

## تعیین سینتیک ذاتی واکنش فیشر - تروپش بر روی کاتالیست کبالت - رنیوم بر پایه ترکیبی گاما آلومینا - زیرکونیا

صبا کریمی<sup>1</sup>، معصومه قلبی آهنگری<sup>2</sup>، بهنام حاتمی<sup>2</sup>، احمد توسلی<sup>1</sup>

<sup>1</sup> دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

<sup>2</sup> پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: 94/4/24 پذیرش: 95/7/7

### چکیده

سینتیک ذاتی فرآیند فیشر - تروپش شامل تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن‌های مایع و محصولات میان تقطیر با استفاده از کاتالیست  $\text{Co-Re/Zr-Al}_2\text{O}_3$  در یک راکتور بستر ثابت و براساس مجموعه تست‌های راکتوری طراحی شده به روش Taguchi مطالعه شد. تست‌های راکتوری در محدوده دمای 200-240 درجه سانتی‌گراد، فشار 15-30 بار و نسبت  $\text{H}_2/\text{CO}$  در محدوده 1-2/5 و میزان WHSV برابر با  $0/5-1/5 \text{ nL/g Cat.hr}$  انجام شدند. جهت ارائه مدل سینتیکی مناسب مصرف واکنش‌دهنده‌ها، نخست تعدادی مکانیسم که به عنوان مکانیسم‌های محتمل فرآیند فیشر - تروپش در نظر گرفته می‌شوند ارائه شد. با استفاده از روش تخمین مرحله محدود کننده سرعت (RDS) معادله سرعت براساس مدل لانگموئیر-هین شل‌وود استخراج شد. در مورد هر مدل سینتیکی پیشنهادی مقادیر ثابت تعادل و ثابت سرعت استخراج شده‌است و سنجش‌های فیزیکی و تست‌های آماری جهت مقایسه مقادیر مذکور مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت مدل‌های سینتیکی قابل قبول استخراج شدند. معادله سرعت  $r = \frac{k_4 K_2 K_3 K_5 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_1 P_{\text{CO}})^2}$ ، که براساس مکانیسم Hydrogen assisted CO dissociation استخراج شده‌است، به عنوان مناسب‌ترین معادله جهت تخمین سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها در نظر گرفته شد. مقدار انرژی فعال‌سازی با استفاده از رابطه آرنیوس برای کاتالیست  $\text{Co Re/ZrAl}_2\text{O}_3$  معادل  $184/28 \text{ (kJ/mol)}$  تعیین شد.

**کلمات کلیدی:** فیشر - تروپش، کبالت، رنیوم، مدل سینتیکی

### مقدمه

فرآیند فیشر - تروپش یک فرآیند کاتالیستی جهت تولید هیدروکربن‌ها و سوخت مایع از گاز سنتز (مخلوط  $\text{CO}$  و  $\text{H}_2$ ) می‌باشد. فلزاتی که به عنوان کاتالیست‌های این فرآیند مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل آهن

(Fe)، کبالت (Co) و روتنیوم (Ru) می‌باشد، فلز روتنیوم با توجه به قیمت بالا و محدود بودن منابع آن فاقد صرفه اقتصادی بوده و به عنوان فلز اصلی کمتر مورد توجه قرار گرفته‌است. کبالت علی‌رغم گران‌تر بودن نسبت به آهن ولی دارا بودن مزایایی مانند فعالیت بالاتر، مقاومت بالاتر در برابر غیرفعال‌شدن و فعالیت پائین‌تر آن در واکنش شیفیت آب-گاز نسبت به آهن بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌است [5-1]. اضافه کردن رنیوم (Re) به عنوان ارتقادهنده از طریق افزایش پراکندگی فلز کبالت بر روی سطح پایه و افزایش قابلیت احیای کاتالیست، فعالیت کاتالیست کبالت در فرآیند فیشر-تروپش را افزایش می‌دهد [8-6]. برهم‌کنش فلز فعال کبالت با پایه‌های اکسیدی مانند آلومینا، ترکیبات غیر قابل احیا کبالت-آلومینات را تشکیل داده و به همین دلیل عامل‌دار کردن پایه آلومینا توسط زیرکونیوم (Zr) و در نتیجه کاهش برهم‌کنش کبالت و پایه یکی از راه‌های بهبود قابلیت احیا کاتالیست و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیست کبالت در فرآیند فیشر-تروپش می‌باشد [9].

مطالعات زیادی جهت بررسی سینتیک فرآیند فیشر-تروپش در حضور کاتالیست کبالت انجام شده‌است. در بررسی سینتیک کاتالیست  $25\% \text{Co}0.27\% \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  در یک راکتور بهم خورده مدل سینتیکی بر اساس مکانیسم جدایش مونوکسیدکربن در حضور هیدروژن ارائه شده است و با توجه هماهنگی داده‌های تجربی و تئوری مربوط به سرعت فرآیند فیشر-تروپش این مدل به‌عنوان مدل سینتیکی مناسب برای فرآیند در نظر گرفته شده است [10]. جهت بررسی سینتیک فرآیند فیشر-تروپش با استفاده از کاتالیست  $\text{Co-Mn}/\text{TiO}_2$  در راکتور بستر ثابت تعدادی مکانیسم ارائه شده و نتایج حاصل از دو مدل سینتیکی نیز براساس مکانیسم فوق به‌عنوان مدل‌های سینتیکی قابل قبول در نظر گرفته شده‌اند [11]. مطالعه مکانیسم فرآیند فیشر-تروپش در سطح کاتالیست کبالت توسط محققین دیگر نیز جدایش مونوکسیدکربن با کمک هیدروژن (assistant CO dissociation Hydrogen) را به عنوان تنها مکانیسم موجود در سطح کاتالیست کبالت جهت تشکیل مونومرهای محصولات معرفی می‌کند [12].

در مطالعات قبلی، کاتالیست کبالت ارتقاء داده شده باریوم بر پایه ترکیبی آلومینا-زیرکونیا به عنوان کاتالیست مناسب سنتز که دارای فعالیت، گزینش‌پذیری و طول عمر مناسب می‌باشد، انتخاب گردید. این کاتالیست در مقیاس پایلوت و در شرایط صنعتی طولانی مدت تست شده و نتایج حاصل از آن بسیار مناسب هستند [13]. در این مطالعه هدف ارائه داده‌های سینتیک ذاتی کاتالیست  $\text{CoRe}/\text{Zr-Al}_2\text{O}_3$  بدون حضور مقاومت‌های انتقال جرم و حرارت و غیرفعال شدن کاتالیست در شرایط عملیاتی صنعتی می‌باشد.

## روش کار

### ساخت کاتالیست

از گاما آلومینا (Condea Vista Catalox  $\gamma$ -alumina) اکستروود با مشخصات حجم حفره 0/639 سانتی متر مکعب برگرم و سطح ویژه 270 سانتی متر مربع بر گرم به‌عنوان پایه در ساخت کاتالیست استفاده شد. قبل از استفاده از آن به‌عنوان پایه کاتالیزور، زیرکونیوم بر روی آلومینا تلقیح شد. زیرکونیوم اکساید ( $\text{ZrO}_2$ ) به عنوان پیش‌ماده زیرکونیوم مورد استفاده قرار گرفته و به میزان 2% بر روی پایه گاما آلومینا به روش تلقیح



استفاده شد. برای تلقیح کبالت از نمک نیترات کبالت 6 آبه  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  و رنیوم از کلرید رنیوم  $\text{ReCl}_3$  استفاده شد. جهت تهیه کاتالیست به روش تلقیح تر شامل 15% درصد وزنی کبالت و 0/5 رنیوم، محلول آبی پیش‌ماده‌های مورد نظر تهیه شده و سپس مخلوط پیش‌ماده فلزی در دمای 50 درجه سانتی‌گراد هم‌زده شده و پایه آلومینا به مخلوط اضافه شده و فرآیند تلقیح به مدت 30 دقیقه ادامه پیدا کرد. کاتالیست در دمای 120 درجه سانتی‌گراد به مدت 2 ساعت خشک شده و سپس در دمای 450 درجه سانتی‌گراد و به مدت 6 ساعت کلسینه شد.

