



Modeling and Optimization of Selectivity and Activity of Co/Al₂O₃ Catalyst in the Fischer Tropsch Synthesis

S. H. Zohdi^{1*}, S. Mansouri²

1- Assistant Professor of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan

2- M. Sc. Student of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan

Email: Zohdi@eng.usb.ac.ir

Abstract

In this paper, main effects and the interactions of operating conditions were investigated using response surface methodology and statistical analysis in the presence of Co/Al₂O₃ catalyst in a CSTR reactor. Analysis of variance demonstrated that the second-order polynomials adequately predicted the responses. The selectivity of CO₂, CH₄, and CO conversion increased by the decrement of syngas flow rate. Increasing the pressure to 22 bar led to the increasing of CO conversion and CO₂ selectivity; indicating the promotion of the water-gas-shift reaction in these conditions. Rising syngas flow rate caused decreasing the CO conversion and increasing C₅₊ selectivity. Minimum CO₂ selectivity was achieved at the syngas flow rate and pressure of 61.9 NL/h and 15 bar, respectively. Multi-objective optimization showed that minimum CO₂ selectivity (2%) and methane selectivity (16.4%), as well as maximum CO conversion (53.8 %) and C₅₊ selectivity (68.3%) obtained at the syngas flow rate and pressure of 47.8 NL/h and 15 bar, respectively.

Received: 11 June 2022

Accepted: 10 September 2022

Page Number: 26-38

Keywords:

Modeling,
Selectivity,
Response Surface
Methodology,
Fischer Tropsch Synthesis,
Alumina,
Cobalt

Please Cite this Article Using:

Zohdi, S. H., & Mansouri, S. (2023) Modeling and Optimization of Selectivity and Activity of Co/Al₂O₃ Catalyst in the Fischer Tropsch Synthesis, *Iranian Chemical Engineering Journal*, 22(129), 26-38, [In Persian].



DOI: 10.22034/ijche.2022.346635.1213



DOR: 20.1001.1.17355400.1402.22.129.2.7



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

مدل‌سازی و بهینه‌سازی گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیست $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در سنتز فیشر-تروپش

سید حسین زهدی^{۱*}، سمیه منصوره^۲

۱- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان

پیام نگار: Zohdi@eng.usb.ac.ir

چکیده

در این مقاله با استفاده از روش سطح پاسخ و تجزیه‌های آماری، اثرهای اصلی و متقابل مشخصه‌های عملیاتی در حضور کاتالیزور کبالت بر پایه آلومینای صنعتی در رآکتور مخلوط‌شونده، بررسی شد. تجزیه واریانس نشان داد که مدل‌های چندجمله‌ای مرتبه دو، به‌خوبی داده‌های تجربی را برازش کرده است. با کاهش سرعت جریان گاز سنتز گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن، متان و درصد تبدیل منواکسیدکربن افزایش یافت. افزایش فشار به ۲۲ bar سبب افزایش همزمان درصد تبدیل منواکسیدکربن و گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن شد که نشان‌دهنده تقویت واکنش جابه‌جایی آب-گاز در محدوده فشار متوسط است. افزایش سرعت جریان گاز سنتز موجب کاهش درصد تبدیل منواکسیدکربن و افزایش گزینش‌پذیری C_5^+ شد. براساس نتایج بهینه‌سازی چندهدفه، در شرایط سرعت جریان گاز $47/8 \text{ NI/h}$ و فشار 15 bar کمترین مقدار دی‌اکسیدکربن (۲٪) و متان (۱۶/۴٪) و بیشترین میزان درصد تبدیل منواکسیدکربن (۵۳/۸٪) و محصولات سنگین C_5^+ (۶۸/۳٪) به دست می‌آید.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۳/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۶/۱۹

شماره صفحات: ۲۶ تا ۳۸

کلیدواژه‌ها:

مدل‌سازی،

گزینش‌پذیری،

روش سطح پاسخ،

سنتز فیشر-تروپش،

آلومینا،

کبالت

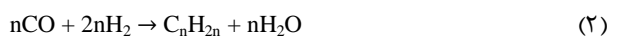
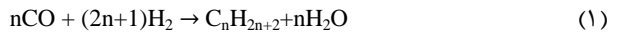
* زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، گروه مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

زهدی، سید حسین، و منصوره، سمیه. (۱۴۰۲). مدل‌سازی و بهینه‌سازی گزینش‌پذیری و فعالیت کاتالیست $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در سنتز فیشر-تروپش. نشریه مهندسی شیمی ایران، ۲۲(۱۲۹)، ۲۶-۳۸.

۱. مقدمه

نوسان قیمت جهانی نفت خام و افزایش تقاضای انرژی، نگرانی‌های زیادی را پیرامون انرژی و محیط زیست به وجود آورده است [۱]. بنابراین به یک منبع سوخت سازگار با محیط زیست برای جای‌گزینی با سوخت‌های فسیلی نیاز است؛ از این رو علاقه جدید به سنتز فیشر-تروپش برانگیخته شده است. سنتز فیشر-تروپش (FTS) یک فرایند کاتالیزوری ناهمگن است که در آن هیدروکربن‌ها (پارافین‌ها و الفین‌ها)، اکسیژنات (الکل، آلدهید، کتون و اسیدهای کربوکسیلیک) و آب تولید می‌شود. گاز سنتز، ترکیبی از گازهای هیدروژن و منواکسیدکربن، از راه مواد اولیه کربن‌دار، مانند زغال‌سنگ (در فرایند CTL)، زیست‌توده (در فرایند BTL) یا گاز طبیعی (در فرایند GTL) حاصل می‌شود [۲]. محصولات فیشر-تروپش با عبور گاز سنتز از روی یک کاتالیزور جامد در دما و فشارهای نسبتاً بالا به دست می‌آید. معادله کلی تشکیل آلکان‌ها و الفین‌ها در فرایند فیشر-تروپش به صورت رابطه‌های (۱) و (۲) است [۳]:



