

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



سنتز فیشر- تروپش با استفاده از کاتالیست کبالت در راکتور دوغابی

سید احمد حسینی

پایان نامه دکتری
در رشته مهندسی شیمی

اساتید راهنما
پروفسور عباس طائب
دکتر فرزانه فیضی

تیرماه ۱۳۸۴

به نام خدا

دانشگاه علم و صنعت ایران
دانشکده مهندسی شیمی

سنتز فیشر- تروپش
با استفاده از کاتالیست کبالت در راکتور دوغابی

سید احمد حسینی

پایان نامه دکتری
در رشته مهندسی شیمی

اساتید راهنما:
پروفسور عباس طائب
دکتر فرزانه فیضی

تیر ماه ۱۳۸۴

تقديم به همسر
به پاس فداكاريهايش

چکیده:

پروژه حاضر با عنوان "سنتر فیشر-تروپیش با استفاده از کاتالیست های کبالت در راکتور دوغابی" و با انجام مطالعات وسیع کتابخانه ای درباره اهمیت این فرایند، روشهای مختلف تولید، منابع اولیه، روشهای آنالیز و... آغاز گردید. در ادامه طراحی، ساخت، نصب و راه اندازی سیستم آزمایش راکتوری مورد توجه ویژه قرار گرفت. سیستم کاتالیست مورد نظر در شرایط فشار بالا (تا ۶۰ بار) تحت آزمایشات متعدد هیدروتست قرار گرفت.

ساخت انواع کاتالیست های کبالت تقویت شده با روتیم در طراحی اولیه بطور دقیق بررسی و به انجام رسید. در ادامه کاتالیستهای مختلف ساخته شده به کمک آنالیز های فیزیکی-شیمیایی مورد آزمایش قرار گرفته و شرایط مطلوب کاتالیست برای انجام آزمایشات راکتوری مورد بررسی قرار گرفت. آزمایشات راکتوری برای درک کارایی کاتالیست های ساخته شده به کمک سیستم کاتالیست انجام گرفت. در این مرحله پس از بررسی کاتالیست های متعدد، کاتالیست $\text{Co-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ انتخاب و تحت آزمایش قرار گرفت و بهترین کاتالیست از نقطه نظر کارایی انتخاب گردید. بهترین کاتالیست انتخاب شده دارای ۱% تقویت کننده روتیم با ۲۰% کبالت بود. این کاتالیست نسبت به کاتالیست های دیگر که دارای همان درصد کبالت ولی با درصد های دیگر تقویت کننده بودند دارای بالاترین میزان تبدیل برای CO و گزینش پذیری اجزای محصول بوده است. تحقیقات فوق از نقطه نظر تقویت کاتالیست کبالت با درصد های مختلف روتیم و همچنین آزمایش آن در راکتور دوغابی همزن دار جدید می باشد.

پس از این مرحله بررسی شرایط فرایندی در سیستم کاتالیست برای رسیدن به بالاترین کارایی از نقطه نظر فرایندی بر روی کاتالیست انتخاب شده انجام گرفت. برای انجام این هدف و رسیدن به دقیق ترین شرایط، از روش طراحی آزمایش تاگوجی استفاده گردید. استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوجی در فرایند سنتر فیشر - تروپیش به ندرت مورد استفاده و به صورت رسمی به ثبت رسیده است. با انتخاب مهمترین پارامتر ها با اساس تجربیات، مقالات و پتنت های متعدد که عبارت از $\text{Co}\%$, P , T , GHSV , RPM بودند، آزمایشات مناسب برای بدست آوردن بهترین نتایج انجام گرفت. پس از انجام آزمایشات طراحی شده مشخص گردید که پارامتر دبی گاز ورودی بر ساعت (GHSV) بیشترین تاثیر و P کمترین اثر را بر روی کارایی کاتالیست داشته است. این امر نشان می دهد که انتقال جرم بیشترین تاثیر را در راکتور های همزن دار نسبت به پارامتر های دیگر دارد. در انتهای آزمایشات این مرحله بهترین شرایط فرایندی انتخاب و آزمایش جدید بر اساس نتایج بدست آمده از روش طراحی آزمایش تاگوجی انجام گرفت. نتایج آزمایش نهایی بهترین شرایط انتخاب شده بر اساس روش تاگوجی را مورد تایید قرار داد. نتایج بدست آمده بالاترین راندمان را برای کاتالیست مورد نظر و شرایط انتخاب شده نشان داده است. با بررسی محصولات بدست آمده در آزمایش نهایی مشخص گردید میزان ترکیبات دیزل (C₁₃₋₁₇) نسبت به بقیه محصولات مانند واکس (C₁₈₊) بسیار بیشتر است. با این حال آزمایشات وجود محصولات مختلف زیر را در آنالیز نهایی ثابت کردند: متان (۸۵،۲%)، اتان و LPG (۵%)، بنزین (۲۹،۷%)، دیزل (۴۴،۸%) و ترکیبات واکس (۱۷،۵%). روش بکار رفته برای

بررسی تاثیر شرایط فرایندی در فرایند فیشر – تروپش با استفاده از روش طراحی آزمایش –تاگوچی برای اولین بار انجام گرفت که این امر از امتیازات خاص در این پروژه می باشد.

