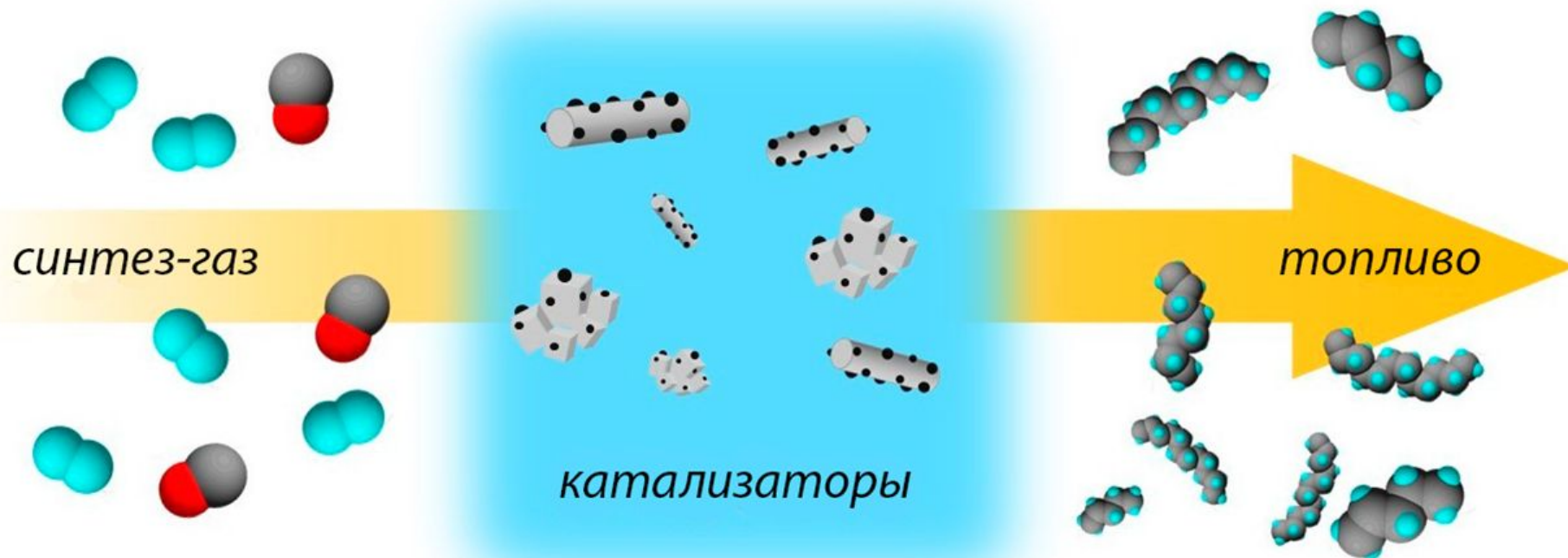


Липецкий государственный технический университет
Физико-технологический факультет
Кафедра промышленной теплоэнергетики

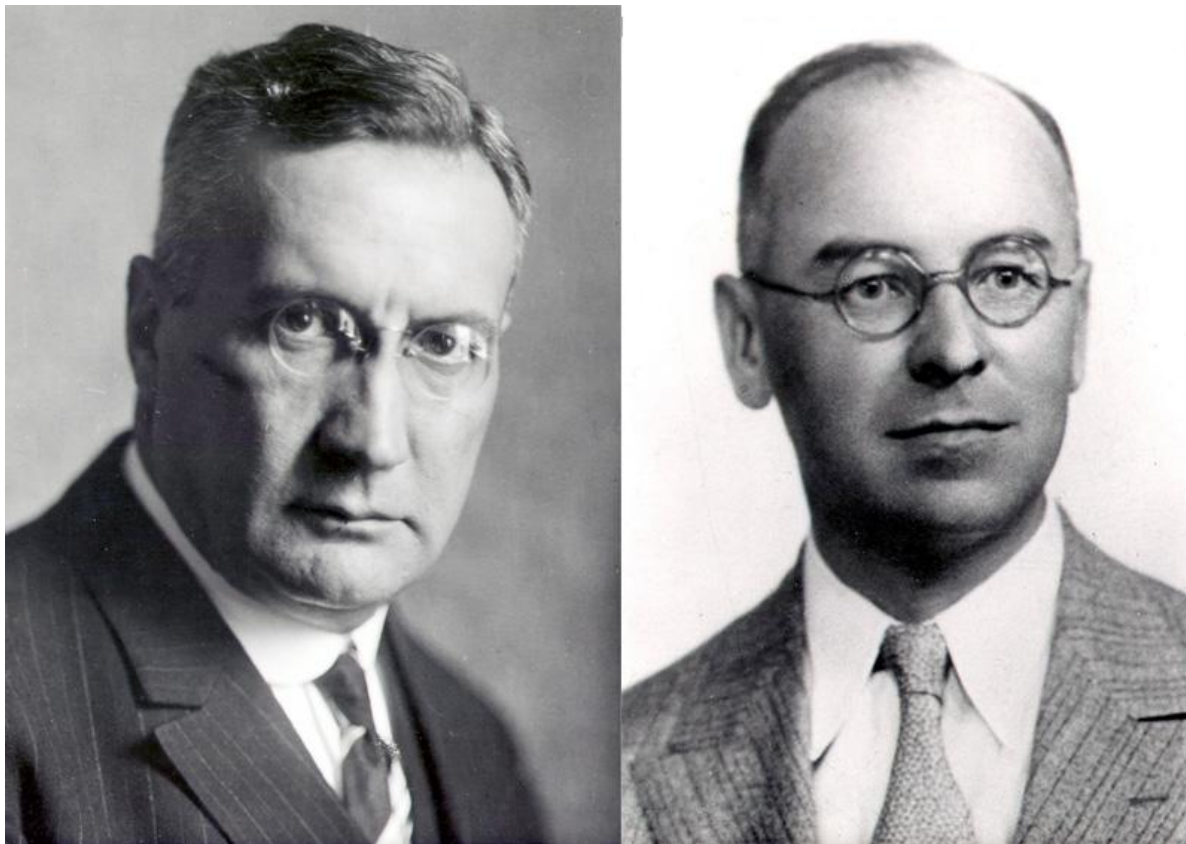
ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША



Выполнил студент группы
М-ТЭ-18-1 Кирин А. Ю.