در بین فلزهای واسطه، تنها کاتالیزورهای کبالت و آهن برای کاربردهای تجاری استفاده می‌شود [۴]. اخیراً تلاش‌ها بر روی کاتالیست کبالت پایه‌دار متمرکز شده است [۵]. هم‌چنین، فرمول‌بندی و شرایط عملیاتی مناسب برای افزایش طول عمر و بهبود اقتصاد فرایند مورد نظر است [۴]. کاتالیست‌های کبالت، بازده و طول عمر بیشتری نسبت به سایر کاتالیست‌ها و هم‌چنین گزینش‌پذیری زیادی نسبت به آلکان‌های خطی دارد و برای تولید محصول‌ها با وزن مولکولی بالا از گاز سنتز به دست آمده از گاز طبیعی، به کار می‌رود [۶،۷]. از زمان بحران انرژی (۱۹۷۰) اکسیدهایی مانند Al_2O_3 ، SiO_2 و TiO_2 به عنوان پایه‌های کاتالیست استفاده شده است [۸]. هم‌چنین Al_2O_3 و SiO_2 در حال حاضر

به عنوان پایه کاتالیزورهای کبالت تجاری استفاده می‌شود [۹]. طراحی اثرگذار کاتالیزور نقش به‌سزایی در افزایش تبدیل گاز سنتز، گزینش‌پذیری نسبت به هیدروکربن‌های C_{5+} و کاهش گزینش‌پذیری نسبت به متان دارد [۱۰]. فعالیت کاتالیست یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در سنتز فیشر-تروپش است. قابلیت گزینش‌پذیری کاتالیست را می‌توان با شرایط عملیاتی، ماهیت کاتالیزور، پایه و پی‌کرندی راکتور تنظیم کرد [۱۰]. آسا^۵ و همکاران اثر شرایط عملیاتی را بر گزینش‌پذیری کاتالیزور تقویت‌شده کبالت بر پایه آلومینا بررسی کردند [۱۱]. افزودن تقویت‌کننده کلسیم به ساختار کاتالیزور باعث افزایش گزینش‌پذیری C_{5+} ، کاهش ترکیبات فلز- پایه و بهبود احیاپذیری شد. ویسکنتی^۶ و ماسلرو^۷ اثر شرایط عملیاتی بر گزینش‌پذیری محصولات $C_{1-C_{50}}$ و درصد تبدیل منواکسیدکربن را در حضور کاتالیزور کبالت بر پایه آلومینا در یک راکتور بستر ثابت مطالعه کردند [۱۲]. پندیالا^۸ و همکاران اثر ناخالصی آمونیاک را در جریان گاز سنتز ورودی به راکتور FTS در حضور کاتالیست تقویت‌شده کبالت بر پایه آلومینا بررسی کردند [۱۳]. با افزایش آمونیاک در جریان گاز ورودی به راکتور گزینش‌پذیری‌های متان و C_{5+} به ترتیب کاهش و افزایش یافت که به مسمومیت انتخابی سایت‌های کاتالیست کبالت به وسیله آمونیاک مرتبط است. گزینش‌پذیری کاتالیست $Co/Ru/La-Al_2O_3$ در اثر آماده‌سازی با استیلن قبل از شروع واکنش فیشر-تروپش در تحقیقات سیج^۹ و همکاران تغییر کرد [۱۴]. تشکیل ترکیبات C_xH_y در سطح کاتالیزور با تغییر مسیر واکنش 1-olefin باعث جابه‌جایی گزینش‌پذیری شد. ریاحین و همکاران، تأثیر شرایط واکنش را بر توزیع محصول FTS (متان، الفین و C_{5+}) به وسیله کاتالیزور $0.48\% Re-25\% Co/Al_2O_3$ مطالعه کردند [۱۵]. نتایج نشان داد که دما، تأثیر چشم‌گیری بر گزینش‌پذیری C_{5+} دارد. با کاهش دما تا $223^\circ C$ ، گزینش‌پذیری C_{5+} افزایش و سپس کاهش یافت. هم‌چنین کاهش دما از $223^\circ C$ به حد اقل سطح با استفاده از روش بهینه‌سازی، موجب تولید حد اقل متان، حد اکثر C_2-C_4 ، C_{5+} و C_{5+} به طور جداگانه و هم‌زمان شد. هم‌چنین استفاده از دما، فشار و سرعت جریان گاز پایین، گزینش‌پذیری هیدروکربن‌های سنگین را

5. Osa
6. Visconti
7. Mascellaro
8. Pendyala
9. Sage

1. Fischer-Tropsch Synthesis
2. Coal To Liquid
3. Biomass To Liquid
4. Gas To Liquid

افزایش داد. ساووستیانو^۱ و همکاران تأثیر متغیرهای فرایند را بر گزینش‌پذیری FTS بررسی کردند [۱۰]. نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش دما در فشار ۶ MPa مستلزم افزایش گزینش‌پذیری C₅₊ همزمان با افزایش درصد تبدیل منواکسیدکربن بوده است. هم‌چنین فشار کل، هم از نظر افزایش نرخ واکنش و هم از نظر گزینش‌پذیری C₅₊، تأثیر مثبتی بر واکنش فیشرتروپش داشته است. گیائی و همکاران، مدل گزینش‌پذیری و شرایط بهینه را برای تولید محصولات فرایند فیشرتروپش در کاتالیزور کبالت تحت شرایط عملیاتی متفاوت بررسی کردند [۱۶]. نتایج این مطالعه نشان داد که دما بیشترین تأثیر بر گزینش‌پذیری محصولات داشته و اثر متقابل بین دما، فشار و TOS^۲ رخ داده است. خراشادی‌زاده و همکاران شرایط بهینه عملیاتی را برای کاتالیزور 25% Co/Al₂O₃-0.48% Re بررسی کردند [۱۷]. براساس نتایج این مطالعه، حداکثر گزینش‌پذیری C₂ و حد اقل مقدار سایر محصولات در دمای ۲۲۷°C، فشار ۱/۵ MPa، سرعت فضایی ۱ Ni/gcat/h و نسبت خوراک (H₂/CO) ۱/۹۳ به دست آمد. نتایج تحقیق‌های گذشته نشان می‌دهد که نوع رآکتور، کاتالیست و هم‌چنین شرایط عملیاتی بر میزان گزینش‌پذیری محصولات اثرگذار است و برای هر ترکیب کاتالیستی و رآکتور باید بررسی شود. ماریون^۳ و همکاران میزان فعالیت واکنش جانبی جابه‌جایی آب-گاز را نسبت به واکنش‌های اصلی فیشرتروپش در یک رآکتور مخلوط‌شونده (CSTR^۴) پایلوت در حضور کاتالیزور Co/Al₂O₃ مقایسه کردند [۱۸]. نتایج این مطالعه نشان داد که نسبت هیدروژن به آب (H₂/H₂O) در رآکتور می‌تواند فعالیت واکنش نامطلوب جابه‌جایی آب-گاز را در سنتز فیشرتروپش تعیین کند. در آن تحقیق روش تک‌عاملی برای تحلیل نتایج به‌کار رفته است؛ از این رو اثرهای اصلی فاکتورهای عملیاتی و اثرهای متقابل آن‌ها بر گزینش‌پذیری محصولات فیشرتروپش ارائه نشده است. هم‌چنین، بهینه‌سازی شرایط عملیاتی برای بیشینه‌کردن همزمان فعالیت و گزینش‌پذیری محصولات مطلوب و کمینه‌کردن محصولات نامطلوب انجام نشده است.

