



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Platforma PGEDU+: Rozwój kwalifikacji i kompetencji osób dorosłych

Metody otrzymywania paliw syntetycznych z syngazu

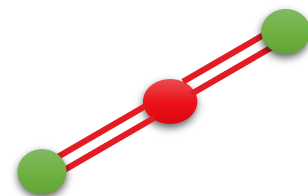
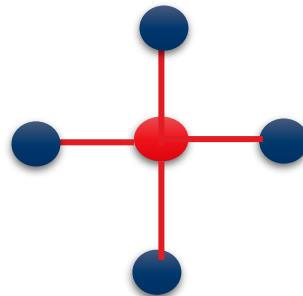
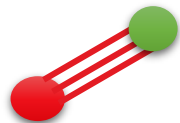
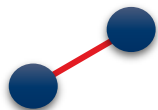
dr inż. Izabela Frąckiewicz

Centrum Technologii Wodorowych, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027



Gazem syntezowym nazywamy mieszaninę gazów: głównie wodoru (H_2) i tlenku węgla(II) (CO), oraz w mniejszych ilościach dwutlenku węgla (CO_2) oraz metanu, w zmiennych proporcjach. Skład gazu syntezowego zależy od metody otrzymywania.





Najważniejszymi komponentami gazu syntezowego są wodór oraz tlenek węgla(II). W zależności od wybranej metody otrzymywania uzyskuje się różny stosunek $\text{H}_2:\text{CO}$. Wykorzystanie syngazu, a tym samym metoda produkcji zależy odżądanego stosunku $\text{H}_2:\text{CO}$ w strumieniu!

Zastosowania gazu syntezowego:

1. Do syntezy SNG (synthetic natural gas) – syntetycznego gazu ziemnego na drodze metanizacji
2. Do syntezy cięższych węglowodorów metodą Fishera-Tropscha
3. Do syntezy metanolu, w tym e-metanolu,
4. Do syntezy eteru dimetylowego,
5. Do syntezy amoniaku -> nawozów.....



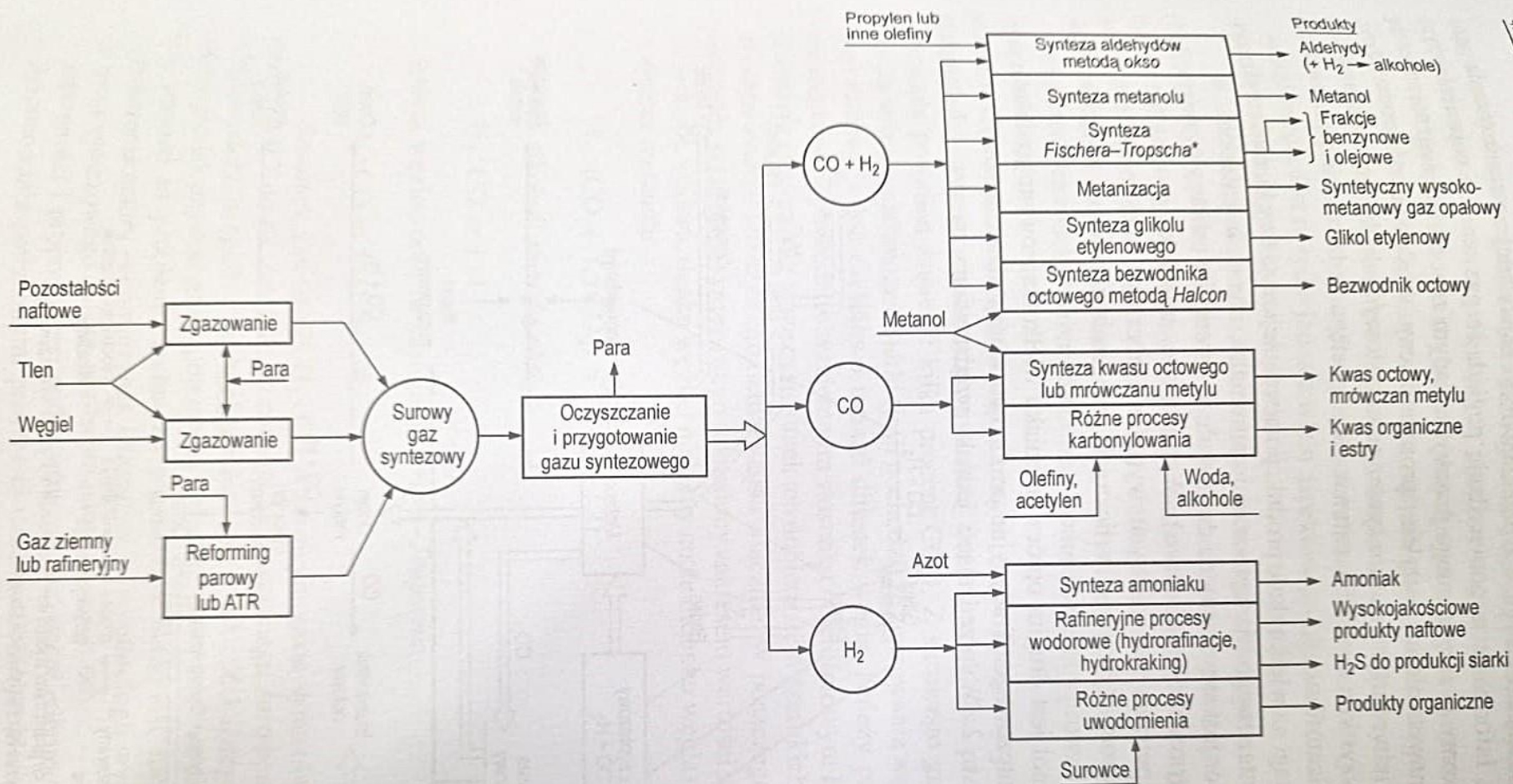
Najważniejszymi komponentami gazu syntezowego są wodór oraz tlenek węgla(II). W zależności od wybranej metody otrzymywania uzyskuje się różny stosunek $\text{H}_2:\text{CO}$. Wykorzystanie syngazu, a tym samym metoda produkcji zależy odżądanego stosunku $\text{H}_2:\text{CO}$ w strumieniu!

