



دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی

بهبود سازی شرایط عملیاتی راکتور سنتز فیشر-تروپش گسسته به
منظور افزایش تولید بنزین

به کوشش

مصطفی عرب پور

اساتید راهنما:

دکتر محمدرضا رحیم پور

دکتر سونا رئیسی

خرداد ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

به نام خدا

اظہارنامہ

اینجانب **مصطفی عرب پور (۸۸۰۷۱۱)** دانشجوی رشته **مهندسی شیمی** دانشکده **مهندسی شیمی، نفت و گاز** اظہار می‌کنم که این پایان‌نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده‌ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته‌ام. همچنین اظہار می‌کنم که تحقیق و موضوع پایان‌نامه‌ام تکراری نیست و تعهد می‌نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین‌نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به محقق و دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: مصطفی عرب پور

تاریخ و امضا:

به نام خدا

بهینه سازی شرایط عملیاتی راکتور سنتز فیشر-تروپش گسسته به
منظور افزایش تولید بنزین

به کوشش:

مصطفی عرب پور

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

مهندسی شیمی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر محمدرضا رحیم پور، استاد مهندسی شیمی (رئیس کمیته).....

دکتر سونا رئیسی، دانشیار مهندسی شیمی (رئیس کمیته).....

دکتر رضا اسلاملوئیان، دانشیار مهندسی شیمی.....

دکتر علیرضا شریعتی، دانشیار مهندسی شیمی.....

خرداد ۱۳۹۱

بہ یادگارم
۰۰

سپاسگزاری

اکنون که به یاری خداوند این رساله به پایان رسیده است بر خود لازم می‌دانم از تلاشهای بی‌کران استاد گرامی جناب آقای دکتر رحیم‌پور که راهنمایی‌های ایشان همواره راهگشای من بوده است، سپاسگزاری کنم. سپاس بی‌دریغ خود را نثار استاد گرانقدر سرکارخانم دکتر رئیسی می‌نمایم که در کلیه مراحل تحصیل، با فضل و دانش خود راهنمای اینجانب بوده‌اند. همچنین از زحمات اساتید ارجمند جناب آقای دکتر اسلاملوئیان و جناب آقای دکتر شریعتی که زحمت مشاوره این پایان نامه بر عهده ایشان بوده است کمال تشکر را دارم. از زحمات بی‌دریغ آقای دکتر ایرانشاهی که در تمام مراحل این کار در کنارم بودند، نهایت سپاسگزاری را دارم و سلامتی و شادی وی را از درگاه خداوند بزرگ خواستارم. در پایان از دوستان عزیزم آقایان مرتضی پورصادق و مسعود ستوده و همه کسانی که مرا در این راه یاری کرده‌اند، تشکر می‌کنم.

چکیده

بهینه سازی شرایط عملیاتی راکتور سنتز فیشر-تروپش گسسته به منظور افزایش تولید بنزین

به کوشش:

مصطفی عرب پور

در کار حاضر، گسسته سازی و بهینه سازی راکتور سنتز فیشر-تروپش با استفاده از الگوریتم DE انجام شده است. به این منظور راکتور سنتز به بیست قسمت مساوی تقسیم شد و پنج حالت مختلف DR1، DR2، DR3، DR4 و DR5 مورد مطالعه قرار گرفتند. در DR1 تنها دما بهینه شد؛ در DR2 تزریق بهینه هیدروژن مطالعه گردید؛ در DR3 حذف بهینه آب بررسی شد، در DR4 اثر دما و تزریق هیدروژن با هم بررسی شدند؛ و بالاخره در DR5 هر سه عامل دما، تزریق هیدروژن و حذف آب مورد مطالعه قرار گرفتند. در همه ی این حالتها تابع هدف میزان بازده تولید بنزین است که بایستی بیشینه شود. نتایج حاصل از بهینه سازی نشان دادند که میزان بازده تولید بنزین در همه پنج حالت نسبت به CR افزایش یافته است. میزان تولید محصول نامطلوب دی اکسید کربن نیز در تمامی حالات کاهش یافت. بنابراین، بهترین حالت از نظر تولید بیشینه بنزین و تولید کمینه دی اکسید کربن، DR5 بود.