هدف از این مقاله، بررسی اثر مشخصه‌های عملیاتی فشار و سرعت جریان گاز سنتز ورودی به رآکتور بر درصد تبدیل منواکسیدکربن و

۲. بخش تجربی

۲-۱- تهیه، احیا و تست کاتالیزور

کاتالیست کبالت (۱۳ درصد وزنی) به‌روش تلقیح مرطوب نیترات کبالت بر پایه آلومینای تجاری (مساحت سطح ویژه ۱۵۴ m²/g و حجم حفره ۰/۵ ml/g) تهیه شده است. نمونه خشک‌شده، در دمای ۴۰۰°C به مدت ۴ ساعت در محیط هوا آهکینه شد. پیش از انجام واکنش، کاتالیست‌ها (مساحت سطح ویژه ۱۳۵ m²/g) در فشار اتمسفری و دمای ۳۵۰°C در حضور جریان گاز هیدروژن به مدت ۸ ساعت احیا شد. واکنش در یک رآکتور مخلوط‌شونده (حجم ۱ لیتر) در دمای ثابت ۲۳۰°C، فشار ۱۵ تا ۳۰ bar و نسبت خوراک H₂/CO در محدوده ۲-۲/۵ انجام شد. پس از جداسازی، محصولات گازی و مایع، برای تعیین درجه تبدیل منواکسیدکربن و گزینش‌پذیری، با دستگاه سوانگاری (کروماتوگرافی) گازی تجزیه شد. به‌منظور حذف اثر مشخصه‌های اضافی بر گزینش‌پذیری، آزمایش‌ها در شرایط دما ثابت، انجام شد. جزئیات بیشتر در مرجع [۱۸] گزارش شده است.

۲-۲ روش سطح پاسخ

این روش ابزاری مفید برای گسترش، بهبود و بهینه‌سازی پاسخ‌های آزمایش است. کاربرد اصلی این روش هنگامی است که هدف بررسی تأثیر دو یا چند متغیر مستقل بر بعضی مشخصه‌ها و ویژگی‌های یک فرایند (پاسخ) و یا یک محصول است. در این مقاله برای بررسی تأثیر مشخصه‌های فشار و سرعت جریان گاز سنتز بر درصد تبدیل منواکسیدکربن و گزینش‌پذیری محصولات هیدروکربنی از روش HDD^۵ با دو متغیر مستقل استفاده شد. در این طراحی با استفاده از متغیرهای مستقل در دو سطح مختلف با مجموع ۲۳ پاسخ فرم کلی معادله (۳) به‌کار رفته است [۱۹]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2 + \varepsilon \quad (3)$$

5. Historical Data Design

1. Savost'yanov
2. Time On Stream
3. Marion
4. Continuous Stirred Tank Reactor

هرچه مقدار R^2 و R_{adj}^2 به يک نزديک‌تر باشد، برازش داده‌ها بهتر انجام شده است.

۳. نتايج و بحث

در اين مقاله اثر متغيرهاى مستقل فشار و سرعت جريان گاز سنتز ورودى به رآكتور در محدوده شرايط عملياتى مطابق جدول (۱) بررسى شد.

انتخاب مقدارهاى کمينه و بيشينه‌ى متغيرها به نوع سامانه کاتاليسٲى، فعاليت کاتاليزور و واکنش‌هاى جانبى بستگى دارد. پاسخ‌هاى مورد بررسى در اين طراحى آزمائش شامل درصد تبديل موناكسيدکربن، گزينش‌پذيرى‌هاى محصولات CO_2 ، CH_4 و C_{5+} است. جدول (۲) نتايج آزمائش‌ها را نشان مى‌دهد.

در رابطه (۳)، k تعداد فاکتورها يا متغيرهاى مستقل، Y پاسخ يا متغير وابسته، X_j متغير مستقل يا فاکتور و β ضرايب مدل است که با رگرسيون خطى تخمين زده مى‌شود. β_{jj} ضرايب خطى، β_{jj} ضرايب درجه دوم و β_{ij} ضرايب برهم‌کنش دوتايى است. براى تجزيه خطاى مدل، دو مشخصه مهم استفاده شد. مشخصه اول دقت و صحت برازش و مدل به‌دست‌آمده را ارزيايى مى‌کند. اين مشخصه به‌صورت رابطه (۴) است:

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} \quad (4)$$

مشخصه دوم که اصلاح شده مشخصه اول است و صحت مشخصه اول را مى‌سنجد R_{adj}^2 است که به‌صورت رابطه (۵) بيان مى‌شود:

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{MSS_{res}}{MSS_{tot}} \quad (5)$$

جدول ۱. محدوده فاکتورهاى بررسى شده در طراحى آزمائش.

Table 1. Factor levels in the design of experiments.

Factor	Symbol	Unit	Minimum level	Maximum level
Syngas flow rate	A	(NI/h)	25	100
Pressure	B	(bar)	15	30

جدول ۲. طراحى آزمائش‌ها و پاسخ‌هاى مورد بررسى در واکنش فيشترتروپش در حضور کاتاليزور Co/Al_2O_3 .

Table 2. Design of experiments and the responses in the FTS in the presence of Co/Al_2O_3 catalyst.