Zastosowania gazu syntezowego:

1. Do syntezy SNG (synthetic natural gas) – syntetycznego gazu ziemnego na drodze metanizacji
2. Do syntezy cięższych węglowodorów metodą Fishera-Tropscha
3. Do syntezy metanolu, w tym e-metanolu,
4. Do syntezy eteru dimetylowego,
5. Do syntezy amoniaku -> nawozów.....

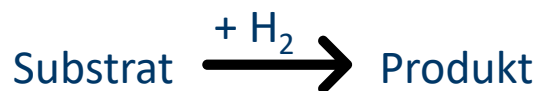


Metody produkcji oraz kierunki wykorzystania gazu syntezowego





Reakcje uwodornienia



Przyłączenie wodoru cząsteczkowego do nienasyconych podwójnych, potrójnych oraz w pierścieniu aromatycznym wiązań łączących atomy węgla lub do wiązań C=N i C=O



Reakcje odwodornienia



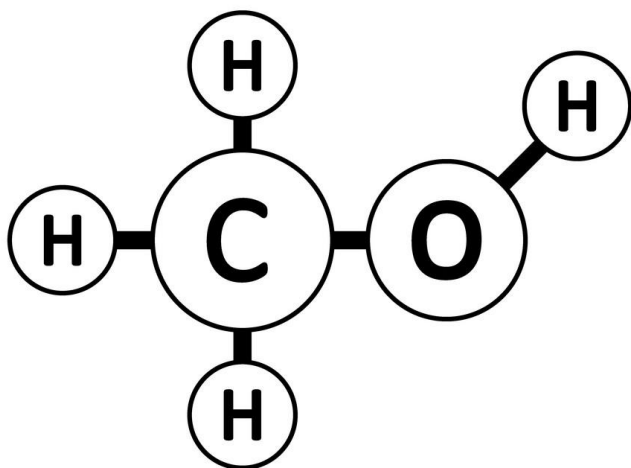
Odszczepienie wodoru cząsteczkowego z wiązań typu C-C, C-O oraz C-N



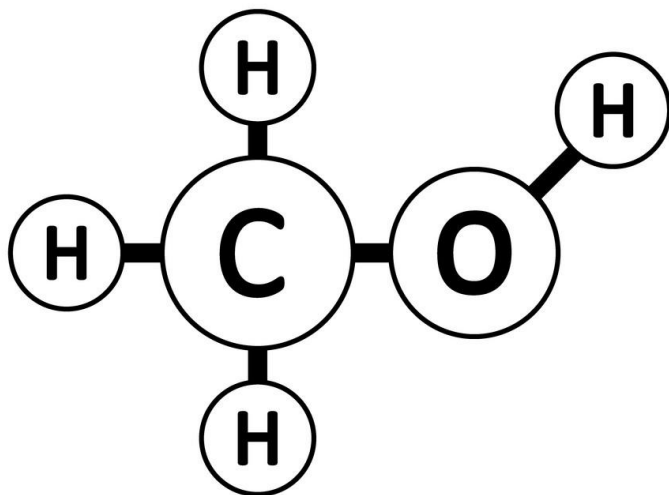
- Metanol,
- Eter dimetylowy,
 - Metan
- Woski, benzyny