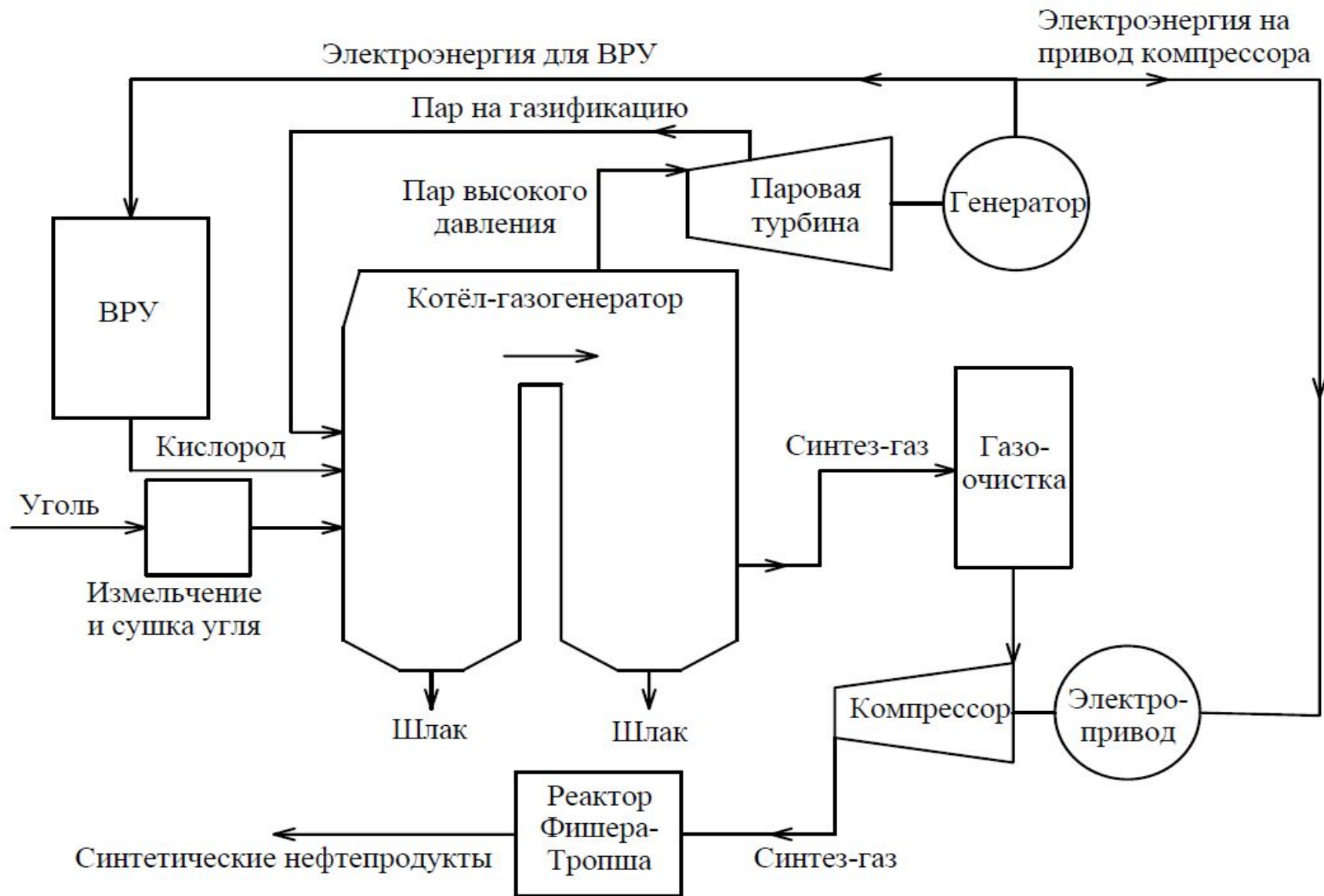


Сведения из истории



Процесс синтеза Фишера-Тропша был впервые разработан немецкими химиками Францом Фишером и Гансом Тропшем в конце 20-х годов 20 века. В 1930 - 40 гг. на основе технологии Фишера-Тропша в Германии было налажено производство синтетического бензина.

