



دانشگاه تهران



دانشکده فنی

دانشگاه تهران
دانشکده مهندسی شیمی

عنوان

بررسی و مدل‌سازی ریاضی فرآیند فیشر-تروپش در راکتورهای حبابی دوغابی

نگارش

نسیم هوشیار

استاد راهنما

دکتر شهره فاطمی

پایان‌نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته مهندسی شیمی

دیماه ۱۳۸۶

از دوست به دوست

باشد که باشی...

چکیده

نیاز روز افزون بشر به سوخت از یک سو و کاهش ذخایر نفت از سوی دیگر زمینه ساز توجه بسیار به منابع گاز طبیعی و لزوم استفاده از روش های تبدیل سوخت گازی شکل به سوخت مایع به دلیل فاصله بین منابع انرژی و مصرف کننده شده است. فرایند تبدیل گاز به مایع که سنتز فیشر- تروپش نوعی بسیار معروف و متداول از آن است، در راکتورهایی که سه فاز گاز/مایع/جامد در کنار هم حضور دارند، اتفاق می افتد. از میان راکتورهایی از این نوع، ستون های حبابی دوغابی با داشتن ویژگی هایی چون کنترل دمائی آسان و هزینه ساخت و نگهداری پائین بسیار مورد توجه می باشند. شناخت پارامتر های هیدرودینامیکی، انتقال جرم و انتقال حرارت و اطلاع دقیق از واکنش های صورت گرفته و سینتیک آنها، در چنین فرایندهایی، پیش نیاز مدلسازی، شبیه سازی و بزرگ سازی راکتورهای سه فازی هستند. آن چه در این مجموعه پژوهشی پیش رو ست، بررسی های هیدرودینامیکی و سینتیکی سنتز فیشر- تروپش، شناخت ویژگی های یک راکتور حبابی دوغابی و ارائه مدل ریاضی فرایند در راکتورهای حبابی دوغابی در شرایط پایا و ناپایا و در نهایت بررسی توزیع محصولات در چنین راکتورهایی می باشد. اهمیت ارائه مدل در شرایط ناپایا، با وجود آن که شرایط پایا در چنین راکتورهایی از نظر زمانی بسیار سریع حاکم می شود، اطلاع از وضعیت راکتور در زمان آغاز به کار یا توقف فرایند می باشد. در این پژوهش فرایند فیشر- تروپش در حضور دو نوع کاتالیست کبالت و آهن با توجه به واکنشها و معادلات سینتیکی استخراج شده از مراجع مدلسازی شده و نتایج با یکدیگر مورد مقایسه قرار گرفته اند. در مدل حاضر کاتالیست کبالت درصد تبدیل بالاتری را در طول راکتور نشان داده است. رژیم جریان مورد بررسی در هر دو مورد غیر همگن و آشفته بوده است که با شرایط صنعتی منطبق است. مدل حاضر می تواند تغییرات غلظت اجزای گاز سنتز را در حبابهای ریز و درشت فاز گازی و در فاز مایع، در طول بستر نشان دهد. نتایج حاصل از مدل حاضر با مدل کریشنا و همکاران^۱ مورد مقایسه قرار گرفته که از دقت مناسبی برخوردار بوده است. در بخش نهائی این پژوهش به منظور به دست آوردن توزیع محصولات مدل حاضر با مدل سینتیکی توزیع محصول فرناندز^۲ مرتبط و نتایج حاصل در نهایت با نتایج حاصل از آزمایشات توزیع محصولات در مراجع مقایسه شده است. نتایج حاصل از مدل و آزمایش برای توزیع محصولات نیز از دقت خوبی برخوردار است.

1 Krishna et al.

2 Fernandes

سپاس واژه ایست ناچیز در برابر روشنگریهای استاد ارجمندم، سرکار خانم
دکتر شهره فاطمی و رهنودهای بی چشمداشت و بی دریغ ایشان در پیمودن
این راه،

و

گفتن هر آنچه ارج نهادن نامیده می شود نسبت به طلایه هدایت‌های دلسوزانه
استاد گرانقدر جناب آقای دکتر محمد رحمانی، ذره ایست در برابر دریا،

و

بی شک صبوری‌ها و مهربانی‌های خانواده ام با هیچ زبانی قابل ستایش و
تمجید نیست.