بررسی های سینتیکی کاتالیست انتخاب شده با استفاده از معادلات سینتیکی معتبر و مقایسه با نتایج بدست آمده توسط دیگران نشان داد که نتایج بدست آمده دارای دقت خوب و مطلوب می باشد. در این بخش سرعت تئوریک بدست آمده با استفاده از معادلات سینتیکی با سرعت بدست آمده از نتایج تجربی با هم مقایسه شدند و نشان دادند که سرعت تجربی بدست آمده با سرعت پیش بینی شده دارای همخوانی بسیار خوبی می باشد. همچنین فرایند دی اکتیو شدن کاتالیست ها در طول فرایند مورد توجه قرار گرفت که عوامل مختلفی را در این امر از جمله کربنیزه شدن کاتالیست و اکسید شدن مجدد فلز کبالت می توان تاثیر گذار دانست. پس از خاتمه آزمایشات و بررسی ها، پیشنهاداتی جهت ادامه کار ارائه شد.

تقدیر و تشکر: (سپاسگزاری)

الهی، شکر ترا زبان نیست و فضل ترا کران نیست.

جناب آقای پروفیسور طائب و سرکار خانم دکتر فیضی از شما به خاطر کمکها و راهنماییهای ارزنده تان که در حین انجام این تحقیق از آن برخوردار بودم نهایت تشکر را دارم و برای شما و سایر همکارانتان در تحقیقات علمی آینده آرزوی موفقیت می کنم.

در ضمن از جناب آقای دکتر علوی در دانشگاه علم و صنعت ایران و همچنین آقای دکتر صاحب‌دل فر و همکاران خوبشان آقایان مهندس فریدون یاری پور و صادق عابدی در شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی به خاطر کمکهای ارزنده شان در انجام این تحقیق تشکر می کنم.

همچنین از کمیته محترم داوران آقایان دکتر فتحی از دانشگاه شیراز، دکتر کاظمینی از دانشگاه صنعتی شریف و آقایان دکتر کثیری و اشرفی زاده از دانشگاه علم و صنعت ایران سپاسگزارم.

در خاتمه از تمامی دوستانم در دانشگاه علم و صنعت ایران و شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی - سایت اراک نیز کمال تشکر را دارم.

صفحه	عنوان
۱	- مقدمه
	- بخش اول: مطالعات کتابخانه ای
۴	فصل ۱: سنتز فیشر - تروپش
۵	۱-۱- کلیات GTL
۶	۲-۱- فرایندهای تولید گاز سنتز
۸	۳-۱- سنتز فیشر - تروپش
۱۱	۱-۳-۱- واکنشهای ثانویه در فرایند سنتز فیشر- تروپش
۱۲	۴-۱- کاتالیست های فیشر - تروپش
۱۳	۱-۴-۱- رفتار کاتالیست ها
۱۳	۲-۴-۱- فعالیت سنتز فیشر- تروپش
۱۴	۵-۱- مدل های قابلیت انتخاب محصول
۱۴	۱-۵-۱- توزیع اندرسن - شولز - فلوری
۱۸	۲-۵-۱- انحراف از توزیع اندرسن - شولز - فلوری
۲۰	۳-۵-۱- مدل های جامع توزیع محصول
۲۲	۴-۵-۱- تأثیر عوامل فرایندی بر روی توزیع محصول
۲۵	۶-۱- سینتیک و ترمودینامیک واکنشهای سنتز فیشر - تروپش
۲۶	۱-۶-۱- آزمایشات سینتیکی
۲۶	۲-۶-۱- عملیات جذب سطحی گاز
۲۹	۳-۶-۱- سینتیک سنتز فیشر - تروپش
۳۶	۴-۶-۱- ترمودینامیک واکنشهای مواد کاتالیستی
۴۱	فصل ۲: راکتورهای دوغابی
۴۲	۵-۱- مقدمه
۴۴	۲-۲- تاریخچه استفاده در سنتز فیشر - تروپش
۴۶	۳-۲- خواص راکتورهای دوغابی
۴۹	۴-۲- انتخاب سیستم تماس دهنده و جنبه های جریان سیستم
۵۲	۶-۲- طراحی فرایندی
۵۷	فصل ۳: کاتالیستهای کبالت
۵۸	۱-۳- مقدمه
۵۸	۲-۳- تاریخچه استفاده

۵۹	۳-۳- پارامترهای مختلف
۵۹	۳-۳-۱- پایه ها
۶۴	۳-۳-۲- تقویت کننده ها
۷۰	۳-۳-۳- آغازگرهای ساخت کبالت
۷۰	۳-۳-۴- روشهای آماده سازی کاتالیستها و تاثیر روش ساخت
۷۱	۳-۳-۵- روش ساخت کاتالیست
۷۹	۳-۳-۶- مراحل آماده سازی کاتالیست
۸۳	۳-۴- خصوصیات و شناسایی کاتالیستها
۸۴	۳-۴-۱- خواص فیزیکی و مورفولوژی سطح
۸۵	۳-۴-۲- خواص شیمیایی سطح
۸۵	۳-۴-۳- خواص شیمیایی توده
۸۹	۳-۴-۴- پراش سنجش اشعه ایکس
۹۰	۳-۴-۵- وزن سنجی حرارتی
۹۱	۳-۴-۶- احیای کاتالیست در دمای مختلف به روش TRP
۹۴	۳-۴-۷- جذب شیمیایی
۹۶	۳-۵- مقایسه کاتالیستهای استفاده شده