Metanol- podstawowe właściwości



- ✓ związek należący do grupy alkoholi i jest najprostszym, alifatycznym przedstawicielem swojej grupy,
- ✓ Składa się atomów węgla, wodoru oraz tlenu,
- ✓ Bezbarwna, lotna ciecz
- ✓ Miesza się z wodą w każdym stosunku,
- ✓ Spala się bladoniebieskim płomieniem,
- ✓ Silna trucizna,
- ✓ Masa molowa; 32,04 g/mol,
- ✓ Gęstość (RT) – 0,792 g/cm³,
- ✓ Lepkość 0,544-0,59 mPas,
- ✓ Temperatura wrzenia 64,7°C,
- ✓ Temperatura topnienia -98 ° C

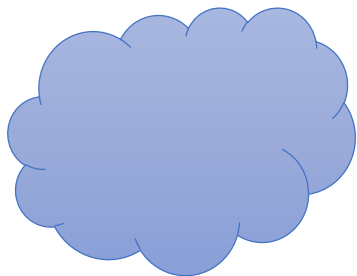


- ✓ Paliwo – silniki spalinowe (statki) oraz w ogniach paliwowych MFC,
- ✓ Jako rozpuszczalnik w syntezie chemicznej,
- ✓ Substrat do produkcji chemikaliów, tworzy sztucznych, barwników, materiałów wybuchowych, paliwa MTBE



Metanol jest postrzegany jako potencjalny zamiennik lub dodatek do tradycyjnej mieszanki paliwowej. Jednak ze względu na jego właściwości istnieją pewne bariery wdrożenia:

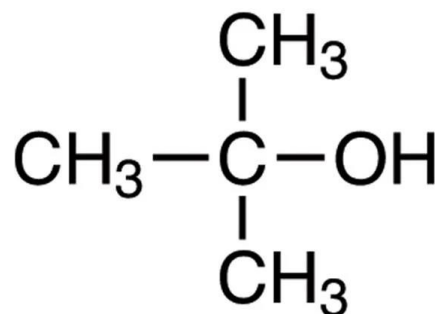
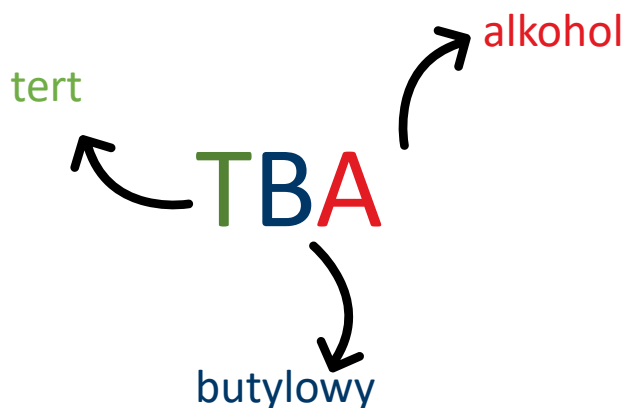
- ❖ Konieczność dostosowania silników do pracy na paliwie metanolowym,
- ❖ Niewystarczająca sieć dystrybucyjna metanolu,
- ❖ Szkodliwość par będących wynikiem lotności oraz spalania paliwa metanolowego – emisje metanolu i formaldehydu,
- ❖ Problem tzw. tolerancji wodnej.





Tolerancja wodna

Mieszanki paliwowe zawierające metanol muszą spełniać rygorystyczne wymagania odnośni zawartości wody. W związku z tym, że metanol i woda mieszają się w każdych proporcjach nawet najmniejsze ilości wody w mieszance paliwowej powodują, szczególnie zimą, rozwarstwienie warstw węglowodorowej i metanolowo-wodnej. Z tego względu do takich benzyn należy dodawać wyższe alkohole (np. TBA) pozwalające na homogenizację warstw węglowodorowej i metanolowo-wodnej.



Wzór strukturalny alkoholu tertbutylowego



Podstawowe reakcje chemiczne zachodzące prowadzące do trzymiania metanolu:



- Reakcje syntezy metanolu są egzotermiczne (przebiegają z wydzieleniem energii cieplnej) oraz odwracalne, dlatego reakcje przebiegają efektywniej w niższych temperaturach,
- Konieczność niskich temperatur wymusza utrzymywanie wysokiego ciśnienia,
- Proces przebiega w obecności katalizatora – najczęściej w konfiguracji reaktora ze złożem stałym.



Reguła przekory mówi: „Zrób układowi na złość!”

Jeżeli na układ (reakcyjny) działa jakieś bodziec, to układ odpowiada w taki sposób aby temu bodźcowi przeciwdziałać.

Jeżeli na układ w stanie równowagi działa jakiś bodziec (czynnik) to równowaga przesunie się w kierunku przeciwdziałającym tej zmianie.

