

اثر نفوذ هیدروژن با استفاده از غشاء بر انتخاب پذیری اتیلن خروجی از سیستم راکتوری دوتایی کاتالیزوری شامل راکتور فشر تروپش

فرهاد شهرکی^{۱*}، عباس قره‌قاشی^۱، کیانوش رزاقی^۱، ستار قادر^۲ و محمد علی تورنگی^۳

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲- بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، ایران

۳- گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه گلستان، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۴/۳ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۱/۱۱

چکیده

در این تحقیق مدل ریاضی و شبیه‌سازی دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان (OCM) و سنتز فشر تروپش (FT) بررسی شد که راکتور سنتز فشر تروپش به دو صورت مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت: راکتور بستر ثابت معمولی و راکتور بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای (ترکیبی از دو راکتور بستر ثابت معمولی و بستر ثابت غشایی). در این ساختار، خوراک ورودی به راکتور فشر تروپش (راکتور دوم) به وسیله فرایند زوج شدن اکسایشی متان (راکتور اول) فراهم می‌شود. این مدل جهت تولید هیدروکربن‌های با ارزش از جمله اتیلن از متان به کار برده شده است. مدل به صورت عددی با تقریب تفاضل محدود و مجموعه‌ای از معادلات دیفرانسیل معمولی مرتبه اول در جهت محوری حل شد. نتایج نشان داد که با قرار دادن راکتور فشر تروپش بعد از راکتور زوج شدن اکسایشی متان می‌توان از محصولات بلا استفاده راکتور زوج شدن اکسایشی متان استفاده کرد و باعث افزایش تولید اتیلن و هیدروکربن‌های با ارزش دیگر شد. همچنین نتایج نشان دادند که استفاده از راکتور دو مرحله‌ای بستر ثابت غشایی فشر تروپش بعد از زوج شدن اکسایشی متان باعث نفوذ هیدروژن از طریق غشاء شده و بازده اتیلن را به میزان ۰/۳٪ بهبود بخشید و علاوه بر آن باعث کاهش تولید محصولات جانبی راکتور فشر تروپش (کاهش بازده کربن‌دی‌اکسید به میزان ۶٪) در مقایسه با راکتور معمولی بستر ثابت فشر تروپش شد.

کلمات کلیدی: انتخاب‌پذیری اتیلن، مدل‌سازی راکتور دو مرحله‌ای بستر ثابت غشایی فشر تروپش، گاز سنتز، زوج شدن اکسایشی.

مقدمه

در سرتاسر جهان برای تبدیل اقتصادی متان به مواد شیمیایی با ارزش انجام گرفته است. یکی از فرایندهای در حال تحقیق، فرایند زوج شدن اکسایشی متان است که روشی برای تبدیل مستقیم متان به هیدروکربن‌های با ارزشی مانند اتیلن می‌باشد.

متان مهم‌ترین جزء تشکیل دهنده گاز طبیعی است. با توجه به ذخایر فراوان گاز طبیعی در جهان و همچنین بحران نفت، تحقیقات گسترده‌ای

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی

مشاهده می‌باشد. می‌توان از گازهای هیدروژن و کربن مونوکسید (گاز سنتز) که در خروجی این فرایند به عنوان محصولات نامطلوب مشاهده می‌شوند جهت تولید هیدروکربن‌های با ارزش استفاده کرد. فرایند سنتز فیشرتروپش که در آن گاز سنتز به طیف گسترده‌ای از محصولات شامل هیدروکربن‌های خطی و اکسیژن‌دار تبدیل می‌شود یکی از روش‌های تبدیل گاز سنتز می‌باشد که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در واقع با قرار دادن راکتور فیشرتروپش پس از راکتور زوج شدن اکسایشی متان می‌توان از محصولات بلا استفاده خروجی از این راکتور استفاده کرد و هیدروکربن‌ها با ارزش تولید کرد. در سال‌های اخیر تحقیقات گسترده‌ای بر روی فرایند فیشرتروپش انجام گرفته است. اتوود و بنت [۱۱] یک مدل یک بعدی غیر همگن با جریان پلاگ را برای راکتور فیشرتروپش در مقیاس صنعتی پیشنهاد دادند و تاثیر پارامترهای مختلف را بر روی محصولات این راکتور مورد بررسی قرار دادند. باب و همکاران یک مدل دو بعدی شبه همگن با جریان پلاگ را پیشنهاد دادند. آنها از این مدل جهت پیش‌بینی توزیع محصولات استفاده کردند [۱۲]. جس و همکاران یک مدل شبه همگن دو بعدی را برای یک راکتور فیشرتروپش بستر ثابت توسعه دادند که جهت تبدیل گاز سنتز سرشار از نیتروژن مورد استفاده قرار گرفت [۱۳]. احمدی مروست و همکاران شبیه‌سازی یک مدل یک بعدی بستر ثابت از راکتور فیشرتروپش را انجام دادند [۱۴]. نتایج حاصل از شبیه‌سازی نشان داد که تغییرات دما و غلظت بعد از ۷ m از طول راکتور بسیار ناچیز است. به عبارت دیگر مشاهده شد که بعد از گذشت ۷ m از طول راکتور کمبود هیدروژن باعث شد که واکنش‌های فیشرتروپش انجام نشود. در حقیقت سیستم نیاز به افزودن هیدروژن دارد. پارک و همکاران [۱۵] یک مدل دو بعدی غیرهمگن را برای راکتور فیشرتروپش با بستر ثابت در نظر

با توجه به اینکه این فرایند پتانسیل بالایی برای تبدیل شدن به یک تکنولوژی کلیدی در صنایع شیمیایی و پتروشیمیایی دارد، در چند سال اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. برای تبدیل فرایند زوج شدن اکسایشی متان به یک فرایند اقتصادی، بازده هیدروکربن C_2 در این فرایند باید بیشتر از ۳۰ درصد باشد [۱ و ۲]. افزایش بازده C_2 به دو صورت امکان‌پذیر می‌باشد: افزایش میزان تبدیل متان و افزایش انتخاب‌پذیری C_2 یا هر دو. اما در واقع بسیار سخت است که هم انتخاب‌پذیری و هم میزان تبدیل بالا را با هم به دست آورد زیرا با افزایش میزان تبدیل متان، انتخاب‌پذیری C_2 کاهش می‌یابد [۳ و ۴]. مطالعات بسیاری با هدف شبیه‌سازی راکتور زوج شدن اکسایشی متان انجام شده است. در سال ۱۹۹۱ شبیه‌سازی یک بعدی و غیر همگن راکتور زوج شدن اکسایشی متان در حالت گذرا توسط سانتاماریا و همکاران ارائه شده است که در این شبیه‌سازی از ترکیب روش‌های تطبیق متعامد^۱ و رانگ کوتا استفاده کرده‌اند [۵]. هوبینک و همکاران [۶] یک مدل راکتوری دو بعدی غیرهمگن را برای راکتور زوج شدن اکسایشی متان ارائه کردند که در این مدل توزیع غلظت و دما درون راکتور با استفاده از نرم‌افزار شبیه‌سازی فونیکس^۲ و درون کاتالیست با روش تطبیق متعامد تخمین زده شدند. لو و همکاران سینتیک‌های فرایند زوج شدن اکسایشی متان را مورد بررسی قرار دادند. نتایج حاصل از بررسی نشان داد که با افزایش نسبت متان به اکسیژن در خوراک ورودی، انتخاب‌پذیری C_2 افزایش می‌یابد [۷ و ۸]. علاوه بر این، از آنجایی که متان همیشه واکنش‌دهنده اضافی است، با کاهش نسبت متان به اکسیژن، میزان تبدیل متان افزایش می‌یابد. مطالعات مدل‌سازی دیگر انجام شده نیز نشان دادند که تزریق اکسیژن از طریق غشاء باعث افزایش انتخاب‌پذیری و بازده C_2 می‌شود [۹ و ۱۰]. در خروجی راکتور زوج شدن اکسایشی متان، علاوه بر محصولات مطلوب، محصولات نامطلوب نیز قابل