II- بخش دوم: عملیات تجربی

۱۰۶	فصل ۴: مواد اولیه ، تجهیزات و سیستم راکتوری تست کاتالیست
۱۰۷	۴-۱- مواد اولیه
۱۰۸	۴-۲- ساخت و تهیه نمونه های کاتالیست
۱۱۴	۴-۳- ارزیابی راکتوری کاتالیست ها
۱۱۸	۴-۳-۱- خوراک گازی
۱۱۸	۴-۳-۲- فیلتر
۱۱۹	۴-۳-۳- سیستم کنترل گازی دبی جرمی گاز
۱۱۹	۴-۳-۴- شیر یک طرفه
۱۱۹	۴-۳-۵- سیستم اختلاط گازها
۱۱۹	۴-۳-۶- ستون خالص سازی
۱۱۹	۴-۳-۷- پیشگرمکن
۱۲۰	۴-۳-۸- راکتور دوغابی همزن دار
۱۲۰	۴-۳-۹- کندانسور
۱۲۰	۴-۳-۱۰- سیستم جداکننده گاز از مایع
۱۲۰	۴-۳-۱۱- سیستم خشک کن

۱۲۳	فصل ۵: فعالیتهای آزمایشگاهی
۱۲۴	۱-۵-مقدمه
۱۲۴	۲-۵- تهیه و انتخاب کاتالیست کبالت تقویت شده برتر
۱۲۸	۱-۲-۵- مشخصات فیزیکی - شیمیایی نمونه ها
۱۲۹	۲-۲-۵- آزمایش راکتوری و آنالیز محصولات
۱۳۲	۳-۲-۵- بحث و نتیجه‌گیری آزمایشات مرحله اول- تعیین کاتالیست برتر
۱۴۲	۴-۲-۵- بررسی و تحلیل نتایج عملیات مرحله دوم
۱۵۳	۳-۵- مکانیزم و سینتیک فرایند
۱۵۳	۱-۳-۵- مقدمه
۱۵۳	۲-۳-۵- معادلات سرعت
۱۶۳	۳-۳-۵- تبدیل پذیری CO و گزینش پذیری C ₅ + و C ₁ واکنش ها
۱۶۵	۴-۳-۵- تجزیه و تحلیل نتایج
۱۶۷	فصل ۶- جمع بندی و پیشنهادات
۱۶۸	۱-۶- نتیجه گیری
۱۷۱	۲-۶- پیشنهادات
۱۷۲	مراجع

سنتز فیشر - تروپش^۱ فرایندی است که گاز سنتز^۲ را به مخلوطی از هیدروکربن ها و ترکیبات اکسیژن دار با زنجیر بلند تبدیل می کند. سنتز فیشر- تروپش یک راه عملی برای بدست آوردن مایعات شیمیایی از جامدات (زغال سنگ) یا منابع گاز هیدروکربنی (گاز طبیعی) می باشد. در حالیکه واحدهای تجاری تبدیل سنتز F.T. (فیشر- تروپش) به دو کمپانی محدود می گردد که عبارت از شرکت ساسول^۳ در آفریقای جنوبی با ظرفیت 125000 bbl/day و کمپانی شل^۴ در مالزی با ظرفیت 125000 bbl/day می

باشند، علاقمندی به فرایند F.T. (فیشر - تروپش) روز به روز در حال افزایش است.

علل افزایش علاقمندی به فرایند F.T. را در چهار مورد می توان خلاصه کرد.

