

ساخت و به کارگیری کاتالیست منولیتی توده‌ای به عنوان یک کاتالیست نوین در سنتز فیشر-تروپش

پژوهش نفت

سال بیست و دوم

شماره ۷۱

صفحه ۸۰-۶۶، ۱۳۹۱

تاریخ دریافت مقاله: ۹۰/۹/۶

تاریخ پذیرش مقاله ۹۱/۱/۲۱

اکبر زمانیان^{۱*}، یدا.. مرتضوی^۲، عباسعلی خدادادی^۱، فرزاد بهادران^۱ و سولماز دیالمه^۱

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه گاز

۲- دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی

zamaniyana@ripi.ir

مقدمه

واکنش‌های کاتالیستی گاز-جامد به صورت گسترده در صنعت و عمدتاً در راکتورهای بستر ثابت کاربرد دارند. راکتورهای بستر ثابت با کاتالیست‌های متداول دارای چند مشکل و عیب است که از آن جمله می‌توان به افت فشار به دلیل مقاومت در برابر جریان (که باعث افزایش مصرف انرژی می‌شود) [۱ و ۲]، مقاومت انتقال جرم درون ذره (که منجر به عدم استفاده کامل از کاتالیست شده و باعث افزایش بی‌مورد حجم و وزن راکتور می‌شود) [۳]، کانالیزه شدن و توزیع نامناسب جریان به دلیل پرت شدن تصادفی (که باعث استفاده ناقص از کاتالیست‌ها به دلیل در معرض قرار نگرفتن یکسری از کاتالیست‌ها می‌شود)، سایش و حمل کاتالیست توسط جریان گاز و تشکیل رسوب در محیط‌های غبار آلود اشاره نمود. همچنین به دلیل پرت شدن تصادفی این نوع راکتورها، مدل‌سازی دقیق، افزایش مقیاس، طراحی و تعداد درجات آزادی محدود است [۴]. لازم به ذکر است که برای رسیدن به ضریب تأثیر بالای

چکیده

در این تحقیق کاتالیست منولیتی توده‌ای، به عنوان یک ایده جدید، با استفاده از کاتالیست آهن سنتز فیشر-تروپش و به کمک روش‌های اکستروژن و قالب زنی فشاری به صورت آزمایشی تهیه و اثر پارامترهای مختلف بر کیفیت و استحکام آن ارزیابی شده است. روش قالب‌زنی، نتایج خوبی نشان داده و بهترین شرایط رطوبت ۵٪، مقدار چسباننده ۲۵-۲۰٪ و فشار قالب زنی $3500-5800 \text{ kg/cm}^2$ به دست آمد. همچنین عملکرد و کارایی این کاتالیست در سنتز فیشر-تروپش به صورت آزمایشی بررسی و تحلیل شده است. نتایج حاکی از دست‌یابی به مزایای قابل توجهی از جمله کاهش محدودیت انتقال جرم و افت فشار و افزایش درصد مصرف کاتالیست می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: راکتور، کاتالیست ساختاردار، فیشر-تروپش، منولیت

کم است که سطح خارجی آن با یک فیلم نازک از مواد متخلخل حاوی مواد فعال کاتالیستی پوشانده می‌شود.

در نوع توده‌ای ابتدا فاز فعال و پایه به شکل پودر تهیه شده و سپس به شکل منولیت شکل‌دهی می‌شود. هر یک از این نوع منولیت‌ها دارای مزایا و معایبی است و برای کاربردهای خاصی مناسب می‌باشند. منولیت نوع پوشش داده شده در مقایسه با نوع توده‌ای و کاتالیست‌های دانه‌ای شکل دارای معایبی است که برخی از آنها عبارتند از: [۳-۸]:
- در مقایسه با کاتالیست‌های دانه‌ای شکل متداول، کاتالیست منولیتی پوشش داده شده دارای مقدار فاز فعال کمتر، قیمت بیشتر، ساخت پیچیده‌تر و روش بارگذاری و تخلیه متفاوت می‌باشد.

- نوع پوشش داده شده در مقایسه با نوع توده‌ای، دارای عملیات ساخت طولانی‌تر و پیچیده‌تر، عدم یکنواختی در ساختار، ضخامت و چسبندگی لایه پوشش، محدودیت در ضخامت لایه پوشش و مقدار فاز فعال، عدم یکنواختی در توزیع فاز فعال و مقاومت مکانیکی و حرارتی کمتر می‌باشد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، کاتالیست منولیتی نوع پوشش داده شده در مقایسه با نوع توده‌ای و کاتالیست‌های دانه‌ای شکل معایب زیادی دارد. در واقع این معایب عمده، مانع کاربرد گسترده آنها در صنایع شده است. از طرف دیگر ذکر این نکته ضروری است که تقریباً کلیه مطالعات انجام شده در منابع در خصوص کاربرد کاتالیست‌های منولیتی، محدود به نوع پوشش داده شده بوده و مطالعات بسیار کمی در خصوص ساخت و بررسی منولیت‌های نوع توده‌ای وجود دارد. لذا در این تحقیق، هدف ساخت و بررسی عملکرد کاتالیست منولیتی نوع توده‌ای می‌باشد. بدین منظور سنتز فیشر-تروپش به عنوان یک واکنش مهم و مناسب انتخاب شده است.

در ابتدا نحوه ساخت کاتالیست منولیت توده‌ای با استفاده از کاتالیست آهن سنتز فیشر-تروپش و به کمک روش‌های اکستروژن و قالب‌زنی فشاری به صورت آزمایشی بررسی شده

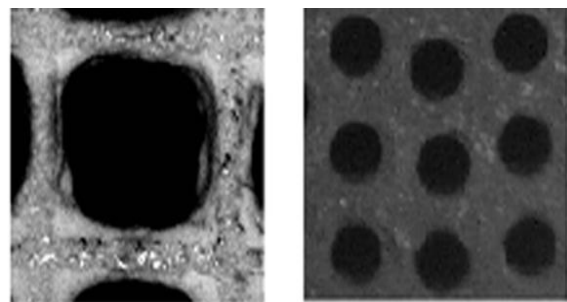
کاتالیست، ذرات کوچک مطلوب‌تر است که این امر باعث افزایش افت فشار می‌شود. در واقع انتقال جرم درون ذره و افت فشار با یکدیگر ارتباط معکوس دارند.

اخیراً جهت غلبه بر مشکلات فوق، تحقیقات به سمت استفاده از کاتالیست‌های ساختاردار از جمله کاتالیست‌های منولیتی به جای کاتالیست‌های دانه‌ای شکل متداول سوق یافته است. مزایای متعددی برای راکتورهای منولیتی در مقایسه با راکتورهای بستر ثابت پر شده متداول وجود دارد. برخی از این مزایا شامل افت فشار بسیار کمتر، انتقال جرم بهتر، سطح ویژه بالاتر، سرمایه‌گذاری و هزینه عملیات کمتر، تولید محصول بیشتر در شرایط یکسان، مقاومت مکانیکی بالاتر، توزیع یکنواخت‌تر جریان، درجه آزادی بیشتر در جهت جریان (بالا، پایین و افقی) و سادگی در مطالعه، مدل‌سازی و افزایش مقیاس می‌باشند [۲-۴].

علی‌رغم این مزایای چشمگیر، کاتالیست‌های منولیتی تاکنون استفاده تجاری محدودی به عنوان کاتالیست برای فرآیندهای تبدیلی و سنتزی داشته‌اند. این محدودیت در کاربرد تجاری به دلیل برخی معایب کاتالیست‌ها و راکتورهای منولیتی شامل محدودیت انتقال حرارت، قیمت بالاتر و همچنین روش بارگذاری، آب‌بندی و تخلیه متفاوت نسبت به کاتالیست‌های متداول است [۲ و ۳]. لذا به نظر می‌رسد تحقیق و توسعه بیشتر جهت رفع مشکلات فوق ضروری است و این امر هدف اصلی تحقیق حاضر می‌باشد.

مطالعات نشان می‌دهد به طور کلی دو نوع کاتالیست منولیتی شامل نوع پوشش داده شده^۱ و نوع توده‌ای^۲ وجود دارد (شکل ۱).

نوع پوشش داده شده شامل یک پایه سرامیکی با سطح



(ب)

(الف)

شکل ۱- انواع کاتالیست منولیتی الف) نوع توده‌ای و ب) نوع پوشش داده شده

1. Wash Coated
2. Bulk Monolithic Catalyst

طراحی و ساخت دستگاه و ارزیابی روش مناسب جهت ساخت کاتالیست منولیت توده‌ای

مقالات متعددی به بررسی مشخصات، روش ساخت، جنس و کاربرد منولیت‌ها پرداخته‌اند. کانال‌ها معمولاً مربع شکل هستند اما اشکال دایره‌ای، مثلث، شش ضلعی و اشکال پیچیده‌تر نیز وجود دارند [۱۱ و ۱۲]. در اینجا به دلیل سادگی در ساخت و یکنواختی مناسب، منولیت با شکل کانال دایره‌ای و آرایش مدور جهت ساخت انتخاب شده است.