Run	Syngas flow rate (NI/h)	Pressure (bar)	CO conversion (%)	CH ₄ selectivity (%)	CO ₂ selectivity (%)	C ₅₊ selectivity (%)
1	100	30	50.2	8.4	0.7	27.8
2	100	30	44.3	9.9	0.6	76.2
3	50	15	56.6	13.4	1.7	68.9
4	25	15	96.3	38.5	16.9	28.2
5	25	15	87.9	26.9	9.7	40.6
6	40	15	58.5	15.1	2.3	66.3
7	50	15	49.2	16.2	1.7	64.0
8	100	30	33.9	13.2	0.6	68.5
9	100	30	33.6	14.0	0.6	68.0
10	95	20	61.8	19.8	20.9	66.0
11	90	15	54.8	31.1	6.5	98.3
12	85	15	50.3	27.3	5.4	94.1
13	85	20	50.8	12.3	15.6	64.8
14	75	25	42.5	9.4	13.9	59.4
15	65	25	42.3	8.4	14.2	54.5
16	60	20	49.1	10.0	15.1	54.3
17	55	20	54.8	12.1	16.1	54.1
18	50	30	40.2	20.5	3.8	66.9
19	45	15	55.9	17.9	2.4	66.6
20	40	30	54.4	30.6	9.4	56.9
21	35	30	63.0	37.9	12.7	52.8
22	30	30	75.8	43.3	16.6	44.2
23	25	30	85.1	50.7	20.6	38.5

انجام گرفت. مقادیر مشخصه‌های مدل در جدول‌های (۳) و (۴) ارائه شده است.

تحلیل نتایج مدل‌ها و مشخصه‌های آن‌ها، بامعنی بودن تغییرات فاکتورها و میزان تأثیر آن‌ها با استفاده از تحلیل واریانس

جدول ۳. ضرایب رگرسیون، تجزیه واریانس برای درصد تبدیل منواکسیدکربن و گزینش پذیری متان.

Table 3. Regression coefficients, analysis of variance for the CO conversion and CH₄ selectivity.

Source	X _{CO} (%)						S _{CH₄} (%)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value		Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value	
Model	5605.01	5	1121	62.34	< 0.0001	significant	3184.22	5	636.84	75.1	< 0.0001	significant
A-syngas flow rate	2676.91	1	2676.91	148.85	< 0.0001		533.07	1	533.07	62.86	< 0.0001	
B-Pressure	874.57	1	874.57	48.63	< 0.0001		56	1	56	6.6	0.0199	
AB	258.88	1	258.88	14.4	0.0014		1227.58	1	1227.58	144.77	< 0.0001	
A ²	2453.97	1	2453.97	136.46	< 0.0001		818.98	1	818.98	96.58	< 0.0001	
B ²	343.32	1	343.32	19.09	0.0004		43.28	1	43.28	5.1	0.0373	
Residual	305.72	17	17.98				144.16	17	8.48			
Lack of Fit	43.36	12	3.61	0.069	0.9999	not significant	51.71	12	4.31	0.23	0.982	not significant
Pure Error	262.36	5	52.47				92.45	5	18.49			
Cor Total	5910.72	22					3328.38	22				
R-Sq=0.9483(%) Adj R-Sq=0.9331(%) Std. Dev=4.240682							R-Sq= 0.956689(%) Adj R-Sq=0.94395(%) Std. Dev=2.912					

جدول ۴. ضرايب رگرسيون، تجزيه واريانس براى گزينش پذيرى دى اکسيدکربن و C₅₊.

Table 3. Regression coefficients, and analysis of variance for the CO₂ and C₅₊ selectivity.

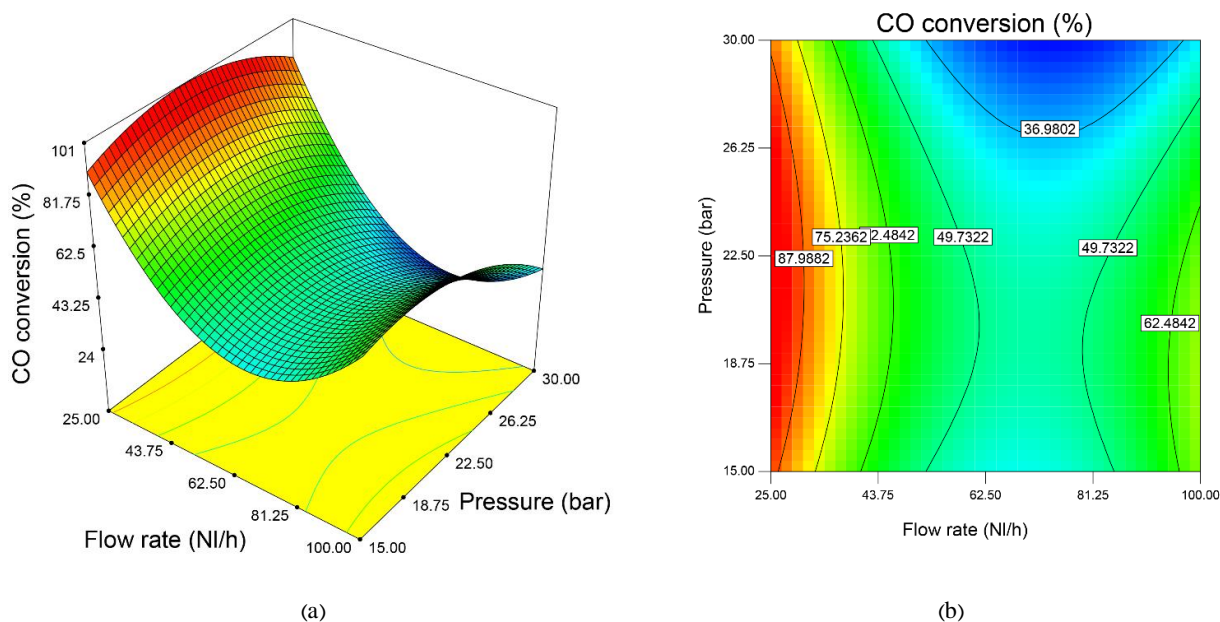
Source	SCO ₂ (%)						SC ₅₊ (%)					
	Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value		Sum of Squares	df	Mean Square	F-Value	p-value	
Model	1079.46	5	215.89	106.21	< 0.0001	significant	5578.01	5	1115.6	66.6	< 0.0001	significant
A-syngas flow rate	242.18	1	242.18	119.15	< 0.0001		5136.3	1	5136.3	306.64	< 0.0001	
B-Pressure	7.63	1	7.63	3.75	0.0695		329.08	1	329.08	19.65	0.0004	
AB	201.14	1	201.14	98.95	< 0.0001		370.15	1	370.15	22.1	0.0002	
A ²	295.54	1	295.54	145.4	< 0.0001		581.1	1	581.1	34.69	< 0.0001	
B ²	698.76	1	698.76	343.77	< 0.0001		1610.5	1	1610.5	96.15	< 0.0001	
Residual	34.55	17	2.03				284.76	17	16.75			
Lack of Fit	8.63	12	0.72	0.14	0.9975	not significant	117.9	12	9.83	0.29	0.9616	not significant
Pure Error	25.93	5	5.19				166.85	5	33.37			
Cor Total	1114.02	22					5862.77	22				
R-Sq=0.969(%) Adj R-Sq=0.9599(%) Std. Dev=1.43							R-Sq=0.9514(%) Adj R-Sq=0.9371(%) Std. Dev=4.09					