### تعیین مشخصات شیمی فیزیکی کاتالیست تعیین خلل و فرج (BET)

آنالیز جذب فیزیکی BET نمونه کاتالیست با استفاده از دستگاه ASAP-2000 صورت گرفت. نمونه کاتالیست ابتدا در دمای 200 درجه سانتی‌گراد برای مدت 4 ساعت و تحت خلاء 50 mTorr گاززدائی گردید. سپس با استفاده از روش معمول و از روی میزان جذب نیتروژن سطح ویژه نمونه‌ها مشخص شد.

### تعیین فازهای کریستالی کاتالیست (XRD)

تعیین فازهای موجود در کاتالیست به روش XRD با استفاده از دیفرکتومتر فیلیپس مدل PW1840 با لامپ Cu و اشعه  $\text{Cu}/\text{K}\alpha$  انجام گرفت. پیکهای مربوط به پایه و ساختارهای مختلف کریستالی فلزات در زوایای 2θ از 20 تا 80 درجه مشاهده شدند. همچنین جهت محاسبه اندازه ذرات کریستالی از قوی‌ترین پیک مشاهده شده در زوایه 2θ معادل 36.8 درجه و رابطه Scherrer formula استفاده گردید.

### میکروسکوپ الکترونی (TEM)

مورفولوژی کاتالیست ساخته شده توسط دستگاه TEM از نوع Philips EM2008 بررسی شد. ابتدا نمونه‌ها توسط دستگاه Ultrasonic dispersion در اتانول پراکنده شدند. سپس نمونه‌ها بر روی یک Carbon-coated copper grid قرار گرفته و عکس برداری انجام شد.

### تست‌های راکتوری

تست‌های راکتوری جهت تعیین سینتیک فرآیند فیشر-تروپیش در یک راکتور بستر ثابت انجام شد. راکتور از جنس استیل زنگ نزن 316 به طول 450 میلی‌متر و قطر 22 میلی‌متر است. در هر آزمایش کاتالیست به مقدار 1 گرم و پس از رقیق نمودن به وسیله 5 برابر سیلیکون کاربید در راکتور بارگذاری شد. دمای راکتور به وسیله یک کنترل کننده دما از نوع PID کنترل گردید. مخلوط گازهای خوراک شامل مونوکسید کربن و هیدروژن به وسیله کنترل کننده‌های جرمی از نوع Brooks 5850/s تنظیم شده و به داخل راکتور هدایت

شد. کاتالیست بارگذاری شده ابتدا در دمای 400 درجه سانتی‌گراد و در فشار اتمسفری تحت فرآیند احیا به‌وسیله عبور گاز هیدروژن  $H_2$  به مدت 16 ساعت قرار گرفت.

### آزمایشات حذف مقاومت های انتقال جرم

در این گروه از آزمایشات، پس از فرآیند احیا، دمای راکتور تا 180 درجه سانتی‌گراد پائین آورده شده و جریان گاز خوراک شامل ( $H_2/CO$ ) با نسبت 2 به 1 به داخل راکتور وارد گردیده و فشار راکتور تا 18 بار و دما تا 220 درجه سانتی‌گراد بالا برده شده و آزمایشات تست راکتوری جهت یافتن شرایطی که مقاومت‌های انتقال جرم داخلی و خارجی وجود نداشته باشند، انجام شد. آزمایشات با اندازه ذرات مختلف کاتالیست  $0/175-0/775$  میلی‌متر و در دماهای 200-230 درجه سانتی‌گراد و با شدت جریان‌های خوراک 80-140 انجام شدند. در هر آزمایش برای آنالیز محصولات از دو دستگاه کروماتوگرافی برای آنالیز محصولات گازی به‌صورت Online و مایع به‌صورت Offline استفاده گردید.

### آزمایشات تعیین سینتیک ذاتی

جدول (1) تست‌های راکتوری مورد نیاز جهت تعیین سینتیک فرآیند فیشر- تروپش که به روش تاگوچی (Taguchi) طراحی شده است را نشان می‌دهد. در این جدول پارامترهای متغیر در مجموعه تست‌های راکتوری و مقادیر این پارامترها در هر تست آورده شده‌است. تعیین مدل سینتیکی کاتالیست Re-Co  $ZrAl_2O_3$  از طریق انجام 32 تست راکتوری و با تغییر شرایط عملیاتی مختلف شامل دما، فشار، شدت جریان خوراک و نسبت گازهای موجود در خوراک در راکتور بستر ثابت انجام شد. جهت اطمینان از عدم تغییر فعالیت کاتالیست در نتیجه غیرفعال شدن کاتالیست بعد از انجام تعدادی از تست‌های راکتوری کاتالیست عوض شده و پس از تخلیه محصول مایع مربوط به هر تست راکتوری با تغییر دما، فشار و شدت جریان ورودی خوراک شرایط مربوط به تست بعدی اعمال شد. مقادیر تجربی سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها که در نتیجه تست‌های راکتوری به‌دست آمده است در جدول (1) ذکر شده‌است.

جدول 1. طراحی آزمایشات به روش تاگوچی (Taguchi)

Run	P (bar)	T (C)	$H_2/CO$	GHSV (nL/g Cat.hr)
1	20	200	2	0/7
2	20	200	1/5	0/5
3	15	200	2	1
4	25	200	1/5	1/2
Catalyst changing				
5	30	210	1/5	0/5
6	30	210	2/5	1/2
7	15	210	2	0/7



8	15	210	1	0/7
Repeat	30	210	1/5	0/5
9	20	210	2	1
10	20	210	1	1/2
11	25	210	1/5	1/5
12	25	210	2/5	1
Catalyst changing				
13	15	220	1	0/5
14	15	220	2	1
15	20	220	2	0/5
16	20	220	1/5	1/5
Repeat	15	220	1	0/5
17	20	220	2/5	1/2
18	25	220	2/5	0/7
19	25	220	1	1/2
20	30	220	2	1
Catalyst changing				
21	25	230	1	0/7
22	25	230	2/5	1/2
23	25	230	2	1/5
24	15	230	1/5	0/5
Repeat	25	230	1	0/7
25	15	230	2/5	1
26	30	230	2	0/5
27	30	230	2/5	0/7
28	20	230	1	1/5
Catalyst changing				
29	15	240	1/5	1/2
30	20	240	2	0/7
31	25	240	2/5	0/5
32	30	240	1	0/7

ادامه جدول 1: طراحی آزمایشات به روش تاگوچی (Taguchi)