1. Orthogonal Collocation Method

2. Phoenix Simulation Software

متان اولین راکتور است که در این راکتور متان تبدیل به گاز سنتز و اتان و اتیلن می‌شود. گاز سنتز خروجی از این راکتور که یک محصول جانبی می‌باشد، به عنوان خوراک ورودی به راکتور فیشرتروپش (راکتور دوم) تبدیل به هیدروکربن‌های سنگین از جمله اتیلن می‌شود. در ساختار راکتوری دیگر، راکتور دوم (فیشرتروپش) به صورت یک راکتور دو مرحله‌ای است که در قسمت اول یک راکتور بستر ثابت معمولی و قسمت دوم یک راکتور بستر ثابت غشایی با نفوذپذیری بالا برای هیدروژن می‌باشد. غشای مورد استفاده از جنس Pd/Ag می‌باشد که ترکیبی از پالادیم آلیاژی با تقریباً ۲۳ درصد وزنی نقره می‌باشد [۱۷]. غشاهای بر پایه پالادیم به دلیل نفوذپذیری بالا و خواص سطحی بسیار خوب و همچنین به دلیل اینکه برای انتقال هیدروژن ۱۰۰٪ انتخاب‌پذیر می‌باشد، سالهاست که مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۸]. در راکتور اول (زوج شدن اکسایشی متان) که یک راکتور بستر ثابت است و با کاتالیست $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ پر شده است، گاز خوراک شامل متان، اکسیژن و گاز بی‌اثر نیتروژن وارد راکتور شده و تولید اتان، اتیلن (محصولات اصلی) و همچنین هیدروژن و کربن مونوکسید (محصولات جانبی) می‌کند که به عنوان خوراک ورودی به راکتور فیشرتروپش استفاده می‌شوند. شرایط عملیاتی راکتور زوج شدن اکسایشی متان در جدول ۱ نشان داده شده است. در پژوهشگاه صنعت نفت ایران (RIPI) یک پایلوت آزمایشگاهی برای سنتز فیشرتروپش بستر ثابت به طول ۱۲ متر ساخته شده است [۱۴]. شرایط عملیاتی راکتور فیشرتروپش در جدول ۲ نشان داده شده است. در راکتور دو مرحله‌ای غشایی بستر ثابت فیشرتروپش مرحله دوم یک راکتور پوسته و لوله است که پوسته راکتور با کاتالیست Fe-HZSM5 پر شده است (قسمت فلزی: $100\text{Fe}/5.4\text{Cu}/7\text{K}_2\text{O}/21\text{SiO}_2$ ، قسمت اسیدی: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$).

گرفتند و اثر قطر لوله را بر روی پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار دادند و اخیراً معظمی و همکارانش [۱۶] اثر دما و GHSV^۱ را بر روی تبدیل کربن مونوکسید و بازده محصولات در راکتور فیشرتروپش مورد بررسی قرار دادند.

در این تحقیق جهت افزایش بازده اتیلن خروجی از راکتور زوج شدن اکسایشی متان و تولید هیدروکربن‌های با ارزش، از یک ساختار جدید راکتوری استفاده شد. در این ساختار، یک راکتور کاتالیستی فیشرتروپش بعد از راکتور زوج شدن اکسایشی متان مورد استفاده قرار گرفت تا از محصولات نامطلوب خروجی از راکتور زوج شدن اکسایشی متان استفاده شود. در واقع در خروجی راکتور زوج شدن اکسایشی متان گاز سنتز وجود دارد که می‌توان از این گاز به عنوان خوراک ورودی به راکتور فیشرتروپش استفاده کرد. در این ساختار جدید متان به همراه اکسیژن وارد راکتور زوج شدن اکسایشی متان شده و اتیلن و هیدروکربن‌های با ارزش از راکتور فیشرتروپش خارج می‌شوند. در راکتور فیشرتروپش با توجه به اینکه در نیمه‌های راکتور هیدروژن به اتمام می‌رسد در نتیجه واکنش‌های فیشرتروپش انجام نمی‌شود. برای رفع این مشکل راکتور فیشرتروپش به صورت راکتور دو مرحله‌ای در نظر گرفته شد که مرحله اول یک راکتور بستر ثابت معمولی و مرحله دوم یک راکتور غشایی بستر ثابت می‌باشد. دلیل استفاده از غشاء نفوذپذیر هیدروژن، انجام واکنش‌های فیشرتروپش و افزایش بازده اتیلن و سایر هیدروکربن‌هاست. نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج حاصل از دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و فیشرتروپش در حالت معمولی مقایسه شده است.

شرح فرآیند

در ساختار راکتوری پیشنهادی، متان در دو راکتور پشت سر هم تبدیل به هیدروکربن‌های با ارزش از جمله اتیلن می‌شود. راکتور زوج شدن اکسایشی

جدول ۱ پارامترها و ثابت‌های راکتور زوج شدن اکسایشی متان.

پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
قطر داخلی (mm)	۳۸/۱	سرعت جریان در شرایط استاندارد (m ³ /s)	$1/3 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-6}$
فشار (kPa)	۱۱۰	سایز کاتالیست (mm)	۰/۲۵ - ۰/۳۵
طول بستر کاتالیستی (mm)	۱۲۰۰۰	دانسیته کاتالیست (kg/m ³)	۳۶۰۰
وزن کاتالیست (g)	۰/۰۰۷-۱		

جدول ۲ مشخصات پایلوت آزمایشگاهی راکتور سنتز فیشر تروپش [۱۴].

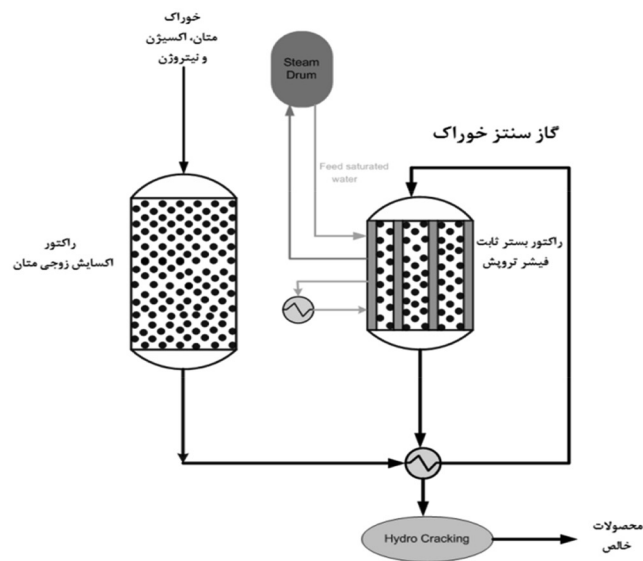
پارامتر	مقدار	پارامتر	مقدار
ابعاد لوله (mm)	۱۲×۳۸۳/۱	دانسیته بالک (kg/m ³)	۷۳۰
دمای خوراک (°C)	۲۹۶	طول لوله (m)	۱۲
دمای سردکن (°C)	۲۹۳/۲	تعداد لوله‌ها	۱
فشار راکتور (kPa)	۱۷۰۰	GHSV (۱/ساعت)	۲۳۵
دانسیته کاتالیست (kg/m ³)	۱۲۹۰	دبی مولی خوراک (mol/s)	۰/۰۳۳۵
اندازه کاتالیست (mm)	۵/۲×۲/۵۱	تخلخل بستر	۰/۴۸۸

هم زوج شدن اکسایشی متان و راکتور بستر ثابت معمولی فیشر تروپش در شکل ۱ نشان داده شده است. در شکل ۲ شماتیکی از دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و راکتور دو مرحله‌ای غشایی بستر ثابت فیشر تروپش نشان داده شده است.