Przykład:

Reakcja syntezy amoniaku przebiega wg równania: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3 + \text{ciepło}$.
Jest to reakcja egzotermiczna, co oznacza, że przebiega z wydzieleniem ciepła.

Co się stanie z równowagą reakcji, jeżeli zwiększymy temperaturę i ciśnienie?



Reguła przekory mówi: „Zrób układowi na złość!”

Przykład:

Reakcja syntezy amoniaku przebiega wg równania: $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2 NH_3 + \text{ciepło}$.

Jest to reakcja egzotermiczna, co oznacza, że przebiega z wydzielaniem ciepła.

Co się stanie z równowagą reakcji, jeżeli zwiększymy temperaturę i ciśnienie?

Temperatura

Podwyższenie temperatury, prowadzi do przemieszczenia stanu równowagi chemicznej w stronę reakcji endotermicznej, a więc w kierunku pochłaniania ciepła – co w tym przypadku oznacza przesunięcie równowagi z produktów w stronę substratów. W rezultacie zwiększenie temperatury skutkuje obniżeniem wydajności procesu.

Wniosek: Nie zwiększamy temperatury procesu!

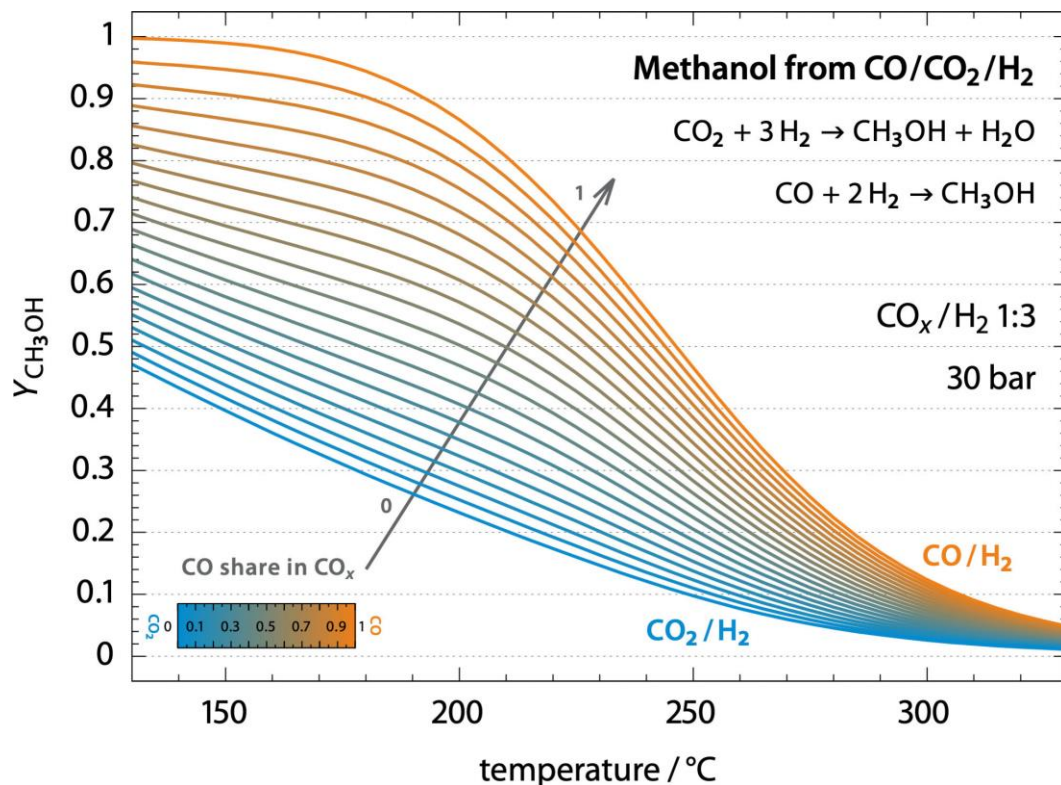
Ciśnienie

W trakcie reakcji zmienia się liczba moli dla produktów w porównaniu do substratów. Produktów jest mniej moli: 4 mole substratu do 2 moli produktu. Zwiększenie ciśnienia w układzie, w którym przebiega reakcja syntezy amoniaku powoduje przesunięcie stanu równowagi w stronę zmniejszenia objętości gazowej, czyli w kierunku mniejszej liczby moli cząsteczek – a zatem w stronę produktów reakcji, prowadząc do zwiększenia ilości powstającego amoniaku (NH_3).

Wniosek: Wysokie ciśnienie sprzyja konwersji do amoniaku!



Synteza metanolu składa się z reakcji egzotermicznych, co oznacza, że wzrost temperatury powoduje obniżenie wydajności uzysku metanolu.