فهرست مطالب

فصل اول

۲	۱- مقدمه و مفاهیم اولیه
۲	۱-۱- مقدمه
۴	۱-۱-۱- تاریخچه سنتز فیشر-تروپش:
۶	۲-۱- تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به مایعات هیدروکربنی (GTL)
۷	۱-۲-۱- فرآیندهای تولید گاز سنتز
۱۵	۲-۲-۱- بخش جداسازی و بهبود کیفیت محصولات
۱۷	۳-۱- معرفی و مقایسه راکتورهای مختلف سنتز فیشر-تروپش
۱۷	۱-۳-۱- فرآیندهای LTFT و HTFT
۱۸	۲-۳-۱- راکتور سنتز فیشر-تروپش دما پایین
۲۱	۳-۳-۱- راکتور سنتز فیشر-تروپش دما بالا
۲۴	۴-۱- معرفی و مقایسه کاتالیستهای سنتز فیشر-تروپش
۲۶	۵-۱- مکانیزم واکنشهای سنتز فیشر-تروپش
۳۲	۱-۵-۱- واکنش آب-گاز
۳۵	۲-۵-۱- سینتیک واکنش انتقال آب-گاز
۳۶	۶-۱- متغیرهای واکنشهای سنتز فیشر-تروپش

فصل دوم

- ۲- مروری بر تحقیقات گذشته ۳۹
- ۱-۲- مطالعات انجام شده در زمینه سنتز فیشر-تروپش ۳۹
- ۲-۲- هدف از تحقیق ۴۳

فصل سوم

- ۳- روشهای بهینه سازی ۴۵
- ۱-۳- الگوریتمهای مختلف بهینه سازی ۴۵
- ۱-۱-۳- روشهای شمارشی ۴۶
- ۲-۱-۳- روشهای محاسباتی ۴۶
- ۳-۱-۳- روشهای تصادفی ۴۷
- ۲-۳- روش (DIFFERENTIAL EVOLUTION) DE ۴۸
- ۱-۲-۳- جهش ۴۸
- ۲-۲-۳- تلفیق ۴۹
- ۳-۲-۳- انتخاب ۵۰
- ۴-۲-۳- گونه‌های دیگر DE ۵۱
- ۵-۲-۳- انتخاب متغیرهای کنترلی DE ۵۱
- ۶-۲-۳- چگونگی اعمال قیود ۵۲

فصل چهارم

- ۴- مدل سازی و بهینه‌سازی راکتور سنتز فیشر-تروپش ۵۶
- ۱-۴- تشریح فرآیند سنتز فیشر تروپش در راکتور معمولی ۵۶
- ۲-۴- واکنشهای سنتز فیشر تروپش و معادلات سرعت ۵۷
- ۳-۴- مدل ریاضی راکتور بستر ثابت معمولی سنتز فیشر-تروپش ۶۱
- ۴-۴- روابط کمکی برای حل معادلات انتقال جرم و حرارت ۶۳

۶۴ ۴-۵- بهینه‌سازی

۷۰ ۴-۵-۱- تابع هدف و محدودیت‌ها (قیدها)

۷۱ ۴-۶- اثبات صحت مدل

فصل پنجم

۷۴ ۵- نتایج حاصل از شبیه‌سازی و بهینه‌سازی

۷۴ ۵-۱- بررسی نمودارهای بهینه‌سازی حاصل از روش گسسته‌سازی

۷۹ ۵-۲- بررسی تاثیر بهینه‌سازی بر روی محصولات

۹۶ ۵-۳- نتیجه‌گیری

۹۶ ۵-۴- پیشنهادات

۹۸ مراجع

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ شرایط عملیاتی یک فرآیند اکسیداسیون جزئی بر مبنای خوراک گاز طبیعی .. ۱۰
- جدول ۱-۲ ترکیب گاز سنتز به دست آمده از فرآیندهای مختلف ریفرمینگ ۱۳
- جدول ۱-۳ محصولات واحد سنتز فیشر-تروپش ۱۵
- جدول ۱-۴ مورد نیاز برای ماکزیمم کردن یک برش نفتی و حداقل دمای راکتور برای اجتناب از تشکیل مایع ۱۸
- جدول ۱-۵ مقایسه ویژگی‌های دو کاتالیست آهن و کبالت ۲۶
- جدول ۱-۶ مجموعه‌ای از واکنش‌های اولیه حدس زده شده برای تشکیل هیدروکربن‌های خطی در سنتز فیشر-تروپش ۳۱
- جدول ۱-۷ مدل‌های سینتیکی واکنش انتقال آب-گاز ۳۶
- جدول ۴-۱ شرایط عملیاتی، مشخصات راکتور و جریان خوراک ورودی ۵۹
- جدول ۴-۲ پارامترهای سینتیکی معادله سرعت واکنش‌های سنتز فیشر-تروپش ۶۰
- جدول ۴-۳ پارامترهای سینتیکی معادله سرعت واکنش انتقال آب-گاز ۶۰
- جدول ۴-۴ جرم مولکولی و حجم بحرانی اجزای واکنش‌های فیشر-تروپش ۶۵
- جدول ۴-۵ مقایسه نتایج مدل راکتور بستر ثابت با داده‌های واحد آزمایشگاهی ۷۲