کاتالیست آهن سنتز فیشر- تروپش ارزان قیمت بوده و طول عمر کوتاهی (معمولاً شش ماه) دارد [۱۳]. بنابراین ارائه یک روش سریع و قابل اعتماد به منظور تهیه ساختار منولیتی لازم و ضروری است. در شکل دهی پودر کاتالیست به صورت منولیت، باید به مواردی همچون طراحی و ساخت دقیق، مقاومت مکانیکی و حرارتی مناسب، عدم وجود ترک در ساختار و در عین حال ترکیب درصد مناسب جهت رسیدن به فعالیت قابل قبول کاتالیستی، توجه کرد. از طرف دیگر در هنگام شکل دهی پودر کاتالیست، رئولوژی آن و سهولت شکل دهی مهم است که اغلب در تناقض با موارد قبلی می‌باشد. بنابراین بررسی آزمایشگاهی جهت دستیابی به شرایط مناسب که از یک طرف منجر به منولیت با خواص مناسب شده و از طرف دیگر به اندازه کافی ساده و امکان‌پذیر باشد، ضروری است که همین مسأله یکی از اهداف اصلی این تحقیق می‌باشد. جهت شکل دهی پودر کاتالیست به صورت منولیت، از روش‌های اکستروژن کردن و قالب‌زنی استفاده می‌شود [۱۲]. در این پژوهش کارایی هر دو روش مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

بررسی کارایی روش اکستروژن کردن جهت ساخت منولیت توده‌ای

کاتالیست آهن سنتز فیشر- تروپش محتوی اکسید آهن و SiO_2 می‌باشد که به دلیل سختی و ساینده‌گی بالا، دارای خواص رئولوژیک مناسب جهت اکستروژن کردن نیست [۱۱] و لازم است درصد مواد کاتالیستی را با افزودن مواد دیگر کاهش داده و خواص رئولوژیک را بهبود بخشید. این امر باعث کاهش مواد کاتالیستی و کاهش فعالیت کاتالیست

و اثر پارامترهای مختلف بر کیفیت و استحکام آن مورد مطالعه و ارزیابی قرار می‌گیرد. سپس عملکرد و کارایی این کاتالیست در سنتز فیشر- تروپش (در شرایط بهینه گزارش شده دما و فشار) به صورت آزمایشی بررسی خواهد شد. تحلیل انجام شده نشان می‌دهد که کاتالیست منولیتی توده‌ای معرفی شده باعث حذف و یا حداقل شدن مشکلات موجود در راکتورهای بستر ثابت متداول و همچنین کاتالیست‌های منولیتی نوع پوشش داده شده، می‌شود.

آزمایشات و محاسبات

سنتز کاتالیست آهن فیشر- تروپش

ساخت کاتالیست آهن سنتز فیشر- تروپش بر اساس روش هم‌رسوبی موجود در منابع می‌باشد [۹ و ۱۰]. بدین منظور مقادیر مناسبی از نمک‌های نیترات آهن و نیترات مس در آب مقطر حل شده و در pH حدود ۷ و دمای 80°C تحت هم زدن شدید، محلول کربنات سدیم به عنوان کنترل‌کننده قلیابیت به محیط افزوده می‌شود. سپس مخلوط حاصل به مدت یک ساعت هم‌زده شده و رسوب حاصل، پس از صاف شدن چندین بار با آب دیونیزه جهت حذف یون‌های مزاحم سدیم، شسته می‌شود. پس از آن، حدود ۲۰٪ وزنی آهن موجود در کاتالیست، سیلیکاسل به عنوان چسباننده به همراه ارتقاء دهنده به نمونه اضافه می‌شود. بدین منظور نمک قلیایی لانتانیم نیترات به عنوان ارتقاء دهنده و به مقدار ۱٪ وزنی نسبت به آهن، درون سیلیکاسل حل می‌شود. سپس کاتالیست در دمای 120°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و در دمای 450°C به مدت ۴ ساعت تکلیس می‌شود. مساحت سطح کاتالیست با استفاده از روش دینامیک و بر اساس مدل BET با روش جذب و دفع نیتروژن در دمای نیتروژن مایع اندازه گیری شد. سطح BET کاتالیست معادل $107\text{m}^2/\text{g}$ ، حجم منافذ $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ و متوسط قطر منافذ 9 nm ، به دست آمد. روش جذب اتمی جهت تعیین درصد آهن و مس به کار گرفته شد. مقدار لانتانیم توسط روش ICP و مقدار سیلیکا توسط آنالیز گراویمتری مشخص گردید. ترکیب درصد کاتالیست به نحوی طراحی شد که در نهایت $100\text{Fe}/5.64\text{Cu}/5.6\text{La}/19\text{SiO}_2$ باشد.

معمولاً بسیار سخت بوده و ساینده‌های فیزیکی قوی می‌باشد [۱۴]. به نظر می‌رسد که دلیل اصلی عدم کارایی روش اکستروژن کردن، زبر و ساینده بودن مواد و عدم تمایل آنها به چسبیدن به یکدیگر می‌باشد. باید توجه داشت که استفاده بیش از اندازه از مواد چسباننده و روان کننده به دلیل اینکه ترکیب درصد کاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهند، امکان‌پذیر نیست.

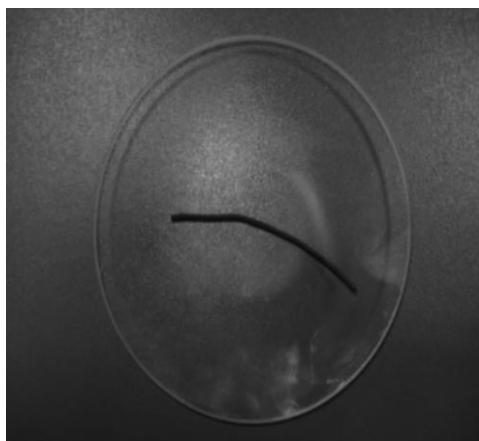
بررسی کارایی روش قالب‌زنی جهت ساخت منولیت توده‌ای

با توجه به مطالب مذکور در خصوص روش اکستروژن، در ادامه روش قالب‌زنی که جهت شکل دهی پودر کاتالیست آهن با خواص رئولوژیک ذکر شده مناسب‌تر است، مورد بررسی قرار گرفت. این روش در مقیاس پایین تولید، قابل اعتماد بوده و قیمت مناسبی دارد. همچنین می‌توان یک خوراک با محتوای بالای پودر کاتالیست جامد را استفاده کرد و با اعمال فشار بالا، افزایش تراکم و استحکام قطعات قالب‌زده شده را به دست آورد. جهت بررسی کارایی این روش و مقایسه آن با روش اکستروژن، دستگاه‌های قالب‌زنی جهت ساخت نمونه‌های مشابه شکل ۳ و دیسک تک سوراخه طراحی و ساخته شدند. شکل ۴ نمونه‌ای از منولیت‌های ساخته شده اولیه با این روش را نشان می‌دهد که کیفیت مناسبی را دارند. به دنبال نتایج کیفی مناسب، بر آن شدیم تا به بررسی اثر عوامل مختلف روی کیفیت نمونه‌ها و طراحی منولیت توده‌ای اصلی جهت به کارگیری در واکنش پردازیم.