Получение синтетических нефтепродуктов из каменного угля

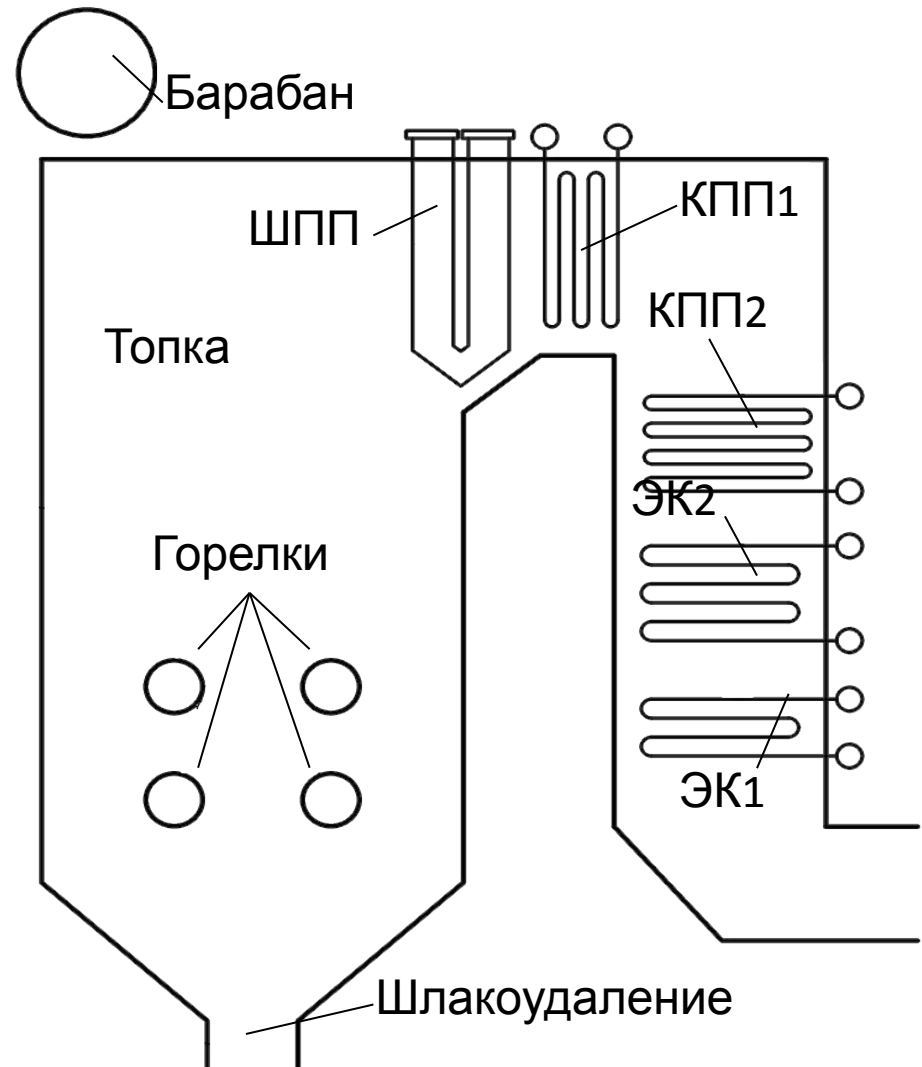
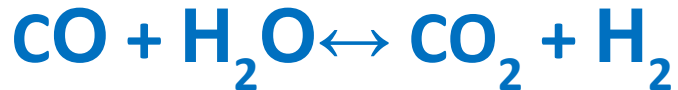


Получение синтез-газа

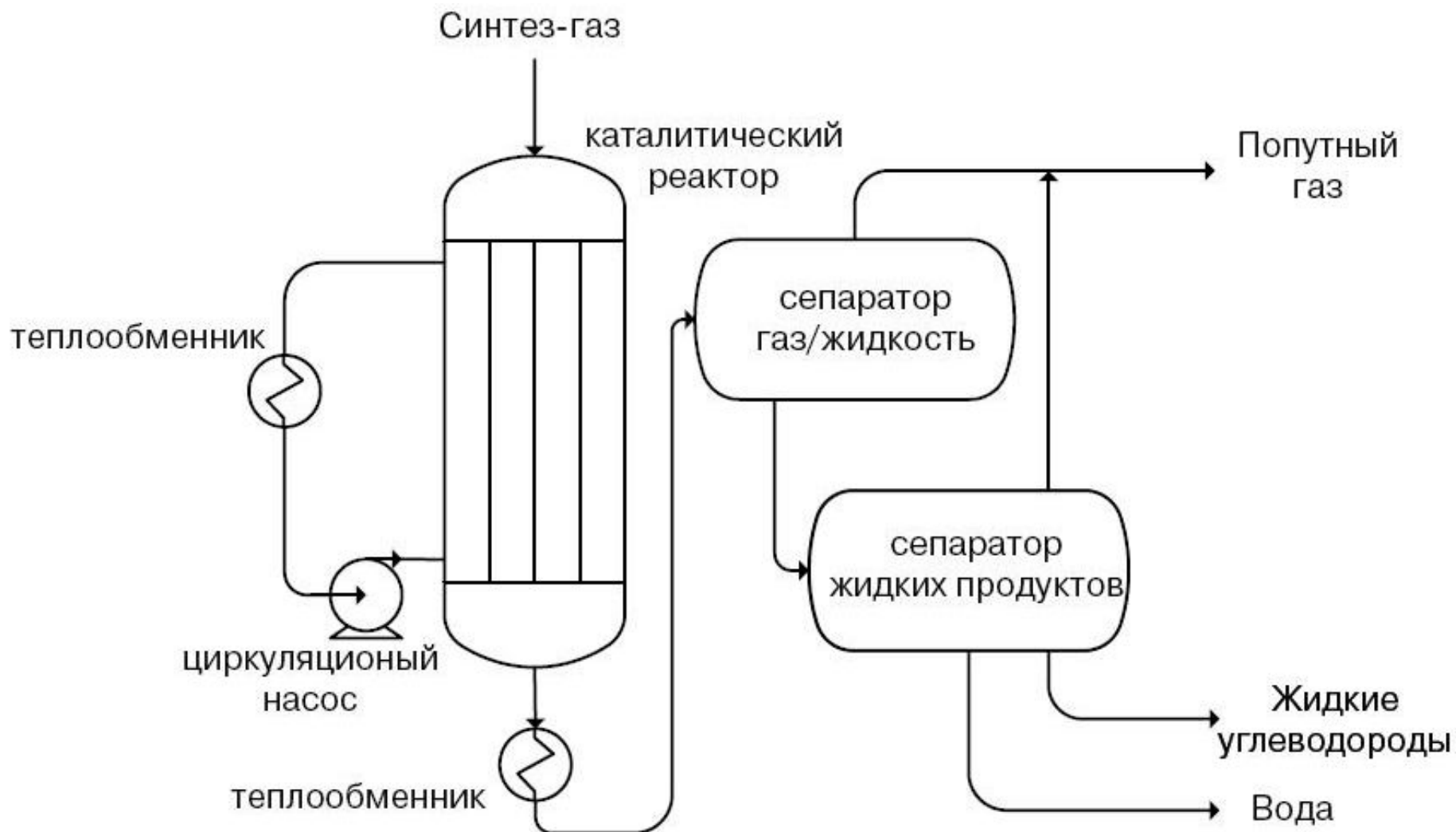
Основные реакции:



Побочные реакции:



Принципиальная схема процесса синтеза Фишера-Тропша




Типы реакторов

стационарным
слоем

суспендированным
слоем

 Конструкция реактора во многом определяется видом продуктов, для получения которых он предназначен.