نمادها و نشانه‌ها

| | | |
|-----------------|---------------|---------------------------------------------------------|
| a_{large} | m^2/m^3 | سطح تماس گاز-مایع برای حبابهای درشت |
| a_{small} | m^2/m^3 | سطح تماس گاز-مایع برای حبابهای ریز |
| a_w | m^2/m^3 | سطح خارجی لوله های خنک کن |
| A | m^2 | مساحت |
| α | Dimensionless | فاکتور انقباض |
| C_g | mol/m^3 | غلظت فاز گاز |
| $C_{i,g0}$ | mol/m^3 | غلظت جز i در گاز ورودی |
| $C_{i,g,small}$ | mol/m^3 | غلظت جز i در حبابهای ریز |
| $C_{i,g,large}$ | mol/m^3 | غلظت جز i در حبابهای درشت |
| $C_{i,L}$ | mol/m^3 | غلظت جز i در مایع |
| $C_{P,c}$ | $J/kg K$ | ظرفیت حرارتی کاتالیست |
| $C_{P,L}$ | $J/kg K$ | ظرفیت حرارتی مایع |
| $C_{P,s}$ | $J/kg K$ | ظرفیت حرارتی دوغاب |
| C_s | Dimensionless | جز حجمی جامد در دوغاب بدون گاز |
| \bar{C}_s | Dimensionless | متوسط جز حجمی جامد در دوغاب بدون گاز |
| C_μ | - | فاکتور تصحیح ویسکوزیته |
| d_p | m | قطر ذره |
| d_s | m | قطر حبابهای ریز |
| d_t | m | قطر لوله |
| d_o | m | قطر روزنه اریفیس |
| D | m^2/s | نفوذ فاز مایع |
| D_T | m | قطر برج |
| E_a | J/mol | انرژی فعالیت |
| $E_{g,large}$ | m^2/s | ضریب پراکندگی محوری در حبابهای درشت |
| $E_{g,small}$ | m^2/s | ضریب پراکندگی محوری در حبابهای ریز |
| E_L | m^2/s | ضریب پراکندگی محوری در فاز مایع |
| E_c | m^2/s | ضریب پراکندگی محوری در کاتالیست |
| G | m/s^2 | شتاب جاذبه |
| H | m | ارتفاع بستر |
| $-\Delta H_R$ | J/mol | گرمای واکنش |
| I | Dimensionless | نسبت مولی هیدروژن به کربن در ورودی راکتور |
| $k_{L,i,small}$ | $1/s$ | ضریب انتقال جرم جز i در سطح تماس حبابهای ریز با مایع |
| $k_{L,i,large}$ | $1/s$ | ضریب انتقال جرم جز i در سطح تماس حبابهای درشت با مایع |
| k_{et} | $1/MPa.h$ | ثابت سرعت تشکیل اتان |
| k_i | $1/MPa$ | ثابت سرعت شروع مکانیسم آلکیل |

| | | |
|-------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| k_{i2} | mol/h | ثابت سرعت شروع مکانیسم آلکنیل |
| k_{met} | 1/MPa.h | ثابت سرعت تشکیل متان |
| k_{O2} | h/mol | ثابت سرعت تشکیل اتیلن |
| k_{olef} | 1/h | ثابت سرعت خاتمه مکانیسم آلکیل |
| K_{olef2} | 1/h | ثابت سرعت خاتمه مکانیسم آلکنیل |
| k_p | 1/h.mol | ثابت سرعت مکانیسم انتشار آلکیل |
| k_{par} | 1/MPa.h | ثابت سرعت خاتمه مکانیسم آلکیل منجر به پارافین |
| L_0 | m | ارتفاع مایع عاری از گاز |
| P | Pa | فشار کلی |
| P_1, P_2 | Pa | فشار در پخش کننده و در خروجی راکتور |
| P_i | Pa | فشار جزئی |
| P_g | | نیروی اعمالی از گاز به مایع |
| $P(n)$ | mol | پارافین n کربنه |
| $P^-(n)$ | mol | الفین n کربنه |
| P_k | | انرژی جنبشی فاز گاز |
| Q_G | m^3/s | دبی حجمی گاز |
| R | J/mol/K | ثابت جهانی گازها |
| $R(n)$ | mol | آلکیل منتشر شده n کربنه |
| $R''(n)$ | mol | آلکنیل منتشر شده n کربنه |
| R_{FTS} | mol/s | سرعت کلی سنتز FT |
| R_p | | سرعت انتشار |
| R_t | | سرعت خاتمه |
| STY | kg hydrocarbon/ m^3 reactor h | |
| S_T | N/m | کشش سطحی |
| t | S | زمان |
| T | K | دما |
| T_c | K | دمای خنک کن |
| U | Dimensionless | نسبت مصرف هیدروژن به کربن |
| U_{ct} | m/s | سرعت ته نشینی ذرات کاتالیست |
| U_{df} | m/s | سرعت ظاهری گاز در فاز حبابهای ریز |
| U_{sg} | m/s | سرعت ظاهری گاز |
| $(U_{sg}-U_{df})$ | m/s | سرعت ظاهری گاز در فاز حبابهای درشت |
| U_{ss} | m/s | سرعت ظاهری دوغاب |
| U_{trans} | m/s | سرعت ظاهری گاز در رژیم گذرا |
| u_{tp} | m/s | سرعت ته نشینی ذرات |
| V_b | m/s | سرعت بالا رفتن حبابهای درشت |
| V_{small} | m/s | سرعت بالا رفتن حبابهای ریز |
| w_s | Dimensionless | جز وزنی کاتالیست در فاز دوغاب بدون گاز |
| w_i | | جز وزنی هیدروکربن i در توزیع محصول |