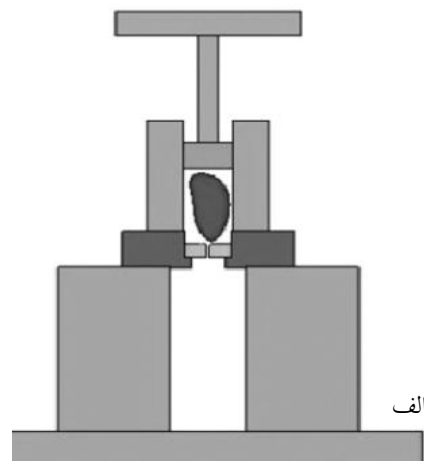
می‌شود. جهت بررسی کارایی روش اکستروژن و تایید صحت مطالب مذکور، در ابتدا، اکستروژن کردن پودر آماده شده از یک سوراخ منفرد آزمایش شد. شکل ۲- الف شماتیک دستگاه طراحی و ساخته شده بدین منظور را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود، روش اکستروژن با استفاده از سیستم نشان داده شده در شکل ۲-الف منجر به تولید قطعه‌ای ترد، شکننده و نامناسب می‌گردد و کاتالیست اکستروژن شده پس از خشک شدن و یا کلسیناسیون دچار تغییر شکل می‌شود. علاوه بر آزمایش فوق دستگاه دیگری با تکیه بر روش اکستروژن و با قابلیت اعمال فشار بیشتر و کارایی بالاتر طراحی و ساخته شد. با استفاده از این دستگاه، منولیت‌های استوانه‌ای به قطر خارجی ۷ mm شامل هفت سوراخ با قطر ۱ mm و ضخامت دیواره ۱ mm ساخته شد. دستگاه مورد استفاده به همراه یک نمونه ساخته شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود، این روش و دستگاه نیز منجر به تولید قطعات ترد، شکننده و نامناسب خصوصاً پس از خشک شدن و یا کلسیناسیون می‌گردد. ضروری است که نمونه تهیه شده پس از عبور از قالب و شکل‌گیری از هم پاشیده نشده و همچنین در هنگام حمل، خشک شدن اولیه، پخت نهایی در کوره و بارگذاری در راکتور مقاوم باشد و شکل منولیتی خود را حفظ کند. علاوه بر این، خمیر یا پودر آماده شده نباید آنقدر خورنده و زبر باشد که شیارهای ظریف قالب را از بین ببرد. البته لازم به ذکر است که کاتالیست آهن سنتز فیشتر- تروپش

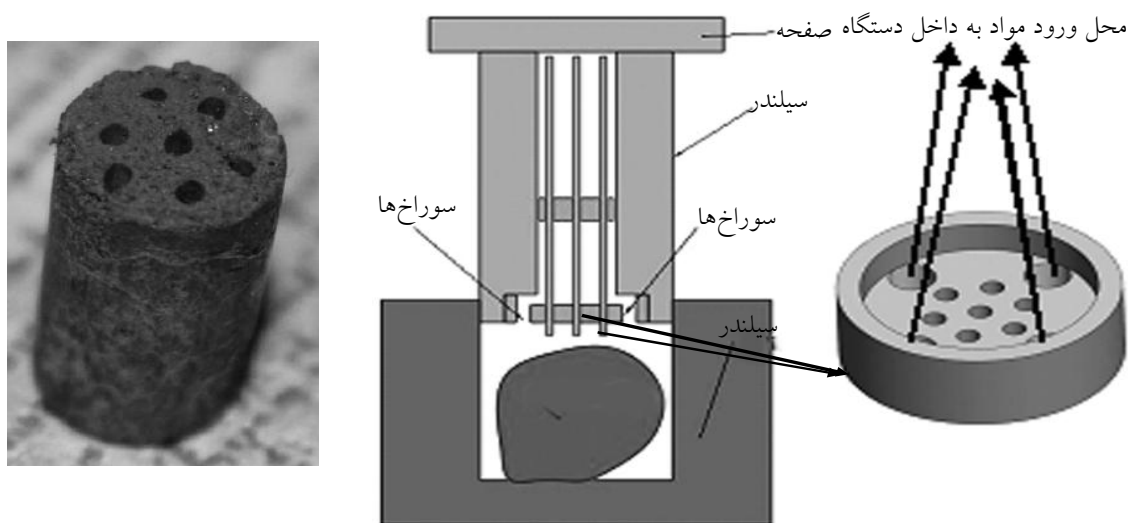


ب

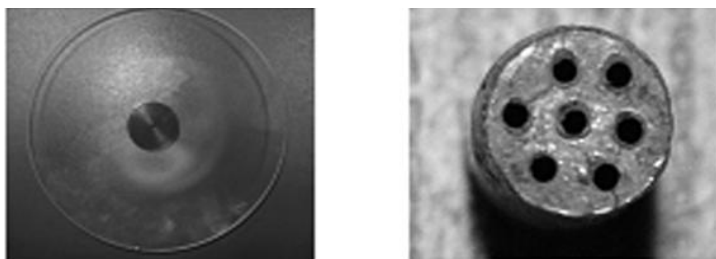


الف

شکل ۲- الف-دستگاه طراحی و ساخته شده جهت بررسی کارایی روش اکستروژن کردن پودر کاتالیست از یک سوراخ منفرد و ب- نمونه کاتالیست اکستروژن شده



شکل ۳- دستگاه طراحی و ساخته شده جهت بررسی بیشتر کارایی روش اکستروود کردن به همراه نمونه تولید شده



شکل ۴- نمونه‌ای از منولیت‌های ساخته شده اولیه جهت بررسی روش قالب‌زنی

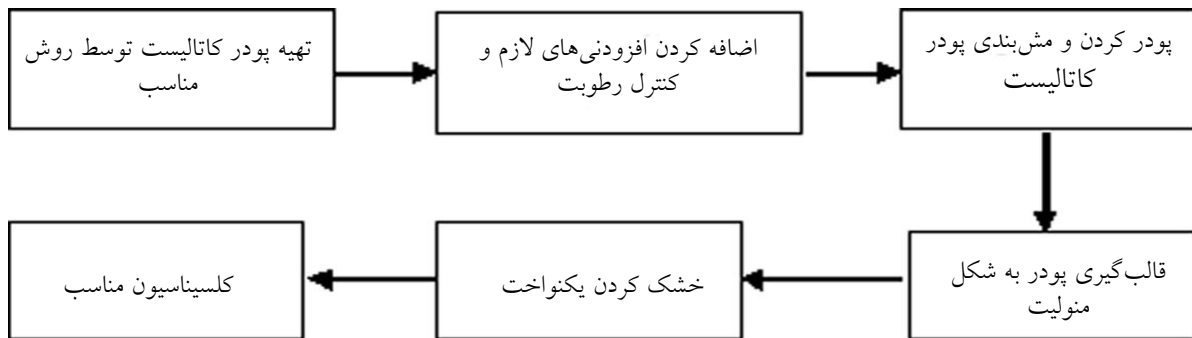
بدون ترک خوردگی بدنه منولیتی ضروری است. در مرحله نهایی، منولیت خشک در دماهای بالا کلسینه می‌شود تا برای انجام واکنش تکمیل شده و خواص فیزیکی مورد نظر به دست آید. بر اساس این روش، برخی از مزایای منولیت توده‌ای نسبت به نوع پوشش داده شده مانند سادگی و هزینه و زمان آماده‌سازی کمتر را به راحتی می‌توان مشاهده کرد.

طراحی آزمایش جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف در شکل‌دهی به روش قالب‌زنی

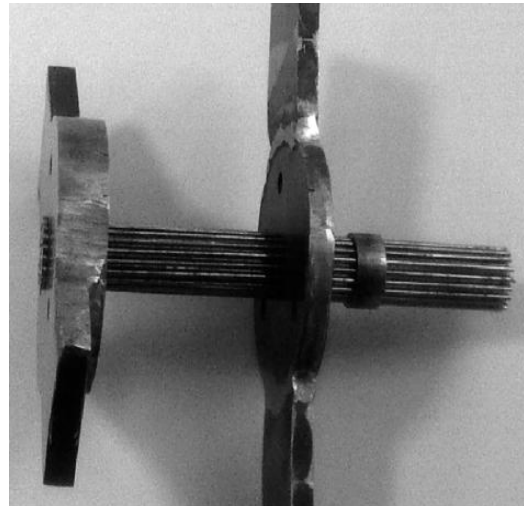
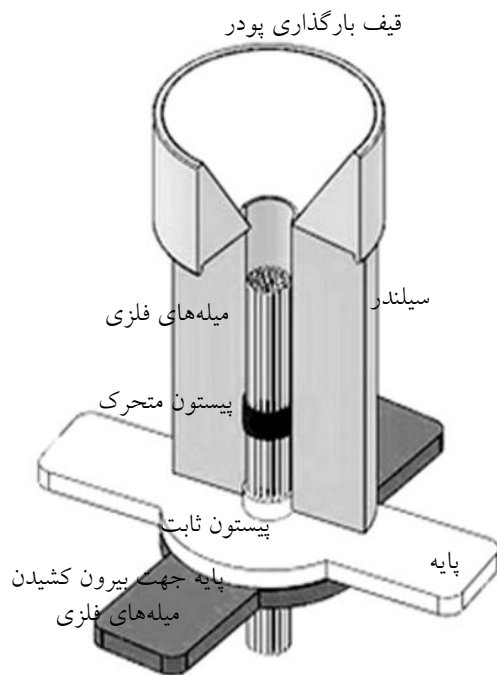
همان‌گونه که ذکر شد، کاتالیست آهن سنتز فیشر- تروپش محتوی اکسید آهن و SiO_2 می‌باشد که به دلیل زبری بالا و خواص نامناسب رئولوژیک به تنهایی جهت قالب‌زنی مناسب نیست. بنابراین، ضروری است که با افزودن مواد مناسب، پودر را برای قالب‌زنی آماده نمود. تحقیقات نشان می‌دهد که عموماً افزودن چسباننده آلی و یا غیر آلی و روان کننده به پودر پایه جامد برای تنظیم خواص رئولوژیک و همچنین تنظیم میزان رطوبت ضروری است [۱۵ و ۱۶].