 Реактор должен обеспечивать высокую скорость превращения синтез-газа, изотермичность, эффективный отвод тепла, минимальные потери катализатора.

 Наиболее серьёзная проблема – это эффективный теплоотвод.

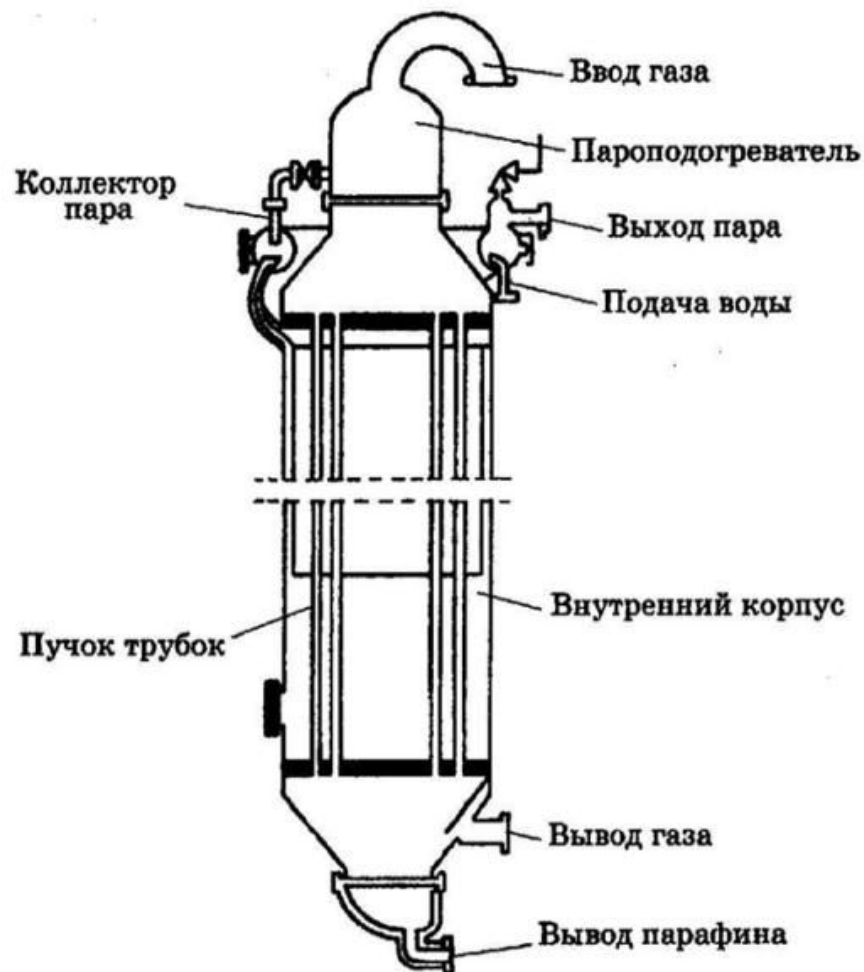
Реакторы со стационарным слоем катализатора

Является реактором трубчатого типа. Катализатор находится в трубах, а в межтрубном – водный конденсат.

Способ отвода выделяющейся теплоты – испарение в межтрубном пространстве

водного конденсата

- $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$
(кобальтовый катализатор)
- $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CO}_2 + \text{Q}$ (железный катализатор)
- Побочные реакции:
- Диспропорционирование CO:
- $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
- Реакция водяного газа:
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Метанирование: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Реакторы со стационарным слоем катализатора



Плюсы:

- Просты в эксплуатации;
- Не создают проблем с отделением катализатора;
- Могут использоваться для получения продуктов любого состава.



Минусы:

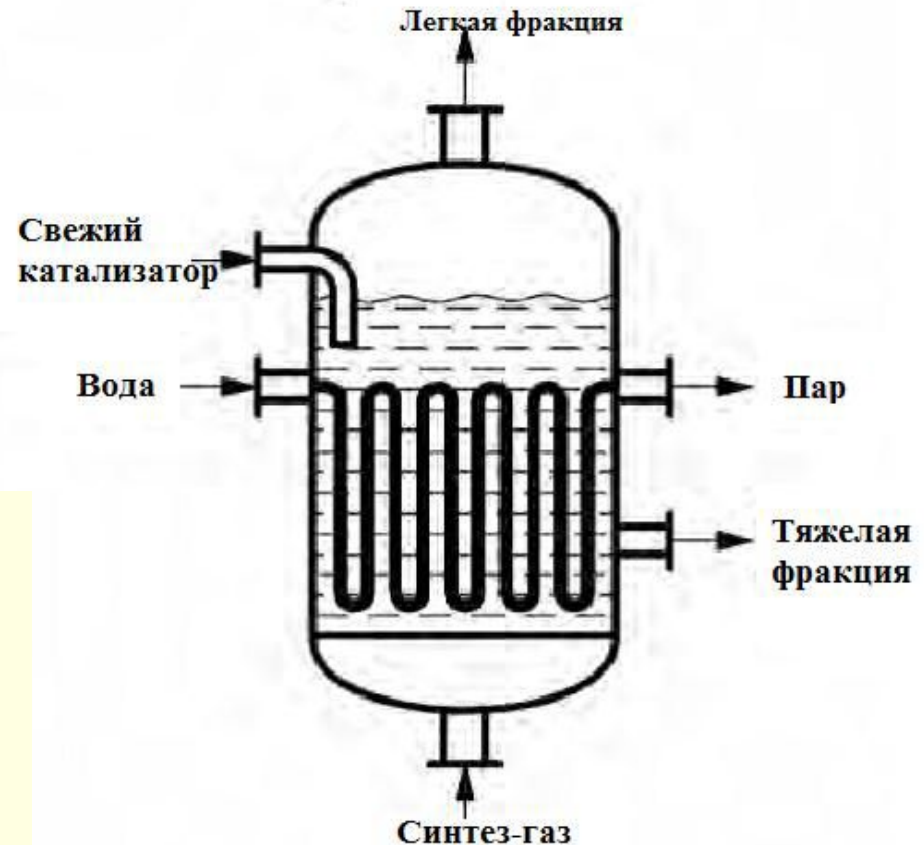
- Сложность в изготовлении;
- Большая металлоёмкость;
- Сложность процедуры перегрузки катализатора;
- Значительный перепад давления по длине;
- Неравномерная нагрузка катализатора по синтез-газу из-за проскока газа в зонах с меньшим сопротивлением;
- Недостаточный теплоотвод (скорость синтез-газа 8 см/с) из-за низкой теплопроводности стац. слоя 8

Реакторы с суспендированным слоем катализатора

Барботажный колонный реактор. Катализатор суспендирован в жидкости.

Способ отвода выделяющейся теплоты – испарение в трубах теплообменника

- $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$ (кобальтовый катализатор)
- $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{CO}_2 + \text{Q}$ (железный катализатор)
- Побочные реакции:
- Диспропорционирование CO:
- $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$
- Реакция водяного газа:
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Метанирование: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Реакторы с суспендированным слоем катализатора



Плюсы:

- Более низкая стоимость (меньше на 25 %);
- Выигрыш в стоимости компрессии синтез - газа (так как перепад давления в реакторе в 4 раза меньше);
- Меньшее (в 4 раза) количество катализатора, необходимого для производства тонны продуктов;
- Лучшая изотермичность и отсутствие необходимости остановки реактора для замены катализатора.



Минусы:

- Катализатор больше отравляется сероводородом;
- Катализатор должен обладать устойчивостью к истиранию и стойкостью к гидротермальным воздействиям.

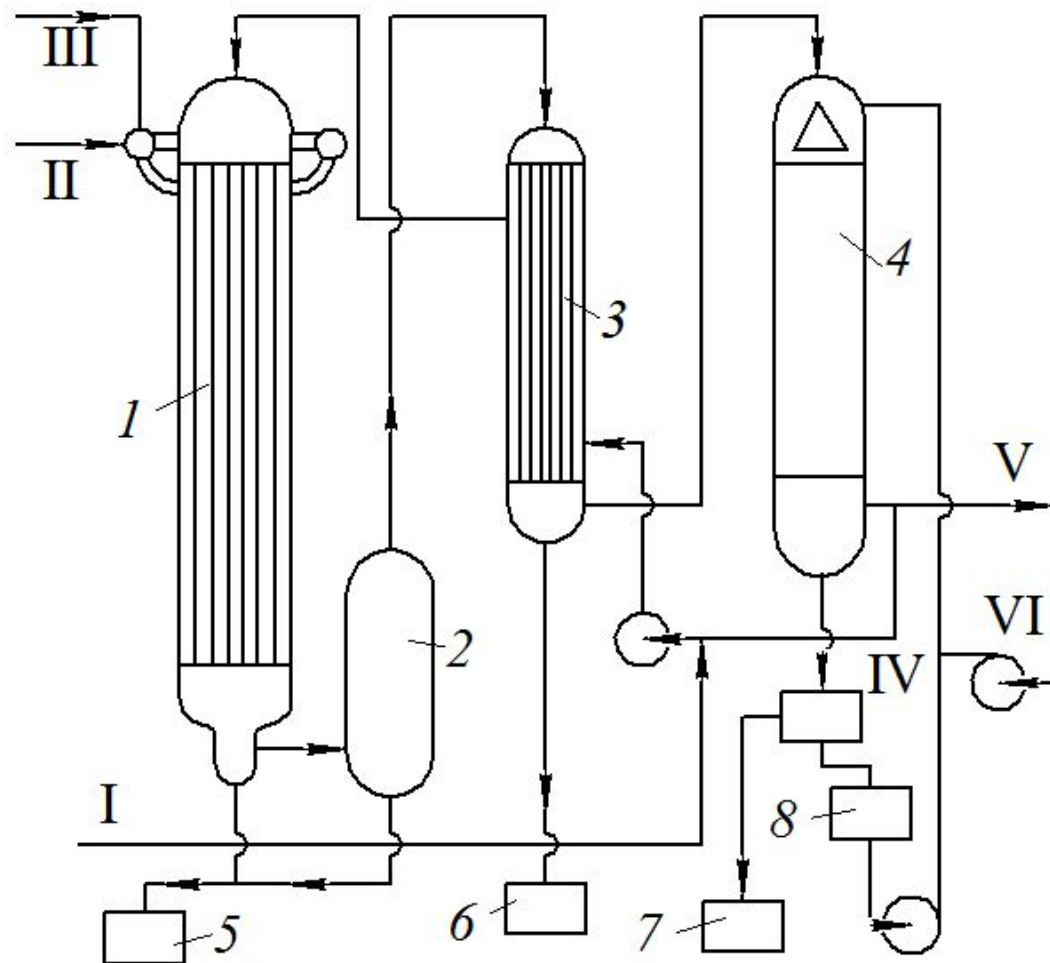
Виды катализаторов

Активный металл	Цена	Активность			Условия активности	Основные продукты
		СФТ	В реакции водяного пара	В реакции гидрирования		
Ni	Высокая	Низкая	Низкая	Очень высокая	t = 150÷200° С p = 1 бар	CH ₄ и соединения с СО
Fe	Низкая	Средняя	Средняя	Низкая	t = 250÷300° С p = 1-4 МПа	Разветвл. парафины
Co	Средняя	Средняя	Низкая	Средняя	t = 200÷240° С p = 0,1-2 МПа	Линейные парафины
Ru	Очень высокая	Высокая	Низкая	Средняя	t = 200÷250° С p = 1-2 бар	CH ₄ и в.м. парафины при 15 МПа