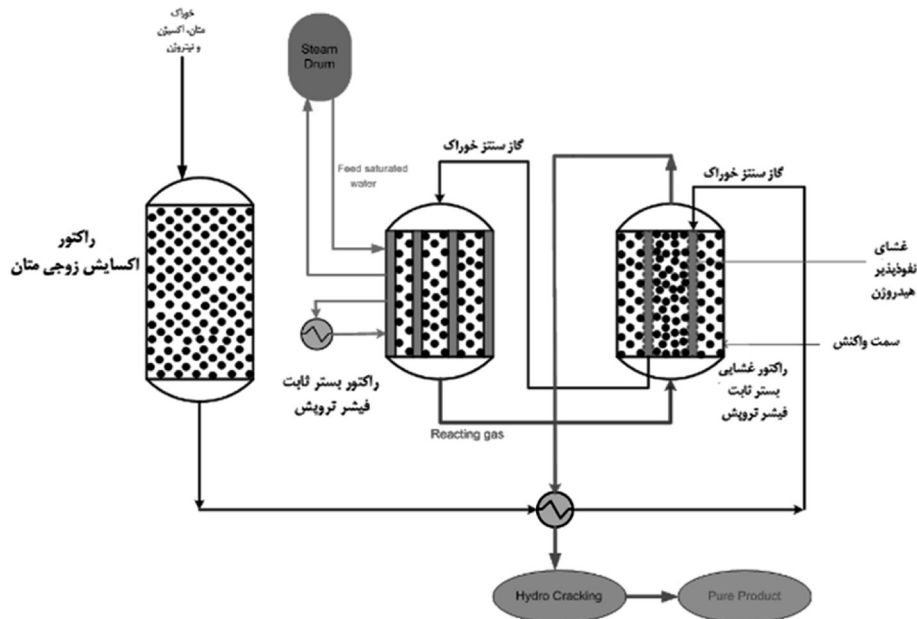
بین دو قسمت پوسته و لوله یک غشای نفوذپذیر هیدروژن تعبیه شده است که اجازه نفوذ هیدروژن به قسمت پوسته را با استفاده از گرادیان فشار جزئی هیدروژن می‌دهد. شرایط عملیاتی راکتور دومرحله‌ای بستر ثابت فیشر تروپش در جدول ۳ نشان داده شده است. شماتیک دو راکتور پشت سر

جدول ۳ مشخصات کاتالیست و راکتور بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای فیشر تروپش.

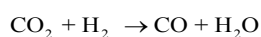
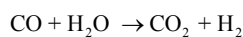
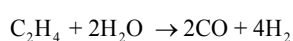
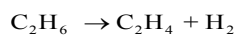
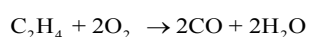
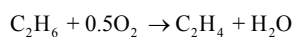
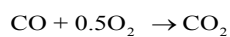
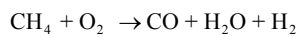
پارامتر	راکتور سرد شده با آب (راکتور اول)	راکتور سرد شده با گاز (راکتور دوم)
سایز لوله (mm)	۷۲۰۰×۳×۳۸/۱	۲۱/۲×۴/۲×۴۸۰۰
شعاع داخلی لایه پالادیم-نقره (mm)	-	۱۹/۰۵
ضخامت غشاء (μm)	-	۱۵
دمای خوراک (°C)	۲۹۲	-
دمای سرد کن (°C)	۲۹۳/۲	-
فشار راکتور (kPa)	۱۷۰۰	۲۲۰۰
دانسیته کاتالیست (kg/m ³)	۱۲۹۰	۱۲۹۰
قطر معادل کاتالیست (m)	$3/83 \times 10^{-3}$	$3/83 \times 10^{-3}$
دانسیته بالک (kg/m ³)	۷۳۰	-
طول لوله (m)	۷/۲	۴/۸
تعداد لوله‌ها	۳۶۰	۱۶
دبی جریان در هر لوله (mol/s)	۰/۰۳۳۵	۰/۷۵۴
هدایت گرمایی کاتالیست (کیلوژول/متر ثانیه کلوین)	۰/۰۰۶۲۵	۰/۰۰۶۲۵
تخلخل بستر	۰/۴۸۸	۰/۴۸۸



شکل ۱ طرح کلی دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و راکتور معمولی فیشر تروپش.



شکل ۲ طرح کلی دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و راکتور غشایی بستر ثابت دو مرحله‌ای.

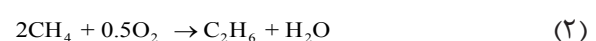


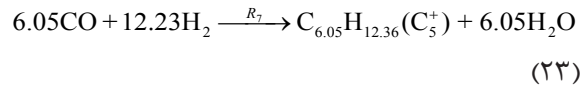
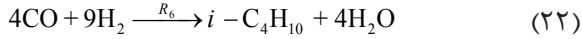
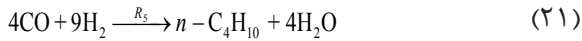
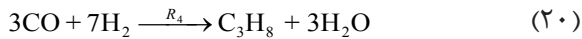
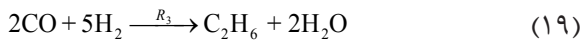
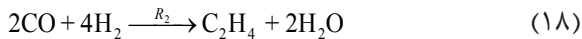
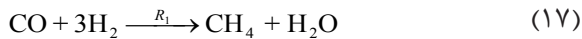
سرعت واکنش برای هر مرحله در زیر آورده شده است:

مدل سینتیکی

راکتور زوج شدن اکسایشی متان

یک مدل سینتیکی ۱۰ مرحله‌ای از راکتور زوج شدن اکسایشی متان تحت کاتالیست $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ توسط استانز و همکاران ارائه شده است [۱۹]. واکنش‌های مربوط به فرایند زوج شدن اکسایشی متان در ادامه نشان داده شده‌اند:





سرعت‌های هر یک از واکنش‌های فیشر تروپیش به صورت معادله کلی زیر آورده شده است که پارامترهای سینتیکی آن در جدول ۵ نشان داده شده است [۲۰]:

$$R_i = 0.278K_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) P_{\text{CO}}^m P_{\text{H}_2}^n \quad (25)$$

$$r_j = \frac{(k_{0,j} e^{-E_{a,j}/RT} P_{\text{C}}^{m_j} P_{\text{O}_2}^{n_j})}{(1 + K_{j,\text{CO}_2} e^{-\Delta H_{\text{ad,CO}_2,j}/RT} P_{\text{CO}_2})^2} \quad j = 1, 3-6 \quad (11)$$

$$r_2 = \frac{k_{0,2} e^{-E_{a,2}/RT} (K_{0,\text{O}_2} e^{-\Delta H_{\text{ad,O}_2,j}/RT} P_{\text{O}_2})^{n_2} P_{\text{CH}_4}}{[1 + (K_{0,\text{O}_2} e^{-\Delta H_{\text{ad,O}_2,j}/RT} P_{\text{O}_2})^{n_2} + K_{j,\text{CO}_2} e^{-\Delta H_{\text{ad,CO}_2,j}/RT} P_{\text{CO}_2}]^2} \quad (12)$$

$$r_7 = k_{0,7} e^{-E_{a,7}/RT} P_{\text{C}_2\text{H}_6} \quad (13)$$

$$r_8 = k_{0,8} e^{-E_{a,8}/RT} P_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_8} P_{\text{H}_2}^{n_8} \quad (14)$$

$$r_9 = k_{0,9} e^{-E_{a,9}/RT} P_{\text{CO}}^{m_9} P_{\text{H}_2}^{n_9} \quad (15)$$

$$r_{10} = k_{0,10} e^{-E_{a,10}/RT} P_{\text{CO}_2}^{m_{10}} P_{\text{H}_2}^{n_{10}} \quad (16)$$

پارامترهای سینتیکی ارائه شده برای معادلات بالا در جدول ۴ آورده شده است.

راکتور فیشر تروپیش

واکنش‌های زیر به عنوان واکنش‌های اصلی فرایند فیشر تروپیش در نظر گرفته شده‌اند [۱۴]:

جدول ۴ پارامترهای سینتیکی واکنش‌های زوج شدن اکسایشی متان [۱۹].