## نتایج و بحث

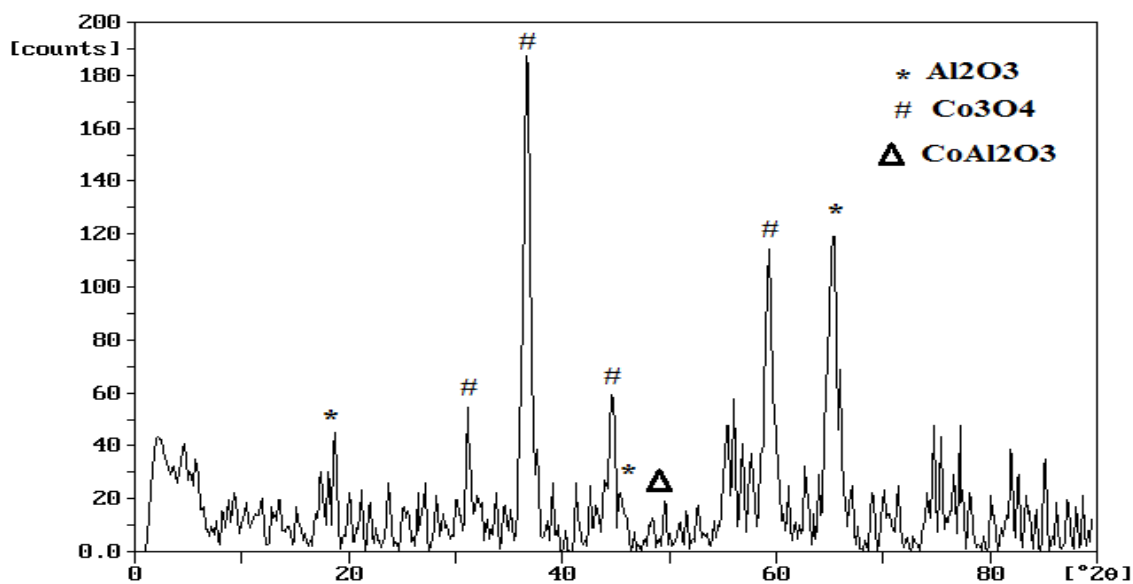
### ویژگی‌سنجی کاتالیست

نتایج مربوط به تست BET شامل سطح ویژه کاتالیست، حجم خلل و فرج پایه آلومینا و کاتالیست در جدول شماره 1 آورده شده‌است. با توجه به نتایج سطح  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  برابر با 270 بوده و با قرار دادن فلزات فعال بر روی پایه این مقدار در کاتالیست به 214 رسیده و هم چنین در نتیجه مسدود شدن تعدادی از خلل و فرج پایه آلومینا، حجم تخلخل کاتالیست از پایه کمتر می‌باشد.

جدول 2. نتایج مربوط به تست BET شامل سطح ویژه کاتالیست، حجم خلل و فرج پایه آلومینا و کاتالیست

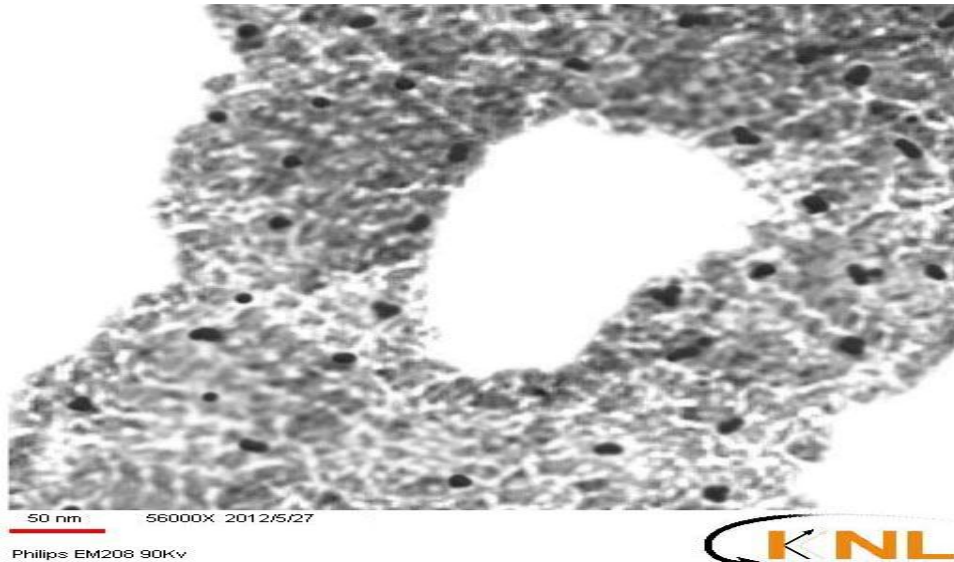
Support/catalyst	BET(m <sup>2</sup> /gr)	Pore volume(cm <sup>3</sup> /gr)	Average pore radius(nm)
Support	270	0/639	4/72
Catalyst	214	0/439	4/26

آنالیز XRD جهت تعیین فازهای کریستالی کاتالیست  $\text{Co Re /ZrAl}_2\text{O}_3$  انجام شد و نتایج آن در شکل 1 آورده شده است. پیک‌های موجود در  $2\theta$  برابر با 18، 45 و 68 پیک‌های مربوط به فازهای کریستالی پایه را نشان می‌دهند. پیک‌ها در  $2\theta$  برابر 31/3، 36/8، 45/8 و 59/4 مربوط به فازهای کریستالی مختلف  $\text{Co}_3\text{O}_4$  است. اندازه متوسط کریستال  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با استفاده از رابطه دبی-شرر و پیک 36/8 به عنوان شدیدترین پیک محاسبه شده و مقدار 8/5 نانو متر به دست آمد.



شکل 1. آنالیز XRD کاتالیست

تصویر TEM کاتالیست در شکل 2 نشان داده شده است. با توجه به تصویر نانوذرات کبالت که به شکل نقاط سیاه بر روی شکل قابل مشاهده هستند، بر روی سطح پایه پراکنده شده اند.