| | | |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|
| W | Kg/m^3 | بار کاتالیست در واحد حجم راکتور |
| X_i | Dimensionless | غلظت بدون بعد جز i در فاز مایع |
| $Y_{i,\text{large}}$ | Dimensionless | غلظت بدون بعد جز i در حبابهای درشت |
| $Y_{i,\text{small}}$ | Dimensionless | غلظت بدون بعد جز i در حبابهای ریز |
| X_i | Dimensionless | تبدیل جز i |
| α_{eff} | $\text{W/m}^2 \text{ K}$ | ضریب انتقال حرارت جابجایی دوغاب به دیواره خنک کن |
| γ | Dimensionless | عدد آرنیوس |
| ϵ_g | Dimensionless | ماندگی گاز |
| ϵ_b | Dimensionless | ماندگی گاز در حبابهای درشت |
| ϵ_L | Dimensionless | ماندگی مایع |
| ϵ_{small} | Dimensionless | ماندگی گاز در حبابهای ریز |
| ϵ_{trans} | Dimensionless | ماندگی گاز در رژیم گذرا |
| η_L | Pa s | ویسکوزیته مایع |
| η_s | Pa s | ویسکوزیته دوغاب |
| θ | Dimensionless | دمای بدون بعد (T/T_c) |
| λ_{ax} | W/ m K | هدایت حرارتی محوری مؤثر مایع-جامد |
| λ_c | W/ m K | هدایت حرارتی کاتالیست |
| λ_g | W/ m K | هدایت حرارتی گاز |
| λ_L | W/ m K | هدایت حرارتی مایع |
| λ_s | W/ m K | هدایت حرارتی دوغاب |
| ξ | Dimensionless | مختصات محوری (z/H) |
| ρ_g | Kg/m^3 | دانسیته گاز |
| ρ_L | Kg/m^3 | دانسیته مایع |
| ρ_P | Kg/m^3 | دانسیته ذره |
| ρ_s | Kg/m^3 | دانسیته دوغاب |
| σ | Pa m | کشش سطحی فاز مایع |
| τ | Dimensionless | زمان بدون بعد |
| ν | - | ضریب استوکومیتری |
| γ' | - | فاکتور تر شدگی |

فهرست مطالب.

| | | |
|----|--------------------------------------------|---------|
| ۱۹ | دستر اول- سرآغاز..... | ۱ |
| ۲۰ | مقدمه..... | ۱-۱ |
| ۲۲ | آشنایی با فرایند (GTL)..... | ۲-۱ |
| ۲۲ | تهیه گاز سنتز..... | ۱-۲-۱ |
| ۲۲ | تهیه گاز سنتز..... | ۱-۲-۱ |
| ۲۳ | سنتز فیشر- تروپش..... | ۲-۲-۱ |
| ۲۴ | بهبود کیفیت محصولات..... | ۳-۲-۱ |
| ۲۵ | هدف از ارائه این مجموعه پژوهشی..... | ۳-۱ |
| ۲۸ | دفتر دوم- سنتز فیشر- تروپش..... | ۲ |
| ۲۹ | مقدمه و تاریخچه..... | ۱-۲ |
| ۳۲ | راکتورهای کاربردی در سنتز فیشر- تروپش..... | ۲-۲ |
| ۳۳ | راکتورهای بستر ثابت..... | ۱-۲-۲ |
| ۳۴ | راکتورهای حبابی دوغابی..... | ۲-۲-۲ |
| ۳۶ | راکتور بستر سیال :..... | ۳-۲-۲ |
| ۳۶ | راکتور بستر سیال در چرخش : | ۱-۳-۲-۲ |
| ۳۷ | راکتورهای بستر سیال ثابت شده : | ۲-۳-۲-۲ |
| ۳۹ | کاتالیست های فیشر- تروپش..... | ۳-۲ |
| ۳۹ | کاتالیست های آهن..... | ۱-۳-۲ |
| ۴۰ | کاتالیست های کبالت..... | ۲-۳-۲ |
| ۴۱ | جذب سطحی..... | ۴-۲ |
| ۴۱ | جذب H_2 | ۱-۴-۲ |
| ۴۲ | جذب CO..... | ۲-۴-۲ |
| ۴۳ | مکانیسم:..... | ۵-۲ |
| ۴۳ | سنتز فیشر- تروپش..... | ۱-۵-۲ |