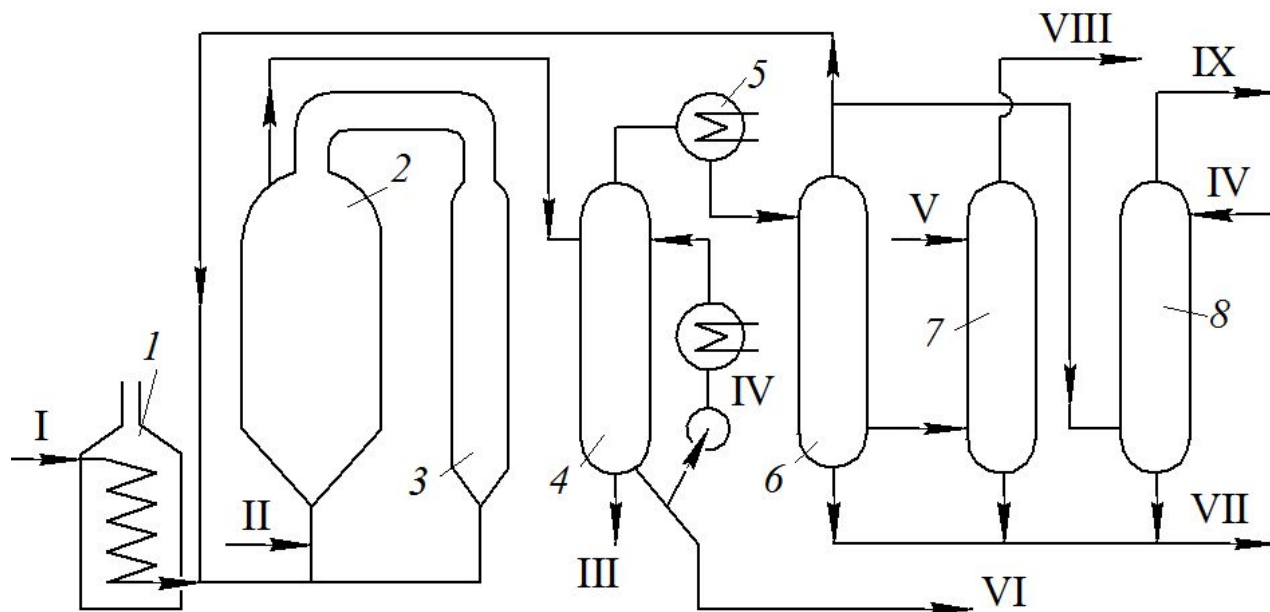
Технологическая схема СФТ на железном катализаторе (стационарный слой)

Аппараты: 1 – реактор;
2 – мультициклон;
3 – теплообменник;
4 – конденсатор;
5 – сборник парафина;
6 – сборник высококипящих углеводородов;
7 – сборник легких углеводородов;
8 – сборник реакционной воды.

Потоки: I – синтез-газ;
II – питательная вода;
III – пар;
IV – циркулирующий газ;
V – остаточный газ;
VI – щелочь.



Технологическая схема СФТ в газовой фазе (взвешенный слой)



Аппараты: 1 – подогреватель; 2 – реактор; 3 – холодильник; 4 – колонна-сепаратор; 5 – конденсатор; 6 – разделительная колонна; 7 – колонна для промывки бензина; 8 – колонна для промывки газа.

Потоки: I – синтез-газ; II – ввод свежего катализатора; III – суспензия катализатора; IV – циркулирующее масло; V – вода; VI – вода и водорастворимые продукты; VII – тяжелое масло; VIII – бензин; IX – отходящий газ.

Продукты синтеза Фишера-Тропша и их характеристики



Воск – углеводороды

C_{19+}



Дизельное топливо

Дизельное топливо – тяжёлые углеводороды



Керосин – смесь углеводородов $C_{10} - C$



Нафта – смесь углеводородов $C_5 - C_{10}$

$- C_{10}$



Газообразные углеводороды ($C_2 - C$)