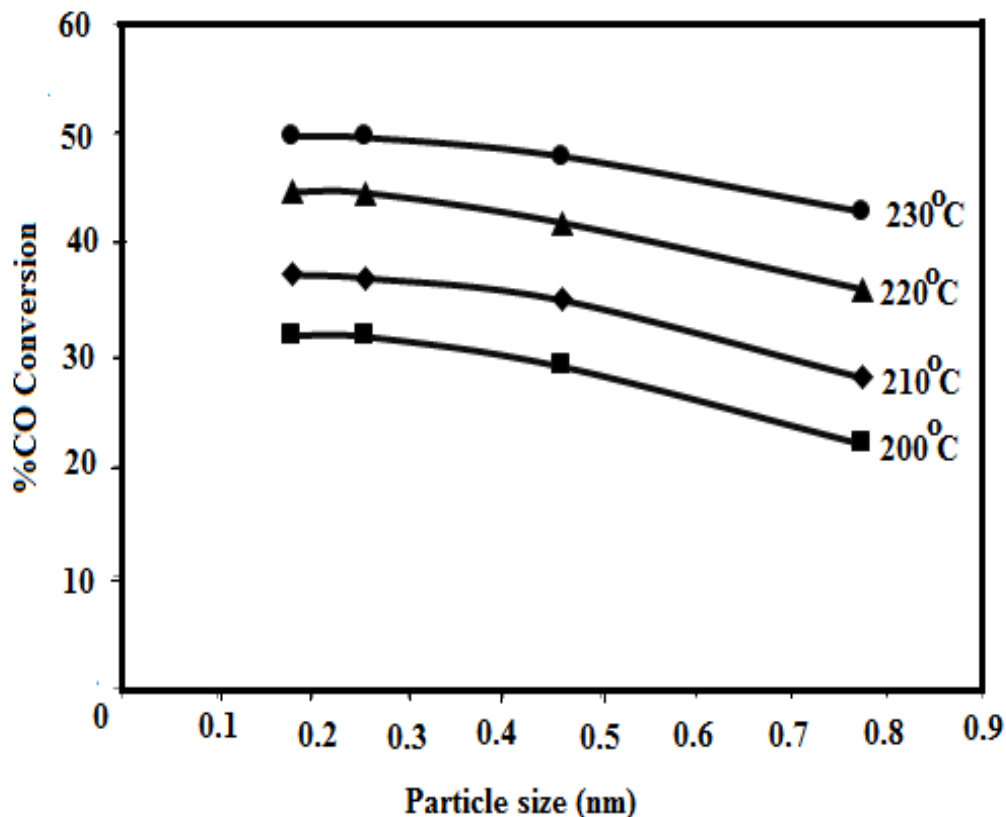
شکل 2. تصویر TEM کاتالیست

## نتایج آزمایشات حذف مقاومت‌های انتقال جرم

### مقاومت انتقال جرم خارجی

یک واکنش کاتالیستی در نتیجه نفوذ واکنش‌دهنده‌ها به داخل لایه سیال احاطه‌کننده ذرات کاتالیست (نفوذ خارجی یا نفوذ فیلم) و سپس به داخل خلل و فرج کاتالیست (نفوذ داخلی) انجام می‌شود. سرعت انجام واکنش کاتالیستی در عدم حضور مقاومت‌های انتقال جرم، سرعت ذاتی فرآیند کاتالیستی نامیده می‌شود. ایجاد یک جریان کاملاً هم‌خورده در داخل راکتور مقاومت انتقال جرم خارجی در آن را به حداقل رسانده و یا حذف می‌کند. پیش از تعیین سنتیک ذاتی واکنش، نحوه تأثیر شدت جریان و اندازه دانه‌های کاتالیست بر انتقال جرم مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (3) چگونگی تغییرات درصد تبدیل مونوکسید کربن با تغییر اندازه دانه کاتالیست را نشان می‌دهد، لازم به ذکر است که تست‌ها در شدت جریان 120 میلی‌لیتر بر دقیقه جریان گاز خوراک انجام شد. همانگونه که نشان داده شده است، با کاهش اندازه دانه‌های کاتالیستی درصد تبدیل مونوکسید کربن به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند. با کاهش اندازه دانه کاتالیست از 0/775 میلی‌متر به 0/255 میلی‌متر درصد تبدیل مونوکسید کربن افزایش می‌یابد و با کاهش بیشتر اندازه ذرات به 0/175 میلی‌متر، تغییر زیادی در درصد تبدیل مشاهده نمی‌شود. براساس نتایج اندازه دانه‌های کاتالیست تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر درصد تبدیل واکنش‌دهنده‌ها دارد در کاتالیست‌های با اندازه دانه‌های کمتر از 0/255 مقاومت انتقال جرم داخلی قابل صرف‌نظر کردن است. در نتیجه کاتالیست با اندازه دانه‌های

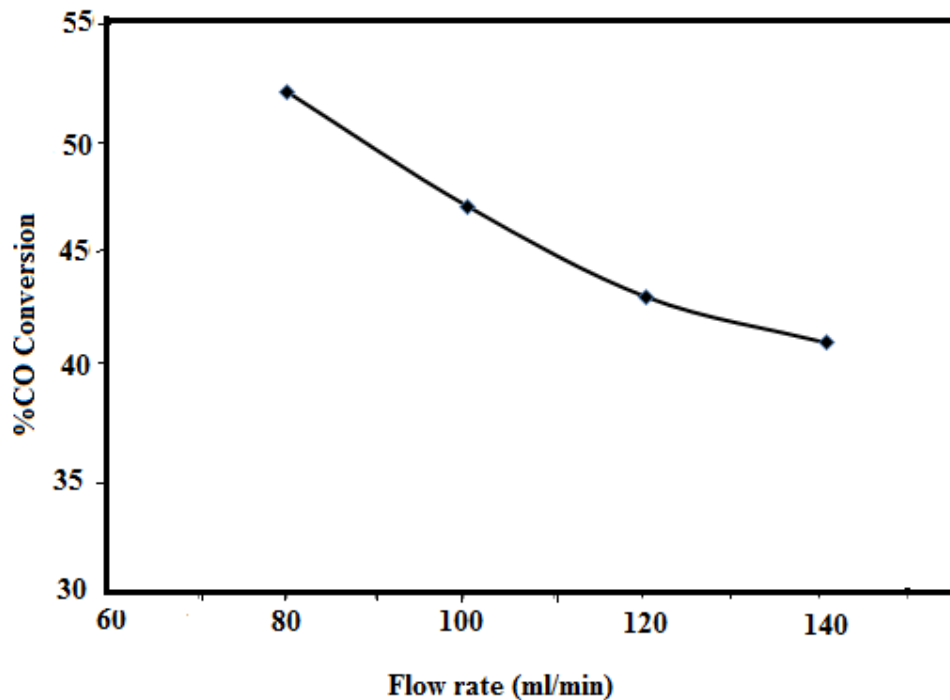
0/255 میکرومتر به عنوان کاتالیست مناسب انتخاب شده و جهت تخمین معادلات سینتیکی مورد استفاده قرار گرفت.



شکل 3. تغییرات درصد تبدیل مونوکسید کربن با تغییر اندازه ذرات

تأثیر شدت جریان خوراک بر مقاومت انتقال جرم از طریق انجام آزمایشات در دمای 220 درجه سانتی‌گراد، فشار 20 بار و نسبت  $H_2/CO$  برابر با 2 با استفاده از 2 گرم کاتالیست با اندازه ذرات 0/179 میلی‌متر مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات درصد تبدیل CO با تغییر شدت جریان در شکل (4) آورده شده است. با توجه به شکل با افزایش شدت جریان از 80 به 140 میلی‌لیتر بر دقیقه درصد تبدیل از 52 به 41 کاهش پیدا میکند که می‌توان به کاهش زمان تماس گازهای واکنش‌دهنده با سطح کاتالیست در شدت جریان بالا نسبت داد. مقادیر  $K_c$  و  $\delta$  برای شدت جریان‌های مختلف محاسبه شده و نتایج در جدول 3 آورده شده‌اند و این مقادیر نشان‌دهنده تأثیر ناچیز شدت جریان بر انتقال جرم در شرایط مورد استفاده در تست‌ها می‌باشد.





شکل 4. تغییرات درصد تبدیل مونوکسید کربن با تغییر شدت جریان خوراک

جدول 3. تأثیر شدت جریان بر انتقال جرم خارجی

Flow rate( ml/min)	$k_c$ (m/s)	$\delta$ (mm)
80	0/000994	0/054
100	0/00104	0/052
120	0/00108	0/050
140	0/00112	0/048

### مقاومت انتقال جرم داخلی

در واکنش‌های کاتالیستی هتروژن  $C_{wp}$  جهت تعیین مقاومت انتقال جرم داخلی مورد بررسی قرار می‌گیرد. اگر  $C_{wp} \leq 1$  هیچ‌گونه مقاومت انتقال جرمی وجود ندارد و اگر  $C_{wp} \geq 1$  باشد مقاومت انتقال جرم در واکنش کاتالیستی مقدار قابل توجهی می‌باشد. مقدار پارامتر را می‌توان از معادله زیر محاسبه نمود:

$$C_{wp} = \frac{-r_{A(obs)} \rho_c R^2}{D_e C_{AS}} \leq 1$$

که در آن  $r_{A(obs)}$  سرعت واکنش در واحد جرم کاتالیست،  $R$  شعاع دانه کاتالیست،  $\rho_c$  دانسیته کاتالیست،  $C_{AS}$  غلظت واکنش‌دهنده A در سطح کاتالیست و  $D_e$  نفوذ مؤثر می‌باشد.

