



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تکمیلی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد "M.SC"

مهندسی شیمی - مهندسی شیمی

عنوان :

مدلسازی و شبیه سازی راکتور دوغابی ستز فیشر - تروپیش جهت تولید سوختهای ستزی

استاد راهنما :

استاد مشاور :

نگارش :

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	مقدمه
فصل اول : تبدیل گاز طبیعی به سوختهای جامیع	
۳	۱-۱-آشنایی با GTL
۴	۱-۲-اهمیت
۵	۱-۳-تاریخچه
۶	۱-۴-آینده توسعه GTL وسائل اقتصادی
۷	۱-۵-مراحل اصلی فرایند GTL
۸	۱-۵-۱-تهیه گاز سترن
۹	۱-۵-۱-۱-روش رفرمینگ متان با بخار
۱۰	۱-۵-۱-۲-روش اکسیداسیون جزیی
۱۱	۱-۵-۱-۳-روش رفرمینگ خود گرما
۱۲	۱-۵-۲-سترن فیشر - تروپش
۱۳	۱-۵-۳-ارتقاء محصولات
۱۴	فصل دوم : سترن فیشر - تروپش
۲۰	۲-۱-کاتالیست ها
۲۱	۲-۱-۱-آماده سازی کاتالیست ها
۲۲	۲-۱-۲-فعالیت نسبت به سترن FT
۲۳	۲-۱-۳-فعالیت نسبت به سترن WGS
۲۴	۲-۲-راکتورهای سترن فیشر - تروپش
۲۵	۲-۲-۱-عملیات در دمای بالا HTFT

عنوان	صفحه
۱-۱-۲-۲- راکتورهای بستر سیال گردشی	۲۴
۲-۱-۲-۲- راکتور با بستر سیال ثابت	۲۵
۲-۲-۲- عملیات در دمای LTFT	۲۶
۱-۲-۲-۲- راکتورهای چند لوله ای بستر ثابت	۲۷
۲-۲-۲-۲- راکتورهای بستر دوغابی	۲۸
۳-۲- مکانیزم	۳۰
۱-۳-۲- سنتز FT	۳۰
۲-۳-۲- واکنش WGS	۳۵
۴-۲- انتخاب پذیری سنتز فیشر - تروپش	۳۷
۱-۴-۲- مقدمه	۳۷
۲-۴-۲- تاثیر شرایط فرایندی بر انتخاب پذیری محصولات	۴۰
۱-۲-۴-۲- دما	۴۱
۲-۲-۴-۲- فشار جزیی هیدرولن و منوکسیدکربن	۴۱
۳-۲-۴-۲- زمان اقامت	۴۲
۴-۲-۴-۲- گذشت زمان جریان	۴۳
۵-۲-۴-۲- چگونگی احیای کاتالیست	۴۳
۲-۵-۲- مدل‌های توزیع محصولات	۴۴
۱-۵-۲- توزیع اندرسون - شولتز - فلوری	۴۴
۲-۵-۲- انحرافات از مدل توزیع ASF	۴۸
۱-۲-۵-۲- مقدمه	۴۸

عنوان

صفحه

۴۹.....	۱-۱-۲-۵-۲- بازده نسبی بالای متان
۵۰.....	۲-۱-۲-۵-۲- نا هنجاری های اتان و اتیلن
۵۰.....	۲-۳-۱-۲-۵-۲- تغییر در پارامتر رشد زنجیره و کاهش نمایی نسبت الفین به پارافین
۵۲.....	۲-۲-۲-۵-۲- واکنش های ثانویه
۵۵.....	۶-۲- سیستیک
۵۵.....	۱-۶-۲- مقدمه
۵۶.....	۲-۶-۲- تبدیل کلی گاز سنتز
۵۹.....	۱-۲-۶-۲- کاتالیست های پایه آهن
۶۲.....	۲-۲-۶-۲- کاتالیست های پایه کبالت
۶۳.....	۳-۶-۲- سیستیک واکنش WGS
۶۵.....	۴-۶-۲- سرعت تولید هیدرو کربنها
۶۸.....	۷-۲- جمع بندی
	فصل سوم : مدلسازی سنتز فیشر - تروپش در راکتور دوغابی
۷۰	۳-۱- مقدمه
۷۲	۲-۳- تئوری
۷۴	۱-۲-۳- جنبه های مورد توجه در راکتور های دوغابی
۷۴	۱-۲-۳- هیدرو دینامیک
۷۵	۲-۱-۲-۳- انتقال حرارت
۷۶	۱-۲-۳- انتقال جرم
۷۶	۲-۲-۳- توسعه معادلات موازنه جرم
۸۲	۳-۲-۳- تخمین پارامترها