روش و دستگاه ساخت منولیت توده‌ای با استفاده از روش قالب‌زنی

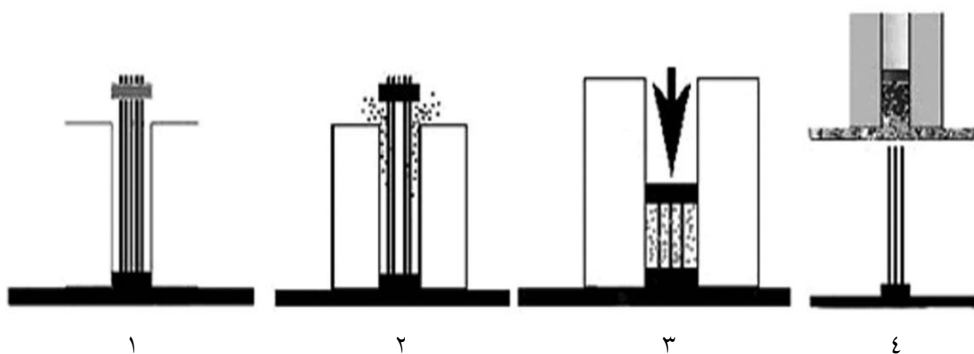
مراحل اصلی تولید منولیت توده به روش قالب‌زنی در شکل ۵ خلاصه شده است. پس از تهیه پودر کاتالیست، افزودنی‌های مورد نیاز اضافه و مواد به خوبی با هم مخلوط می‌شود و پس از اندازه‌گیری و کنترل رطوبت جهت قالب‌زنی آماده می‌گردد. قالب‌گیری با یک سری از دستگاه‌های طراحی شده مناسب صورت می‌گیرد که شماتیک آن در شکل ۶ نشان داده شده است. آرایش و شکل میله‌های عمودی، شکل کانال‌ها و ضخامت دیواره را تعیین می‌نماید. مراحل شکل‌دهی پودر کاتالیست توسط این دستگاه در شکل ۷ نشان داده شده است. در ابتدا پودر کاتالیست در قالب ریخته می‌شود (مرحله اول) و سپس توسط فشار هیدرولیک تحت فشار کنترل شده پودر کاتالیست فشرده شده و به شکل مورد نظر در می‌آید (مرحله دوم). در مرحله سوم کاتالیست منولیتی پرش شده و از قالب جدا می‌شود. پس از شکل‌دهی پودر کاتالیست، خشک کردن یکنواخت منولیت جهت خروج رطوبت اضافی



شکل ۵- مراحل اصلی تولید منولیت نوع توده ای توسط روش قالب زنی



شکل ۶- دستگاه طراحی و ساخته شده جهت قالب گیری پودر کاتالیست به شکل منولیت توده ای



شکل ۷- مراحل شکل دهی کاتالیست پودری به شکل منولیت توده ای

آلی و بوهمایت به عنوان چسب معدنی انتخاب شدند. ترکیب درصد اجزاء، مقدار رطوبت و فشار قالب زنی پارامترهای مهمی هستند که در کیفیت و خواص مکانیکی منولیت تأثیرگذار می باشند و برای بررسی آزمایشگاهی انتخاب شدند.

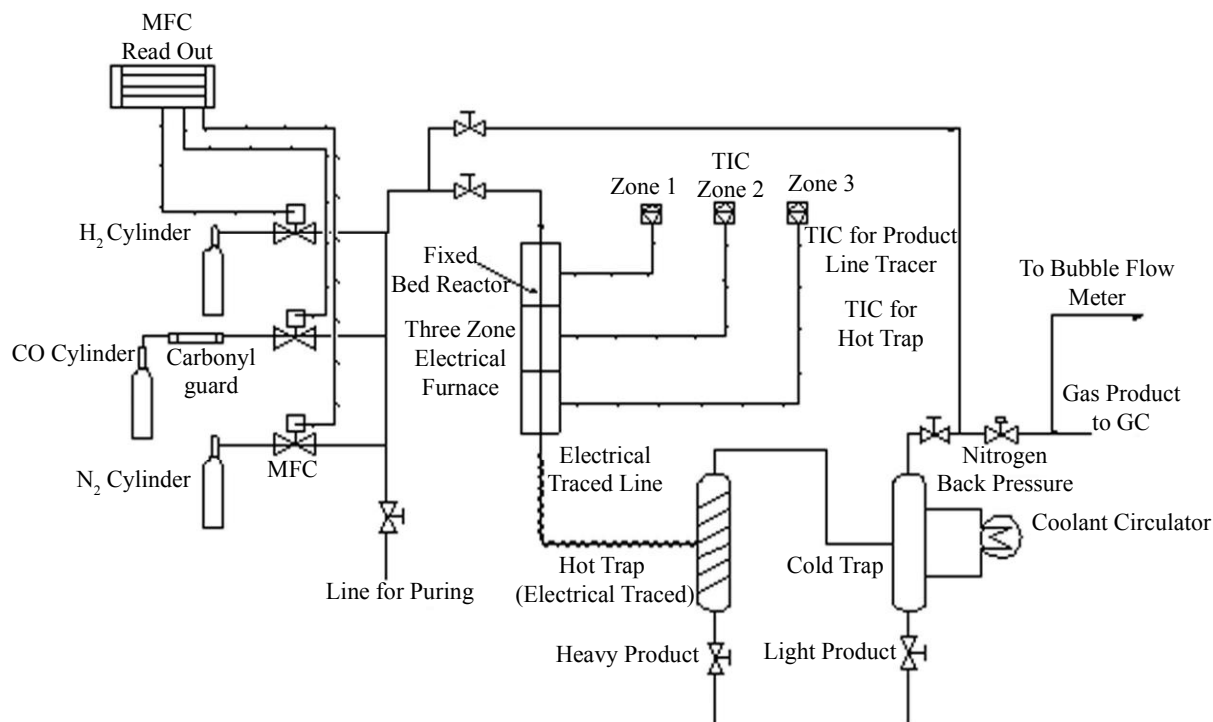
بر اساس ترکیب شیمیایی کاتالیست آهن که حاوی پیوندهای اکسی- هیدروکسی است و به دلیل تشابه شیمیایی، هیدروکسی اتیل سلولز (چسباننده آلی الف) و پلی اتیلن گلیکول (چسباننده آلی ب) به عنوان چسباننده

آزمایش در یک راکتور استیل ضد زنگ با قطر داخلی mm ۱۴/۲ که توسط کوره الکتریکی کمربندی گرم می‌شود، انجام شد. کوره الکتریکی وظیفه تأمین گرمای لازم را بر عهده داشته و شامل سه منطقه حرارتی با کنترل کننده‌های دمایی مجزا می‌باشد. گاز سنتز ورودی به راکتور، به وسیله هیترهای الکتریکی مناطق ۱ و ۲ تا دمای واکنش گرم شده و در تماس با کاتالیست که در منطقه ۳ جاسازی شده، قرار می‌گیرد. مخزن دما بالا در دمای °C ۱۰۰ و مخزن دمای پایین در دما °C ۰ نگه داشته می‌شوند تا محصولات هیدروکربنی سبک و سنگین به ترتیب از هم جدا شوند. محصول مایع جمع‌آوری شده هر ۲۴ ساعت یکبار تخلیه شده و فازهای آلی و آبی پس از جداسدن، وزن می‌شوند. گاز خروجی که قابل مایع شدن نیست، پس از عبور از یک کنتور گازی وارد سیستم فلر آزمایشگاه می‌گردد. جهت بررسی وضعیت عملکرد کاتالیست در مواقع لازم، آنالیز خوراک و محصول انجام شد. عملیات آماده‌سازی کاتالیست آهن شامل دو مرحله احیاء و کاربیدی شدن می‌باشد. در مرحله احیاء، اکسیدهای آهن (عمدتاً هماتیت) به مگنتیت و آهن فلزی تبدیل می‌شوند.