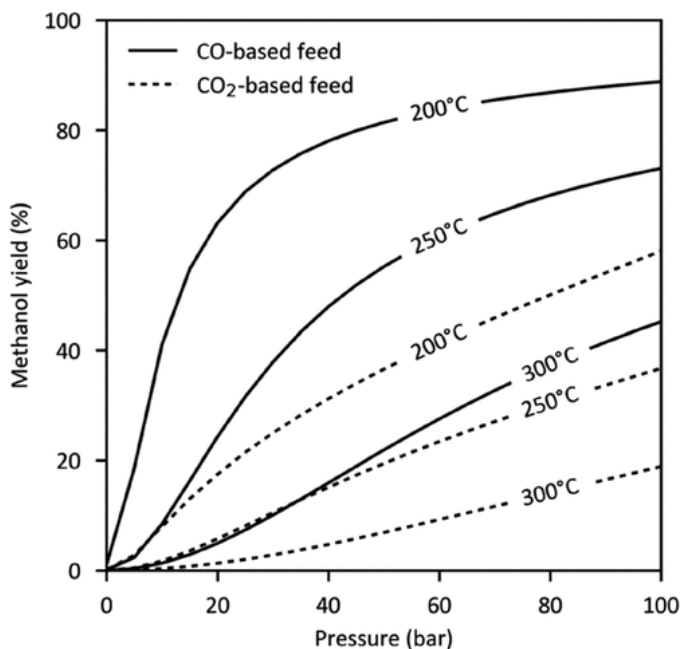


Termodynamiczna wydajność ($Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$) równowagowa metanolu w uwodornieniu CO/CO₂ (CO_x/H₂ 1:3) dla różnych stosunków CO:CO₂ (od CO₂/H₂ do CO/H₂ ze wzrostem udziału CO w krokach co 5%), obliczona za pomocą DETCHEM^{EQUIL}

(źródło: <https://doi.org/10.1002/cctc.202200299>)



Wraz ze wzrostem ciśnienia wzrasta wydajność syntezy metanolu (reguła przekory!)



W trakcie reakcji zmienia się liczba moli dla produktów w porównaniu do substratów. Produktów jest mniej moli: 3 lub 4 mole substratów do 1 lub 2 moli produktu. Zwiększenie ciśnienia w układzie, w którym przebiega reakcja syntezy amoniaku powoduje przesunięcie stanu równowagi w stronę zmniejszenia objętości gazowej, czyli w kierunku mniejszej liczby moli cząsteczek – a zatem w stronę produktów reakcji, prowadząc do zwiększenia ilości powstającego metanolu.



Obecnie przemysłowo wykorzystywane są dwa typy katalizatorów: cynkowo-chromowy oraz miedziowy.

Katalizator cynkowo-chromowy

- Skład: $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3:\text{CrO}_3$
- Praca w temperaturach: 340-400°C,
- Praca w ciśnieniach 30-32 MPa

Katalizator miedziowy

- Skład: $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$
- Praca w temperaturach: 200-260°C,
- Praca w ciśnieniach 5-10 MPa

Które parametry wpływają na wybór katalizatora?

Katalizator
chromowy



Katalizator
miedziowy





Zawartość równowagowa metanolu w strumieniu wylotowym w zależności od ciśnienia

Ciśnienie [MPa]	Zawartość równowagowa MeOH w strumieniu wylotowym*	
	Katalizator cynkowo-chromowy w 375°C	Katalizator miedziowy w 270°C
33	5,5	18,2
20	2,4	12,4
10	0,6	5,8
5	0,15	2,5

Katalizator miedziowy



* - Dane zaczerpnięte z podręcznika: Grzywa E. Molenda J., Technologia podstawowych syntez organicznych, Wydanie czwarte, Tom 2, Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1987, 2008, ISBN 978-83-204-3372-2