| | | |
|----|-------|---------------------------------------------|
| ۴۶ | | ۲-۵-۲ واکنش Water Gas Shift |
| ۴۷ | | ۶-۲ سینتیک |
| ۴۷ | | ۱-۶-۲ سینتیک واکنش در سطح کاتالیست کبالت |
| ۵۰ | | ۲-۶-۲ سینتیک بر سطح کاتالیست آهن |
| ۵۱ | | ۳-۶-۲ سینتیک WGS |
| ۵۱ | | ۷-۲ انتخاب پذیری محصولات سنتز فیشر-تروپش |
| ۵۳ | | ۱-۷-۲ Anderson- Schulz- Flory توزیع |
| ۵۵ | | ۳ دفتر سوم- راکتور های حبابی دوغابی |
| ۵۶ | | ۱-۳ مقدمه |
| ۵۷ | | ۲-۳ تعریف راکتورهای سه فازی حبابی دوغابی |
| ۵۹ | | ۳-۳ هیدرودینامیک ستونهای حبابی دوغابی |
| ۵۹ | | ۱-۳-۳ رژیم جریان |
| ۶۲ | | ۲-۳-۳ تعلیق ذرات کاتالیستی: |
| ۶۲ | | ۳-۳-۳ خواص مؤثر دوغاب: |
| ۶۴ | | ۴-۳-۳ ماندگی گاز |
| ۶۷ | | ۱-۴-۳-۳ اثر سرعت ظاهری گاز بر ماندگی |
| ۶۷ | | ۱۲-۴-۳-۳ اثر فشار و دانسیته گاز بر ماندگی |
| ۶۸ | | ۱۳-۴-۳-۳ اثر خواص فیزیکی مایع بر ماندگی گاز |
| ۶۸ | | ۱۴-۴-۳-۳ اثر جامدات بر ماندگی گاز |
| ۷۰ | | ۱۵-۴-۳-۳ اثر اندازه راکتور بر ماندگی |
| ۷۱ | | ۱۶-۴-۳-۳ اثر توزیع کننده گاز بر ماندگی |
| ۷۳ | | ۴-۳ قطر میانگین حباب |
| ۷۵ | | ۵-۳ انتقال جرم گاز- مایع |
| ۷۷ | | ۶-۳ پراکندگی محوری در ستونهای حبابی دوغابی |
| ۷۸ | | ۷-۳ انتقال حرارت |

| | | |
|---------|------------------------------------------------------------|----|
| ۴ | دفتر چهارم- مدل سازی ریاضی | ۸۰ |
| ۱-۴ | مقدمه | ۸۱ |
| ۲-۴ | مدل سازی در رژیم جریان تک حبابی | ۸۳ |
| ۱-۲-۴ | مدل پراکندگی محوری رژیم تک حبابی در شرایط ناپایا | ۸۳ |
| ۱-۱-۲-۴ | مدل پراکندگی محوری (ADM) | ۸۳ |
| ۲-۱-۲-۴ | معادلات مدل | ۸۴ |
| ۳-۱-۲-۴ | شرایط اولیه | ۸۸ |
| ۴-۱-۲-۴ | شرایط مرزی | ۸۸ |
| ۲-۲-۴ | مدل پراکندگی محوری رژیم تک حبابی در شرایط پایا | ۸۹ |
| ۱-۲-۲-۴ | معادلات مدل | ۸۹ |
| ۲-۲-۲-۴ | شرایط مرزی | ۹۰ |
| ۳-۲-۴ | مدل سازی رژیم تک حبابی در شرایط پایا و بدون پراکندگی محوری | ۹۱ |
| ۱-۳-۲-۴ | معادلات مدل | ۹۱ |
| ۲-۳-۲-۴ | شرایط مرزی | ۹۲ |
| ۴-۲-۴ | تعیین پارامترهای مدل | ۹۲ |
| ۳-۴ | مدل سازی در رژیم جریان دو حبابی | ۹۳ |
| ۱-۳-۴ | مدل پراکندگی محوری در شرایط ناپایا | ۹۳ |
| ۱-۱-۳-۴ | معادلات مدل | ۹۴ |
| ۲-۱-۳-۴ | شرایط اولیه | ۹۷ |
| ۳-۱-۳-۴ | شرایط مرزی: | ۹۷ |
| ۲-۳-۴ | مدل پراکندگی محوری در حالت پایا | ۹۸ |
| ۱-۲-۳-۴ | معادلات مدل | ۹۸ |
| ۲-۲-۳-۴ | شرایط مرزی | ۹۸ |
| ۳-۳-۴ | مدل سازی در شرایط پایا و بدون پراکندگی محوری | ۹۹ |
| ۱-۳-۳-۴ | معادلات مدل | ۹۹ |