بدین منظور حدود ۲ g از کاتالیست سنتزی برداشته شد و پس از کاهش رطوبت به حدود ۰/۸۰، چسباننده‌های آلی و غیر آلی مورد نظر با درصد وزنی‌های مختلف به نمونه‌ها اضافه گردید. سپس نمونه تا رسیدن به درصد رطوبت مورد نظر حرارت‌دهی شد. پس از خرد، آسیاب کردن و ساییدن در هاون، توسط الک با مش ۱۲۰-۱۰۰ الک گردیده و پودر حاصل وارد قالب شد و تحت فشار مورد نظر به مدت ۳ min قرار گرفت. پس از شکل‌دهی، منولیت به مدت یک شب در شرایط محیط و ۲۴ ساعت در دمای °C ۱۲۰ قرار گرفت. سپس در شرایط دمیدن هوای خشک و با شیب دمایی °C/min ۲ تا دمای °C ۴۵۰ گرم شده و به مدت ۳ ساعت در این دما جهت تکلیس نگه داشته شد.

سامانه تست راکتوری

جهت بررسی تجربی کاتالیست‌های ساخته شده یک سامانه تست راکتوری مطابق شکل ۸ دیده می‌شود، راه‌اندازی شد که شامل قسمت‌های تأمین خوراک، راکتور بستر ثابت، جداسازی محصول، نمونه‌گیری و آنالیز می‌باشد. جریان خوراک توسط جریان سنج‌های جرمی بروکس مدل TR ۵۸۵۰ کنترل شده و پس از عبور از فیلتر به راکتور منتقل می‌گردد.



شکل ۸- شمای سامانه راکتوری مورد استفاده

معمولاً هنگام کلسیناسیون کاتالیست سوخته شده و مقدار آنها با این درصد وزنی، اهمیتی در ترکیب درصد کاتالیست ندارد. بوهامیت به کار رفته نه تنها خواص رئولوژی بهتری ایجاد می‌کند، بلکه باعث افزایش استحکام منولیت نهایی می‌گردد. اما از آنجا که بوهامیت یک چسباننده غیر آلی بوده و هنگام کلسیناسیون به آلومینا تبدیل می‌شود، در کاتالیست باقی مانده و ترکیب درصد کاتالیست را تغییر می‌دهد. لذا جهت جلوگیری از اثر نامطلوب روی فعالیت کاتالیست، سعی شد تا مقدار بوهامیت از ۲٪ بیشتر نشود. رطوبت، بیشترین تأثیر را در قابلیت قالب‌زنی نمونه‌ها از خود نشان داد. نمونه با رطوبت زیاد پس از خشک شدن، ساختاری شکننده و پر ترک دارد. همچنین با برداشته شدن فشار از روی نمونه هنگام خارج کردن آن از قالب به دلیل خاصیت الاستیسیته، نمونه‌های پرس شده کمی منبسط شده و این مسئله نیز باعث ترک برداشتن آنها می‌شود. از طرف دیگر خشک کردن بیش از حد، باعث ایجاد فضاهای خالی در ساختار شده و استحکام منولیت را کاهش می‌دهد. بهترین میزان رطوبت در خوراک بین ۵-۷٪ به دست آمد.

فشار پرس در محدود $6000-2000 \text{ kg/cm}^2$ تغییر داده شد. با به کار بردن فشار زیر 3000 kg/cm^2 کیفیت منولیت قالب زده شده مناسب نبود که به نظر می‌رسد فشار کافی جهت چسباندن ذرات پودر به یکدیگر وجود ندارد و به همین دلیل ترک‌هایی روی سطح منولیت مشاهده گردید. فشار بالاتر از 6000 kg/cm^2 نیز باعث ایجاد مشکل در خارج کردن قطعه منولیت پس از قابلیت‌زنی از دستگاه قالب می‌شود. بهترین فشار در محدوده $3500-5800 \text{ kg/cm}^2$ به دست آمد. همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد، تنها شرایط ۱۲ و ۱۳ منجر به منولیت با کیفیت و استحکام مناسب (بدون ترک) شده است. با استفاده از این شرایط، نمونه منولیت توده‌ای جهت بررسی عملکرد راکتوری ساخته شد. شکل ۱۰ نمونه‌هایی از منولیت‌های و کلسینه شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود کیفیت ظاهری نمونه بسیار بالا بوده و در نمونه هیچ گونه ترک خوردگی دیده نمی‌شود.

در این مرحله، کاتالیست در فشار اتمسفریک، تحت جریان $10-5\%$ هیدروژن در نیتروژن با دبی $10-15 \text{ nl/(gFe.h)}$ و شیب دمایی $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ تا دمای $400 \text{ }^\circ\text{C}$ قرار می‌گیرد و در این دما به مدت ۳ ساعت باقی می‌ماند. سپس جریان نیتروژن قطع شده و دمای بستر کاتالیست توسط هیدروژن خالص به $270 \text{ }^\circ\text{C}$ کاهش می‌یابد و عملیات کاربیدی شدن تحت جریان مخلوط منواکسید کربن و هیدروژن با نسبت یک به یک و دبی 3 nl/(gFe.h) در فشار اتمسفریک به مدت ۳۰ ساعت انجام می‌شود. در مرحله کاربید شدن، فازهای آهن به کاربیدهای آهن تبدیل می‌شوند. پس از آن، کاتالیست آماده قرار گرفتن تحت واکنش سنتز فیشر-تروپش است که شرایط عملیاتی بهینه آن دمای $290 \text{ }^\circ\text{C}$ ، فشار 17 bar و خوراک گاز سنتز با نسبت یک به یک هیدروژن و منواکسید کربن می‌باشد [۹ و ۱۰].

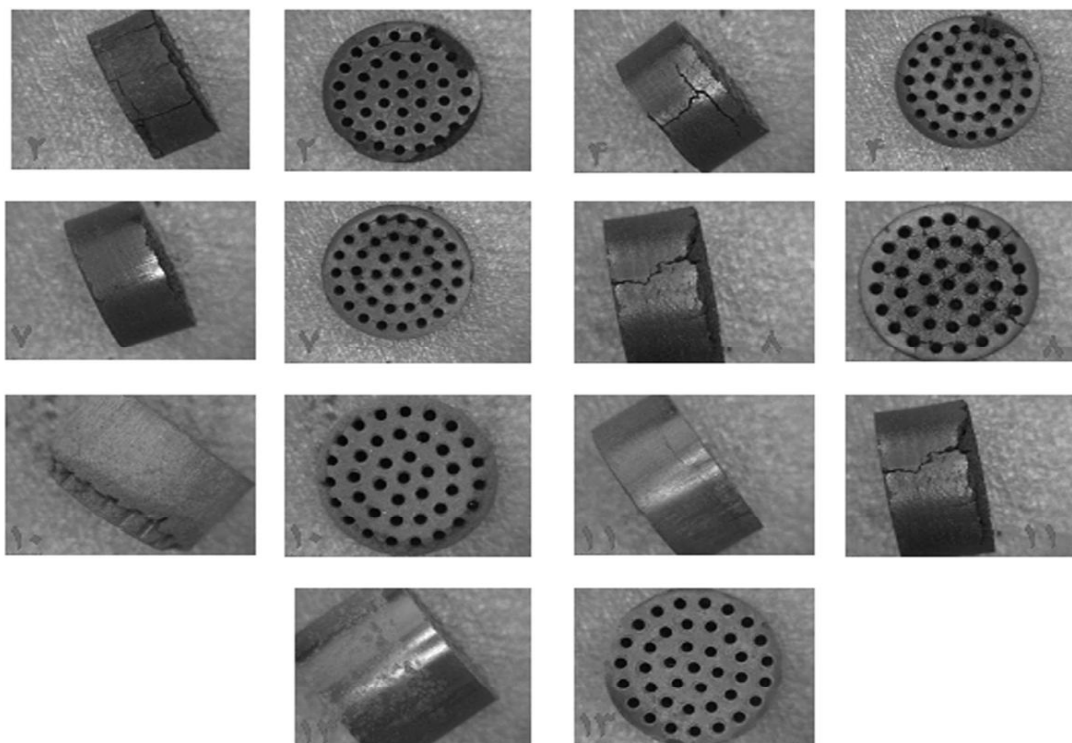
نتایج و بحث

بررسی پارامترهای مؤثر در ساخت منولیت توده‌ای با استفاده از کاتالیست آهن و روش قالب‌زنی