مقدار  $C_{wp}$  برای کاتالیست با اندازه ذرات 0/179 در دمای 220 درجه سانتی‌گراد محاسبه شد و مقدار 0/009 را به دست داد. مقدار به دست آمده بسیار کمتر از 1 بوده و بنابراین می‌توان نتیجه گرفت مقاومت انتقال جرم برای کاتالیست با اندازه ذرات 0/179 قابل چشم‌پوشی می‌باشد.

### مطالعات سینتیکی، تخمین پارامترها و تست های آماری

نتایج تجربی حاصل از آزمایشات طراحی شده به صورت تعداد مول‌های مصرف شده منواکسیدکربن بر گرم کاتالیست بر دقیقه در جدول 4 آورده شده است.

جدول 4. نتایج تست های راکتوری

Run	$-R_{CO}$ (mol CO/gr cat.min)
1	0/001724
2	0/001933
3	0/002168
4	0/002112
5	0/003016
6	0/003425
7	0/006461
8	0/008995
Repeat	0/002995
9	0/005664
10	0/004132
11	0/002956
12	0/003561
13	0/003365
14	0/005173
15	0/004457
16	0/004052
Repeat	0/003224
17	0/004803
18	0/003965
19	0/003685
20	0/004032
21	0/00259
22	0/00275
23	0/004965



24	0/006181
Repeat	0/00251
25	0/002223
26	0/002632
27	0/002556
28	0/002478
29	0/003705
30	0/005108
31	0/00658
32	0/008451

ادامه جدول 4. نتایج تست های راکتوری

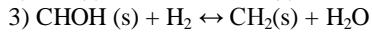
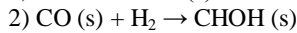
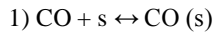
ارائه معادله سرعت بر اساس مدل لانگموئیر - هین شل وود امکان سنجش سرعت فرآیند فیشر - تروپش در محدوده نسبتا وسیعی از شرایط عملیاتی را فراهم می کند. جهت تعیین معادله سرعت ابتدا مکانیسم واکنش به صورت واکنش های ابتدایی تشکیل دهنده واکنش کلی در نظر گرفته می شود. مکانیسم فرآیند فیشر - تروپش همواره مورد توجه و محل چالش بوده است، تاکنون مکانیسم های مختلفی برای توجیه تشکیل هیدروکربن ها از مخلوط مونوکسید کربن و هیدروژن در فرآیند فیشر - تروپش ارائه شده است و این در حالی است که هم چنان شناسایی توالی گسستن پیوندهای موجود در واکنش دهنده ها و در نتیجه تشکیل پیوندهای جدید و تولید محصولات به عنوان یکی از مسائل حل نشده در بررسی فرآیند فیشر - تروپش باقی مانده است. دو مکانیسم کلی برای فرآیند ارائه شده است. مکانیسم کاربیدی که در این مکانیسم CO به صورت جدایشی روی سطح جذب می شود و کربن جذب شده روی سطح شروع کننده تشکیل زنجیره هیدروکربنی در نظر گرفته می شود.

مکانیسم انولی که شامل جذب CO به صورت مولکولی روی سطح و تشکیل یک حد واسط اکسیژن دار انول (HCO) می باشد. در مکانیسم اول جدایش CO و H<sub>2</sub> روی سطح و هیدروژناسیون کربن منجر به تشکیل متان و هیدروکربن های سنگین تر می شود. در مکانیسم دوم حد واسط اکسیژن دار تشکیل شده با هیدروژن واکنش داده و در مراحل بعدی ضمن تجزیه CO که با توجه به اینکه در حضور هیدروژن و به کمک آن انجام می شود Hydrogen assisted CO dissociation نامیده می شود اکسیژن به صورت آب از ساختار خارج شده و هیدروکربن ها تشکیل می شوند.

جهت تعیین سینتیک فرآیند فیشر - تروپش مکانیسم های شماره (1)، (2)، (3) و (4)، (براساس واکنش های ابتدایی واکنش دهنده ها بر روی سایت های فعال کاتالیستی ذکر شده اند) به عنوان مکانیسم های محتمل در نظر گرفته شده اند. جهت تعیین معادله سرعت براساس هر یک از مکانیسم های مورد نظر ابتدا یکی از مراحل واکنش به عنوان کندترین مرحله و در واقع مرحله تعیین کننده سرعت (RDS) در نظر گرفته شده و

رابطه سرعت مربوط به این مرحله استخراج شده است و بقیه مراحل در حالت تعادل فرض شده و ثابت‌های تعادل مربوط به این مراحل در معادله سرعت وارد می‌شوند.

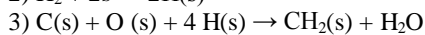
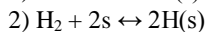
مدل 1 (M1):



$$\text{RDS 1: } r = \frac{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}$$

معادله (1)

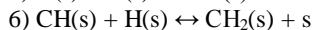
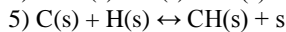
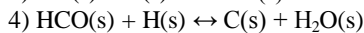
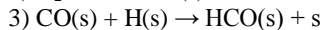
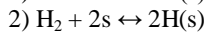
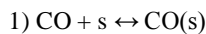
مدل 2 (M2):



$$\text{RDS 2: } r = \frac{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^2}{[1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2} + 2(K_{\text{CO}} P_{\text{CO}})^{1/2}]^2}$$

معادله (2)

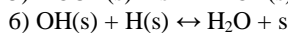
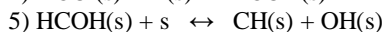
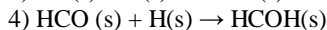
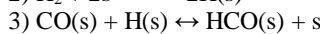
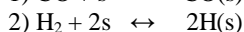
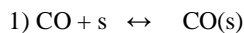
مدل 3 (M3):



$$\text{RDS 3: } r = \frac{k_2 K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2})^2}$$

معادله (3)

مدل 4 (M4):



$$\text{RDS 4: } r = \frac{k_4 K_1 K_2 K_3 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + K_1 P_{\text{CO}})^2}$$

معادله (4)

پارامترهای سرعت شامل ثابت‌های سرعت و تعادل را می‌توان از طریق وارد کردن سرعت‌های تجربی و فشارهای جزئی گازهای موجود در خوراک در معادلات سرعت محاسبه نمود. معادلات حاصل با استفاده از نرم افزار polymath حل شده و در جدول 5 مقادیر پارامترهای سینتیکی مربوط به مدل‌های سینتیکی مختلف آورده شده است.