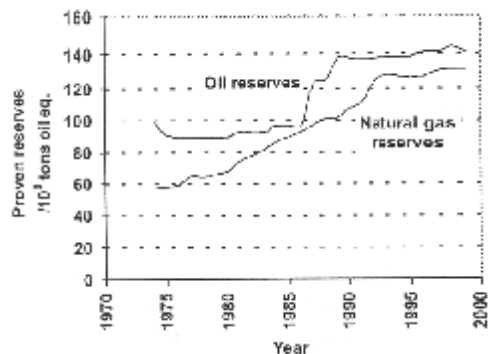
- ذخایر زیاد منابع کربنی در دنیا

- موقعیت جغرافیایی ذخایر کربنی

- افزایش تقاضا برای سوختهای تمیز

- انتشار CO_2

در حال حاضر میزان ذخایر ثابت شده گاز طبیعی وبه ویژه زغال سنگ بسیار بیشتر از ذخایر تأیید شده نفت خام می باشند. تا پایان سال ۱۹۹۹ ذخایر نفت خام دنیا حدود $140 \times 10^9 \text{ ton}$ بوده است. از طرفی میزان ذخایر گاز طبیعی دنیا در حدود $146 \times 10^{12} \text{ ton}$ که معادل $32 \times 10^9 \text{ ton}$ نفت خام و میزان ذخایر زغال سنگ دنیا در حدود $984 \times 10^9 \text{ ton}$ که معادل $66 \times 10^9 \text{ ton}$ نفت خام است، می باشد. میزان افزایش ذخایر نفت خام و گاز طبیعی از سال ۱۹۷۵ تا ۱۹۹۹ در شکل نشان داده شده است با توجه به اینکه تعداد ذخایر گاز کشف شده در دنیا روز به روز در حال افزایش می باشد تعداد منابع نفت خام در دنیا مرتباً در حال کاهش است. به همین دلیل در آینده نزدیک استفاده از زغال سنگ طبیعی نسبت به نفت خام اهمیت چشمگیری در بخش انرژی پیدا می کند. [۱]



شکل ۱: میزان منابع کشف شده نفت و گاز طبیعی از سال ۱۹۷۴ تا سال ۱۹۹۹ [۱]

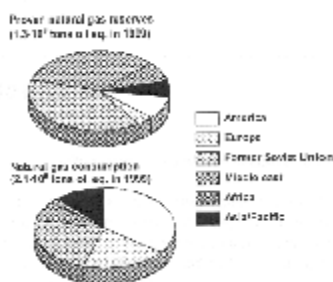
^۱ _ Fischer_ Tropsh

^۲ _ $\text{CO} + \text{H}_2$

^۳ _ Sasol

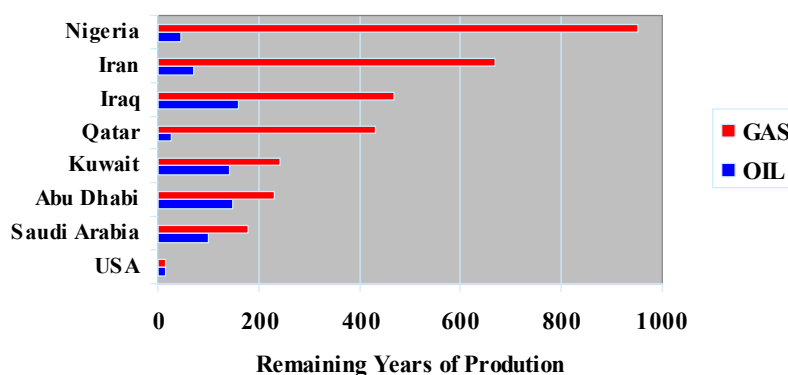
^۴ _ Shell

بخش عمده ای از ذخایر گاز دنیا در مناطق اتحاد جماهیر شوروی سابق ، منطقه خاور میانه و شمال آفریقا قرار دارد که حدود 40% ذخایر دنیا را شامل می شود. شکل II از نظر جغرافیایی میزان ذخایر و مصرف گاز در دنیا را نشان می دهد.



شکل II: توزیع جغرافیایی منابع تأیید شده گاز دنیا و میزان مصرف گاز طبیعی در سال 1999 [۱]

کشور ایران از جمله کشورهای دارنده منابع عظیم گاز در دنیا می باشد که این امر لزوم اجرای طرحهای مشابه فرایند^۱ GTL (تبدیل گاز طبیعی به مواد مایع نفتی) را الزامی می کند. در شکل III موقعیت کشور ایران از نظر مقدار نفت و گاز طبیعی در دنیا نشان داده شده است.



شکل III: موقعیت کشور ایران از نظررتبه در مقدار نفت و گاز طبیعی در دنیا [۲]

مطابق شکل III، میزان مصرف گاز طبیعی در کشورهای آمریکا و اروپا بسیار بالاست. در سواحل آفریقای شمالی و اندونزی گاز طبیعی را به صورت LNG (گاز طبیعی مایع شده) می توان مورد بهره برداری قرار داد. انتقال گاز از طریق خطوط لوله فقط برای مسافت های کم منطقی و عملی می باشد. انتقال گاز طبیعی برای مسافت های طولانی به صورت LNG در دمای ۱۱۰ K امکان پذیر می باشد ولی مستلزم صرف هزینه های زیادی از جمله تدارک واحد تبدیل گاز به مایع ، تانکهای سرمازا و واحدهای تبدیل مایع به گاز در ایستگاه های دریافت گاز می باشند. عملیات تبدیل گاز طبیعی به مواد نفتی مایع در محل های ذخایر گاز طبیعی امری منطقی تر به نظر می آید که باعث کاهش هزینه های فوق می گردد. عملیات انتقال مایعات تولیدی از فرایند F.T (فیشر - تروپش) از طریق خطوط لوله نفت خام انجام پذیر و بسیار راحت

^۱ _ Gas - to - Liquid

می باشد. مطالعات اقتصادی انجام شده توسط مرکز تکنولوژی انرژی فدرال آمریکا نشان می دهد که با انجام عملیات GTL می توان زمان استفاده از خطوط لوله نفت خام در آلاسکا را به میزان قابل توجهی افزایش داد. [۳]