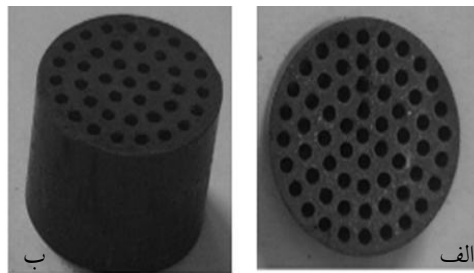
جهت بررسی اثر پارامترهای مؤثر که پیشتر معرفی گردید، خوراک‌های مختلف با تغییر درصد وزن چسباننده‌ها و رطوبت مطابق جدول ۱ آماده شد. ترکیب درصد نهایی مخلوط باید به گونه‌ای باشد که از یک طرف خواص رئولوژی مناسب جهت قالب‌زنی را تأمین نماید و از طرف دیگر خواص جرمی و فیزیکی-شیمیایی مناسب کاتالیستی را دارا باشد. در اینجا قالب‌های ویژه‌ای با cpsی (تعداد سل در واحد اینچ مربع) معادل 160 و 250 ، با قطر خارجی $14/2 \text{ mm}$ (معادل قطر داخلی راکتور)، ارتفاع‌های 15 و 30 mm ، قطر کانال 1 mm و ضخامت‌های دیواره 1 و $0/5 \text{ mm}$ طراحی، ساخته و به کار گرفته شد. برای هر یک از شرایط مذکور در جدول ۱، حداقل سه نمونه منولیت ساخته و کیفیت نمونه‌ها از نظر ترک خوردگی از طریق عکس‌برداری توسط میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی 50 برابر، بررسی و با یکدیگر مقایسه شد. نتایج حاصل در جدول ۱ و شکل ۹ ارائه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که $20-25\%$ وزنی مخلوط باید از دو چسباننده آلی باشد تا خوراک قابلیت قالب‌زنی داشته باشد. چسباننده‌های آلی

جدول ۱- آزمایشات طراحی شده جهت بررسی اثر پارامترهای مختلف بر شکل‌دهی پودر کاتالیست به روش قالب‌زنی به‌مراه نتیجه به دست آمده (درصدها بر اساس وزن آهن می‌باشند).

شماره نمونه	درصد رطوبت	درصد چسباننده آلی		بررسی کیفیت نمونه توسط میکروسکوپ نوری
		(الف)	(ب)	
۱	۳۰	-	۶	نامناسب
۲	۳۰	-	۶	نامناسب
۳	۳۰	-	۶	نامناسب
۴	۲۵	۶	۶	نامناسب
۵	۲۵	۶	۶	نامناسب
۶	۲۵	۶	۶	نامناسب
۷	۲۵	۱۲	۱۲	نامناسب
۸	۲۰	۱۲	۱۲	نامناسب
۹	۲۰	۱۲	۱۲	نامناسب
۱۰	۱۰	۱۲	۱۲	نامناسب
۱۱	۱۰	۱۲	۱۲	نامناسب
۱۲	۵	۱۲	۱۲	مناسب
۱۳	۵	۱۲	۱۲	مناسب



شکل ۹- کیفیت برخی از نمونه‌های ساخته شده (شماره نمونه‌ها بر اساس جدول ۱)



شکل ۱۰- نمونه‌هایی از مونولیت‌های کلسینه شده (ضخامت دیواره الف) ۰/۵ mm و (ب) ۱ mm

دست آمده نشان داد که خطا کمتر از ۲٪ می‌باشد.

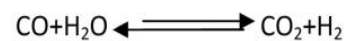
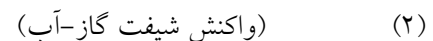
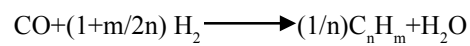
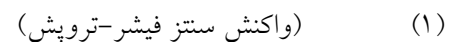
شکل ۱۱ اثر زمان بر فعال شدن کاتالیست و دست‌یابی به حداکثر فعالیت کاتالیست منولیتی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که به وضوح دیده می‌شود، تنها پس از ۲۰ ساعت مقدار درصد تبدیل مونوکسیدکربن به حدود ۸۰٪ می‌رسد که این مقدار حدود ۸۵٪ مقدار نهایی آن می‌باشد. گزارشات موجود در منابع نشان می‌دهد که زمان فعال‌سازی کاتالیست‌های دانه‌ای شکل، جهت رسیدن به همین مقدار درصد تبدیل، در حدود ۲۰۰-۱۵۰ ساعت می‌باشد [۱۷]. بنابراین به دلیل پایین بودن زمان فعال‌سازی کاتالیست منولیتی و استفاده از آن سبب کاهش قابل ملاحظه در زمان راه‌اندازی و صرفه‌جویی در زمان و هزینه می‌شود. نکته دیگر این است که درصد تبدیل مونوکسیدکربن نه تنها با زمان کاهش نیافته بلکه افزایش نیز می‌یابد. بنابراین این شکل حاکی از فعالیت و پایداری بالای کاتالیست منولیتی توده‌ای است.

همان‌گونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، درصد تبدیل مونوکسیدکربن با افزایش شدت جریان خوراک کاهش می‌یابد. مطابق شکل این کاهش ملایم بوده و برای افزایش دبی خوراک به میزان ۳/۵ برابر، درصد تبدیل مونوکسیدکربن تنها به اندازه ۱۵٪ کاهش می‌یابد. از آنجا که دبی مناسب خوراک گازی برای کاتالیست آهن در منابع در محدوده ۳-۴ ml/gFe.h گزارش شده [۱۸ و ۱۹]، این شکل نشان می‌دهد که کاتالیست منولیتی قابلیت به کارگیری خوراک با دبی بالاتر را فراهم می‌کند. به علت افزایش سطح هندسی توسط کاتالیست منولیتی توده‌ای، دسترسی به کاتالیست و به دنبال آن درصد تبدیل افزایش پیدا کرده است.

بررسی تجربی به کارگیری کاتالیست آهن منولیت توده‌ای

در سنتز فیشر- تروپش

با استفاده از سیستم آزمایشگاهی که پیشتر توضیح داده شد، نمونه منولیت ساخته شده در شکل ۱۰ در راکتور بارگیری شد و عملکرد آن در سنتز فیشر- تروپش مورد بررسی قرار گرفت. تبدیل گاز سنتز روی کاتالیست آهن شامل دو واکنش موازی سنتز فیشر- تروپش و شیفت گاز-آب به صورت زیر می‌باشد.



با توجه به واکنش‌های فوق، استفاده از اطلاعات به دست آمده و بر اساس فرمول‌های زیر، درصد تبدیل مونوکسیدکربن، محصول دهی کاتالیست و سرعت واکنش فیشر-تروپش (r_{FTS}) محاسبه شدند:

$$\text{CO Conversion} = \frac{\text{mole of converted CO}}{\text{Total mole of CO inlet}}$$

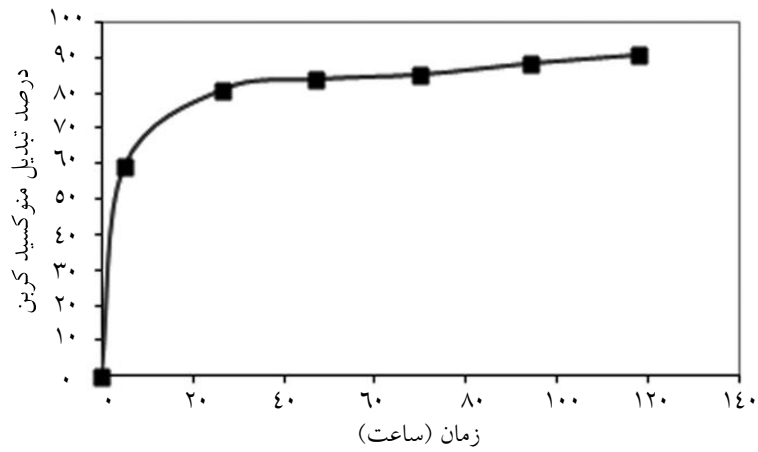
$$\text{C}_5^+ \text{ Productivity} = \frac{\text{g of desired product}}{\text{g Fe catalyst} \times \text{Time(hr)}}$$

$$R_{\text{co}} = \text{Rate of CO consumption (mol/gFe.h)}$$

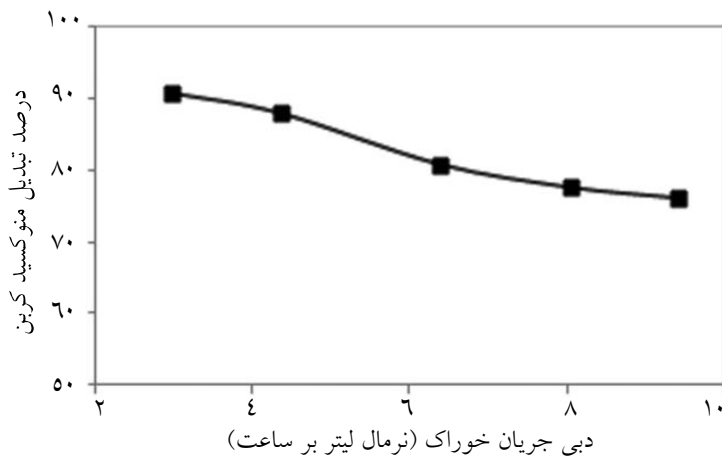
$$R_{\text{WGS}} = \text{Rate of Water gas shift reaction (mol/gFe.h)}$$