عنوان

صفحة

۸۲.....	۱-۳-۲-۳- شرایط عملیاتی راکتور
۸۳.....	۲-۳-۲-۳- تعیین پارامترهای مرتبط به هیدرودینامیک راکتور
۸۸.....	۳-۳-۲-۳- تعیین پارامترهای انتقال جرم
۸۹.....	۴-۳-۲-۳- حلالیت گاز در مایع
۸۹.....	۵-۳-۲-۳- تعیین پارامترهای مرتبط با سینیتیک
۹۱.....	۴-۲-۳- توزیع محصولات
۹۱.....	۱-۴-۲-۳- توزیع ASF
۹۲.....	۲-۴-۲-۳- سرعت واکنش Slurry
	فصل چهارم : نتایج و بحث
۹۷.....	۱-۴- مقدمه
۹۷.....	۲-۴- تاثیر پارامترهای مختلف بر عملکرد راکتورهای دوغابی ستنز F-T
۹۷.....	۱-۲-۴- دما
.۹۷.....	۲-۲-۴- فشار
۹۸.....	۳-۲-۴- ضریب انتقال جرم گاز - مایع
۹۸.....	۴-۲-۴- ثابت سینیتیکی معادله سرعت
۹۸.....	۵-۲-۴- طول راکتور
۹۸.....	۶-۲-۴- قطر راکتور
۹۹.....	۷-۲-۴- قطر ذرات کاتالیست
۹۹.....	۸-۲-۴- سرعت فاز α
۹۹.....	۹-۲-۴- سرعت فاز β

عنوان

صفحه

فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهاد برای مطالعات آینده

۱۱۸.....	۱-۵
۱۱۹.....	۲-۵
۱۲۰.....	منابع و مأخذ
۱۲۰.....	فهرست منابع غیر فارسی

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	۱-۱. شکل : نمودار شماتیک GTL
۶	۱-۲. شکل : نوسانات قیمت نفت در سالهای اخیر
۷	۱-۳. شکل : وضعیت کنونی GTL
۸	۱-۴. شکل : شمای کلی فرآیند GTL
۲۴	۲-۱. شکل : راکتور بستر سیال گردشی
۲۵	۲-۲. شکل : راکتور با بستر سیال ثابت
۲۷	۲-۳. شکل : راکتورهای چند لوله ای بستر ثابت
۲۸	۲-۴. شکل : راکتورهای بستر دوغابی
۲	۲-۵. شکل : گونه های فرضی و مشاهده شده جذب سطحی شده در خلال سنتز
۳۱	فیشر-تروپشن
۳۲	۲-۶. شکل : مکانیزم کربید برای سنتز فیشر-تروپشن
۳۵	۲-۷. شکل : واکنشهای ثانویه الفینها
۳۶	۲-۸. شکل : مکانیزم واکنش WGS از طریق گونه های فرمات
۳۶	۲-۹. شکل : مکانیزم واکنش WGS از طریق اکسیداسیون مستقیم
۳۸	۲-۱۰. شکل : انتخاب پذیری کلی هیدروکربنها در حضور کاتالیستهای مختلف
۳۹	۲-۱۱. شکل : نسبت الفین به پارافین در حضور کاتالیستهای مختلف
۳۹	۲-۱۲. شکل : توزیع کلی محصول در حضور کاتالیست پایه آهن
۴۲	۲-۱۳. شکل : تأثیر زمان اقامت بر متان ، C_{5+} ، نرمال بوتان و ۱-بوتן در حضور کاتالیست
۴۳	کالت
۴۳	۲-۱۴. شکل : تأثیر شرایط فعالسازی کاتالیست بر توزیع هیدروکربنها
۴۵	۲-۱۵. شکل : انتخاب پذیری هیدروکربنها بر اساس تابعی از αn