با توجه به جدول 5، مقادیر ثابت تعادل جذب مونوکسیدکربن و ثابت سرعت مربوط به مدل (1) در دماهای مختلف نشان می‌دهد که با افزایش دما ثابت تعادل جذب CO ( $K_{\text{CO}}$ ) کاهش می‌یابد و ثابت سرعت ( $k_2$ ) افزایش یافته است و با توجه به روند تغییرات ثابت‌های تعادل و سرعت، مدل سینتیکی (1) از نظر فیزیکی قابل قبول بوده و بنابراین میزان صحت مدل سینتیکی مورد مطالعه از طریق آنالیزهای آماری مورد مطالعه قرار گرفت. مقایسه مقادیر پارامترهای سینتیکی مربوط به مدل (2) نشان‌دهنده افزایش ثابت تعادل جذب



CO و H<sub>2</sub> با افزایش دما می‌باشد و این روند تغییرات از نظر فیزیکی دور از انتظار بوده و در نتیجه مدل (2) غیرقابل قبول در نظر گرفته می‌شود. با توجه به جدول مقادیر K<sub>CO</sub> و K<sub>H<sub>2</sub></sub> مربوط به مدل (3) با افزایش دما افزایش یافته و همچنین نتایج نشان‌دهنده کاهش مقادیر k<sub>3</sub> با افزایش دما از 210 به 220 درجه بوده و این روند تغییرات از نظر فیزیکی غیرممکن بوده و در نتیجه مدل (3) غیرقابل قبول می‌باشد. با توجه به مقادیر پارامترهای سینتیکی در مدل (4) مقادیر K<sub>CO</sub>، K<sub>H<sub>2</sub></sub> و K<sub>HCO</sub> با افزایش دما کاهش یافته و k<sub>4</sub> با افزایش دما افزایش می‌یابد و بنابراین مدل سینتیکی (4) از نظر فیزیکی قابل قبول می‌باشد و میزان هماهنگی داده‌های حاصل از مدل و نتایج حاصل از تست‌های راکتوری از طریق تست‌های آماری سنجیده شد.

جدول 5. پارامترهای سینتیکی

Temperature		200°C	210°C	220°C	230°C	240°C
M1	K <sub>CO</sub>	0/31	0/239	0/113	0/028	0/00018
	k <sub>2</sub>	0/00022	0/00126	0/00133	0/00337	0/525
M2	K <sub>CO</sub>	2/86	2/89	1.3	2/5	2/33
	K <sub>H<sub>2</sub></sub>	0/132	23/75	24/5	22/3	20/5
	k <sub>3</sub>	0/951	212/7	216/5	245/2	280/1
M3	K <sub>CO</sub>	1/51	0/79	1/79	2/97	3/2
	K <sub>H<sub>2</sub></sub>	0/5	0/027	7/156	0/0066	0/23
	k <sub>3</sub>	0/096	0/139	0/001029	43/1	50/2
M4	K <sub>CO</sub>	4/4	4/2	4/1	3/8	2/4
	K <sub>H<sub>2</sub></sub>	2/7	1/69	1/315	0/85	0/69
	K <sub>HCO</sub>	0/031	0/024	0/00654	0/004	0/00032
	k <sub>4</sub>	0/056	0/424	0/867	0/96	1/14

جهت سنجش میزان صحت مدل‌های سینتیکی (1) و (4) از آنالیزهای آماری شامل R squared، RMSE و F-test استفاده شد و نتایج تست‌های آماری در جدول 6 آورده شده‌است. با توجه به نتایج مقدار R squared مربوط به مدل سینتیکی M4 برابر با 0/611 می‌باشد و از مقدار گزارش شده برای مدل سینتیکی (1) بیشتر

می باشد و این مقدار در محدوده قابل قبول قرار داشته و از نظر آماری نشان می دهد که سرعت های تجربی به دست آمده در تست های راکتوری و سرعت های تئوری که بر اساس مدل سینتیکی (4) گزارش شده اند از نظر آماری به مقدار قابل توجهی با هم تفاوت ندارند و همچنین کم بودن مقدار RMSE امکان استفاده از مدل در پیش بینی سرعت مصرف واکنش دهنده ها را نشان می دهد. آزمون آماری F-test جهت تعیین اختلاف واریانس داده های تجربی و تئوری انجام شد و از دیدگاه آماری زمانی که  $F(model) > F(critical)$  باشد به معنی اختلاف قابل توجه در واریانس دو گروه داده ها بوده و این اختلاف از نظر آماری غیر قابل قبول می باشد. نتایج حاصل از تست آماری F-test در جدول آورده شده است با توجه به این نتایج مدل 1 رابطه سینتیکی مناسب جهت تعیین سرعت مصرف واکنش دهنده ها در شرایط آزمایش را فراهم نمی کند.

جدول 6. آنالیز آماری مدل های سینتیکی مدل 1 و مدل 4

	مدل 1	مدل 4
R squared	0/589	0/611
RMSE	0/00075	0/003831
F-test	4/24 $>$ 2/4(critical)	1/23 $<$ 2/4 (critical)

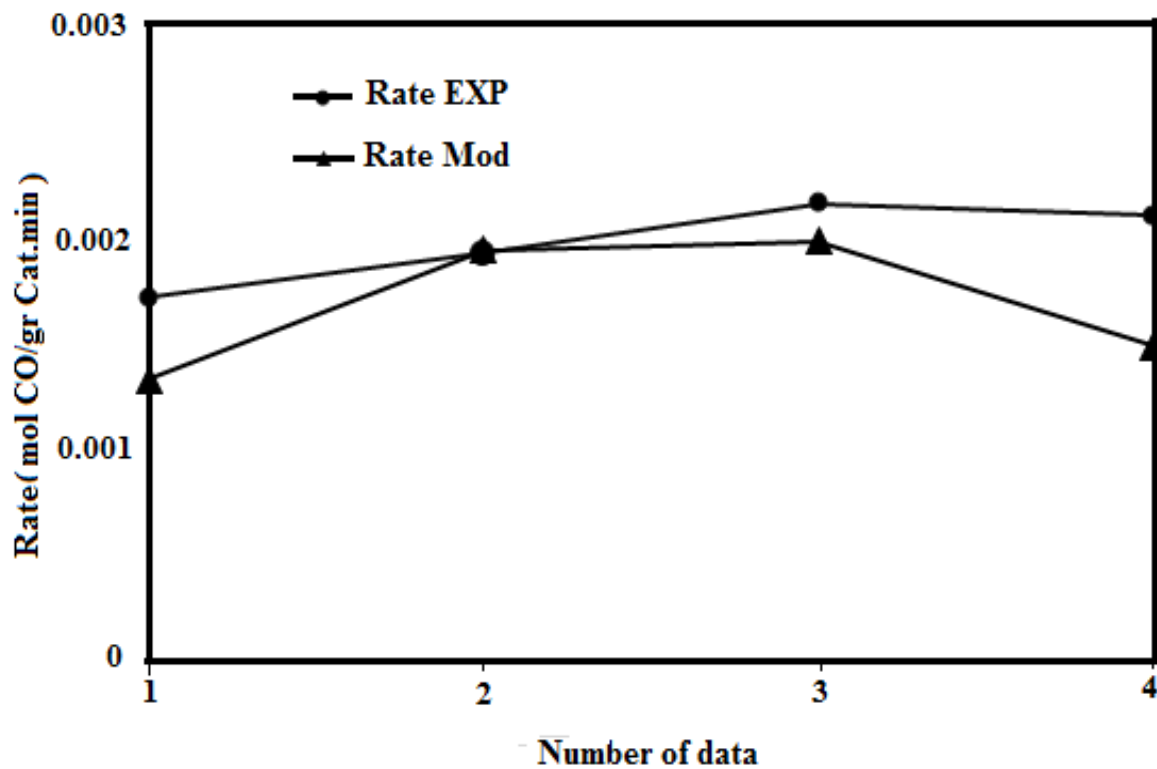
بنابراین با توجه به مقایسه آماری مدل های (1) و (4) که در جدول 6 آورده شده است مدل سینتیکی (4) مدل سینتیکی مناسب تر جهت پیش بینی سرعت مصرف واکنش دهنده ها در فرآیند فیشر- تروپش و با استفاده از کاتالیست  $Co\ Re/Zr-Al_2O_3$  را فراهم می کند.