۳-۱ مدل درصد تبدیل منواکسیدکربن

شکل (۱) اثر برهمکنش بین مشخصه‌های فشار و سرعت جریان گاز سنتز ورودی به راکتور را بر درصد تبدیل منواکسیدکربن در حضور کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا به صورت طرح کانتور دوبعدی و رویه سه بعدی نشان می‌دهد. براساس این شکل، با کاهش سرعت جریان گاز سنتز، درصد تبدیل منواکسیدکربن افزایش می‌یابد؛ حال آنکه با افزایش فشار، درصد تبدیل منواکسیدکربن بعد از رسیدن به نقطه بیشینه کاهش پیدا می‌کند. هرچه سرعت جریان گاز ورودی کمتر باشد، زمان متوسط اقامت مولکول‌ها برای تبدیل شدن به محصولات و در نتیجه درصد تبدیل منواکسیدکربن بیشتر است. معادله درجه دو برای پیش‌بینی درصد تبدیل منواکسیدکربن در رابطه (۶) ارائه شده است.

براساس نتایج ارائه شده در جدول‌های (۳) و (۴)، مدل پاسخ‌های مورد بررسی دارای ارزش پی (p-value) کمتر از ۰/۰۵ است. از این رو در محدوده اطمینان ۹۵٪ معنادار است. مقادیر R^2 و R_{adj}^2 و همچنین غیرمعنادار بودن مقدارهای Lack of fit را نشان می‌دهد که مدل‌ها به خوبی داده‌های تجربی را برازش کرده است. تجزیه واریانس اثر معنادار مشخصه‌های سرعت جریان گاز ورودی، فشار و همچنین اثرهای متقابل این دو مشخصه را بر درصد تبدیل منواکسیدکربن، گزینش‌پذیری‌های متان، دی‌اکسیدکربن و C_{5+} نشان می‌دهد. مقدار ارزش پی مشخصه فشار، در تجزیه واریانس مربوط به گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن بیشتر از ۰/۰۵ است و این مشخصه در محدوده اطمینان ۹۵٪ غیرمعنادار است. از آنجایی که اثر متقابل فشار و سرعت جریان گاز ورودی معنادار است، برای حفظ ترتیب، این مشخصه در مدل نهایی حذف نمی‌شود [۲۰].

$$\text{CO Conversion} = +47.93 - 17.14 \times A - 7.96 \times B - 5.74 \times A \times B + 35.57 \times A^2 - 12.08 \times B^2 \quad (6)$$



شکل ۱. نمودار (a) پاسخ سه بعدی و (b) کانتور دوبعدی: اثر مشخصه‌های فشار و سرعت جریان گاز سنتز ورودی به راکتور بر درصد تبدیل منواکسیدکربن.

Figure 1. (a) 3D and (b) 2D contour graphs: Effects of pressure and syngas flow rate on the CO conversion (%).

۲-۳ مدل گزينش پذيرى متان

متان در واکنش فيشر-تروپش به‌عنوان يک محصول کم‌ارزش شناخته مى‌شود. شکل (۲) محدوده مشخصه‌هاى فشار و سرعت جريان گاز سنتز را براى دست‌يابى به مقادير مختلف پاسخ، به‌صورت نمودار سه‌بعدى و کانتور دوبعدى نشان مى‌دهد. توزيع رنگ منحنى از آبي به قرمز افزايش مقدار پاسخ را مشخص مى‌کند. از شکل (۲) مى‌توان دريافت که در سرعت زياد جريان گاز سنتز، با افزايش فشار گزينش پذيرى متان کاهش چشم‌گيرى پيدا کرده؛ ولى در سرعت کم جريان گاز سنتز اين روند تغيير يافته است، به‌طورى که با افزايش فشار، گزينش پذيرى متان بيشتر مى‌شود. از اين رو اثر متقابل بين اين فاکتورها قابل ملاحظه است. در سرعت جريان گاز کم و فشار بالا، واکنش‌هاى افزايش طول زنجير هيدروکربن‌ها کمتر پيشرفت مى‌کند. معادله درجه دو براى پيش‌بينى گزينش پذيرى متان در رابطه (۷) ارائه شده است.

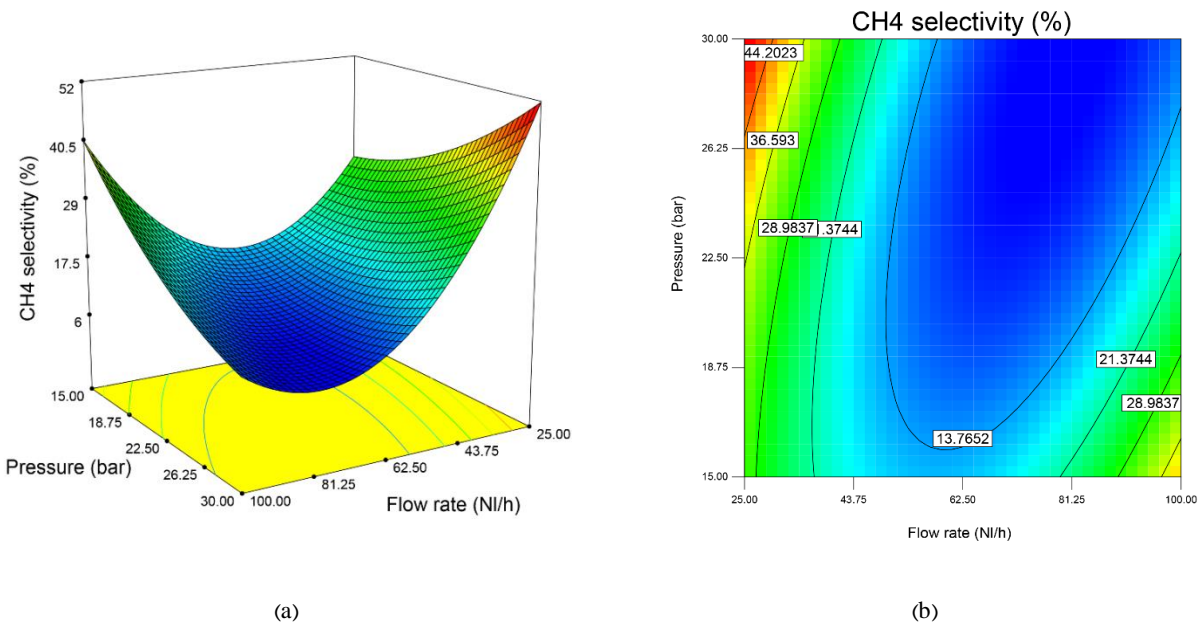
$$\text{Selectivity of CH}_4 = + 8.84 - 7.65 \times A - 2.01 \times B - 12.50 \times A \times B + 20.55 \times A^2 + 4.29 \times B^2 \quad (7)$$