عنوان		صفحة
۱۶-۲. شکل : احتمال رشد زنجیره بعنوان تابعی از دما	۴۵	
۱۷-۲. شکل : احتمال رشد زنجیره بعنوان تابعی از H_2/CO	۴۶	
۱۸-۲. شکل : رشد واکنش سنتز فیشر-تروپش	۴۶	
۱۹-۲. شکل : نمودارهای پیشرفت واکنش فیشر-تروپش	۴۷	
۲۰-۲. شکل : احتمال رشد زنجیره بعنوان تابعی از طول زنجیره	۵۱	
۱-۳. شکل : شمایی از راکتور دوغابی	۷۲	
۲-۳. شکل : رژیم همگن و رژیم آشفته در راکتور دوغابی	۷۴	
۳-۳. شکل : انتقال از رژیم همگن به ناهمگن در راکتور دوغابی	۷۵	
۴-۳. شکل : تأثیر غلظت کاتالیست بر ضریب انتقال حرارت	۷۵	
۵-۳. شکل : افت فشار در بستر سیال	۸۷	
۶-۳. شکل: مقاوتهاي موجود در مقابل syngas برای رسیدن به سطح کاتالیست	۹۲	
۱-۴. شکل : توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=473\text{ K}$	۱۰۰	
۲-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=483\text{ K}$	۱۰۰	
۳-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=493\text{ K}$	۱۰۱	
۴-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=503\text{ K}$	۱۰۱	
۵-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=513\text{ K}$	۱۰۲	
۶-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=523\text{ K}$	۱۰۲	
۷-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=533\text{ K}$	۱۰۳	
۸-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=2\text{ MPa}$ و $T=543\text{ K}$	۱۰۳	
۹-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=1.5\text{ MPa}$ و $T=523\text{ K}$	۱۰۴	
۱۰-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $P=3\text{ MPa}$ و $T=523\text{ K}$	۱۰۴	
۱۱-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $K_{\text{aco}} * 1.2$ و $T=523\text{ K}$	۱۰۵	
۱۲-۴. شکل: توزیع محصولات در طول راکتور در $K_{\text{aco}} * 0.8$ و $T=523\text{ K}$	۱۰۵	

عنوان

صفحة

- ١٣-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $K*1.2$ ١٠٦
- ١٤-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $K*0.8$ ١٠٦
- ١٥-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $I*1.2$ ١٠٧
- ١٦-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $I*0.8$ ١٠٧
- ١٧-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $Dt*1.2$ ١٠٨
- ١٨-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $Dt*0.8$ ١٠٨
- ١٩-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $dp*1.2$ ١٠٩
- ٢٠-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $dp*0.8$ ١٠٩
- ٢١-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $dp*0.5$ ١١٠
- ٢٢-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $dp*2$ ١١١
- ٢٣-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $Va*1.2$ ١١٢
- ٢٤-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $Va*0.8$ ١١٣
- ٢٥-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $Vb*1.2$ ١١٤
- ٢٦-٤. شکل: توزیع محصولات در طول راکتوردر $T=523K$ و $Vb*0.8$ ١١٥