$k_{0,j}$ (mol g ⁻¹ s ⁻¹ Pa ^{-(m+n)})	$E_{a,j}$ (kJ mol ⁻¹)	m_j	n_j	K_{j,CO_2} (pa ⁻¹)	$\Delta H_{\text{ad,CO}_2}$ (kJ mol ⁻¹)	K_{j,O_2} (Pa ⁻¹)	$\Delta H_{\text{ad,O}_2}$ (kJ mol ⁻¹)	مرحله
2×10^{-6}	۴۸	۰/۲۴	۰/۷۶	$2/5 \times 10^{-12}$	-۱۷۵			۱
$23/2$	۱۸۲	۱/۰	۰/۴۰	$8/3 \times 10^{-14}$	-۱۸۶			۲
$5/2 \times 10^{-7}$	۶۸	۰/۵۷	۰/۸۵	$3/6 \times 10^{-14}$	-۱۸۷	$10^{-12} \times 2/3$	-۱۲۴	۳
$1/1 \times 10^{-4}$	۱۰۴	۱/۰	۰/۵۵	4×10^{-12}	-۱۶۸			۴
۰/۱۷	۱۵۷	۰/۹۵	۰/۳۷	$4/5 \times 10^{-12}$	-۱۶۶			۵
۰/۰۶	۱۶۶	۱/۰	۰/۹۶	$1/6 \times 10^{-12}$	-۲۱۱			۶
$1/2 \times 10^{-7}$	۲۲۶							۷
$9/3 \times 10^{-2}$	۳۰۰	۰/۹۷	۰					۸
$1/9 \times 10^{-4}$	۱۷۳	۱/۰	۱/۰					۹
$2/6 \times 10^{-2}$	۲۲۰	۱/۰	۱/۰					۱۰

a. mol s⁻¹ m⁻³ pa⁻¹

جدول ۵ پارامترهای سینتیکی برای واکنش‌های فرایند سنتز فیشر تروپیش [۲۰].

E_i (J/mol)	K_i	M	n	مرحله	E_i (J/mol)	K_i	M	n	مرحله
۲۷۷۲۸/۹	۰/۰۰۴۷۴	۰/۴۷۲۸	۱/۱۳۸۹	۵	۸۳۴۲۳/۹	۱۴۲۵۸۳/۸	-۱/۰۸۸۹	۱/۵۶۶۲	۱
۲۵۷۳۰/۱	۰/۰۰۸۳۲	۰/۸۲۰۴	۰/۵۰۲۶	۶	۶۵۰۱۸	۵۱/۵۵۶	۰/۷۶۲۲	۰/۰۷۲۸	۲
۲۳۵۶۴/۳	۰/۰۲۳۱۶	۰/۵۸۵۰	۰/۵۹۸۲	۷	۴۹۷۸۲	۲۴/۷۱۷	-۰/۵۶۴۵	۱/۳۱۵۵	۳
۵۸۸۲۶/۳	۴۱۰/۶۶۷	۰/۵۷۴۲	۰/۷۱۰	۸	۳۴۸۵۵/۵	۰/۴۶۳۲	۰/۴۰۵۱	۰/۶۶۳۵	۴

مدل ریاضی

راکتور زوج شدن اکسایشی متان

معادله انتقال جرم برای این راکتور به صورت زیر خلاصه می‌شود [۲۱]:

$$-u_s \frac{dC_j}{dz} - \rho_b r_{c,j} + \varepsilon_b r_{g,j} = 0 \quad (۲۶)$$

معادله انرژی:

$$-u_s \rho_g \sum_{j=1}^8 c_p \frac{dT}{dz} + \rho_b \sum_{j=1}^8 r_{c,j} (-\Delta H) + \varepsilon_b \sum_{j=1}^8 r_{g,j} (-\Delta H) - 4 \frac{U}{d_i} (T - T_{ex}) = 0 \quad (۲۷)$$

معادله ممنتوم:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{\rho_g u_s^2}{\psi d_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150(1-\varepsilon)}{\psi Re} + 1.75 \right] \quad (۲۸)$$

راکتور معمولی فیشر تروپیش

این راکتور با در نظر گرفتن فرضیات زیر مدل شده است:

الف- گازها ایده‌آل هستند، ب- جریان پلاگ یک بعدی، ج- پراکندگی محوری گرما در مقایسه با جابه‌جایی نادیده گرفته می‌شود. معادلات جرم و انرژی برای فاز گاز:

$$-\frac{F_{t0}}{A_c} \frac{dy_i}{dz} + a_v c_t k_{gi} (y_{is} - y_i) = 0 \quad (۲۹)$$

$$-\frac{F_{t0}}{A_c} C_{pg} \frac{dT}{dz} + a_v h_f (T_s - T) + \frac{\pi D_i}{A_c} U_{shell} (T_{shell} - T) = 0 \quad (۳۰)$$

در این معادلات y_i جزء مولی فاز گاز و T دما است. معادلات جرم و انرژی برای فاز جامد:

$$a_v c_t k_{gi} (y_i - y_{is}) + \rho_B \eta r_i = 0 \quad (۳۱)$$

$$i = 1, 2, \dots, N - 1$$

$$a_v h_f (T - T_s) + \rho_B \eta \sum_{j=1}^8 r_j (-\Delta H_{f,i}) = 0 \quad (۳۲)$$

در معادلات بالا y_{is} جزء مولی بر روی سطح کاتالیست و T_s دما در فاز جامد می‌باشد.

راکتور غشایی دو مرحله‌ای فیشر تروپیش

مدل ریاضی راکتور غشایی دو مرحله‌ای فیشر تروپیش بر اساس فرضیات زیر نوشته می‌شود:

الف- جریان پلاگ یک بعدی در هر دو سمت پوسته و لوله، ب- توزیع محوری گرما در مقابل جابه‌جایی تأخیر ج- حالت پایدار و د- گازهای ایده‌آل.

۳-۴-۱- راکتور خنک شونده با آب (اولین راکتور)

معادلات جرم و انرژی برای فاز گاز:

$$-\frac{f_{t0}}{A_c} \frac{dy_i}{dz} + a_v c_t k_{gi} (y_{is} - y_i) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N - 1 \quad (۳۳)$$

$$-\frac{f_{t0}}{A_c} c_{pg} \frac{dT}{dz} + a_v h_f (T_s - T) + \frac{\pi D_i}{A_c} U_{shell} (T_{shell} - T) = 0 \quad (۳۴)$$

y_i جزء مولی فاز گاز و T دما می‌باشد. شرایط مرزی برای فاز گاز عبارتست از:

$$y_i = y_{i,in}, T = T_{in}, \quad z = 0 \quad (۳۵)$$

معادلات جرم و انرژی بر روی ذرات کاتالیست:

$$k_{gi} a_v c_t (y_i - y_{is}) + \rho_B \eta r_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N - 1$$

$$a_v h_f (T - T_s) + \eta \rho_B \sum_{j=1}^8 r_j (-\Delta H_{f,j}) = 0 \quad (۳۷)$$

y_{is} و T به ترتیب جزء مولی و دما بر روی سطح کاتالیست هستند.