| | |
|----------|-------------------------------------------------------------------------|
| ۱۰۰..... | ۲-۳-۳-۴ شرایط مرزی مدل: |
| ۱۰۰..... | ۴-۳-۴ تعیین پارامترهای مدل |
| ۱۰۲..... | ۴-۴ سینتیک |
| ۱۰۳..... | ۱-۴-۴ واکنش درجه یک نسبت به هیدروژن |
| ۱۰۳..... | ۲-۴-۴ واکنش Langmuir-Hinshelwood: |
| ۱۰۳..... | ۱-۲-۴-۴ واکنش LHW تحت کاتالیست کبالت |
| ۱۰۳..... | ۲-۲-۴-۴ واکنش LHW تحت کاتالیست آهن به همراه WGS |
| ۱۰۵..... | ۵ دفتر پنجم- پیاده سازی کامپیوتری |
| ۱۰۶..... | ۱-۵ مقدمه |
| ۱۰۶..... | ۲-۵ حل مدل پراکندگی محوری در حالت ناپایا |
| ۱۰۶..... | ۱-۲-۵ کد مورد استفاده در حل PDEs: |
| ۱۰۸..... | ۲-۲-۵ حل مدل ریاضی: |
| ۱۰۹..... | ۳-۵ حل مدل پراکندگی محوری در حالت پایا: |
| ۱۰۹..... | ۱-۳-۵ خلاصه ای از توابع BVP: |
| ۱۱۰..... | ۲-۳-۵ کد مورد استفاده در حل مسائل BVP: |
| ۱۱۱..... | ۳-۳-۵ حل مدل ریاضی: |
| ۱۱۴..... | ۴-۵ حل مدلها در حالت پایا و بدون پراکندگی محوری: |
| ۱۱۴..... | ۱-۴-۵ کد مورد استفاده در حل معادلات دیفرانسیل معمولی: |
| ۱۱۴..... | ۴-۳-۵ حل مدل ریاضی معادلات دیفرانسیل معمولی: |
| ۱۱۶..... | ۵-۵ دیاگرام حل معادلات حاکم بر مدل پراکندگی محوری در شرایط ناپایا |
| ۱۱۷..... | ۶ دفتر ششم- نتایج و مشاهدات |
| ۱۱۸..... | ۱-۶ مقدمه |
| ۱۱۸..... | ۲-۶ نتایج حاصل از کاتالیست کبالت |
| ۱۱۸..... | ۱-۲-۶ سینتیک توانی درجه اول |
| ۱۱۹..... | ۱-۲-۶ نتایج حاصل از مدل پراکندگی محوری در شرایط ناپایا |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------|-------|
| ۱۲۳..... | ۲-۱-۲-۶ نتایج حاصل از مدل دو حبابی پراکندگی محوری در حالت پایا | |
| ۱۲۵..... | ۳-۱-۲-۶ نتایج حاصل از مدلسازی بدون پراکندگی محوری در حالت پایا | |
| ۱۲۸..... | L.H.W سینتیک | ۲-۲-۶ |
| ۱۲۹..... | ۱-۲-۲-۶ مدل plug در شرایط پایا (بدون پراکندگی محوری) | |
| ۱۳۲ | ۲-۲-۲-۶ مدل پراکندگی محوری در شرایط پایا | |
| ۱۳۵ | ۳-۲-۲-۶ مدل پراکندگی محوری در شرایط ناپایا | |
| ۱۴۷..... | نتایج کاتالیست آهن | ۳-۶ |
| ۱۵۱..... | دفتر هفتم- توزیع محصولات | ۷ |
| ۱۵۲..... | مقدمه | ۱-۷ |
| ۱۵۲..... | محصولات | ۲-۷ |
| ۱۵۴..... | مدلسازی توزیع محصولات سنتز فیشر- تروپش | ۳-۷ |
| ۱۵۵..... | Anderson- Shulz- Flory مدل | ۱-۳-۷ |
| ۱۵۶..... | انحراف از توزیع ASF | ۲-۳-۷ |
| ۱۵۷..... | مدل توزیع محصول در یک راکتور حبابی دوغابی | ۴-۷ |
| ۱۶۱..... | دفتر هشتم- نتایج و پیشنهادات | ۸ |
| ۱۶۲..... | نتایج | ۱-۸ |
| ۱۶۳..... | پیشنهادات | ۲-۸ |

فهرست جدول ها

| | |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ۲۲ | ۱-۱. معرفی شرکت های صاحب تکنولوژی GTL..... |
| ۲۵ | ۲-۱. اسامی و ترکیبات قراردادی سوخت ها..... |
| ۳۰ | ۱-۲. واکنش های کلی در سنتز فیشر- تروپش..... |
| ۴۵ | ۲-۲. مکانیسم پیشنهادی سنتز هیدروکربن از CO و H ₂ |
| ۴۶ | ۳-۲. خلاصه ای از سینتیک های سنتز فیشر- تروپش بر کاتالیست کبالت..... |
| ۴۹ | ۴-۲. مقادیر غیر خطی حاصل از تطبیق داده های آزمایشی با سینتیک LHW در برابر کاتالیست کبالت..... |
| ۵۰ | ۵-۲. شرایط عملیاتی و انواع راکتورهای بررسی شده در مطالعات تعیین سینتیک در برابر کاتالیست آهن..... |
| ۵۱ | ۶-۲. مطالعات سرعت واکنش پیشنهادی ذکر شده در جدول ۵-۲..... |
| ۵۲ | ۷-۲. مطالعات سرعت واکنش شیف- آب- گاز..... |
| ۵۳ | ۸-۲. کنترل انتخاب پذیری در سنتز فیشر- تروپش توسط شرایط عملیاتی..... |
| ۶۶ | ۱-۳. روابط موجود جهت محاسبه ماندگی گاز..... |
| ۶۹ | ۲-۳. روابط موجود برای محاسبه ویسکوزیته دوغاب..... |
| ۸۶ | ۱-۴. گروه های بدون بعد در مدل رژیم تک حبابی..... |
| ۹۲ | ۲-۴. پارامترهای طراحی در مدل تک حبابی..... |
| ۹۲ | ۳-۴. خواص فیزیکی دوغاب..... |
| ۹۵ | ۴-۴. گروه های بدون بعد در مدل راکتور با رژیم جریان دو حبابی..... |
| ۱۰۳ | ۵-۴. شرایط عملیاتی آزمایشگاهی انتخاب شده جهت تعیین سینتیک LHW..... |
| ۱۰۴ | ۶-۴. پارامترهای سینتیکی جهت سنتز فیشر- تروپش و واکنش شیف- آب- گاز بر سطح کاتالیست آهن..... |
| ۱۰۸ | ۱-۵. ضرایب معادلات PDE در مدلسازی راکتور حبابی دوغابی در رژیم دو حبابی..... |
| ۱۱۳ | ۲-۵. پارامترهای مدل ریاضی پراکندگی محوری در شرایط پایا جهت استفاده در روش bvp4c..... |