۳-۳ مدل گزينش پذيرى دى‌اکسيدکربن

در واکنش‌هاى فيشرتروپش، دى‌اکسيدکربن در واکنش‌هاى جانبى مانند واکنش جابه‌جايى آب-گاز توليد مى‌شود و بهتر است که مقدار آن در حداقل مقدار ممکن باشد. از اين رو ارائه مدل گزينش پذيرى مناسب براى آن اهميت دارد. شکل (۳) تغييرات گزينش پذيرى دى‌اکسيدکربن را بر اثر تغييرات دو مشخصه فشار و سرعت جريان گاز سنتز، به‌صورت طرح کانتور دوبعدى و سه‌بعدى نشان مى‌دهد. در سرعت جريان گاز سنتز ثابت با افزايش فشار، ابتدا گزينش پذيرى دى‌اکسيدکربن افزايش و سپس کاهش پيدا کرده است. تغييرات گزينش پذيرى دى‌اکسيدکربن در سرعت جريان گاز پايين، بيشتر است؛ اين پديده نشان‌دهنده وجود برهمکنش بين دو مشخصه فشار و سرعت جريان گاز سنتز است. در اين شرايط واکنش جابه‌جايى آب-گاز پيشرفت بيشترى داشته و منجر به افزايش گزينش پذيرى دى‌اکسيدکربن شده است. معادله درجه دو براى گزينش پذيرى دى‌اکسيدکربن در رابطه (۸) ارائه شده است.

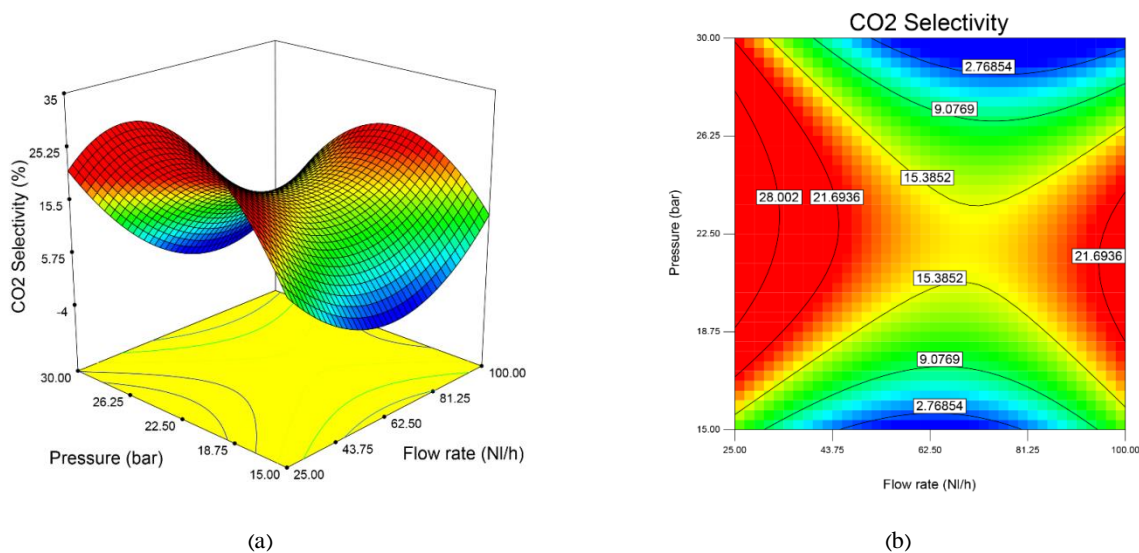
$$\text{Selectivity of CO}_2 = +16.55 - 5.16 \times A - 0.74 \times B - 5.06 \times A \times B + 12.34 \times A^2 - 17.24 \times B^2$$

(۸)



شکل ۲. نمودار (a) سه‌بعدى و (b) کانتور دوبعدى: اثر مشخصه‌هاى فشار و سرعت جريان گاز سنتز بر گزينش پذيرى متان.

Figure 2. (a) 3D and (b) 2D contour graphs: Effects of pressure and syngas flow rate on the CH₄ selectivity.



شکل ۳. نمودار (a) سه‌بعدی (b) کانتور دوبعدی: اثر مشخصه‌های فشار و سرعت جریان گاز سنتز بر گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن

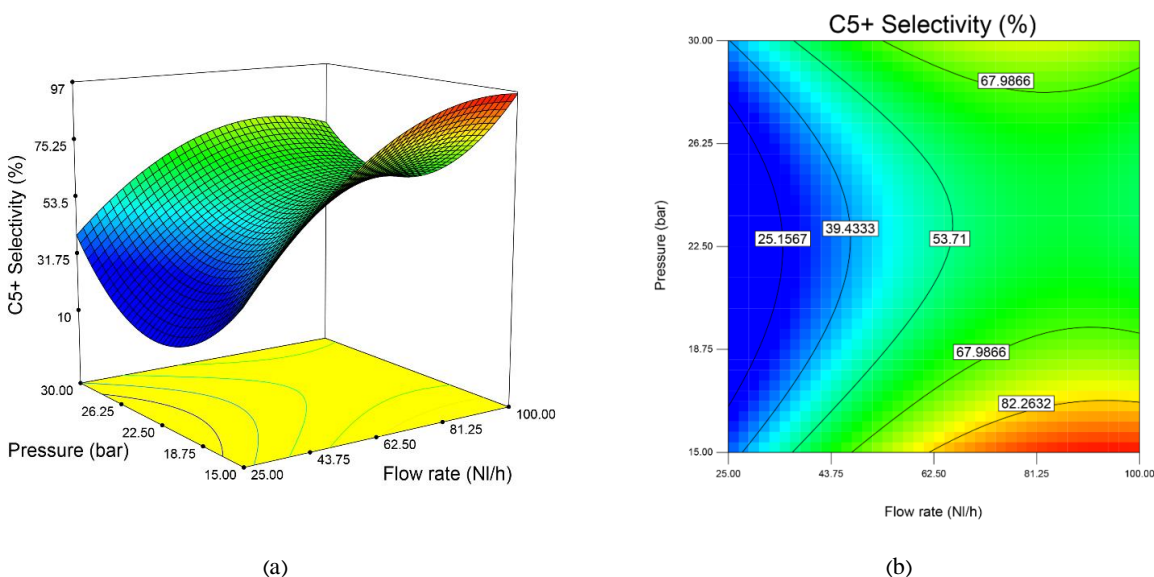
Figure 3. (a) 3D and (b) 2D contour graphs: Effects of pressure and syngas flow rate on the CO₂ selectivity.