راکتور خنک شونده با آب (راکتور دوم)

سمت پوسته (سمت واکنش)، موازنه جرم و انرژی برای فاز جامد برای راکتور خنک شونده با گاز شبیه راکتور خنک شونده با آب است. معادلات ذیل برای فاز سیال هستند.

$$-\frac{F_t}{A_{shell}} \frac{dy_i}{dz} + k_{gi} a_v c_t (y_{is} - y_i) + \frac{\alpha_H}{A_s} \left(\sqrt{P_H^t} - \sqrt{P_H^{sh}} \right) = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N - 1 \quad (۳۸)$$

$$-\frac{F_t}{A_{shell}} C_{pg} \frac{dT}{dz} + a_v h_f (T_s - T) - \frac{\pi D_i}{A_{shell}} U_i (T - T_i) - \frac{\alpha_H}{A_s} \left(\sqrt{P_H^t} - \sqrt{P_H^{sh}} \right) c_{pH} (T - T_i) = 0 \quad (۳۹)$$

y_i جزء مولی جزء i و T دمای فاز گاز است. α_H ثابت سرعت نفوذ هیدروژن، P_H^t و P_H^{sh} به ترتیب فشار جزئی هیدروژن در سمت لوله و پوسته هستند. سمت لوله (جریان گاز سنتز خوراک)، معادلات جرم و انرژی برای فاز سیال:

$$\frac{1}{A_c} \frac{dF_i^t}{dz} - \frac{\alpha_H}{A_c} \left(\sqrt{P_H^t} - \sqrt{P_H^{sh}} \right) = 0 \quad (۴۰)$$

$$\frac{f_{t0}}{A_c} c_{pgt} \frac{dT_t}{dz} + \frac{\pi D_i}{A_c} U_{tube} (T - T_t) = 0 \quad (۴۱)$$

سینتیکی تأثیر واکنش‌های ثانویه آلفا الفین‌ها مانند جذب دوباره، هیدروژناسیون و ایزومریزاسیون را در نظر نمی‌گیرد. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، هیدروژن و کربن مونوکسید تولید شده در راکتور زوج شدن اکسایشی متان، در راکتور فیشر-تروپش مصرف می‌شوند. در واقع هیدروژن و کربن مونوکسید که به عنوان محصول جانبی در طول راکتور زوج شدن اکسایشی متان تولید می‌شوند به عنوان خوراک ورودی، وارد راکتور فیشر-تروپش می‌شوند و در این راکتور مصرف شده و تبدیل به هیدروکربن‌های با ارزش می‌شوند. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود میزان مصرف کربن مونوکسید در راکتور غشایی فیشر-تروپش بیشتر از راکتور معمولی است که دلیل آن افزودن هیدروژن از طریق غشاء و واکنش با کربن مونوکسید است و دلیل بیشتر بودن مقدار هیدروژن در راکتور غشایی نیز نفوذ هیدروژن از طریق غشاء نفوذپذیر هیدروژن می‌باشد.

شکل ۴ دبی جریان مولی اتان و اتیلن را در طول راکتورهای زوج شدن اکسایشی متان و فیشر-تروپش در دو حالت راکتور معمولی و راکتور دو مرحله‌ای غشایی بستر ثابت فیشر-تروپش نشان می‌دهد. با توجه به این شکل‌ها مشاهده می‌شود که نفوذ هیدروژن از طریق غشاء باعث شده که تولید اتان و اتیلن در راکتور غشایی دو مرحله‌ای بستر ثابت فیشر-تروپش بیشتر از راکتور معمولی می‌باشد. نفوذ هیدروژن باعث می‌شود که هیدروژن بیشتری با کربن مونوکسید واکنش داده و تولید محصولات هیدروکربنی کند.

شکل ۵ دبی مولی پروپان، بنزین، ایزو بوتان و نرمال بوتان در طول راکتور فیشر-تروپش نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود تأثیر نفوذ هیدروژن بر افزایش دبی مولی هر از این محصولات کاملاً مشخص است.

$$C = \sum_{i=1}^n y_i C_{P,i} \quad (42)$$

شرایط مرزی عبارتند از:

$$y_i = y_{iP}, T = T_P, z = L \quad (43)$$

بحث و نتایج

قبل از تجزیه و تحلیل نظری ساختار راکتور پیشنهادی، صحت هر یک از مدل‌های OCM^۱ و FT^۲ باید مورد بررسی قرار گیرند. اعتبارسنجی مدل راکتور بستر ثابت اکسایش زوجی متان با مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی با داده‌های آزمایشگاهی انجام شده است. داده‌های تجربی مورد استفاده توسط استانژ و همکاران [۱۹] با کاتالیست La_2O_3/CaO گزارش شده است. جدول ۶ نتایج حاصل از شبیه‌سازی و داده‌های تجربی را تحت شرایط مشابه و ابعاد واقعی راکتور در دو نسبت خوراک مختلف نشان می‌دهد. در نسبت‌های بالای متان به اکسیژن، مدل توافق خوبی را با داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد، اما در نسبت‌های پایین توافق کمتری حاصل می‌شود و در دماهای پایین خطا حتی به ۱۹٪ نیز می‌رسد. دلیل این خطا می‌تواند نادیده گرفتن واکنش‌ها در نواحی قبل و بعد از ناحیه کاتالیستی در محاسبات مدل باشد. در این نواحی، واکنش‌های فاز گاز مانند واکنش‌های اکسیداسیون و تجزیه گرمایی اتفاق می‌افتد. مقایسه بین نتایج حاصل از مدل‌سازی راکتور فیشر-تروپش با داده‌های آزمایشگاهی پایلوت مرکز تحقیقات شرکت نفت در جدول ۷ نشان داده شده است [۲۰]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، توافق خوبی بین داده‌های آزمایشگاهی و نتایج حاصل از مدل برای میزان تبدیل هیدروژن و کربن مونوکسید و همچنین انتخاب‌پذیری گازولین وجود دارد. با این وجود برای انتخاب‌پذیری اتان، پروپان و بوتان مقداری انحراف مشاهده می‌شود. انحراف بین انتخاب‌پذیری پروپان حاصل از مدل با نتایج آزمایشگاهی بیش از ۳۱٪ می‌باشد. دلیل این انحراف این است که مدل

1. Oxidative Coupling of Methane

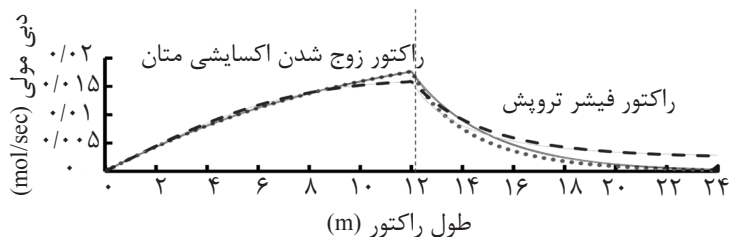
2. Fischer-Tropsch

جدول ۶ مقایسه بین نتایج آزمایشگاهی و داده‌های حاصل از شبیه‌سازی راکتور اکسایش زوجی متان.

دما (K)						
۱۰۲۳	۱۰۷۳	۱۱۰۳	۹۷۳	۱۰۲۳	۱۱۰۳	
جزء مولی خوراک						
۰/۶۱۲	۰/۶۱۲	۰/۶۱۲	۰/۶۹۹	۰/۶۹۹	۰/۶۹۹	CH ₄
۰/۰۵۱	۰/۰۵۱	۰/۰۵۱	۰/۰۹۵	۰/۰۹۵	۰/۰۹۵	O ₂
۰/۳۳۷	۰/۳۳۷	۰/۳۳۷	۰/۲۰۶	۰/۲۰۶	۰/۲۰۶	N ₂
میزان تبدیل CH ₄ (%)						
۴/۹	۷/۹	۹/۹	۴/۱	۷/۱	۱۴/۴	نتایج آزمایشگاهی
۴/۷۳	۸/۴۱	۱۰/۸	۳/۱۵	۶/۱۸	۱۴/۴۵	نتایج شبیه‌سازی
۳/۴۷	۶/۴۶	۹/۱	۲۳/۱۷	۱/۱۳	۰/۳۵	میزان خطا (%)
انتخاب‌پذیری C ₂ (%)						
۵۵/۶	۶۹/۲	۷۲/۵	۳۵/۶	۵۳/۷	۶۹/۶	نتایج آزمایشگاهی
۵۷/۲۵	۶۴/۹۹	۶۵/۲۱	۳۸/۴۱	۵۰/۹۸	۵۹/۷۵	نتایج شبیه‌سازی
۲/۹۷	۶/۰۸	۱۰/۰۶	۷/۸۹	۵/۰۷	۱۴/۱۵	میزان خطا (%)
بازده C ₂ (%)						
۲/۷	۵/۵	۷/۲	۱/۵	۳/۸	۱۰	نتایج آزمایشگاهی
۲/۷	۵/۵	۷/۴	۱/۲۱	۳/۱۵	۸/۶۳	نتایج شبیه‌سازی
۰	۰	۲/۷۸	۱۹/۳	۱۷/۱۱	۱۳/۷	میزان خطا (%)