مقادیر انرژی فعال سازی و گرمای جذب واکنش دهنده ها شامل  $CO$  و  $H_2$  مربوط به مدل سینتیکی 4 که به عنوان مناسب ترین مدل سینتیکی در نظر گرفته شد با استفاده از رابطه آرنیوس به دست آمده است و این مقادیر در جدول 7 آورده شده است.

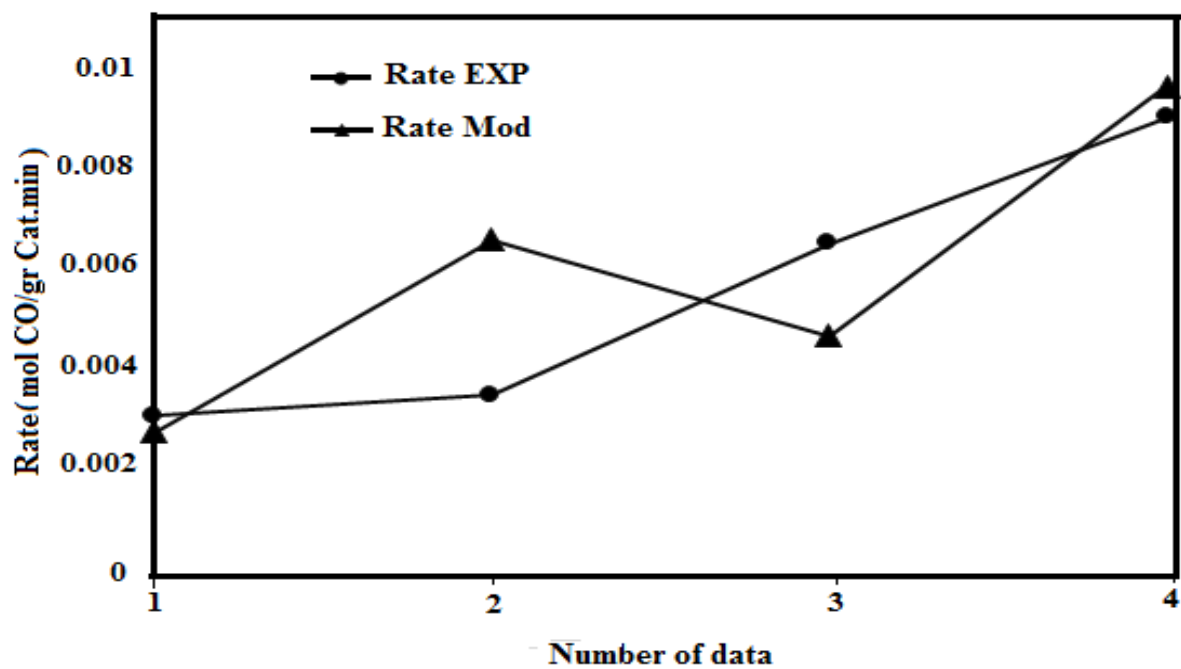
جدول 7. مقادیر انرژی فعال سازی و گرمای جذب  $H_2$  و  $CO$

	E(Activation Energy)	$K_{CO}$	$K_{H_2}$
مدل 4	184/28 (kj/mol)	-16 /051 (kj/mol)	-23/41 (kj/mol)

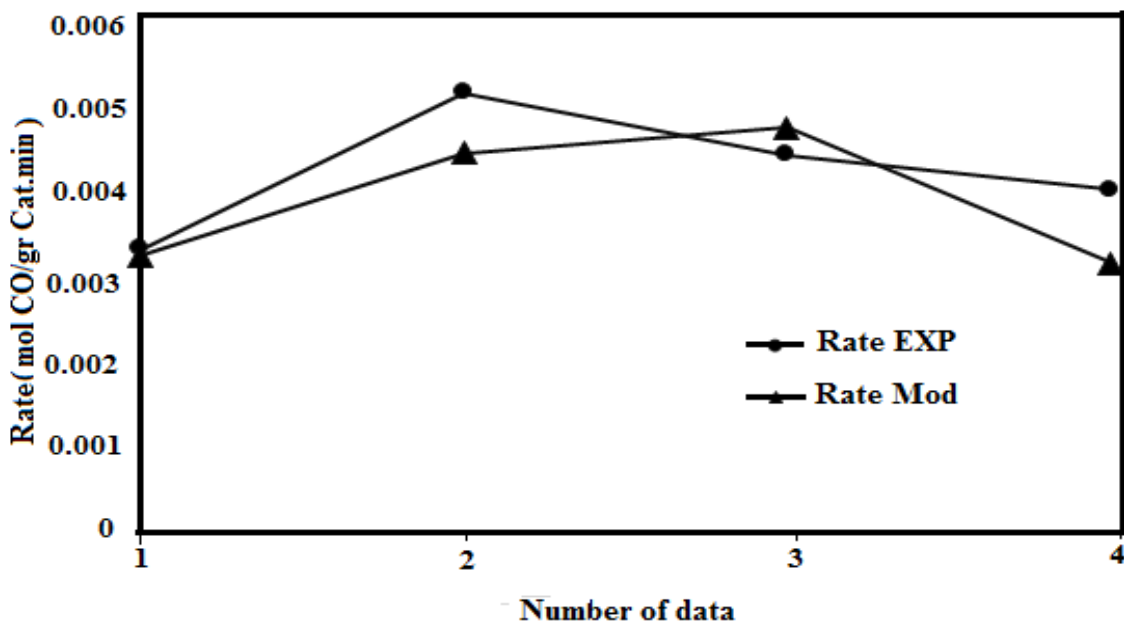
بر اساس معادله سرعت 4 مقادیر سرعت های تئوری در دماهای مختلف شامل 200، 210، 220، 230 و 240 درجه سانتی گراد محاسبه شده و نتایج حاصل از آن با سرعت های تجربی حاصل از تست های راکتوری مقایسه شده است. با توجه به شکل های 4، 5، 6، 7 و 8 مدل سینتیکی 4 مقادیر سرعت های تئوری را به خوبی پیش بینی می کند.