حاصل می‌شود. کمترین درصد گزینش‌پذیری مربوط به سرعت جریان ۲۵ (NI/h) و فشار ۲۲ bar است. معادله درجه دو برای پیش‌بینی میزان گزینش‌پذیری C₅₊ در رابطه (۹) ارائه شده است.

$$\text{Selectivity of C}_{5+} = + 51.96 + 23.74 \times A - 4.88 \times B - 6.87 \times A \times B - 17.31 \times A^2 + 26.17 \times B^2 \quad (9)$$

۴-۳ مدل گزینش‌پذیری C₅₊

در شکل (۴) تغییرات گزینش‌پذیری C₅₊ نسبت به فشار و سرعت جریان گاز سنتز به صورت کانتور دوبعدی و رویه سه‌بعدی مشاهده می‌شود. براساس نتایج حاصل، گزینش‌پذیری C₅₊ تحت تأثیر فشار و سرعت جریان گاز سنتز است. بیشترین میزان تولید C₅₊ در محدوده فشارهای پایین و سرعت جریان گاز سنتز بالا



شکل ۴. نمودار (a) رویه سه‌بعدی، (b) کانتور دوبعدی: اثر فشار و سرعت جریان گاز سنتز بر گزینش‌پذیری C₅₊.

Figure 4. (a) 3D and (b) 2D contour graphs: Effects of pressure and syngas flow rate on the C₅₊ selectivity.

۳-۵ بهینه‌سازی

از آنجایی که در سنتز فیشر تروپش متان و دی‌اکسیدکربن محصول‌های نامطلوب به‌شمار می‌روند، هدف بهینه‌سازی کمینه‌کردن مقدار متان و دی‌اکسیدکربن و بیشینه‌کردن مقدار X_{CO} و C_{5+} است که می‌تواند به‌صورت جداگانه یا همزمان بررسی شود. نتایج حاصل از بهینه‌سازی در جدول (۵) نشان داد که بیشترین مقدار درصد تبدیل منواکسیدکربن در فشار و سرعت جریان گاز سنتز پایین رخ می‌دهد؛ در حالی که کمترین مقدار متان در سرعت جریان گاز نسبتاً بالا حاصل می‌شود. به‌منظور بیشینه‌کردن گزینش‌پذیری C_{5+} فشار تا حد ممکن باید پایین نگه داشته شود. هدف اصلی در بهینه‌سازی چندهدفه، کمینه‌کردن مقدار متان و دی‌اکسیدکربن تولیدی و بیشینه‌کردن درصد تبدیل منواکسیدکربن و گزینش‌پذیری C_{5+} تعریف شد. نتایج بهینه‌سازی همزمان نشان می‌دهد که فشار باید به‌سمت مقادیر کم (۱۵ bar) و سرعت جریان گاز سنتز نیز مقادیر متوسط تا زیاد (۴۷ NI/h) باشد.

۴. نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از روش سطح پاسخ، اثرهای اصلی و متقابل شرایط عملیاتی فشار و سرعت جریان گاز سنتز ورودی به رآکتور مخلوط‌شونده، در حضور کاتالیزور کبالت بر پایه آلومینای صنعتی در فرایند فیشر تروپش بررسی و شرایط عملیاتی بهینه برای تولید محصولات مطلوب ارائه شد. مدل‌های گزینش‌پذیری محصولات

CH_4 ، CO_2 و C_{5+} و فعالیت کاتالیست تعیین، تجزیه و تحلیل شد. نتایج نشان می‌دهد که سرعت جریان گاز اثر بیشتری بر گزینش‌پذیری محصولات هیدروکربنی دارد. با کاهش سرعت جریان گاز سنتز میزان تبدیل منواکسیدکربن افزایش می‌یابد؛ حال آن‌که با افزایش فشار، درصد تبدیل منواکسیدکربن بعد از رسیدن به نقطهٔ بیشینه کاهش می‌یابد. با افزایش فشار در سرعت زیاد جریان گاز ورودی، گزینش‌پذیری متان کاهش چشم‌گیری پیدا و در سرعت پایین جریان گاز سنتز این روند تغییر می‌کند؛ به‌طوری‌که با افزایش فشار، گزینش‌پذیری متان افزایش می‌یابد. در سرعت جریان گاز سنتز ثابت با افزایش فشار، ابتدا گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند. این تغییرات گزینش‌پذیری دی‌اکسیدکربن در سرعت جریان گاز پایین، بیشتر است. نتایج حاصل از بهینه‌سازی تک‌هدفه نشان می‌دهد که حد اقل مقدار دی‌اکسیدکربن در سرعت جریان گاز $61/9$ NI/h و فشار ۱۵ bar حاصل می‌شود. نتایج بهینه‌سازی همزمان نشان می‌دهد که در این حالت فشار باید به‌سمت مقادیر پایین (۱۵ bar) و سرعت جریان گاز سنتز نیز در مقادیر متوسط تا بالا (۴۷ NI/h) قرار داشته باشد. در این شرایط بیشترین مقدار درصد تبدیل منواکسیدکربن $53/8$ ٪ و گزینش‌پذیری C_{5+} به میزان $68/3$ ٪ و کمترین مقدار برای گزینش‌پذیری متان (۱۶/۴٪) و دی‌اکسیدکربن (۰/۲) حاصل می‌شود.