فهرست جداولها

صفحه	عنوان
۴	۱-۱. جدول: استانداردهای سوخت دیزل و مقایسه آن با دیزل GTL
۱۶	۱-۲. جدول: واکنشهای معمول در سنتز فیشر-تروپش
۲۱	۱-۳. جدول: قیمت نسبی کاتالیستهای سنتز فیشر-تروپش
۳۴	۱-۴. جدول: مکانیزنهای پیشنهادی برای سنتز فیشر-تروپش
۴۰	۱-۵. جدول: کنترل انتخاب پذیری در سنتز فیشر-تروپش
۵۲	۱-۶. جدول: وابستگی طول زنجیره هیدروکربن به نسبت الفین به پارافین
۵۷	۱-۷. جدول: اشکال مختلف معالات سرعت کلی مصرف گاز سنتز
۵۸	۱-۸. جدول: مطالعات سیتیکی مختلف بر روی سنتز F-T در حضور Fe و Co
۶۳	۱-۹. جدول: خلاصه ای از مطالعات سیتیکی مربوط به واکنش WGS
۱۱۱	۱-۱۰. جدول: توزیع محصولات در طول راکتور در $T=523K$ و $dp=0.5$
۱۱۲	۱-۱۱. جدول: توزیع محصولات در طول راکتور در $T=523K$ و $dp=2$
۱۱۳	۱-۱۲. جدول: توزیع محصولات در طول راکتور در $T=523K$ و $Va=1.2$
۱۱۴	۱-۱۳. جدول: توزیع محصولات در طول راکتور در $T=523K$ و $Va=0.8$
۱۱۵	۱-۱۴. جدول: توزیع محصولات در طول راکتور در $T=523K$ و $Vb=1.2$
۱۱۶	۱-۱۵. جدول: توزیع محصولات در طول راکتور در $T=523K$ و $Vb=0.8$

Term	Definition
ATR	Auto thermal reformer
ASFM	Anderson - Schultz - flory model
BP	British petroleum
CFB	Circulating fluidized - bed
CPOX	Catalytic partial Oxidation
CCR	Compact reforming
FTS	Fischer – Tropsch synthsis
GTL	Gas - to - liquids
HER	Heat exchange reforming
HTFT	High temperature Fischer - Tropsch
LNG	Lique fied natural gas
LPG	Lique fied Petroleum gas
LTFT	Low Temprature fischer - Tropsch
SMDS	Shells Middle distillates synthesis
SMR	Steam Methane reformer / reforming
SSPD	Sasols slurry phase distillate

چکیده :

به طور کلی تکنولوژی تبدیل گاز به مایع (GTL) تبدیل شیمیایی گاز طبیعی به سوخت مایع قابل حمل و نقل از قبیل متابول یا سوختهای معانی نوع پالایش نفت متداول را در پی دارد . جدیدترین ترم GTL که به صورت خیلی ضعیف کاربردی شده است برای روش‌های تبدیل فیزیکی از قبیل گاز طبیعی مایع شده (LNG) و همچنین روش‌های تبدیل شیمیایی که تولید محصولاتی از قبیل دی‌متیل اتر (DME) که ممکن است در شرایط محیطی بصورت مایع نباشند را تولید می‌کنند .

در این پایان نامه توجه ما بیشتر بر روی تکنولوژی های GTL بر مبنای تولید سوخت دیزل توسط ستز فیشر-تروپیش می باشد . از انجایی که ظرفیت نفت خام قابل استفاده برای پالایشگاهها روبه تنزل و ذخایر گاز طبیعی رها شده در حال افزایش می باشد از اینرو اتصال گرایشهای واگرا محركی جهت جستجو برای کارآیی بیشتر فرآیندهای جدید تولید GTL که به طور کلی بوسیله هزینه های سرمایه گذاری بالا و کم بودن بازده حرارتی مطلوب محدود شده اند می باشد . فعالیت برای توسعه مرکز و پیشنهاد تکنولوژیهای جدید FTS برای بهبودی وضعیت اقتصادی تولید چنین فراوردهایی نسبت به عملیات متداول پالایش نفت بیان می شود .

ستز فیشر-تروپیش فرآیند تبدیل کاتالیستی گاز ستزه فرآیندهای هیدروکربنی می باشد که بسته به نوع کاتالیست مورد استفاده گستره متنوعی از هیدروکربنها را شامل خواهد شد .

در این پایان نامه ، مدلسازی تبدیل گاز ستز به سوختهای ستزی در یک راکتور کاتالیستی دو غابی Slurry و شبیه سازی آن توسط برنامه ای تهیه شده در محیط Matlab بررسی خواهد شد . بدین منظور مجموعه معادلات پیوستگی ، حرارت ، غلظت و سیستیک واکنش با استفاده از روش عددی حل می گردد . در پایان نتایج محاسبات شامل تغییرات درصد تبدیل ، توزیع محصولات ، توزیع دما و غلظت در طول راکتور ارائه می شود .