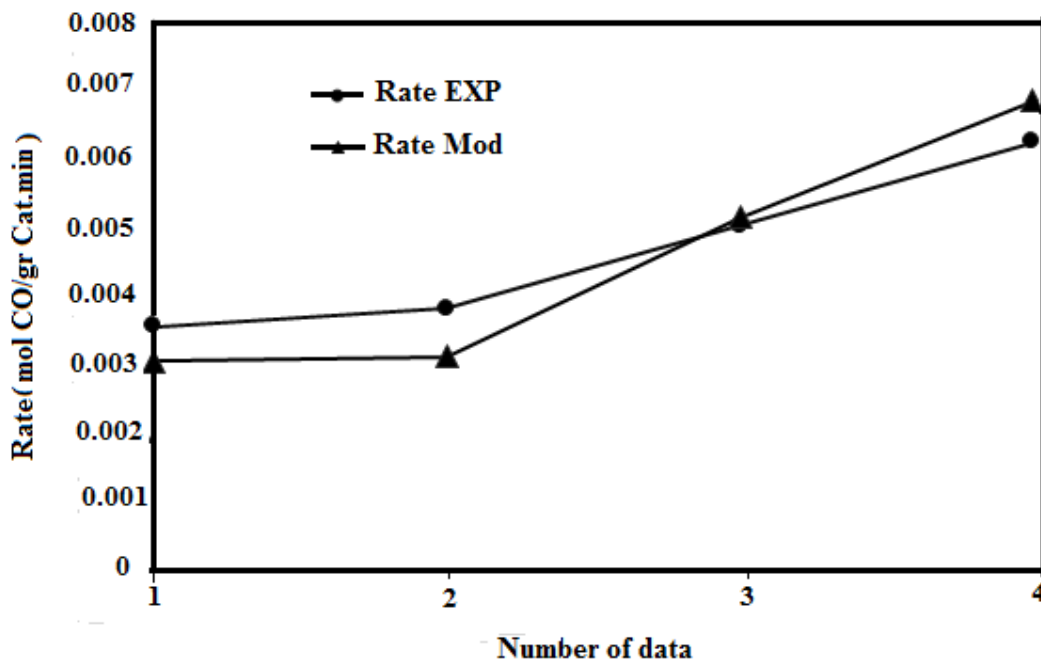
شکل 4. مقایسه سرعت‌های تئوری و تجربی واکنش در دمای 200 درجه سانتی‌گراد



شکل 5. مقایسه سرعت‌های تئوری و تجربی واکنش در دمای 210

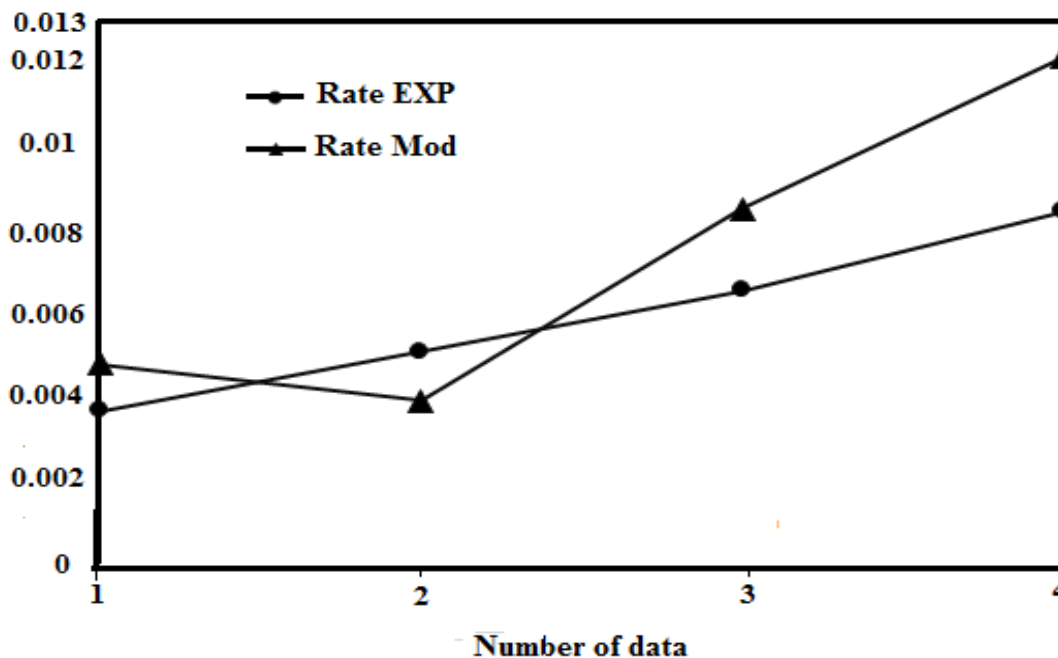


شکل 6. مقایسه سرعت‌های تئوری و تجربی واکنش در دمای 220



شکل 7. مقایسه سرعت‌های تئوری و تجربی واکنش در دمای 230 درجه سانتی‌گراد





شکل 8. مقایسه سرعت‌های تئوری و تجربی واکنش در دمای 240 درجه سانتی‌گراد

### نتیجه‌گیری

معادلات سرعت مربوط به مصرف واکنش‌دهنده‌ها در فرآیند فیشر تروپش براساس مدل لانگموئر-هین شل وود و روش RDS آورده شده است. معادلات سرعت به دست آمده حل شده و مقادیر پارامترهای سینتیکی به دست آمد. مدل‌های حاصل از نظر فیزیکی و همچنین با استفاده از تست‌های آماری با هم مقایسه شدند و مدل‌های سینتیکی 2 و 3 از نظر فیزیکی مدل‌های قابل قبولی را ارائه نداده و مدل‌های 1 و 4 به عنوان مدل‌های سینتیکی قابل قبول از دیدگاه فیزیکی در نظر گرفته شده و تعیین مناسب‌ترین مدل با استفاده از آنالیز آماری انجام شد. مدل (4) که بر اساس مکانیسم جدایش مونوکسید کربن پس از جذب هیدروژن بر روی سطح کاتالیست ارائه شده است مناسب‌ترین مدل را نتیجه می‌دهد و مقایسه سرعت‌های تئوری و تجربی نیز نشان‌دهنده مناسب بودن مدل مذکور جهت پیش‌بینی سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها در فرآیند می‌باشد.

### فهرست منابع

- [1] R. Nel, A. De Klerk, Fuel Chem. 54 (2009) 118-119.
- [2] H. Schulz, App.Catal.A. 186 (1999) 3-12.
- [3] A.C. Vosloo .Fuel Proc Tech. 71 (2001) 149-155.
- [4] M. Röper and H. Loevenich Catalysis in C1 Chemistry, Reidel Publishing Company, Dordrecht 1983., pp . 41-88.
- [5] A. Khadakov, W.Chu , P. Forgarland, Chem.Rev. 107 (2007) 1692-1744.

- [6] B.Van der Laan, Catal. Rev. Sci. Eng. 3 (1999) 41.
- [7] R. Madon, E.Iglesia, J. Catal. 139 (1993) 576-590.
- [8] E. Iglesia, App.Catal. A.161 (1997) 59-78.
- [9] A.Tavasoli. Catalyst composition and its distribution effects on the enhancement of activity, selectivity and suppression of deactivation rate of FTS cobalt catalysts, Ph.D. Thesis, University of Tehran, 2005.
- [10] Bhatelia .T, Ma.W, Davis.B.H, Jacobs.G and Bukur.D, Chemical Engineering Transaction, 25(2011) 707-712
- [11] P.Azadi, G.Brownbridge, I.Kemp, S.Mosbach, J.S. Dennis, M. Kraft, ChemCatChem 2015, 7, 137 – 143
- [12] A.Tavasoli, R.Abbaslou, M. Trépanier, A.K.Dalai, App.Catal. A. 345 (2008) 134-142
- [13] A. Tavasoli, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, K. Sadaghiani, M.G. Ahangari, Fuel Proc Tech 87 (2006) 641–647
- [14] V.R.Surisetty, A.K.Dalai, and J.Kozinski, Energy Fuels 24(2010)4130–4137