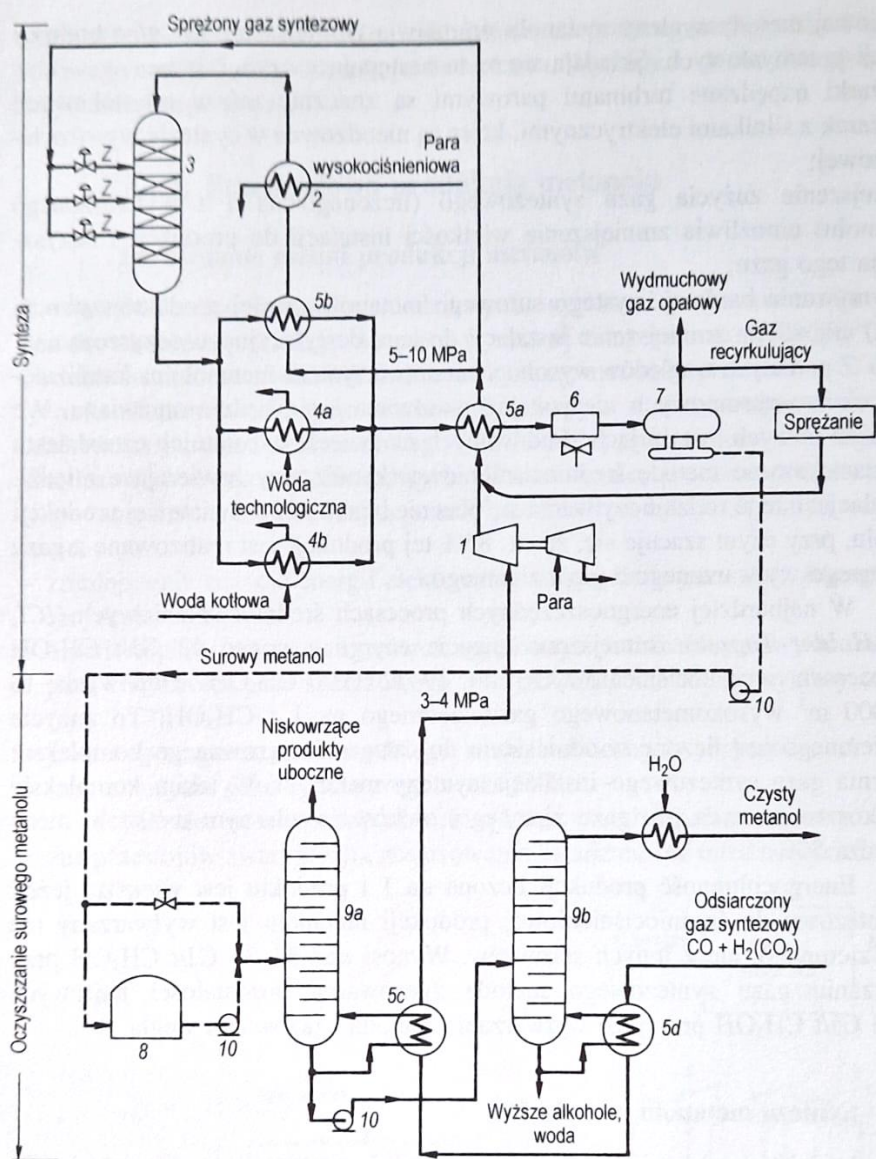


Metanol może być produkowany metodami średnio- (5-10 MPa) lub wysokociśnieniową (30-32 MPa). Jednak ze względu na energochłonność oraz koszty inwestycyjne praktycznie odchodzi się od procesu wysokociśnieniowego.

Zalety procesu średniociśnieniowego decydujące o wyparciu technologii wysokociśnieniowej:

- ✓ Niższa ilość energii zużywanej na sprężenie gazu syntezowego oraz gazu zawracanego,
 - ✓ Tańsza aparatura,
- ✓ Możliwość zastosowania tańszych sprężarek napędzanych turbinami parowymi zamiast sprężarek tłokowych,
- ✓ Znaczne ograniczenie występowania reakcji pobocznych, dzięki czemu zostaje zmniejszona ilość zużytego syngazu na jednostkę produkcyjną metanolu.

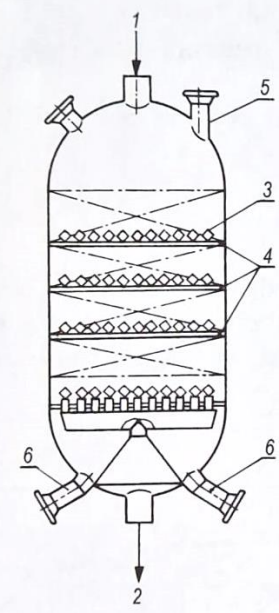
Obecnie, najszerszej wykorzystywanymi technologiami są: metoda ICI, metoda Lurgi oraz metoda MegaMethanol.



2.18. Uproszczony schemat średniociśnieniowej instalacji do syntezy metanolu (proces ICI)
 1 – sprężarka gazów syntezowych napędzana turbiną parową (rys. 2.17), 2 – podgrzewacz rozruchowy, 3 – reaktor syntezy metanolu (rys. 2.19), 4 – podgrzewacze wody, 5 – wymienniki ciepła, 6 – chłodnica powietrzna, 7 – separator, 8 – zbiornik surowego metanolu, 9 – kolumny destylacyjne, 10 – pompy;
 Z – zawory regulujące natężenie dopływu gazów syntezowych pomiędzy warstwy katalizatora (zależnie od temperatury)
 Uwaga. Dla uproszczenia nie zaznaczono turbosprężarki gazów recyrkulujących.