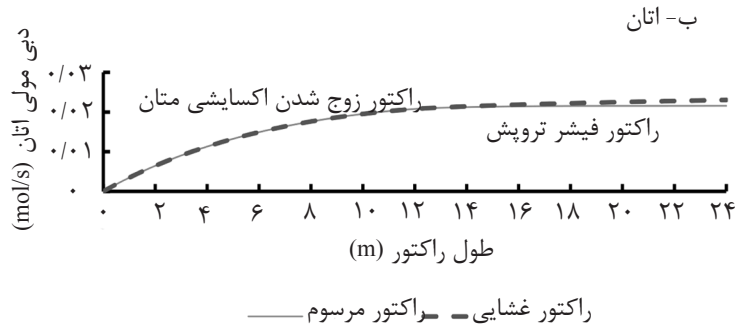
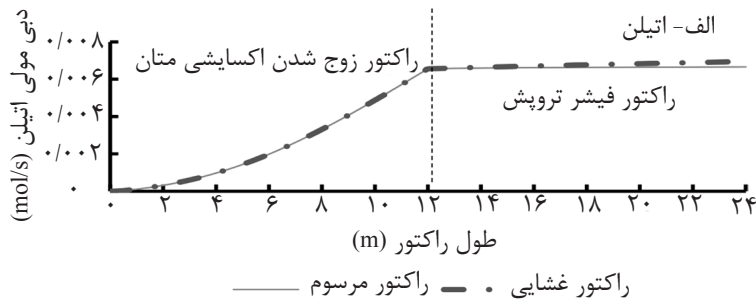
جدول ۷ مقایسه نتایج حاصل از شبیه‌سازی با نتایج پایلوت آزمایشگاهی برای کاتالیست تازه.

داده‌های آزمایشگاهی	نتایج شبیه‌سازی	درصد خطا	پارامتر	داده‌های آزمایشگاهی	نتایج شبیه‌سازی	درصد خطا	پارامتر
۳/۹۵	۳/۵۲	۱/۱	انتخاب‌پذیری C ₂ H ₄	۷۷/۹۴	۷۷/۱۹	۰/۹۶	میزان تبدیل CO (%)
۱۱/۷۸	۱۳/۹۳	۱۸/۲۵	انتخاب‌پذیری C ₂ H ₆	۹۲/۸۳	۹۴/۵	۱/۸	میزان تبدیل H ₂ (%)
۱۱/۰۷	۹/۶۵	۱۲/۸۲	انتخاب‌پذیری n-C ₄	۴۲/۵۵	۴۵/۶۴	۷/۳	انتخاب‌پذیری C ₅
۱۴/۴۵	۱۲/۲۳	۱۵/۳۶	انتخاب‌پذیری i-C ₄	۳۳۹/۰۷	۳۱۷/۳۲	۶/۴	انتخاب‌پذیری CO ₂
۹/۳۳	۶/۴۲	۳۱/۱۹	انتخاب‌پذیری C ₃ H ₈	۴۴/۱۵	۴۴/۶۵	۱/۱	انتخاب‌پذیری CH ₄
				۱۲۰/۶۷	۱۱۵/۱۹	۴/۵	انتخاب‌پذیری H ₂ O

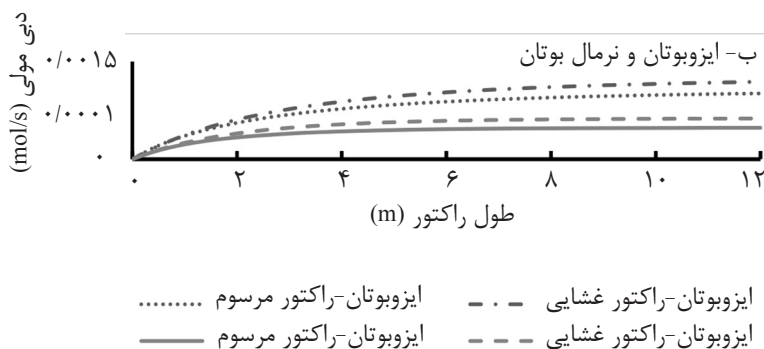
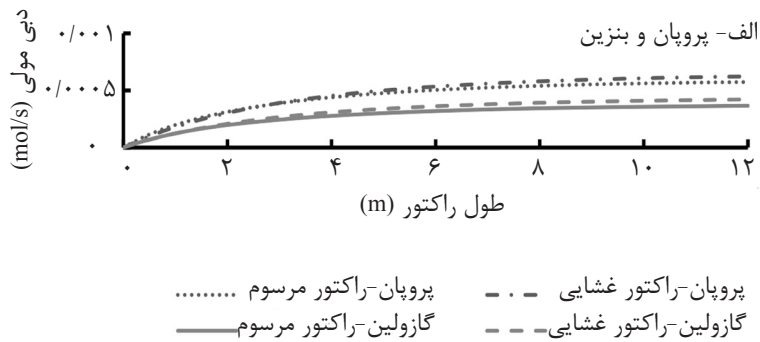


..... هیدروژن - راکتور مرسوم
 ———— کربن مونوکسید - راکتور مرسوم
 ———— کربن مونوکسید - راکتور غشایی
 ———— هیدروژن - راکتور غشایی

شکل ۳ تغییرات دبی مولی هیدروژن و کربن مونوکسید در طول دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و فیشر تروپش در دو حالت بستر ثابت معمولی و بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای (T=۸۳۰ °C و CH₄/O₂=۱۲).



شکل ۴ تغییرات دبی مولی در طول دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و فیشر تروپیش.



شکل ۵ تغییرات دبی مولی در طول راکتور فیشر تروپیش در دو حالت بستر ثابت معمولی و بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای.

در واقع در نیمه ابتدایی راکتور فیشر تروپیش به دلیل وجود هیدروژن واکنش‌های سنتز فیشر تروپیش انجام می‌شود ولی در ادامه به دلیل تمام شدن هیدروژن دیگر واکنش‌های فیشر تروپیش انجام نمی‌شود. در نتیجه نیمه دوم راکتور علناً بلا استفاده می‌باشد. پیشنهاد ایجاد یک غشای نفوذ پذیر هیدروژن در

نیمه دوم راکتور از دو جهت دارای مزیت می‌باشد. ابتدا اینکه در نیمه ابتدایی که هیدروژن وجود دارد نیاز به ایجاد غشاء و هزینه اضافی نمی‌باشد و دیگر اینکه غشاء نفوذ پذیر هیدروژن در نیمه دوم راکتور باعث نفوذ هیدروژن در قسمت‌های عاری از هیدروژن شده و در نیمه بلا استفاده راکتور

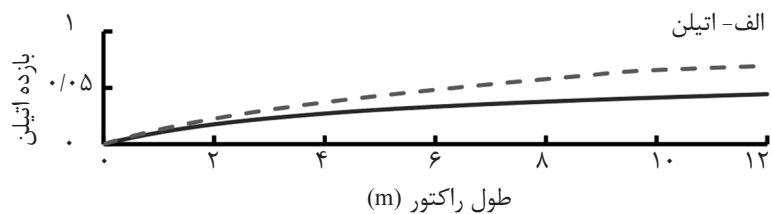
است که دلیل آن افزایش تولید اتیلن به دلیل نفوذ هیدروژن از طریق غشاء می‌باشد. در واقع با توجه به اینکه در فرایند فیشرتروپش، هیدروژن بیشتر از کربن مونوکسید مصرف می‌شود در نیمه اول راکتور معمولی هیدروژن تمام می‌شود در نتیجه با توجه به اینکه واکنش‌های فیشرتروپش متوقف می‌شود انتخاب‌پذیری پایین می‌آید. در راکتور غشایی دو مرحله‌ای با توجه به نفوذ هیدروژن از طریق غشاء واکنش‌های فیشرتروپش ادامه پیدا می‌کند و در نتیجه انتخاب‌پذیری اتیلن افزایش می‌یابد. به دلیل تاثیر تغییرات هیدروژن بر روی انتخاب‌پذیری اتیلن، انتخاب‌پذیری این محصول افزایش پیدا می‌کند. بازده محصولات نامطلوب متان و کربن‌دی‌اکسید در دو حالت راکتور معمولی و راکتور غشایی بستر ثابت دو مرحله‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است.