از میان سه منبع اصلی ذکر شده برای انرژی در بالا (گاز طبیعی، زغال سنگ و نفت خام)، گاز طبیعی منبع فوق العاده تمیزی برای انرژی می باشد. با استفاده از گاز طبیعی به عنوان یک منبع اصلی، فرایند سنتز F.T. محصولات مایع هیدروکربنی تمیزی را ارائه می کند. محصولات فوق عاری از هر گونه مواد سولفوری (S)، ترکیبات نیتروژنی، آروماتیکها و فلزات سنگین می باشد. نفت خام وزغال سنگ حاوی مقادیر زیادی از ترکیبات سولفوری و نیتروژن دار می باشند که برای جدا کردن آنها احتیاج به فرایند های سولفور زدایی^۱ و نیتروژن زدایی^۲ می باشد. علاوه بر اینها فرایندهای پالایشگاهی مشکلات بسیار زیادی را ایجاد می کنند که در آلودگی محیط زیست تأثیرات منفی بسیار زیادی دارند.

در مورد گازهای طبیعی، آلوده کننده های اصلی H_2S و CO_2 می باشند که به آسانی از طریق فرایندهای شستشو قابل جداسازی هستند. خالص سازی گاز سنتز تولیدی از فرایند گازسازی زغال سنگ شامل جداسازی H_2S ، NH_3 ، قیر و پس مانده ها می باشند که در مقایسه با فرایندهای پالایشگاهی ساده تر هستند. امروزه گازهای ترکیبی (گاز طبیعی غیر محلول در نفت که در طول عملیات اکتشاف وارد چاههای نفت می گردند) و به عنوان یک محصول جانبی در پالایشگاه هابرای جلوگیری از انتشار آلودگی آتش زده می شوند می تواند به عنوان یک منبع مهم برای فرایند سنتز F.T باشد.

بنابراین احداث واحد کوچکی از فرایند GTL در پالایشگاه ها برای تولید محصولات با کیفیت بالا بسیار مفید می باشد. [۳]

^۱ _ hydrodesulphurization

^۲ _ hydro _denitrification

فصل اول:

سنتز فیشر - تروپش

۱-۱- کلیات فرایند GTL

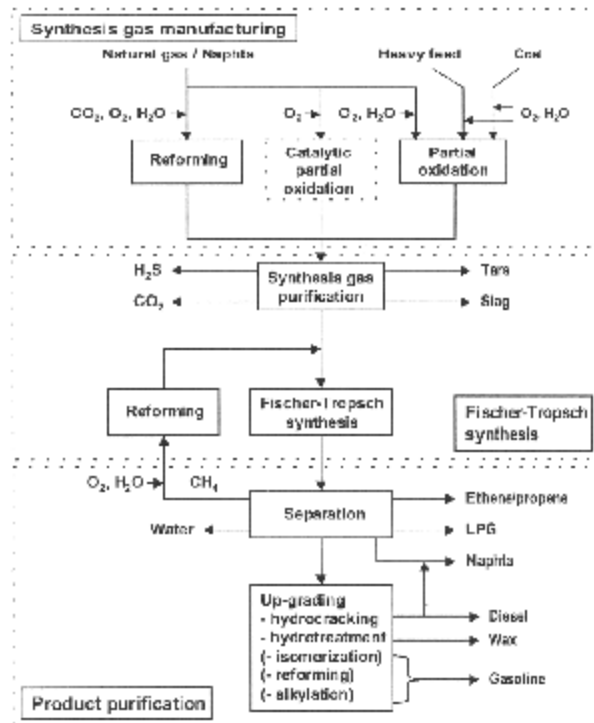
در فرایند GTL ، گاز طبیعی به محصولات مایع شامل هیدروکربن ها و ترکیبات اکسیژن دار تبدیل می گردد. سه فرایند اصلی در این زمینه عبارت از تکنولوژی تبدیل گاز به متانول ، گاز به دی متیل اتر (DME) که هنوز بطور اقتصادی مورد استفاده قرار نگرفته است و گاز به هیدروکربن های مایع می باشند که بهترین و مناسب ترین آنها ، سنتز F.T. برای تولید هیدروکربن های مایع می باشد . تکنولوژی تبدیل گاز طبیعی به مواد هیدروکربوری مایع شامل مراحل زیر است:

فرایند تولید گاز سنتز^۱

- فرایند سنتز F.T.