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ شماتیکی از فرآیند CPOX ۱۱
- شکل ۱-۲ شماتیک یک راکتور ریفرمینگ اتوترمال ۱۲
- شکل ۱-۳ شماتیک یک راکتور دما پایین چند لوله‌ای سنتز فیشر-تروپش ۲۱
- شکل ۱-۴ شماتیکی از راکتور پیشرفته دما بالای سنتز فیشر-تروپش ۲۳
- شکل ۱-۵ اجزای درگیر در سنتز فیشر-تروپش ۲۷
- شکل ۱-۶ مکانیزم کربید برای سنتز فیشر-تروپش ۲۸
- شکل ۱-۷ واکنش‌های ثانویه اولفین‌ها ۲۹
- شکل ۱-۸ واکنش مونوکسید کربن و هیدروژن ۳۳
- شکل ۱-۹ مکانیسم واکنش انتقال آب-گاز بر اساس اجزای قالبی ۳۳
- شکل ۱-۱۰ مکانیزم آب-گاز بر اساس اکسیداسیون مستقیم ۳۴
- شکل ۳-۱ نمونه‌ای از یک تابع دو متغیره ۴۹
- شکل ۳-۲ مثالی از مکانیسم تلفیق در بردارهای ۷ پارامتری ۵۰
- شکل ۳-۳ استراتژی اصلی الگوریتم ۵۴
- شکل ۴-۱ شماتیکی از فرآیند سنتز فیشر-تروپش در راکتور کاتالیستی بستر ثابت معمولی ۵۸
- شکل ۴-۲ المان حجمی از راکتور کاتالیستی بستر ثابت ۶۲
- شکل ۴-۳ شماتیکی از مدل گسسته راکتور سنتز فیشر-تروپش ۶۸

- شکل ۵-۱ پروفایل دما در DR1 و CR ۷۵
- شکل ۵-۲ پروفایل دما در DR4 و DR5 ۷۶
- شکل ۵-۳ میزان بهینه تزریق هیدروژن در DR2، DR4 و DR5 ۷۷
- شکل ۵-۴ میزان بهینه حذف آب از DR3 و DR5 ۷۸
- شکل ۵-۵ مقایسه بازده تولید بنزین (C_5^+) در DR1 تا DR5 با CR ۸۰
- شکل ۵-۶ نسبت H_2/CO در DR1 تا DR5 و CR ۸۱
- شکل ۵-۷ درصد تبدیل هیدروژن در DR1 تا DR5 و CR ۸۲
- شکل ۵-۸ درصد تبدیل مونوکسید کربن در DR1 تا DR5 و CR ۸۳
- شکل ۵-۹ بازده تولید CO_2 در DR1 تا DR5 و CR ۸۵
- شکل ۵-۱۰ بازده تولید H_2O در DR1 تا DR5 و CR ۸۶
- شکل ۵-۱۱ بازده تولید CH_4 در DR1 تا DR5 و CR ۸۷
- شکل ۵-۱۲ بازده تولید C_2H_4 در DR1 تا DR5 و CR ۸۸
- شکل ۵-۱۳ بازده تولید C_2H_6 در DR1 تا DR5 و CR ۸۹
- شکل ۵-۱۴ بازده تولید C_3H_8 در DR1 تا DR5 و CR ۹۰
- شکل ۵-۱۵ بازده تولید $i-C_4H_{10}$ در DR1 تا DR5 و CR ۹۱
- شکل ۵-۱۶ بازده تولید $n-C_4H_{10}$ در DR1 تا DR5 و CR ۹۲
- شکل ۵-۱۷ انتخاب پذیری محصولات در DR1 تا DR5 و CR ۹۳
- شکل ۵-۱۸ افت فشار درون لوله‌ها در DR1 تا DR5 و CR ۹۵

