superficial velocity, m.s^{-1}
- $GHSV$ Gas hourly space velocity, s^{-1}
- S Momentum source term, $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}$
- D_{ij} Diffusivity coefficient $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- $D_{i,eff}$ Effective diffusivity coefficient $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- C_i Concentration, kmol.m^3
- Z Compressibility Factor
- T Temperature, K
- $R_{f_{ts}}$ Reaction rate, $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
- k_i Kinetic Constant, $\text{mol.s}^{-1}.\text{gr}^{-1}.\text{bar}^{-1}$
- E_i Activation Energy, kJ.kmol^{-1}
- F_i Molar flow of species i, mol.s^{-1}
- d_p Particle diameter, m
- $d_{particle}$ Particle diameter, m
- R Global Gas Factor, $\text{kJ.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- M_i Molecular Weight, kg.kmol^{-1}
- V Volume, m^3
- x_i mass fraction
- D Total Diffusivity Coefficient, $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
- k_m Thermal Conductivity, $\text{kJ.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- Greek Letters**
- α ASF coefficient
- μ Viscosity, $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- ϕ Effectiveness factor
- t Tortuosity
- ε Porosity
- Subscript**
- i species number
- j second species number
- m mixture

1175doi:10.1002/ceat.200900131.

- [15]. B. Todic, T. Bhatelia, G.F. Froment, W. Ma, G. Jacobs, B.H. Davis, D.B. Bukur, Kinetic Model of Fischer–Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor on Co–Re/Al₂O₃ Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 669-679 <https://doi.org/10.1021/ie3028312>.
- [16]. R. Philippe, M. Lacroix, L. Dreibine, C. Pham-Huu, D. Edouard, S. Savin, F. Luck, D. Schweich, Effect of structure and thermal properties of a Fischer–Tropsch catalyst in a fixed bed, *Catalysis Today*, 147 (2009) S305-S312 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.058>.
- [17]. I.C. Yates, C.N. Satterfield, Intrinsic kinetics of the Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst, *Energy & Fuels*, 5 (1991) 168-173 <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef00025a029>.
- [18]. M. Sadeqzadeh, J. Hong, P. Fongarland, D. Curulla-Ferré, F. Luck, J. Bousquet, D. Schweich, A.Y. Khodakov, Mechanistic Modeling of Cobalt Based Catalyst Sintering in a Fixed Bed Reactor under Different Conditions of Fischer–Tropsch Synthesis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 11955-11964 [10.1021/ie3006929](https://doi.org/10.1021/ie3006929).
- [19]. F.G. Botes, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, 215 (2013) 112-120 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.013>.
- [20]. M.A. Vannice, The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂CO mixtures over the group VIII metals: I. The specific activities and product distributions of supported metals, *Journal of Catalysis*, 37 (1975) 449-461 [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5).
- synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 97 (1986) 121-136 [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90043-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90043-6).
- [9]. T.J. Donnelly, C.N. Satterfield, Product distributions of the Fischer–Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts, *Applied Catalysis*, 52 (1989) 93-114 [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83375-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83375-8).
- [10]. N.O. Egiebor, W.C. Cooper, The polyfunctionality of iron catalysts during carbon monoxide hydrogenation I. Occurrence of dual chain propagation sites, *Applied Catalysis*, 14 (1985) 323-332 [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84363-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84363-8).
- [11]. G.P. Van Der Laan, A.A.C.M. Beenackers, Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review, *Catalysis Reviews*, 41 (1999) 255-318 <https://doi.org/10.1081/CR-100101170>.
- [12]. B. Todic, W. Ma, G. Jacobs, B.H. Davis, D.B. Bukur, Effect of process conditions on the product distribution of Fischer–Tropsch synthesis over a Re-promoted cobalt-alumina catalyst using a stirred tank slurry reactor, *Journal of Catalysis*, 311 (2014) 325-338 <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.009>.
- [13]. M. Stamenić, V. Dikić, M. Mandić, B. Todić, D.B. Bukur, N.M. Nikačević, Multiscale and Multiphase Model of Fixed Bed Reactors for Fischer–Tropsch Synthesis: Intensification Possibilities Study, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 9964-9979 [10.1021/acs.iecr.7b02467](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02467).
- [14]. A. Jess, C. Kern, Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer–Tropsch Synthesis, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (2009) 1164-

Design of a Reactor for Converting Syngas to Liquid Fuel in a Fixed-Bed Multi-Tube Compact Reactor: Experimental Study on Catalyst Kinetics and Design for Co/Al₂O₃ Catalyst

Mohammad Irani *,Yahya Zamani

Scientific Faculty Member of Gas Research Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Postal Code: 1485613111, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

ORIGINAL ARTICLE

Article History:

Received: 24 September 2024

Revised: 22 October 2024

Accepted: 02 December 2024

Keywords:

Fischer-Tropsch synthesis

Kinetics

Multi-tubular fixed-bed

Compact reactor and design

ABSTRACT

One of the new technologies used in the process of converting natural gas into liquid fuel is GTL (compact reactor). This reactor has many advantages compared to the reactors used, which can be considered due to the small diameter of the reactor, temperature runaway does not occur in it. and the reactor used in the laboratory scale is scale up in a compact manner and for high capacities it is used in a modular approach. The catalyst used in the compact reactor must be have more activity than conventional catalysts. In this research, the kinetics of the above-mentioned catalyst was obtained by conducting experimental design. Catalyst size, the diameter of the single-tube reactor was obtained. Finally, considering the hydrodynamic design considerations, the 19-tube compact reactor was designed to produce 6 liters per day. After examining different cases, the design of the 19-tube reactor was selected, taking into account all considerations, with a triangular arrangement in a cylindrical module with a diameter of 50 mm.

DOR: [20.1001.1.25885251.1403.00.00](https://doi.org/10.125885251.1403.00.00)

How to cite this article

M. Irani, Y. Zamani, Designing a Reactor for Converting Syngas to Liquid Fuel in a Fixed-bed Multitube Compact Reactor: an Experimental Study for Catalyst Kinetics and Design. *Iranian Journal of Gas Engineering*. 2024; 11(2): 15-29. (https://www.ijge.irangi.org/article_723186.html)

* Corresponding Author.

E-mail address: irananim@ripi.ir, (M. Irani).

Available online 30 December 2024

25885-5251/© 2014 The Authors. Published by Iranian Gas Institute.

This is an open access article under the CC BY license. (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