Теплообменные процессы

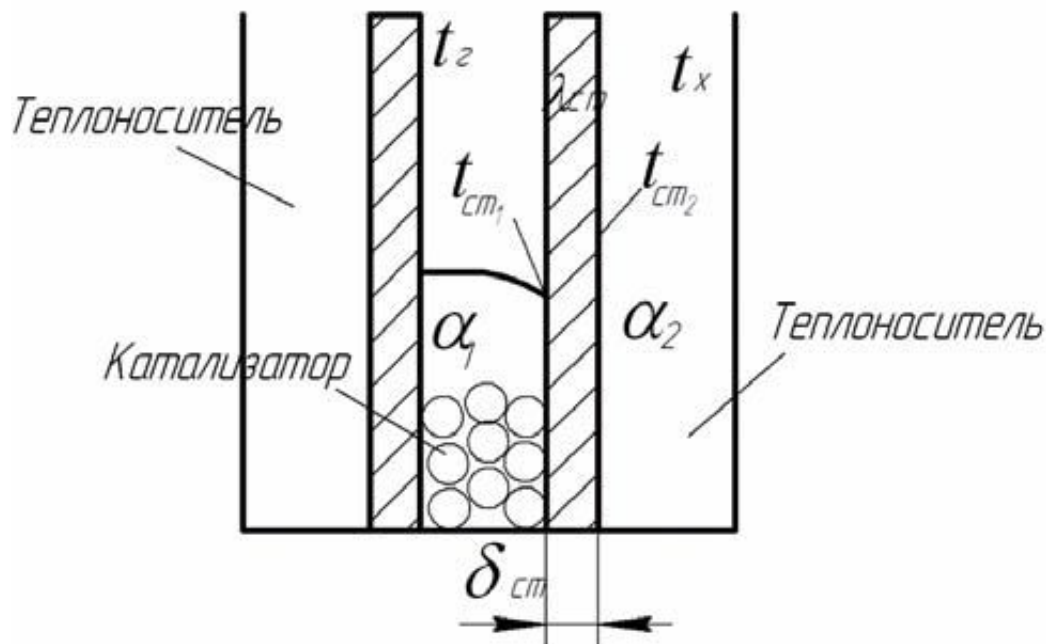
Общее уравнение для теплопередачи:

$$Q = K \cdot F(t_r - t_x);$$
$$K = 1 / (1/\alpha_1 + \delta/\lambda + 1/\alpha_2),$$

где α_1 – коэффициент теплоотдачи потока газа;

α_2 – коэффициент теплоотдачи охлаждающего теплоносителя;

δ и λ – толщина стенки и коэффициент теплопроводности материала реакционной трубки



Значительное повышение температуры реакции СФТ ведет к снижению селективности процесса, образованию метана, закоксовыванию катализаторов и, в конечном итоге, к их дезактивации и спеканию.