| | | |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ۳-۵ | شرایط مرزی مدل راکتور حیابی دوغابی در قالب کد bvp4c..... | ۱۱۳ |
| ۱-۶ | داده های ورودی جهت استخراج نتایج حاصل از سینتیک توانی درجه اول..... | ۱۱۹ |
| ۲-۶ | داده های ورودی جهت استخراج نتایج حاصل از سینتیک LHW..... | ۱۲۹ |
| ۳-۶ | شرایط عملیاتی، پارامترهای راکتور و خواص گاز، جهت مدلسازی با کاتالیست آهن..... | ۱۴۷ |
| ۴-۶ | پارامترهای سینتیکی جهت سنتز فیشر-تروپش بر کاتالیست آهن..... | ۱۶۷ |
| ۱-۷ | پارامترهای سینتیکی جهت پلیمریزاسیون منوکسید کربن بر کاتالیست آهن..... | ۱۵۸ |
| ۲-۷ | شرایط عملیاتی، پارامترهای راکتور و خواص گاز، جهت مدلسازی با کاتالیست آهن..... | ۱۵۹ |

| | | |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------|------|
| ۲۰..... | واکنشهای ممکن از گاز سنتز..... | ۱-۱ |
| ۲۴..... | طرح کلی فرایند فیشر- تروپش..... | ۲-۱ |
| ۳۱..... | خوراک و کاتالیست های فیشر- تروپش..... | ۱-۲ |
| ۳۲..... | راکتورهای مورد استفاده در سنتز- فیشر- تروپش..... | ۲-۲ |
| ۳۴..... | نمایی از راکتور بستر ثابت..... | ۳-۲ |
| ۳۵..... | نمایی از راکتور حبابی دوغابی..... | ۴-۲ |
| ۳۷..... | نمایی از راکتور بستر سیال در چرخش..... | ۵-۲ |
| ۳۸..... | نمایی از راکتور بستر سیال ثابت شده..... | ۶-۲ |
| ۴۱..... | تغییرات جذب شیمیایی H_2 با Co بر سطح فلزات گروه هشت..... | ۷-۲ |
| ۴۳..... | گونه های مشاهده شده و پیش بینی شده که طی سنتز فیشر- تروپش جذب سطحی می شوند..... | ۸-۲ |
| ۴۴..... | مکانیسم کاربرد برای سنتز فیشر- تروپش..... | ۹-۲ |
| ۴۵..... | واکنش های ثانویه الفین ها..... | ۱۰-۲ |
| ۴۶..... | مکانیسم WGS بر اساس واکنش بین دسته های واسطه..... | ۱۱-۲ |
| ۵۲..... | مکانیسم WGS از طریق اکسیداسیون مستقیم..... | ۱۲-۲ |
| ۵۳..... | انتخاب پذیری هیدروکربن ها بر کبالت، روتنیوم و آهن..... | ۱۳-۲ |
| ۵۴..... | انتخاب پذیری به شکل تابعی از فاکتور احتمال رشد زنجیر..... | ۱۴-۲ |
| ۶۰..... | تغییرات رژیم جریان برای ستون های حبابی دوغابی..... | ۱-۳ |
| ۶۱..... | نمایش کیفی رژیم جریان برای ستون های حبابی دوغابی..... | ۲-۳ |
| ۶۵..... | پارامترهای مؤثر بر راکتور حبابی دوغابی..... | ۳-۳ |
| ۷۱..... | انواع مختلفی از توزیع کننده های به کار گرفته شده در ستون های حبابی دوغابی..... | ۴-۳ |
| ۸۲..... | شمایی از یک راکتور حبابی دوغابی..... | ۱-۴ |