$$R_{\text{FTS}} = \text{Rate of Fischer trapsch reaction (mol/gFe.h)}$$

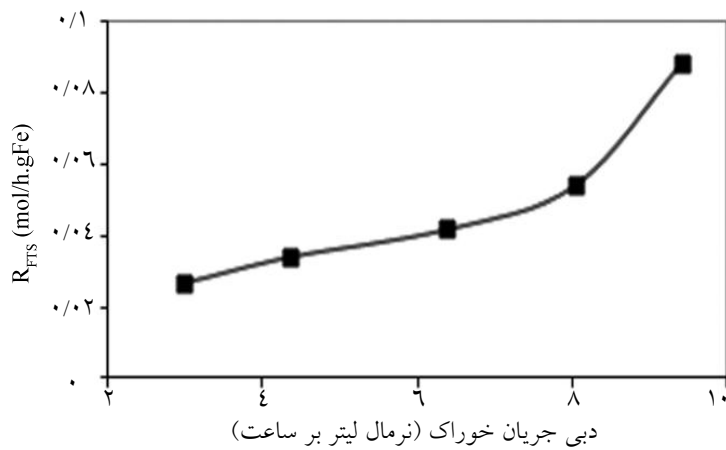
نتایج مربوط به تغییرات درصد تبدیل مونوکسیدکربن در ۱۲۰ ساعت ابتدای آزمایش، و همچنین اثر دبی جریان خوراک بر درصد تبدیل مونوکسیدکربن، میزان تولید C_5^+ و سرعت واکنش‌های فیشر- تروپش در شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ رسم شده است. جهت اطمینان از تکرارپذیری نتایج، در هر شرایط آزمایشی حداقل دو سری اطلاعات و داده‌های آزمایشی اندازه‌گیری شد. تحلیل آماری روی داده‌های به



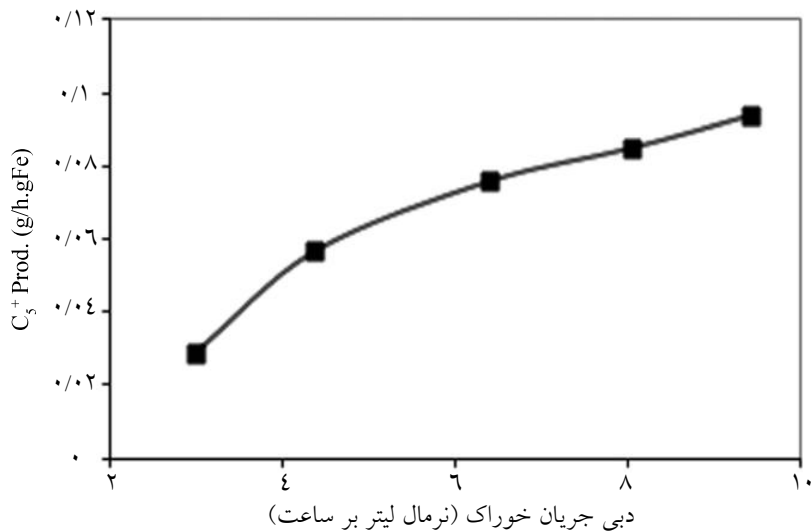
شکل ۱۱- اثر زمان بر درصد تبدیل منوکسید کربن (دما 290°C ، فشار ۱۷ بار، دبی 3 nl/h)



شکل ۱۲- اثر دبی جریان خوراک بر درصد تبدیل منوکسید کربن (دما 290°C ، فشار ۱۷ بار)



شکل ۱۳- اثر دبی جریان خوراک بر سرعت واکنش فیشر- تروپش (دما 290°C ، فشار ۱۷ بار)



شکل ۱۴- اثر دبی جریان بر میزان تولید محصول C₅⁺ (دما ۲۹۰ °C، فشار ۱۷ بار)

فیشر- تروپش به خوبی در منابع مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج این تحقیقات و نشان می‌دهد که ضخامت مؤثر نفوذ (ضخامت بدون محدودیت انتقال جرم درون ذره) در حدود ۰/۲ - ۰/۱ mm است [۲۰-۲۲]. قطر کاتالیست‌های صنعتی به کار رفته در فرآیند بستر ثابت واکنش فیشر-تروپش معمولاً بیش از ۳ mm است که طول نفوذ حداقل ۱/۵ mm را ایجاد می‌کند. این طول نفوذ طبق مطالعات مذکور منجر به ایجاد مقاومت انتقال جرم درون ذره‌ای و به تبع آن کاهش درصد مصرف کاتالیست در واکنش و کاهش میزان تولید محصول نسبت به حالت ایده‌آل (بدون مقاومت انتقال جرم درون ذره) می‌شود. در حالی که طول نفوذ منولیت ساخته شده با ضخامت دیواره ۰/۵ mm، برابر ۰/۲۵ mm است. بنابراین این کاتالیست منولیتی باعث کاهش شدید مقاومت انتقال جرم و نزدیک شدن به شرایط ایده‌آل می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با استفاده از کاتالیست منولیتی و حذف یا به حداقل رساندن محدودیت نفوذ تحت شرایط عملیاتی مناسب، مقدار تبدیل منوکسید کربن بیشتر شده و به دنبال آن سرعت واکنش فیشر- تروپش و میزان تولید محصول C₅⁺ افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که دست‌یابی به این هدف با استفاده از کاتالیست دانه‌ای شکل، مستلزم ساخت دانه‌های کاتالیست با ابعاد ریز است که مشکلات و معایبی از جمله افت فشار شدید، افزایش احتمال سایش و خرد شدن کاتالیست

شکل‌های ۱۳ و ۱۴) نشان می‌دهد که با افزایش دبی جریان سرعت واکنش فیشر- تروپش و میزان تولید محصول افزایش می‌یابد. نتایج این دو شکل کاملاً در تطابق با یکدیگر و شکل ۱۲ می‌باشد. با توجه به شکل ۱۲ که نشان‌دهنده کاهش درصد تبدیل با افزایش دبی است، انتظار می‌رود که با افزایش دبی، سرعت واکنش فیشر- تروپش و میزان تولید محصول کاهش یابد. همان‌گونه که پیشتر بیان شد با افزایش ۳/۵ برابری دبی جریان، درصد تبدیل فقط حدود ۱۵٪ کاهش یافته است. بنابراین با توجه به روابط ارائه شده جهت محاسبه سرعت و میزان تولید محصول در ابتدای این بخش، این افزایش‌ها کاملاً بدیهی است.

کاتالیست منولیتی توده‌ای در مقایسه با کاتالیست‌های دانه‌ای شکل متداول، سطح خارجی بالاتری ایجاد می‌کند که دلیل آن به ساختار کاتالیست منولیتی برمی‌گردد. اثبات این موضوع با محاسبات ساده امکان‌پذیر است. با فرض وزن ثابت کاتالیست (به عنوان مثال ۲/۷ gr)، منولیت توده‌ای نشان داده شده در شکل ۱۰ با ۶۱ سوراخ و ارتفاع تقریبی ۲۵ mm، مساحت جانبی معادل ۲۶۰۰۰ mm² را ایجاد می‌نماید. در حالی که برای کاتالیست دانه‌ای با قطر و طول یکسان ۳ mm و ۶ mm، این سطح به ترتیب ۲۵۳۸۰ mm² و ۲۲۷۲۰ mm² می‌باشد. این ویژگی باعث کاهش مقاومت انتقال جرم و افزایش سطح در دسترس واکنشگرها می‌شود. محدودیت انتقال جرم و اثر آن بر عملکرد واکنش سنتز

فیشر- تروپش هر کدام دارای مشکلات و پیچیدگی‌های خاص خود است. با توجه به مزایای خوب کاتالیست‌های منولیتی و همچنین نتایج تجربی ممتاز حاصل از ساخت و آزمایش عملکرد منولیت در واکنش با شرایط واقعی در این تحقیق، انتظار می‌رود این نوع کاتالیست بتواند کمک شایانی در جهت رفع معایب راکتورهای متداول و بهبود شرایط عملیاتی و اقتصادی فرآیند نماید.