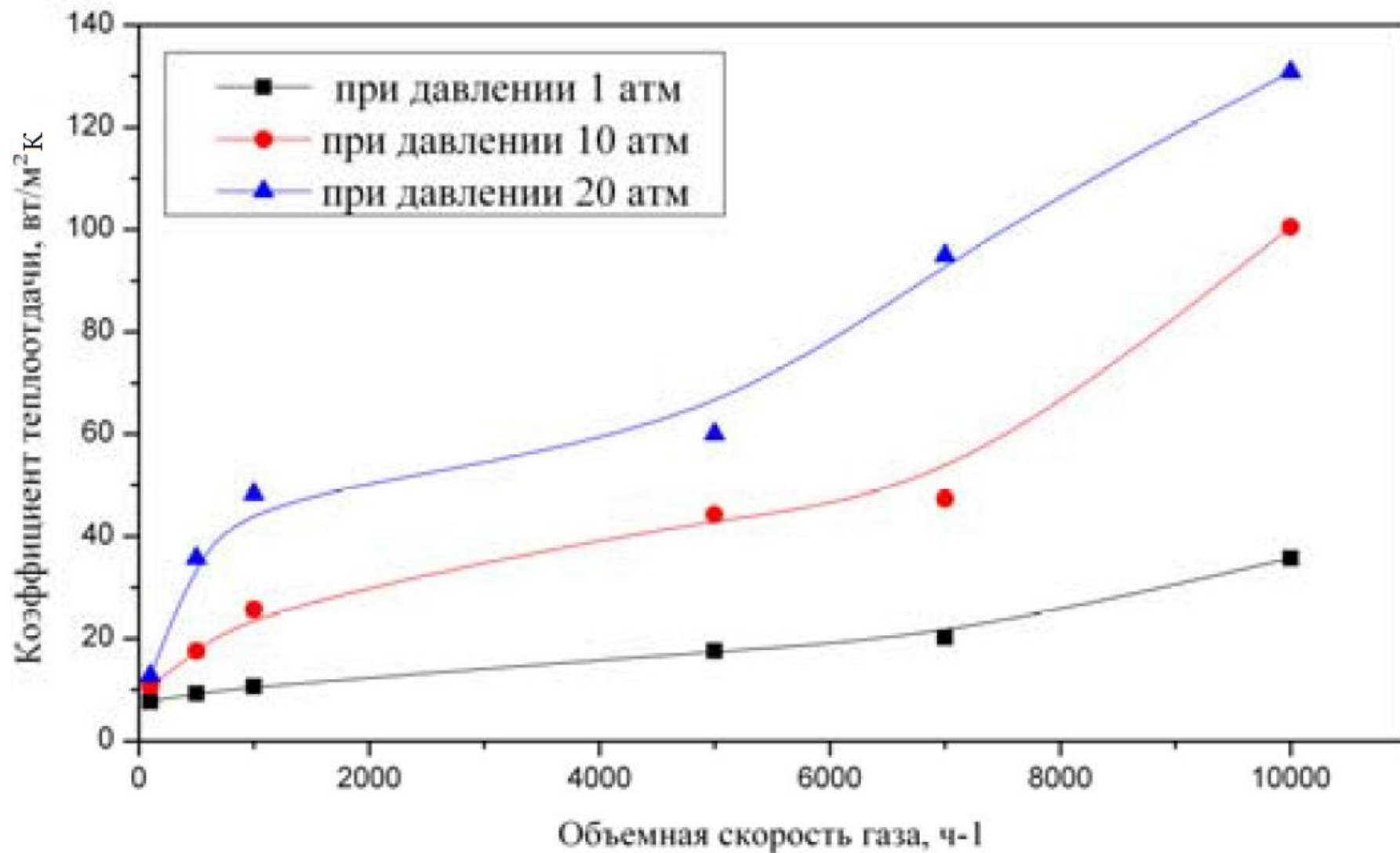
Исходные данные для анализа теплообмена

Состав синтез-газа



Название величины	Размерность	Значение
Интервал давлений	МПа	0,1-2,0
Интервал объёмной скорости газов	ч ⁻¹	100-10000
Средняя молекулярная масса синтез-газа	кг/моль	$25,8 \cdot 10^{-3}$
Кинематическая вязкость синтез-газа при 200 °С	м ² /с	$0,737 \cdot 10^{-4}$
Удельная теплоёмкость синтез-газа	Дж/(кг · К)	7748,5
Теплопроводность синтез-газа	Вт/(м · К)	0,091
Диаметр частицы катализатора	м	$3 \cdot 10^{-3}$
Удельная поверхность частиц катализатора	м ² /м ³	847
Объём катализатора	м ³	0,00178
Радиус трубки	м	$13 \cdot 10^{-3}$
Длина трубки	м	3,3
Коэффициент объемного расширения	1/К	$3,66 \cdot 10^{-3}$

Зависимость коэффициента теплоотдачи от ОСГ



Теплоперенос каталитической частицы

Уравнение для температуры гранулы катализатора:

$$\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + \Delta W_{\text{FT}},$$

где ΔW_{FT} – мощность тепловыделений в единице объёма в Вт/м³.

Уравнение конвективного теплообмена гранулы с жидким флюидом (предполагаем, что внутри гранулы находится только флюид):

$$-\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} = \alpha_p (T_p - T_f) \quad \text{при} \quad r = \frac{d_p}{2}.$$

где α_p – коэффициент теплоотдачи гранулы, омываемой жидким флюидом в Вт/(м² · К).

В центре гранулы выполняется условие симметрии:

$$\frac{\partial T_p}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0.$$

Массоперенос каталитической частицы

Уравнения баланса концентрации компонентов С-Г в пористой

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{CO}}^{(i)} \frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial r} \right) - C_{\text{cat}} \omega_{\text{FT}},$$

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{H}_2}^{(i)} \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial r} \right) - 2 C_{\text{cat}} \omega_{\text{FT}}.$$

где C_{CO} , C_{H_2} – молярные концентрации оксида углерода и водорода внутри гранулы в моль/м³;

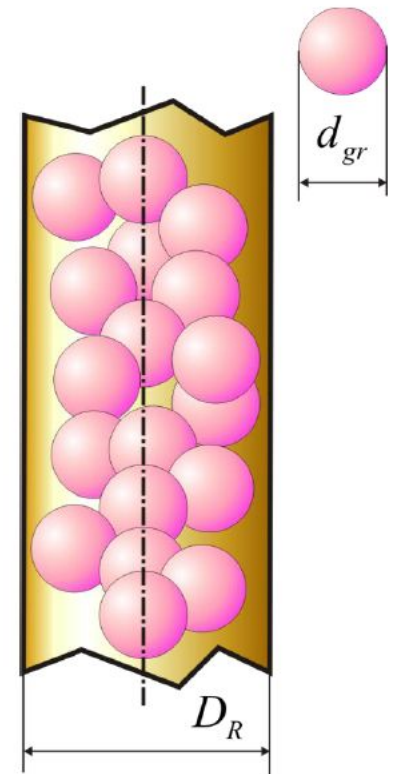
ω_{FT} – скорость расходования С-Г на единицу массы катализатора в моль/(кг·с);

C_{cat} – массовая концентрация кобальтового катализатора в объёме гранулы в кг/м³;

D_{CO} , D_{H_2} – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов С-Г внутри гранулы в м²/с;

r – радиальная координата;

t – время.



Массоперенос каталитической частицы

Условия диффузионного обмена на внешней поверхности

$$-D_{\text{CO}}^{\text{gr}} \frac{\partial C_{\text{CO}}^{\text{gr}}}{\partial r} = Sh_{\text{CO}} \frac{D_{\text{CO}}^{\text{syn}}}{d_p} (C_{\text{CO}}^{\text{gr}} - C_{\text{CO}}^{\text{syn}}), \quad -D_{\text{H}_2}^{\text{gr}} \frac{\partial C_{\text{H}_2}^{\text{gr}}}{\partial r} = Sh_{\text{H}_2} \frac{D_{\text{H}_2}^{\text{syn}}}{d_p} (C_{\text{H}_2}^{\text{gr}} - C_{\text{H}_2}^{\text{syn}}).$$

где $D_{\text{CO}}^{\text{gr}}, D_{\text{H}_2}^{\text{gr}}$ – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов С-Г внутри гранулы в $\text{м}^2/\text{с}$;

$D_{\text{CO}}^{\text{syn}}, D_{\text{H}_2}^{\text{syn}}$ – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов С-Г в продуктах синтеза в $\text{м}^2/\text{с}$;

$C_{\text{CO}}^{\text{gr}}, C_{\text{H}_2}^{\text{gr}}$ – молярные концентрации оксида углерода и водорода внутри гранулы в $\text{моль}/\text{м}^3$;

$C_{\text{CO}}^{\text{syn}}, C_{\text{H}_2}^{\text{syn}}$ – молярные концентрации оксида углерода и водорода в продуктах синтеза в $\text{моль}/\text{м}^3$;

$Sh_{\text{CO}}, Sh_{\text{H}_2}$ – критерии Шервуда (диффузионный Нуссельт) для компонентов синтез-газа.

В центре гранулы выполняется условие симметрии:

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}^{\text{gr}}}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_{\text{H}_2}^{\text{gr}}}{\partial r} = 0.$$

Применение синтеза Фишера-Тропша



Pearl (Катар) - Shell, 2011

6 млн т/год синтетического топлива



Bintulu (Малайзия) - Shell, 1993



Oryx (Катар) - Sasol, 2006

**1,5 млн т/год синтетического
топлива**



**Новокуйбышевский НПЗ –
планируется к запуску первая в
России установка по получению
син. топлива**



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!