| | | |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ۲-۴ | طرحی از راکتور حبایی دوغابی جهت مدلسازی در رژیم دو حبایی..... | ۹۱ |
| ۱-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط ناپایا در مدل تک حبایی..... | ۱۲۰ |
| ۲-۶ | نمودار توزیع کاتالیست در برابر طول بدون بعد راکتور..... | ۱۲۱ |
| ۳-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط ناپایا در مدل دو حبایی..... | ۱۲۲ |
| ۴-۶ | نمودار سه بعدی توزیع دما..... | ۱۲۲ |
| ۵-۶ | نمودار تغییرات دما در ورود و خروج راکتور در برابر زمان..... | ۱۲۳ |
| ۶-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل تک حبایی..... | ۱۲۴ |
| ۷-۶ | نمودار توزیع دما در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا..... | ۱۲۴ |
| ۸-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل دو حبایی..... | ۱۲۵ |
| ۹-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پلاگ و تک حبایی..... | ۱۲۶ |
| ۱۰-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل دو حبایی..... | ۱۲۷ |
| ۱۱-۶ | مقایسه مدل‌های دو حبایی در شرایط پایا و ناپایا با مدل کریشنا..... | ۱۲۷ |
| ۱۲-۶ | مقایسه بین مدل پراکندگی در شرایط پایا در رژیم تک حبایی و دو حبایی..... | ۱۲۸ |
| ۱۳-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پلاگ و تک حبایی..... | ۱۳۰ |
| ۱۴-۶ | نمودار توزیع غلظت منوکسید کربن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پلاگ و تک حبایی..... | ۱۳۰ |
| ۱۵-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پلاگ و دو حبایی..... | ۱۳۱ |
| ۱۶-۶ | نمودار توزیع غلظت منوکسید کربن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پلاگ و دو حبایی..... | ۱۳۱ |
| ۱۷-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پراکندگی و تک حبایی..... | ۱۳۲ |
| ۱۸-۶ | نمودار توزیع غلظت منوکسید کربن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پراکندگی و تک حبایی..... | ۱۳۳ |
| ۱۹-۶ | نمودار توزیع دما در مدل پراکندگی و تک حبایی..... | ۱۳۳ |
| ۲۰-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پراکندگی و دو حبایی..... | ۱۳۴ |

| | |
|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ۲۱-۶ | نمودار توزیع غلظت منوکسید کربن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط پایا در مدل پراکندگی و دو حبابی.....۱۳۵ |
| ۲۲-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط ناپایا در مدل پراکندگی و تک حبابی.....۱۳۶ |
| ۲۳-۶ | نمودار توزیع غلظت منوکسید کربن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط ناپایا در مدل پراکندگی و تک حبابی.....۱۳۶ |
| ۲۴-۶ | نمودار توزیع غلظت هیدروژن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط ناپایا در مدل پراکندگی و دو حبابی.....۱۳۷ |
| ۲۵-۶ | نمودار توزیع غلظت منوکسید کربن در برابر طول بدون بعد راکتور در شرایط ناپایا در مدل پراکندگی و دو حبابی.....۱۳۸ |
| ۲۶-۶ | نمودار سه بعدی تغییرات دما.....۱۳۸ |
| ۲۷-۶ | نمودار تغییرات سرعت ظاهری بر اساس طول راکتور در طول زمان ۷ دقیقه.....۱۳۹ |
| ۲۸-۶ | نمودار تغییرات ماندگی بر اساس طول راکتور در طول زمان ۷ دقیقه.....۱۴۰ |
| ۲۹-۶ | نمودار اثر افزایش قطر برج بر ماندگی گاز.....۱۴۰ |
| ۳۰-۶ | نمودار اثر افزایش غلظت دوغاب بر ماندگی گاز.....۱۴۱ |
| ۳۱-۶ | نمودار تغییرات ضریب انتقال جرم در فاز حبابهای درشت در طول راکتور.....۱۴۲ |
| ۳۲-۶ | نمودار تغییرات غلظت هیدروژن در فاز حبابهای درشت در طول راکتور.....۱۴۲ |
| ۳۳-۶ | نمودار تغییرات غلظت هیدروژن در فاز حبابهای ریز در طول راکتور.....۱۴۳ |
| ۳۴-۶ | نمودار تغییرات غلظت هیدروژن در فاز مایع در طول راکتور.....۱۴۳ |
| ۳۵-۶ | نمودار تغییرات دمای بدون بعد بر اساس در طول راکتور.....۱۴۴ |
| ۳۶-۶ | نمودار تغییرات کسر تبدیل هیدروژن بر اساس در طول راکتور.....۱۴۴ |
| ۳۷-۶ | نمودار اثر تغییر در نسبت گاز سنتز ورودی بر درصد تبدیل.....۱۴۵ |
| ۳۸-۶ | نمودار اثر افزایش غلظت دوغاب بر درصد تبدیل گاز سنتز.....۱۴۵ |
| ۳۹-۶ | نمودار اثر افزایش سرعت اولیه گاز بر درصد تبدیل گاز سنتز.....۱۴۶ |
| ۴۰-۶ | مقایسه تغییرات غلظت هیدروژن و منوکسید کربن در طول راکتور در شرایط پایا.....۱۴۶ |
| ۴۱-۶ | نمودار تغییرات غلظت هیدروژن در طول راکتور در شرایط پایا در برابر کاتالیست آهن.....۱۴۸ |