نشانه‌های اختصاری

a_v	سطح ویژه کاتالیست ($m^2 m^{-3}$)
A_c	سطح مقطع لوله‌ها (m^2)
c	غلظت کل ($mol m^{-3}$)
C_p	گرمای ویژه گاز در فشار ثابت ($J mol^{-1}$)
D_i	قطر داخلی لوله (m)
D_{ij}	ضریب نفوذ جز i در جز j ($m^2 s^{-1}$)
D_{im}	ضریب نفوذ جز i در مخلوط ($m^2 s^{-1}$)
D_o	قطر خارجی لوله (m)
E_d	انرژی فعال‌سازی ($J mol^{-1}$)
E_i	انرژی فعال‌سازی برای واکنش ابتدایی (kJ/kmol)
F	شدت جریان مولی کل ($mol s^{-1}$)
h_f	ضریب انتقال حرارت گاز-جامد ($W m^{-2} K^{-1}$)
h	ضریب انتقال حرارت ($W m^{-2} K^{-1}$)
$\Delta H_{f,i}$	انتالپی تشکیل جز i ($J mol^{-1}$)
ΔH_{rx}	انتالپی واکنش ($J mol^{-1}$)
k	ثابت سرعت واکنش ($mol kg^{-1} bar^{-1/2} s^{-1}$)
k_g	ضریب انتقال جرم ($m s^{-1}$)
K	ضریب انتقال حرارت هدایت ($W m^{-1} K^{-1}$)
K_i	ثابت جذب تعادلی (bar^{-1})

K_{pi}	ثابت تعادل
K_w	ضریب هدایتی دیواره راکتور ($W m^{-1} K^{-1}$)
L	طول راکتور (m)
M_i	جرم مولکولی ($g mol^{-1}$)
N	تعداد اجزا واکنش
P	فشار کل (bar)
P_i	فشار جزئی (Pa)
r_i	سرعت واکنش ($mol.kg_{cat}^{-1}.sec^{-1}$)
R	ثابت جهانی گازها ($J mol^{-1} K^{-1}$)
Re	عدد رینولدز
Sc_i	عدد اشمیت
T	دما (K)
u_g	سرعت خطی فاز سیال ($m s^{-1}$)
U	ضریب انتقال حرارت کلی ($W m^{-2} K^{-1}$)
v_{ci}	حجم ویژه جز ($cm^3 mol^{-1}$)
y_i	جز مولی
z	جهت طولی راکتور (m)

حروف یونانی

ϵ_b	فضای تهی بستر کاتالیستی
μ	ویسکوزیته ($kg m^{-1} s^{-1}$)
ρ	دانسیته فاز سیال ($kg m^{-3}$)
ρ_b	دانسیته بستر کاتالیستی ($kg m^{-3}$)
η	ضریب تاثیر کاتالیست

فصل اول

۱- مقدمه و مفاهیم اولیه

۱-۱- مقدمه

واکنشهای شیمیایی اصولاً تابع شرایط عملیاتی حاکم بر راکتور هستند. این شرایط شامل دما، فشار و غلظت اجزای شیمیایی درون راکتور است. تغییرات دما، فشار، غلظت و به طور کلی شرایط عملیاتی باعث افزایش یا کاهش میزان محصولات واکنش می‌شود. در این بین تاثیرپذیری واکنشهای برگشت پذیر^۱ از تغییرات ایجاد شده در شرایط عملیاتی بیشتر از واکنشهای یک طرفه است. از این ویژگی در صنایع شیمیایی برای تولید بیشتر محصولات مطلوب به وفور استفاده می‌شود. به عنوان مثال با کاهش دما در یک واکنش گرمازا و یا افزایش آن در یک واکنش گرماگیر احتمالاً می‌توان واکنش را به سمت تولید بیشتر محصول سوق داد هر چند که همیشه باید به این مسئله توجه داشت که یک واکنش شیمیایی در یک محدوده خاص از دما و فشار قابل انجام است.

عملیات دیگری را که می‌توان برای تولید بیشتر یک محصول انجام داد حذف و یا افزودن یک جز شیمیایی به درون راکتور است. این کار را می‌توان به صورت پیوسته^۲ و با استفاده از

^۱- Reversible reactions

^۲- Continuous

غشا^۱ انجام داد و یا اینکه به صورت گسسته^۲ و مرحله به مرحله عمل کرد. در حالت پیوسته غشا بر روی سرتاسر جداره راکتور قرار گرفته و در حین انجام واکنش به طور انتخابی^۳ جز یا اجزا مورد نظر به درون یا بیرون راکتور نفوذ پیدا می کنند. جهت نفوذ به عنوان مثال در مورد غشای پالادیم با تنظیم فشار مشخص می شود و در مورد سایر غشاها به مکانیسم عملکرد آنها بستگی دارد. افزودن یک جز به صورت اضافی و در ورودی راکتور هم می تواند انجام شود ولی معمولاً مطلوب نیست. در واقع افزودن و یا زدودن اجزا به صورت گسسته و مرحله به مرحله در طول راکتور بهترین حالت به نظر می رسد چرا که میزان نیاز یا عدم نیاز به این اجزا در طول راکتور و در فواصل مختلف از ورودی آن متفاوت است. اگر مقدار بهینه افزایش و یا کاهش اجزا در هر مرحله را بیابیم آنگاه بیشترین میزان محصول را خواهیم داشت. در مورد تنظیمات دما نیز می توان به صورت مرحله به مرحله عمل کرد و دمای واکنش دهنده های ورودی به هر مرحله را به گونه ای بهینه تنظیم کرد تا در نهایت در خروجی راکتور به محصول بیشتری دست پیدا کنیم.