نتیجه‌گیری

کاتالیست‌های ساختاردار مانند کاتالیست‌های منولیتی دارای مزایای ممتازی می‌باشند که باعث ارجحیت آنها به راکتورهای بستر پر شده گردیده است. دو نوع کاتالیست منولیتی پوشش داده شده و توده‌ای وجود دارد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که نوع توده‌ای کاتالیست، مزایایی نسبت به نوع پوشش داده شده دارد، اما انتخاب نوع مناسب وابسته به پارامترهای مختلف مانند شرایط واکنش، انتقال جرم، انتقال حرارت، اقتصاد و غیره است. ساخت کاتالیست منولیت توده‌ای با دو روش اکستروژن کردن و قالب‌زنی مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. با توجه به طبیعت کاتالیست آهن سنتز فیشر- تروپش، روش اکستروژن نتایج مناسبی از خود نشان نداد. در روش قالب‌زنی پارامترهای مختلفی از جمله ترکیب درصد پودر، فشار قالب‌زنی و درصد رطوبت به صورت تجربی بررسی و اثر آنها بر کیفیت منولیت تولید شده با استفاده از میکروسکوپ نوری بررسی شد. بهترین شرایط عملیاتی پارامترهای مذکور عبارتند از: فشار $3500-5800 \text{ kg/cm}^2$ ، ترکیب درصد ۲۵٪ چسباننده آلی (هیدروکسی اتیل سلولز و پلی اتیلن گلیکول)، ۲٪ چسباننده غیر آلی (بوهمایت) و ۷-۵٪ رطوبت به دست آمد. با استفاده از نتایج حاصل، کاتالیست منولیتی توده‌ای ساخته شد و عملکرد آن به صورت تجربی در سنتز فیشر- تروپش در شرایط مختلف بررسی شد. نتایج تجربی به دست آمده به وضوح نشان می‌دهد که کاتالیست منولیتی ساخته شده با کاهش طول نفوذ می‌تواند کمک زیادی به کاهش انتقال جرم درون ذره، بهبود فعالیت کاتالیست و میزان تولید محصول نموده و در عین حال افت فشار پایین داشته باشد.

همچنین و گرفتگی و انسداد راکتور را به دنبال خواهد داشت در حالی که با توجه به ساختار منولیت، این معایب برای منولیت توده‌ای وجود ندارد.

از نتایج و تحلیل‌های ارائه شده برای شکل‌های ۱۱ الی ۱۴ استناد با دلایل زیر، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از کاتالیست منولیتی توده‌ای از جنبه‌های مختلف ذیل منجر به عملکرد بهتر می‌شود:

۱. برای وزن یکسان، کاتالیست نوع منولیتی توده‌ای، سطح هندسی بیشتری نسبت به نوع دانه‌ای ایجاد می‌کند. بنابراین سطح در دسترس بیشتر شده و واکنش دهنده‌ها به راحتی می‌توانند به سطح کاتالیست برسند.
۲. ضخامت دیواره کاتالیست منولیتی کمتر از کاتالیست دانه‌ای است، لذا محدودیت انتقال جرم به مراتب کمتر می‌باشند.
۳. در راکتورهای بستر ثابت متداول، به دلیل پر شدن تصادفی، ممکن است عدم یکنواختی و کانالیزه شده جریان اتفاق بیفتد. همچنین احتمال دارد که زمان اقامت در طول بستر متفاوت باشد که این امر روی توزیع محصول و مصرف کاتالیست مؤثر است. کاتالیست نوع منولیتی توده‌ای باعث ایجاد توزیع جریان و زمان اقامت یکنواخت‌تر می‌شود. بنابراین استفاده بهتر از کاتالیست امکان‌پذیر خواهد شد.

نکته قابل توجه دیگر از منظر نوع راکتور می‌باشد. برای سنتز فیشر- تروپش راکتورهای مختلفی نظیر بستر ثابت، بستر متحرک و دوغابی بررسی و مطالعه شده‌اند. در راکتورهای بستر ثابت، محدودیت انتقال حرارت و افت فشار وجود داشته و تنها روش عملی و قابل اجرا جهت افزایش انتقال حرارت، افزایش دبی جریان گاز است. اگرچه باید توجه داشت که افزایش دبی جریان گاز باعث افزایش شدید افت فشار می‌شود. از جمله معایب راکتورهای بستر سیال می‌توان به پیچیدگی راکتور، سایش شدید کاتالیست و هزینه بالای چرخش آن اشاره نمود. راکتورهای بستر دوغابی نسبت به دیگر سیستم‌ها دارای مزایایی می‌باشند، اما مشکلاتی مانند مسأله فیلتراسیون و هیدرودینامیک پیچیده از معایب این گونه راکتورها به شمار می‌رود [۲۳]. همان گونه که ملاحظه می‌شود، راکتورهای متداول در سنتز

مراجع

- [1] Shaibal R., Tobias B. and M. Al. Dahhan, *Monolith as Multiphase Reactors: A Review*, AIChE, 50, 2914-2938, 2004.
- [2] Heck R. M., Gulati S. and Farrauto R. J., "The application of monoliths for gas phase catalytic reactions", Chem. Eng. J., 82, pp.149-156, 2001.
- [3] Kapteijn F., Heiszwolf J. J., Nijhuis T. A. and Moulijn J. A., *Monoliths in multiphase catalytic processes aspects and prospects*, CATTECH, 1, 24-41, 1999.
- [4] Cybulski A. and Molijn J.A., *Structured catalysts and reactors*, Taylor and Francis, 2006.
- [5] Boger T., Heibel A. K. and Sorensen C. M., *Monolithic Catalysts for the Chemical Industry*, Ind. Eng. Chem. Res., 43, 4602-4611, 2004.
- [6] Hayes R. E., Liu B., Moxom R. and Votsmeier M., "The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors", Chem. Eng. Sci., 59, pp. 3169-3181, 2004.
- [7] Vergunst T., Kapteijn F. and Moulijn J. A., "Monolithic catalysts-non-uniform active phase distribution by impregnation", Appl. Catal., A, 213, pp. 179-187, 2001.
- [8] Tronconi E. and Groppi G., "High conductivity monolith catalyst for gas solid exothermic reactions", Chem. Eng. Tech., 25, pp. 743-750, 2002.
- [9] Nakhaei Pour A. Kamali Shahri S. M., Bozorgzadeh H. R., Zamani Y., Tavasoli A. and Ahmadi Marvast M., "Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis", Appl. Catal., A, 348, pp. 201-208, 2008.
- [10] Nakhaei Pour A. Kamali Shahri S. M., Zamani Y., and Zamaniyan A., "Promoter effect on the CO₂-H₂O formation during Fischer-Tropsch synthesis on iron-based catalysts," J. Nat. Gas Chem., 19, pp. 193-197, 2010.
- [11] Nijhuis T.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I. and Molijn J.A., *Preparation of monolithic catalysts*, Cat. Rev., 43, pp. 345-380, 2001.
- [12] Williams J. L., *Monolith structures, materials, properties and uses*, Catal. Today, 69, 3-9, 2001.
- [13] Davis B. H. and Ocelli M. L., *Fischer-Tropsch Synthesis*, Catalysts and Catalysis, Elsevier Science & Technology Books: 2007.
- [14] Addiego W. P., and Boger T., "Iron oxide-based honeycomb catalysts for the dehydrogenation of ethyl benzene to styrene", Catal. Today, 69, pp. 25-31, 2001.
- [15] Addiego W. P. and Magee C. S., *Alumina-bound high strength ceramic honeycombs*, US Patent, 6677261, 2004.
- [16] Lachman I. M., Bardham P. and Nordline L. A., *Preparation of monolithic catalyst support structures having an integrated high surface area phase*, US Patent, 4631268, 1986.
- [17] Davis B. H., "Fischer-Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts", Catal. Today, 141, pp. 25-33, 2009.
- [18] Bukur D. B., Lang X., Mukesh D., Zimmerman W. H., Rosynek M. P., and Li C., "Binder/Support Effects on the Activity and Selectivity of Iron Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis", Ind. Eng. Chem. Res. 29, pp. 1588-

1599, 1990.

[19] Yong Y., Xiang HW., Tian L., Wang H., Zhang CH., Tao ZC., Xu YY., Zhong B., and Li YW. "Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂", Applied Catalysis A: General 284, pp. 105-122, 2005.

[20] Post M. F. M., van't Hoog A. C., Minderhoud J. K. and Sie S. T., "Diffusion limitations in Fischer-Tropsch Catalysts", AIChE, 35, pp. 1107-1114, 1989.

[21] Wen-Jie S., Jiang-Lia Z. and Bi-Jiang Z., "Intraparticle diffusion effects in Fischer Tropsch synthesis II. effects of particle size, temperature and pore structure", J. Nat. Gas Chem., 5, pp. 107-115, 1996.

[22] Zimmerman W. H., Rossin J. A. and Bukur D. B., "Effect of particle size on the activity of a fused Iron Fischer Tropsch catalyst", Ind. Eng. Chem. Res., pp. 406-413, 1989.

[23] Steynberg A., and Dry M., *Fischer-Tropsch technology*, Elsevier Science & Technology Books: 2004.