واکنش‌های فیشرتروپش انجام شده و بازده محصولات مطلوب افزایش پیدا می‌کند. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود بازده هیدروکربن‌های مطلوب در اثر نفوذ هیدروژن افزایش می‌یابد. بازده و انتخاب‌پذیری هر یک از اجزاء به صورت زیر تعریف می‌شود:

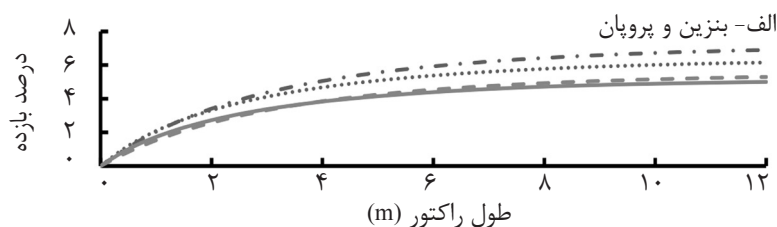
$$\text{انتخاب‌پذیری} = \frac{\text{تعداد مول‌های اتم کربن در محصولات راکتور فیشرتروپش}}{\text{تعداد مول‌های متان مصرف شده در خوراک راکتور زوج شدن اکسایشی متان}}$$

$$\text{بازده} = \frac{\text{تعداد مول‌های اتم کربن در محصولات راکتور فیشرتروپش}}{\text{تعداد مول‌های متان ورودی به راکتور زوج شدن اکسایشی متان}}$$

شکل ۷ انتخاب‌پذیری اتیلن را در راکتور فیشرتروپش در دو حالت معمولی و بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای نشان می‌دهد. انتخاب‌پذیری اتیلن در راکتور غشایی دو مرحله‌ای بیشتر از راکتور معمولی

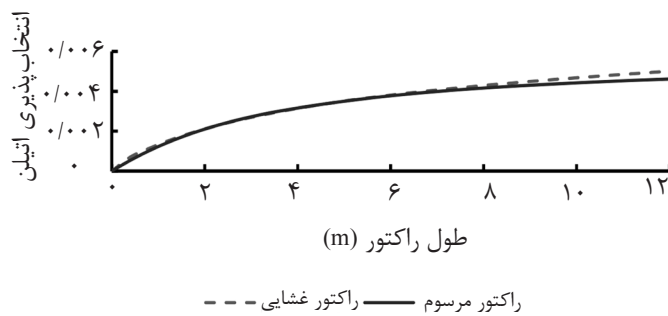


— راکتور مرسوم - - - راکتور غشایی

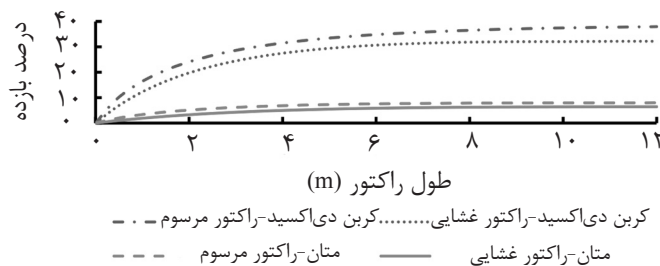


..... گازولین-راکتور مرسوم - . - گازولین-راکتور غشایی
— پروپان-راکتور مرسوم - - - پروپان-راکتور غشایی

شکل ۶ تغییرات بازده (الف) اتیلن (ب) بنزین و پروپان در طول راکتور فیشرتروپش در دو حالت بستر ثابت معمولی و بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای.



شکل ۷ تغییرات انتخاب پذیری اتیلن در طول راکتور فیشر تروپش در دو حالت بستر ثابت معمولی و بستر ثابت غشایی دو مرحله‌ای.



شکل ۸ تغییرات بازده محصولات جانبی کربن دی‌اکسید و متان در طول راکتور فیشر تروپش.

معمولی و قسمت دوم یک راکتور بستر ثابت غشایی فیشر تروپش می‌باشد که به دلیل اتمام هیدروژن در انتهای راکتور فیشر تروپش پیشنهاد شده است. ساختار پیشنهادی جدید باعث نفوذ هیدروژن و افزایش تبدیل کربن مونوکسید می‌شود. ساختار جدید باعث افزایش تولید هیدروکربن‌های با ارزش به خصوص اتیلن شده و بازده محصولات جانبی متان و کربن دی‌اکسید را کاهش می‌دهد. همچنین نفوذ هیدروژن از طریق غشاء باعث افزایش انتخاب پذیری اتیلن می‌شود. با تقاضای بسیار بالای اتیلن و قیمت بالای آن در بازار جهانی، افزایش تولید اتیلن در راکتور دو مرحله‌ای با اهمیت است. اختلاف هزینه مواد مصرفی در راکتور دو مرحله‌ای فیشر تروپش، نسبت به راکتور تک مرحله‌ای، هزینه استفاده از غشای پالادیم-نقره می‌باشد که با توجه به سود حاصل از افزایش تولید اتیلن، این ساختار پیشنهادی از لحاظ اقتصادی کاملاً قابل توجیه می‌باشد.

علائم و نشانه‌ها

A_1 : سطح مقطع لوله (m^2)

A_2 : مساحت داخلی لوله (m^2)

A_3 : مساحت جانبی لوله (m^2)

همان‌طور که مشاهده می‌شود بازده این دو محصول نامطلوب در راکتور غشایی از راکتور معمولی کمتر است. نفوذ هیدروژن به سمت واکنش بر روی واکنش آب-گاز (Water-Gas-Shift) تاثیر می‌گذارد و باعث می‌شود هیدروژن با کربن دی‌اکسید واکنش داده و کربن مونوکسید و آب تولید کند. در واقع از مقدار کربن دی‌اکسید کم شده و به مقدار کربن مونوکسید افزوده می‌شود.

نتیجه گیری

در این تحقیق جهت بررسی عملکرد دو راکتور پشت سر هم زوج شدن اکسایشی متان و فیشر تروپش در حالت‌های معمولی و غشایی بستر ثابت دو مرحله‌ای از یک مدل ریاضی استفاده شده است. در ساختار اول هیدروژن و کربن مونوکسید تولید شده در راکتور زوج شدن اکسایشی متان در راکتور فیشر تروپش با یکدیگر واکنش می‌دهند ولی با توجه به مصرف بیشتر هیدروژن در مقایسه با کربن مونوکسید، در اواسط راکتور هیدروژن کاملاً تبدیل شده در حالی که کربن مونوکسید باقی می‌ماند. در راکتور پیشنهادی جدید، راکتور فیشر تروپش به دو قسمت تقسیم می‌شود. قسمت اول یک راکتور بستر ثابت