- بالا بردن درجه کیفیت محصول^۲

این سه فرایند به طور شماتیک در شکل ۱-۱ نشان داده شده اند. [۴]



شکل ۱-۱: نمایش شماتیک واحد فیشر - تروپش (FT) [۴]

^۱ - CO , H₂

^۲ - products upgrading

بیش از ۷۰٪ هزینه سرمایه گذاری برای فرایند GTL شرکت ساسول مربوط به تولید گاز سنتز تمیز می باشد و بیش از ۵۰٪ هزینه های سرمایه گذاری بر روی واحد SMDS^۱ شرکت شل در کشور مالزی مربوط به واحد تولید گاز سنتز می باشد. [۴]

محاسبات اقتصادی انجام شده برای تکنولوژی GTL توسط شرکت آمکونشان می دهد که برای تکنولوژی

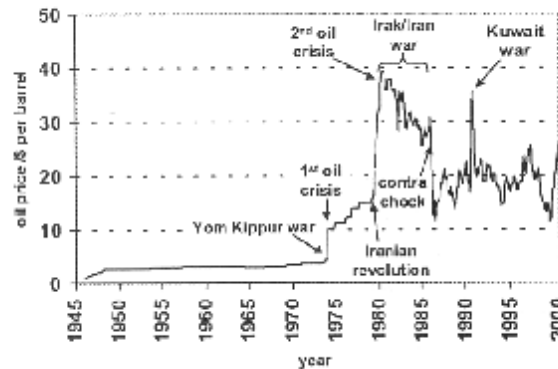
های جاری فرایند سنتز F.T. قیمت تمام شده محصول حدود $15 \$/barrel$ می باشد. [۱]

عدد فوق برای فرایند GTL شرکت شل در مالزی هم تأیید شده است. هزینه های تولید در فرایند GTL را می توان به بخش های زیر تقسیم کرد: هزینه سرمایه گذاری، هزینه گاز طبیعی و هزینه های عملیاتی.

اسپینوزا^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۹، حداقل هزینه های تولید فرایند سنتز FT در شرکت ساسول را حدود $10 \$/bbl$ برای فرایند جدید F.T. در راکتورهای دوغابی ساسول ذکر کردند. هزینه مصرف گاز طبیعی

نسبت به زغال سنگ نسبتاً پایین است. هزینه های سرمایه گذاری یک واحد GTL وابستگی شدیدی به موقعیت جغرافیایی واحد تولیدی دارد.

تغییرات قیمت نفت خام از سال ۱۹۴۶ تا سال ۲۰۰۰ در شکل ۲-۱ نشان داده شده است. [۳]



شکل ۲-۱: تغییرات قیمت نفت در سالهای مختلف

۲-۱. فرایندهای تولید گاز سنتز

گاز سنتز مخلوطی از کربن مونوکسید (CO) و هیدروژن (H_2) می باشد که از هر منبع شامل کربن می توان بدست آورد. منابع اصلی تهیه گاز سنتز عبارت از گاز طبیعی تا ۸۰٪ و نفت و زغال سنگ تا ۲۰٪ هستند. روشهای عمده تبدیل جریان خوراک به گاز سنتز به صورت ریفرمینگ^۲، اکسیداسیون جزئی^۳

^۱ _ The shell middle distillate synthesis process

^۱ _ Spinoza

^۲ _ Reforming

^۲ _ Partial oxidation

واکسیداسیون جزئی کاتالیستی^۴ می باشند. در همه موارد ، مخلوط گاز سنتز در حال تعادلی بدست آورده می شود که نسبت H_2/CO آن می تواند از طریق واکنش شیفیت گاز - آب تنظیم شود.



الف: فرایند ریفرمینگ

در فرایند ریفرمینگ ، جریان خوراک بر روی کاتالیست بر مبنای نیکل (Ni) به همراه H_2O و CO_2 در دماهای بالا (۰۷۳ تا ۱۱۷۳ k) و فشارهای متوسط (۱۰ تا ۳۰ bar) عبور می کند. ریفرمینگ بخار و ریفرمینگ اکسی بخار^۱ که ریفرمینگ اتوترمال^۲ نیز نامیده می شود ، از موقعیت تجاری خوبی برای تولید گاز سنتز در فرایندهای تولید متانول و آمونیاک برخوردار است. فرایند ریفرمینگ بخاری متان فوق العاده گرماگیر است:



برای انجام این کار کوره های بزرگی مورد استفاده قرار می گیرند. گرماگیری فرایند ریفرمینگ بخاری را به وسیله اضافه کردن اکسیژن در فرایند ریفرمینگ اتوترمال می توان جبران کرد. در گاز سنتز حاصل از فرایند ریفرمینگ بخاری تجاری نسبت H_2/CO بسیار بالا می باشد.

$$\left(\frac{H_2}{CO} = 3 \text{ تا } 7 \text{ و } \frac{CO}{CO_2} = 0.3 \text{ تا } 1.5 \right)$$

ب: فرایند اکسیداسیون جزئی:

در اکسیداسیون جزئی ، جریان خوراک با اکسیژن و بخار مخلوط شده و در یک دمای بالا (۱۰۷۳ تا k) (۱۷۷۳) وارد سیستم می گردد. خوراک با ریفرمینگ گرماگیر واکنش شیفیت گاز - آب ، به طور جزئی احتراق پیدا می کند. این فرایند برای خوراک های سنگین مانند باقی مانده های تقطیر خلأ و کراکینگ کاتالیستی FCC بسیار مناسب است. در فرایند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی وظیفه شعله را بر عهده دارند. از جمله مزایای اصلی فرایند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان نسبت به ریفرمینگ بخاری متان ، پایین بودن گرما زایی فرایند و شدت بالایی واکنشی آن می باشد.