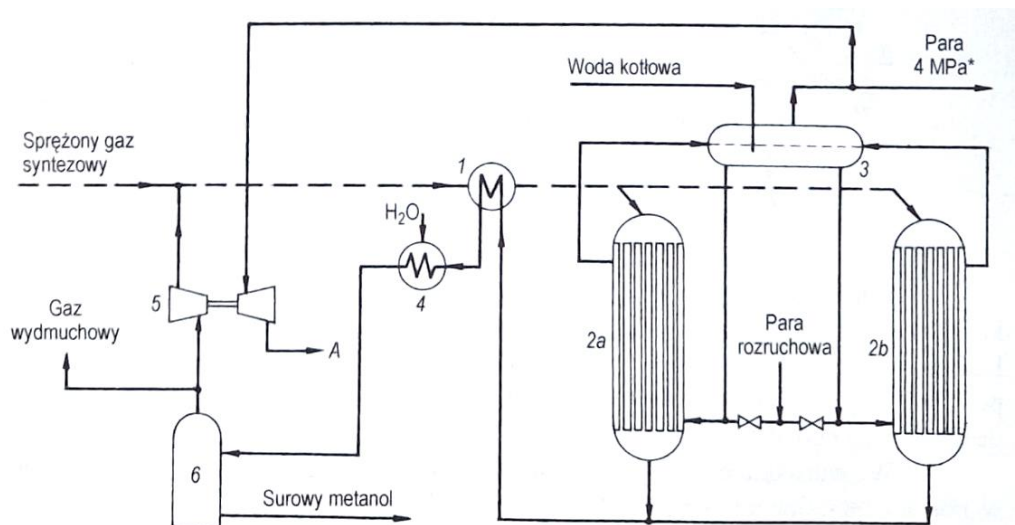
Przemysłowa produkcja metanolu – metoda ICI

- Temperatura 250°C,
- Ciśnienie 5-10 MPa,
- Katalizator miedziowy,
- Reaktor warstwowy.



2.19
 Zasada budowy reaktora ICI do średniociśnieniowej syntezy metanolu
 1 – wlot gazów syntezowych, 2 – wylot gazów pociągających, 3 – katalizator, 4 – dystrybucyjniki rozprowadzające strumień gazów chłodzących doprowadzających pomiędzy warstwy katalizatora, 5 – króćce do załadunku katalizatora, 6 – króćce do jego wyładunku

Temperatura pracy katalizatora jest utrzymywana dzięki doprowadzaniu gazów chłodzących na poszczególne warstwy katalizatora



2.20. Zasada pracy węzła syntezy metanolu w średniociśnieniowym procesie metodą Lurgi
1 – wymiennik ciepła, 2 – reaktory rurowe, 3 – zbiornik para-kondensat,
4 – chłodnica, 5 – sprężarka gazu recykulowanego napędzana turbiną parową,
6 – separator surowego metanolu;

A – para do ogrzewania kolumn w węźle oczyszczania surowego metanolu

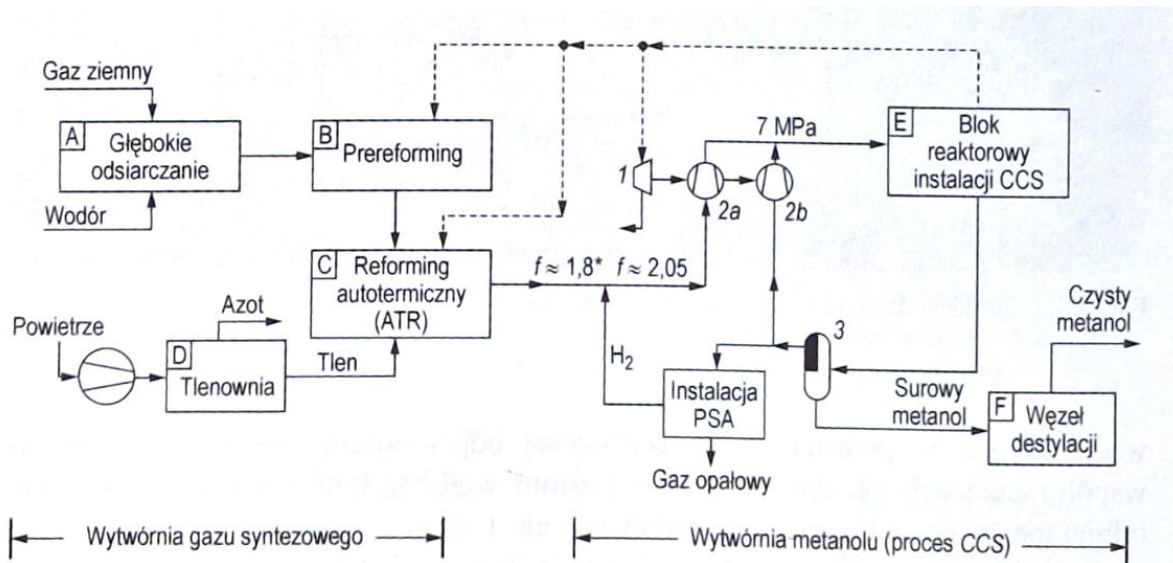
Uwaga. Węzeł ten jest przedstawiony również na fot. 2.1.