تقاضای روز افزون برای انرژی قابل اطمینان و پاک در بازارهای جهانی پژوهشگران را به تحقیقات بیشتر در این زمینه سوق داده است. گاز طبیعی به عنوان یکی از منابع تامین انرژی و سوخت پاک به شمار می رود که در اغلب مواقع به دور از بازار مصرف باقی می ماند. یک روش منطقی برای حل این مشکل فرآیند تبدیل گاز طبیعی به سوخت مایع (فرآیند گاز به مایع^۴) از طریق سنتز فیشر-تروپش^۵ است. با توجه به اهمیت این فرآیند در کار حاضر به مدلسازی و بهینه سازی این فرآیند با روش خاص گسسته سازی پرداخته شده است.

فرآیند سنتز فیشر-تروپش فرآیندی کاتالیستی است که در آن هیدروکربنهای مایع از گاز سنتز که متشکل از CO و H₂ است تولید می شوند. محصولات این فرآیند مانند برشهای میان تقطیر نفت خام هستند با این تفاوت که چون سنتز می شوند عاری از ترکیبات آلاینده گوگردی و نیتروژنی می باشند و میزان هیدروکربنهای آروماتیکی آنها بسیار ناچیز است. از طرف دیگر

¹- Membrane

²- Discretized

³- Selective

⁴- Gas to Liquid (GTL)

⁵- Fischer-Tropsch Synthesis (FTS)

گاز سنتز خوراک فرآیند را می‌توان از اعمال روشهایی چون ریفرمینگ با بخار آب، اکسیداسیون جزئی کاتالیستی بر روی سوخته‌های فسیلی از قبیل ذغال‌سنگ، گاز طبیعی، ضایعات باقیمانده پالایشگاهی، ضایعات زیستی و یا گازهای خروجی صنعتی به دست آورد. لذا این فرآیند از لحاظ مسائل زیست محیطی بسیار مورد توجه است [۱].

با توجه به وجود معادن غنی ذغال‌سنگ و مخازن گاز طبیعی در جهان و رو به اتمام بودن مخازن نفتی، و همچنین افزایش تقاضا برای سوخته‌های مایع هیدروکربنی به نظر می‌رسد فرآیند سنتز فیشر-تروپش در قالب تکنولوژی‌هایی نظیر جی تی ال^۱، سی تی ال^۲ و بی تی ال^۳ ذغال‌سنگ موجود در معادن دور دست را که در پاره‌ای موارد استحصال آن غیر اقتصادی بوده است یا گاز طبیعی که در بسیاری موارد فقط سوزانده می‌شده است و یا ضایعات زیستی فاقد ارزش را تبدیل به مایعات هیدروکربنی با ارزش بسیار بالا می‌کند. بنابراین فرآیند سنتز فیشر-تروپش از نظر اقتصادی نیز دارای اهمیت زیادی است [۱].

در این فصل به طور مختصر به جنبه‌های مختلف فرآیند سنتز فیشر-تروپش و تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به مایعات هیدروکربنی پرداخته می‌شود.

۱-۱-۱- تاریخچه سنتز فیشر-تروپش:

فرانز فیشر^۴ و هانس تروپش^۵ دو شیمیدان آلمانی بودند که با موسسه کایسر ویلهلم^۶ که در زمینه ذغال‌سنگ تحقیق می‌کرد، همکاری می‌کردند. این موسسه در سال ۱۹۱۳ تاسیس شده است. در این موسسه، پروژه‌ای با هدف تولید مولکولهای هیدروکربنی از گازهای به دست آمده از ذغال‌سنگ تعریف شد. فیشر و تروپش برای همکاری با هم در این پروژه دعوت شدند و

^۱- GTL

^۲- CTL

^۳- BTL

^۴- Franz Fischer

^۵- Hans Tropsch

^۶- Kaiser Wilhelm