P_H^{sh} : فشار سمت پوسته (bar)	A_{shell} : سطح مقطع پوسته (m^2)
P_H' : فشار سمت لوله (bar)	a_v : سطح مخصوص ذرات کاتالیست ($m^2.m^{-3}$)
\bar{P} : نفوذپذیری هیدروژن از طریق لایه Pd-Ag ($mol.m^{-1}s^{-1}pa^{-1/2}$)	c_p : گرمای ویژه ($kJ.mol^{-1}.K$)
P_0 : ضریب پیش‌نمایی نفوذپذیری هیدروژن ($mol.m^{-1}s^{-1}Pa^{-1}$)	c_{Pg} : گرمای ویژه گاز در فشار ثابت ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$r_{c,j}$: سرعت تشکیل واکنش کاتالیستی ج ($mol.g^{-1}s$)	c_{Ph} : گرمای ویژه هیدروژن در فشار ثابت ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
$r_{g,i}$: سرعت تشکیل واکنش ج در فاز گاز ($mol.g^{-1}s$)	c_{Ps} : گرمای ویژه کاتالیست در فشار ثابت ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R_i : شعاع داخلی لایه Pd-Ag (m)	C_i : غلظت کل ($mol.m^{-3}$)
R_o : شعاع خارجی لایه Pd-Ag (m)	C_j : غلظت جزء ج ($mol.m^{-3}$)
R_e : عدد رینولدز	c_{Ph} : گرمای ویژه هیدروژن در فشار ثابت ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T : دما (K)	d_i : قطر لوله (m)
T_{ex} : دمای خارجی (K)	d_p : قطر ذرات کاتالیست (m)
T_{shell} : دمای جریان سرد کن در راکتور بستر ثابت معمولی (K)	D_i : قطر داخلی لوله (m)
u_s : سرعت سطحی (ms^{-1})	D_o : قطر خارجی لوله (m)
U : ضریب انتقال حرارت کلی ($Wm^{-2}.K$)	D_{ij} : ضریب نفوذ دوتایی جزء i در ج ($m^2.s^{-1}$)
U_{shell} : ضریب کلی انتقال حرارت بین سرد کننده و جریان فرایند ($W.m^{-2}.K^{-1}$)	D_m^i : ضریب نفوذ جزء i در مخلوط ($m^2.s^{-1}$)
v_i : جزء مولی جزء i در فاز جامد ($mol.mol^{-1}$)	D_{ro} : قطر خارجی راکتور (m)
Z : مختصات شعاعی راکتور (m)	d_p : قطر ذرات (m)
علائم یونانی	F_i : دبی مولی کل سمت پوسته ($mol.s^{-1}$)
ε_b : تخلخل بستر کاتالیستی	h_f : ضریب انتقال حرارت گاز کاتالیست ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
ρ_b : چگالی بستر کاتالیست ($kg.m^{-3}$)	h_o : ضریب انتقال گرما بین جریان سرد کن و دیواره راکتور ($W.m^{-2}.K^{-1}$)
ρ_g : چگالی سیستم گاز (kgm^{-3})	ΔH_{rij} : گرمای واکنش ($kJmol^{-1}$)
α_H : ثابت سرعت نفوذ هیدروژن ($mol m^{-1} s^{-1} Pa^{-0.5}$)	K_w : هدایت گرمایی دیواره راکتور ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
η : ضریب تاثیر کاتالیست	k_{gi} : ضریب انتقال جرم بین فاز جامد و گاز برای جزء i ($m.s^{-1}$)
Ψ : ضریب شکل	L : طول راکتور (m)
$\Delta H_{f,i}$: آنتالپی تشکیل جزء i ($J.mol^{-1}$)	M_i : وزن مولکولی جزء i ($g.mol^{-1}$)
ΔH_{298} : آنتالپی واکنش در دمای ۲۹۸ کلوین ($J.mol^{-1}$)	N : تعداد اجزاء (-)
	P : فشار کل (bar)
	P_a : فشار اتمسفری (bar)

مراجع

- [1]. Lee J. S. and Oyama S. T., "Oxidative coupling of methane to higher hydrocarbons", *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 30, 249-280, 1988.
- [2]. Amenomiya Y., Birss V. I., Goledzinowski M., Galuszka J. and Sanger A. R., "Conversion of methane by oxidative coupling," *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 32, 163-227, 1990.
- [3]. Wolf E. E., "Methane conversion by oxidative processes", 1992
- [4]. Fox J. III M., "The different catalytic routes for methane valorization: an assessment of processes for liquid fuels," *Catalysis Reviews—Science and Engineering*, 35, 169-212, 1993.
- [5]. Santamaria J. M., Eduardo E. M. and Eduardo E. W., "Reactor simulation studies of methane oxidative coupling on a sodium/nickel-titanium oxide (NiTiO₃) catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 1157-1165, 1991.
- [6]. Hoebink J. H. B. J., Couwenberg P. M. and Marin G. B., "Fixed bed reactor design for gas phase chain reactions catalyzed by solids: the oxidative coupling of methane," *Chemical engineering science*, 49, 5453-5463, 1994.
- [7]. Lu Y., Dixon A. G., Moser W. R. and Ma Y. H., "Analysis and optimization of cross-flow reactors with staged feed policies—*isothermal operation with parallel-series, irreversible reaction systems*," *Chemical engineering science*, 52, 1349-1363, 1997.
- [8]. Lu Y., Dixon A. G., Moser W. R. and Ma Y. H., "Analysis and optimization of cross-flow reactors for oxidative coupling of methane," *Industrial & engineering chemistry research*, 36, 559-567, 1997.
- [9]. Santamaria J. M., Eduardo E. M. and Eduardo E. W., "Reactor simulation studies of methane oxidative coupling on a sodium/nickel-titanium oxide (NiTiO₃) catalyst," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 1157-1165, 1991.
- [10]. Santamaria J., Menendez M., Pena J. A., and Barahona J. I., "Methane oxidative coupling in fixed bed catalytic reactors with a distributed oxygen feed. A simulation study," *Catalysis today*, 13, 353-360, 1992.
- [11]. Atwood H. E. and Bennett C. O., "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction over iron," *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18, 163-170, 1979.
- [12]. Bub G., Baerns M., Büssemeier B. and Frohning C., "Prediction of the performance of catalytic fixed bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis," *Chemical Engineering Science*, 35, 348-355, 1980.
- [13]. Jess A., Popp R. and Hedden K., "Fischer-Tropsch-synthesis with nitrogen-rich syngas: fundamentals and reactor design aspects," *Applied Catalysis A: General*, 186, 321-342, 1999.
- [14]. Marvast M. A., Sohrabi M., Zarrinpashne S. and Baghmisheh G., "Fischer-Tropsch Synthesis: Modeling and Performance Study for Fe-HZSM5 Bifunctional Catalyst," *Chemical Engineering & Technology*, 28, 78-86, 2005.
- [15]. Park N., Kim J. R., Yoo Y., Lee J. and Park M. J., "Modeling of a pilot-scale fixed-bed reactor for iron-based Fischer-Tropsch synthesis: Two dimensional approach for optimal tube diameter," *Fuel*, 122, 229-235, 2014.
- [16]. Moazami N. , Wyszynski M. L. , Mahmoudi H. , Tsolakis A. , Zou Z. , Panahifar P. and Rahbar K., "Modeling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis of simulated N₂-rich syngas over Co/SiO₂: hydrocarbon pro-

duction," Fuel, 154, 140-151, 2015.

[17]. Dittmeyer R., Höllein V. and Daub K., "Membrane reactors for hydrogenation and dehydrogenation processes based on supported palladium," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 173,135-84, 2001.

[18]. Buxbaum R. E. and Kinney A. B., "Hydrogen transport through tubular membranes of palladium coated tantalum and Niobium," Industrial & Engineering Chemistry Research, 35, 530-537, 1996.

[19]. Stansch Z., Mleczko L. and Baerns M., "Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the La₂O₃/CaO catalyst," Industrial & engineering chemistry research, 36, 2568-2579, 1997.

[20]. Rahmati M., Mehdi M. and Bargah-Soleimani M., "Rate equations for the Fischer-Tropsch reaction on a promoted iron catalyst," The Canadian Journal of Chemical Engineering, 79, 800-804, 2001.

[21]. Tye C. T., Mohamed A. R. and Bhatia S., "Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using La₂O₃/CaO catalyst," Chemical Engineering Journal, 87, 49-59, 2002.