فرایند اکسیداسیون جزئی کاتالیستی یک فرایند بسیار شناخته شده برای تولید محصول غنی از گاز H_2 برای کاربرد های فرایند پیل سوختی کوچک می باشد. [۳]
در جدول ۱-۱ اجزای گاز سنتز و انواع فرایند های کاربردی مشخص شده است. [۵]

^۴ - Catalytic Partial Oxidation

^۱ - Oxy _ Steam Reforming

^۲ - Auto thermal Reforming

جدول ۱-۱: اجزای گاز سنتز

اجزای دیگر	اجزاء (درصد حجمی)			نوع فرایند	منبع هیدروکربنی
	CO ₂	CO	H ₂		
4.1	6.6	15.5	73.8	SR (Steam Reforming)	بخار و گاز طبیعی
13.1	8.5	26.1	52.3	CO ₂ _ SR	بخار و گاز طبیعی و CO ₂
2.0	7.5	30.2	60.2	ATR (Atothermal Reforming)	گاز طبیعی ، O ₂ ، CO ₂ و بخار
0.6	2.9	28.7	67.8	گاز سازی	زغال سنگ / روغن سنگین و بخار
2.5	10.6	51.8	35.1	گاز سازی تگزاکو	زغال سنگ ، بخار و O ₂
1.3	2.5	66.1	30/1	گاز سازی شل / کوپر	زغال سنگ ، بخار و O ₂
12.3	29.7	18.9	39.1	گاز سازی لورگی	زغال سنگ ، بخار و O ₂

۳-۱. سنتز فیشر - تروپش

فرایند واکنش فیشر - تروپش به عنوان قلب عملیات فرایند GTL مطرح می باشد. واکنش فوق العاده گرمای F.T. باعث تبدیل گاز سنتز به مقدار زیادی از هیدروکربن های خطی به صورت زیر می گردد:



شرایط واکنش صنعتی FT در محدوده دمایی ۴۷۳ تا ۵۷۳ k و فشاری ۲۵ تا ۴۰ bar می باشد. فرایند F.T. قدمتی نزدیک به ۸۰ سال دارد [۵]. هیدروژناسیون CO توسط نیکل و کبالت ابتدا توسط ساباتیروسندرنز در سال ۱۹۰۲ گزارش شده است. اما فرایند اصلی تولید هیدروکربن ها و ترکیبات اکسیژن دار در سال ۱۹۲۳ توسط فرانس فیشر و هانس تروپش به طور آزمایشگاهی انجام شد و اولین واحد تجاری آن در سال ۱۹۳۰ برپا گردید. [۶]

در جدول ۲-۱ به طور خلاصه تاریخچه ای از سنتز F.T. از آغاز تا کنون ارائه شده است.

جدول ۲-۱: خلاصه ای از تاریخچه سنتز F.T. [۷]

سال	کار انجام شده
۱۸۹۷	توسط Losanitsch و Jovitschitsch : - تبدیل CO و H ₂ به محصولات مایع با استفاده از تخلیه الکتریکی - اولین محصول تولیدی این فرایند فرم آلدئید بود
۱۹۰۲	توسط Sabatier و Senderens : - تبدیل CO و H ₂ به متان با استفاده از کاتالیست نیکل
۱۹۲۳	توسط Fischer و Tropsch :