| | | |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ۴۲-۶ | نمودار تغییرات غلظت منوکسید کربن در طول راکتور در شرایط پایا در برابر کاتالیست آهن..... | ۱۴۹ |
| ۴۳-۶ | نمودار اثر تغییر در نسبت گاز سنتز ورودی بر درصد تبدیل در برابر کاتالیست آهن..... | ۱۴۹ |
| ۴۴-۶ | مقایسه میزان کسر تبدیل گاز سنتز بین کاتالیست آهن و کبالت..... | ۱۵۰ |
| ۱-۷ | شروع زنجیر در محصولات فیشر- تروپش..... | ۱۵۲ |
| ۲-۷ | رشد و خاتمه زنجیر در محصولات فیشر- تروپش..... | ۱۵۳ |
| ۳-۷ | توزیع محصولات فیشر- تروپش بر کاتالیست آهن..... | ۱۵۴ |
| ۴-۷ | توزیع محصولات فیشر- تروپش بر کاتالیست کبالت..... | ۱۵۴ |
| ۵-۷ | توزیع محصولات الفین بر حسب عدد کربن..... | ۱۵۹ |
| ۶-۷ | توزیع محصولات پارافین بر حسب عدد کربن..... | ۱۶۰ |

دفتر اول

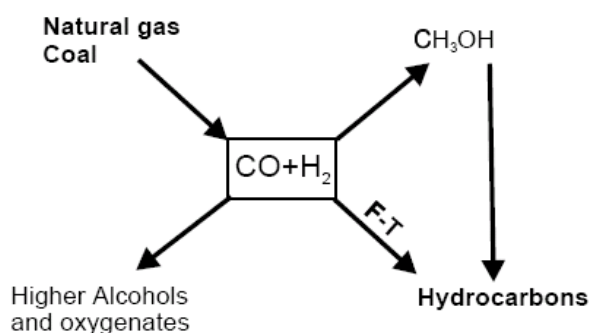
سر آغاز

۱-۱ مقدمه

در سال‌های اخیر، افزایش قابل ملاحظه‌ای در کشف ذخایر ثبت شده گاز طبیعی در جهان بوجود آمده است. در حال حاضر جمع کل حجم ذخایر گاز جهان تقریباً به اندازه حجم ذخایر نفتی است و اگر این روند اکتشاف ادامه یابد چنین به نظر می‌رسد که از حجم ذخایر نفت هم پیشی خواهد گرفت. ایران با دارا بودن ۱۸ درصد از ذخایر گاز طبیعی دنیا، پس از کشور روسیه، در مقام دوم جای دارد.

مجموع ذخایر شناخته شده گاز طبیعی ایران حدود ۲ تا ۳ تریلیون متر مکعب می‌باشد، میزان گاز برداشتی ایران در حال حاضر حدود ۳۰۰ میلیون متر مکعب است. وجود منابع عظیم گازی در کشور، کاهش ذخایر جهانی نفت خام، افزایش تقاضا در بازار انرژی و کالاهای مرتبط با نفت خام و نیز آلودگی‌های زیست محیطی ناشی از مصرف انرژی‌های فسیلی دلایلی هستند که لزوم استفاده گوناگون از گاز طبیعی را به عنوان سوختی جایگزین توجیه می‌کند.

اگر منابع گاز در نزدیکی بازارهای مصرف قرار گرفته باشند، می‌توان آن را از طریق خط لوله به مصرف کنندگان رساند، اما اگر چنین نباشد، باید آن را به صورت‌های دیگری در آورد تا حمل و نقل آن مقرون به صرفه باشد. هم‌اکنون مصارف عمده گاز طبیعی در جهان شامل تبدیل گاز طبیعی به مایع (GTL)، تولید محصولات پتروشیمیایی نظیر متانول، کود شیمیایی، آمونیاک، انواع هیدروکربن‌های مایع که حمل و نقل آنها به سهولت انجام می‌شود، می‌باشد. یکی از عمده‌ترین محصولات گاز طبیعی، گاز سنتز است که از طریق آن می‌توان به سوخت‌های مایع و مواد پتروشیمیایی دست یافت. شکل (۱-۱) فرایندهای مختلف مصرف گاز سنتز را که خود از گاز طبیعی به دست می‌آید نشان می‌دهد:



شکل ۱-۱ واکنش‌های ممکن از گاز سنتز [۱]

فرآیند GTL امتیازات برجسته‌ای نسبت به گاز طبیعی مایع شده دارد زیرا بازار گسترده و بزرگی برای فرآورده‌های میان تقطیری موجود است و می‌توان از سیستم‌های توزیع موجود برای دسترسی به بازارهای مصرف فرآورده‌های نفتی استفاده کرد.