جدول ۵. نتایج بهینه‌سازی جداگانه و همزمان پاسخ‌ها برای واکنش در رآکتور مخلوط‌شونده در حضور کاتالیست Co/Al_2O_3 .

Table 5. Results of single and multi-objective optimizations for the FTS in the CSTR reactor in the presence of Co/Al_2O_3 catalyst.

	Objective function	syngas flow rate	P	Selectivity			
				CH_4	X_{CO}	CO_2	C_{5+}
Single objective	Minimization of S_{CH_4}	72.71	24.78	7.03019			
	Maximization of X_{CO}	25.00	16.11		93.7673		
	Minimization of S_{CO_2}	61.91	15.12			0.587244	
	Maximization of $S_{C_{5+}}$	95.64	15.00				96.5442
Multi-objective	Minimization of S_{CH_4} and S_{CO_2} and Maximization of $S_{C_{5+}}$ and X_{CO}	47.75	15.00	16.41	53.79	2.00	68.30

- Conversion VIII: Proceedings of the 8th Natural Gas Conversion Symposium, May 27-31, 2007, Natal, Brazil,
- [10] Martinelli, M., Gnanamani, M. K., LeViness, S., Jacobs, G., & Shafer, W. D. (2020). An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XTL processes, catalysts and reactors. *Applied Catalysis A: General*, 608, 117740.
- [11] MohammadRezapour, M., Mirzaei, A. A., & Zohdi-Fasaee, H. (2018). Optimizing the preparation conditions of silica supported Fe-Co-Ce ternary catalyst for the fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis: Taguchi experimental design approach. *Physical Chemistry Research*, 6(2), 387-397.
- [12] Pendyala, V. R. R., Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Ma, W., Shafer, W. D., & Davis, B. H. (2013). Fischer-Tropsch synthesis: effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 468, 38-43.
- [13] Riyahin, M., Mohebbi-Kalhari, D., Zohdi-Fasaee, H., Mirzaei, A. A., & Atashi, H. (2020). Proposing innovative modeling for Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over Cobalt catalyst and skewness analyzing. *Petroleum Science and Technology*, 38(4), 411-419.
- [14] Sage, V., Sun, Y., Hazewinkel, P., Bhatelia, T., Braconnier, L., Tang, L., Chiang, K., Batten, M., & Burke, N. (2017). Modified product selectivity in Fischer-Tropsch synthesis by catalyst pre-treatment. *Fuel Processing Technology*, 167, 183-192.
- [15] Savost'yanov, A. P., Yakovenko, R. E., Narochniy, G. B., Sulima, S. I., Bakun, V. G., Soromotin, V. N., & Mitchenko, S. A. (2017). Unexpected increase in C5+ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃/SiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*, 99, 25-29.
- [16] Visconti, C. G., & Mascellaro, M. (2013). Calculating the product yields and the vapor-liquid equilibrium in the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis today*, 214, 61-73.
- [17] Xu, R., Hou, C., Xia, G., Sun, X., Li, M., Nie, H., & Li, D. (2020). Effects of Ag promotion for Co/Al₂O₃ catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, 342, 111-114.
- [18] Zarin Torang, H., Atashi, H., Zohdi-Fasaee, H., & Meshkani, F. (2021). Investigating catalytic performance of Ag/Ce promoted Fe/Al₂O₃ catalyst in the CO hydrogenation process: Selectivity modeling and optimization using response surface methodology. *International Journal of Energy Research*, 45(10), 14518-14529.
۵. تشکر و قدردانی
- نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه سیستان و بلوچستان، تشکر و قدردانی می‌کنند.
- مراجع
- [1] De La Osa, A., De Lucas, A., Romero, A., Valverde, J., & Sánchez, P. (2011). Fischer-Tropsch diesel production over calcium-promoted Co/alumina catalyst: Effect of reaction conditions. *Fuel*, 90(5), 1935-1945.
- [2] Ernst, B., Bensaddik, A., Hilaire, L., Chaumette, P., & Kiennemann, A. (1998). Study on a cobalt silica catalyst during reduction and Fischer-Tropsch reaction: in situ EXAFS compared to XPS and XRD. *Catalysis today*, 39(4), 329-341.
- [3] Ghiasi, Y., Atashi, H., Zamaniyan, A., & Nakhaei Pour, A. (2019). Determination of the Product Selectivity Model from the Fischer Tropsch Synthesis in a Fixed Bed Reactor. *Physical Chemistry Research*, 7(3), 499-510.
- [4] Hammache, S., Goodwin Jr, J. G., & Oukaci, R. (2002). Passivation of a Co-Ru/ γ -Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst. *Catalysis today*, 71(3-4), 361-367.
- [5] Jalama, K., Ma, W., Jacobs, G., Sparks, D., Qian, D., & Davis, B. H. (2020). Fischer-Tropsch synthesis over Pt/Co/Al₂O₃ catalyst: Improvement in catalyst stability by activation with diluted CO. *Applied Catalysis A: General*, 117645.
- [6] Khorashadizadeh, M., Atashi, H., & Mirzaei, A. A. (2017). Process conditions effects on Fischer-Tropsch product selectivity: Modeling and optimization through a time and cost-efficient scenario using a limited data size. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80, 709-719.
- [7] Ma, W., Jacobs, G., Keogh, R. A., Bukur, D. B., & Davis, B. H. (2012). Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25% Co/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 437, 1-9.
- [8] Ma, W., Jacobs, G., Qian, D., Ji, Y., Klettinger, J. L., Hopps, S. D., & Davis, B. H. (2020). Fischer-Tropsch synthesis: Synergistic effect of hybrid Pt-Cd additives on a 15% Co/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 117610.
- [9] Marion, M.-C., & Hugues, F. (2011). Modification of cobalt catalyst selectivity according to Fischer-Tropsch process conditions. *Natural Gas*

- [19] Zohdi-Fasaei, H., Atashi, H., Farshchi Tabrizi, F., & Mirzaei, A. A. (2016). Exploiting the effects of catalyst geometric properties to boost the formation of light olefins in Fischer-Tropsch synthesis: Statistical approach for simultaneous optimization. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 35, 1025-1031.
- [20] Zohdi-Fasaei, H., Atashi, H., Tabrizi, F. F., & Mirzaei, A. A. (2017). Modeling and optimization of Fischer-Tropsch synthesis over Co-Mn-Ce/SiO₂ catalyst using hybrid RSM/LHHW approaches. *Energy*, 128, 496-508.