^۱ - Sabatier & Senderens

- تبدیل CO و H_2 به هیدروکربن های مایع با استفاده از کاتالیست های Co و Fe و Ru	
اولین پتنت ارائه شده توسط آلمانها برای فرایند FT	۱۹۲۵
اولین واحد تجاری در آلمان شروع به کار کرد.	۱۹۳۶
فرایند فیشر - تروپش در طول جنگ:	۱۹۴۴
- تولید bbl/day ۱۶۰۰۰ در آلمان	
- تولید bbl/day ۱۵۰۰ در ژاپن	
تولید سوخته های سنتزی در آمریکا:	
- انتقال واحد تولیدی آلمان به لویزیانای آمریکا	۱۹۴۷-۱۹۵۲
- ساخت واحد FT با خوراک گاز طبیعی با ظرفیت ۱۲۰ bpd در مونتبلوی آمریکا توسط نگزاکو	
ساخت واحد هیدروکول با ظرفیت ۵۰۰۰ bpd توسط شرکت	
Hydrocarbon Res _ در برونسویل (Brownsville) آمریکا	۱۹۵۰-۱۹۵۳
راه اندازی یک واحد تجاری FT با استفاده از فرایند دوغابی در آلمان با استفاده از کاتالیست Fe توسط	
Kolbel - Ackerman در آلمان	۱۹۵۳
راه اندازی واحد SASOL_1 در ساسولزبرگ آفریقای جنوبی با استفاده از کاتالیست آهن و راکتورهای بستر	
ثابت و بستر سیال توسط شرکت ساسول با ظرفیت ۸۰۰۰ bpd	۱۹۵۵
راه اندازی یک واحد نیمه صنعتی توسط Solf to Royal Dutch shell با استفاده از کاتالیست Co در	
راکتور بستر ثابت با ظرفیت ۳۵ bpd	۱۹۷۵-۱۹۸۵
راه اندازی واحد تولید F.T. با ظرفیت ۱۵۰۰۰۰ bpd در اسکاندای آفریقای جنوبی با استفاده از کاتالیست Fe	
و راکتورهای بستر سیال توسط ساسول	۱۹۸۰
عملیات نیمه صنعتی توسط شرکت نفتی Mobil	
راه اندازی واحد Sasol_3 در اسکاندای آفریقای جنوبی	۱۹۸۰
راه اندازی واحد ۱۰۰ bpd با فرایند Synthol در ساسولزبرگ آفریقای جنوبی توسط شرکت ساسول	۱۹۸۲
	۱۹۸۳
راه اندازی راکتور دوغابی نیمه صنعتی با ظرفیت ۳۵ bpd با استفاده از کاتالیتهای Fe و Co و گاز طبیعی	
توسط Chemicals و Airproducts	۱۹۸۴
راه اندازی راکتور دوغابی با ظرفیت ۲۰۰ bpd با استفاده از کاتالیست Co توسط Exxon	
راه اندازی واحد سنتز F.T. با ظرفیت ۲ bpd توسط Syntroleum با استفاده از کاتالیست Co و خوراک گاز	۱۹۸۹-۱۹۹۰
طبیعی	
راه اندازی واحد تجاری با راکتور پیشرفته Synthol با ظرفیت ۳۵۰۰ bpd و راکتور دوغابی نیمه صنعتی	
با ظرفیت ۱۰۰ bpd با استفاده از کاتالیست Co توسط شرکت ساسول	۱۹۸۹-۱۹۹۰
راه اندازی واحد F.T. با ظرفیت ۲۲۵۰۰ bpd توسط شرکت ساسول با استفاده از کاتالیست Fe و گاز طبیعی	
با تکنولوژی فرایندی Synthol	۱۹۸۹-۱۹۹۰
راه اندازی واحد F.T. با ظرفیت ۲۵۰۰ bpd با کاتالیست Co و راکتور دوغابی توسط ساسول	
	۱۹۹۱-۱۹۹۲
راه اندازی واحد F.T. در بنتولای مالزی با ظرفیت ۱۲۵۰۰ bpd توسط شرکت Shell با استفاده از کاتالیست	
Co و راکتور بستر ثابت	۱۹۹۳

راه اندازی واحد F.T با ظرفیت ۷۰ bpd در Bellingham با کاتالیست Co و راکتور دوغابی توسط شرکتهای Bp Amoco و Syntroleum .	۱۹۹۸
---	------

فرایند های جداسازی محصولات و بالابردن کیفیت نهایی مواد مایع و واکنش سنتز FT از جمله فرایند های اساسی فرایند GTL می باشد. بعضی از فرایندهای ممکن برای محصولات FT عبارتند از: هیدروکراکینگ ، عملیات تقطیر ، ریفرمینگ کاتالیستی ، الکیلاسیون و ایزومریزاسیون . سوختهایی تولید شده با سنتز FT به علت عدم وجود آروماتیکها و ترکیبات سولفوری از کیفیت نسبتاً بالایی برخوردار هستند. جریان محصول شامل انواع مختلف سوختهها مانند LPG ، بنزین ، سوخت دیزل و سوخت جت می باشند.

سوختهایی مختلف استخراج شده از فرایند FT در جدول ۳-۱ آمده است. [۸]

جدول ۳-۱: اسامی سوختهها و اجزای مختلف هیدروکربوری [۸]

نام	مترادف	اجزاء
سوخت گازی		$C_1 - C_2$
LPG		$C_3 - C_4$
بنزین		$C_5 - C_{12}$
نفثا	سوخت جت	$C_8 - C_{12}$
کروسین	نفث سوخت	$C_{11} - C_{13}$
دیزل	سبک	$C_{13} - C_{17}$
ترکیبات میان - تقطیری		$C_{10} - C_{20}$
موم نرم		$C_{19} - C_{23}$
موم متوسط		$C_{24} - C_{35}$
موم سخت		C_{35}^+

فرایند FT بطور مستقیم تولید مومهای با کیفیت بالا می کند که برای کاربرد در صنایع مختلف از جمله صنایع غذایی ، آرایشی و دارویی مناسب هستند و اولفین های تولیدی $C_9 - C_{15}$ برای کاربرد در صنایع شوینده ها و پارافین ها مناسب برای روانسازها می باشند. [۴]

کمپانی شل در بنتولای مالزی یک واحد تولید سنتز FT با راکتور بستر ثابت و کاتالیست کبالت بنا کرده است. محصولات عمده این واحد تولیدی عبارتند از : محصولات میان تقطیری SMDS که برای تولید موادی مانند بنزین ، نفث و ۰۰۰ ، خوراک برای صنایع شوینده ها شامل پارافین های خطی C_{10-13} و C_{14-17} ،

حلالهای SMDS که برای تولید چسب و ۰۰۰ بکار می روند [۹]

شکل ۳-۱ شمائی از محصولات تولیدی از فرایند FT نشان داده شده است. [۱۰]