* Jako para technologiczna do wytwórni gazu syntezowego.

W metodzie Lurgi kluczowym rozwiązaniem jest reaktor płaszczowo-rurowy, który stanowi zespół rur wypełnionych katalizatorem. Rury są zamknięte w płaszczu wypełnionym wodą, która odbiera przeponowo ciepło reakcji z rur.

- Temperatura 220-270°C,
- Ciśnienie 4-10 MPa,
- Katalizator miedziowy,
- Reaktor rurowy.



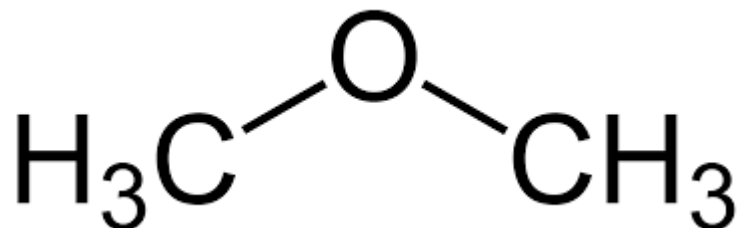


CCS- Combined Converter Synthesis

Nie mylić z
popularnym CCS
odnośnie wychwytu
CO₂!

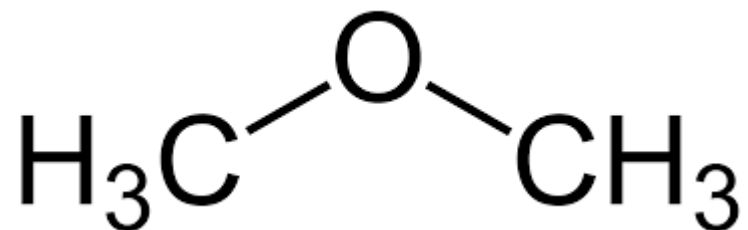
2.21. Integracja wytwórni gazu syntezowego i metanolu zastosowana w technologii *MegaMethanol*[®] firmy Lurgi Oel Gas Chemie GmbH (wg *Erdöl Erdgas Kohle*, 2004, **120**, 10, 323)
1 – turbina parowa, 2 – sprężarki (a – gazu syntezowego, b – gazu obiegowego), 3 – separator
* Gaz syntezowy charakteryzujący się $f \approx 1,8$ (2,05 po wprowadzeniu recyrkulowanego wodoru).

- Instalacja megametanolowa sprzęga wytwarzanie gazu ziemnego metod reformingu kombinowanego (prereforming+ATR) wraz z wytwarzaniem metanolu w układzie dwóch reaktorów CCS.
- Blok CCS to dwa reaktory syntezy metanolu, w którym pierwszy chłodzony jest gazem, natomiast drugi wodą.



Wzór strukturalny cząsteczki eteru dimetylowego - DME

- ✓ związek należący do grupy eterów i jest najprostszym, alifatycznym przedstawicielem swojej grupy,
- ✓ Składa się atomów węgla, wodoru oraz tlenu,
- ✓ Bezbarwny gaz,
- ✓ Rozpuszcza się w wodzie, acetonem, etanolem i benzenem
- ✓ Masa molowa; 46,07 g/mol,
- ✓ Temperatura wrzenia $-24,8^{\circ}\text{C}$,
- ✓ Temperatura topnienia $-141,49^{\circ}\text{C}$



Wzór strukturalny cząsteczki eteru dimetylowego - DME

- ✓ Chłodziwo,
- ✓ Gaz nośny w aerozolach,
- ✓ rozpuszczalnik,
- ✓ Paliwo do diesla oraz jako domieszka do LPG (do 20%)

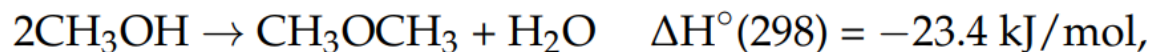
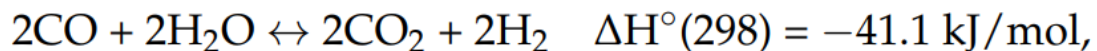
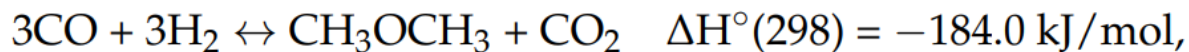
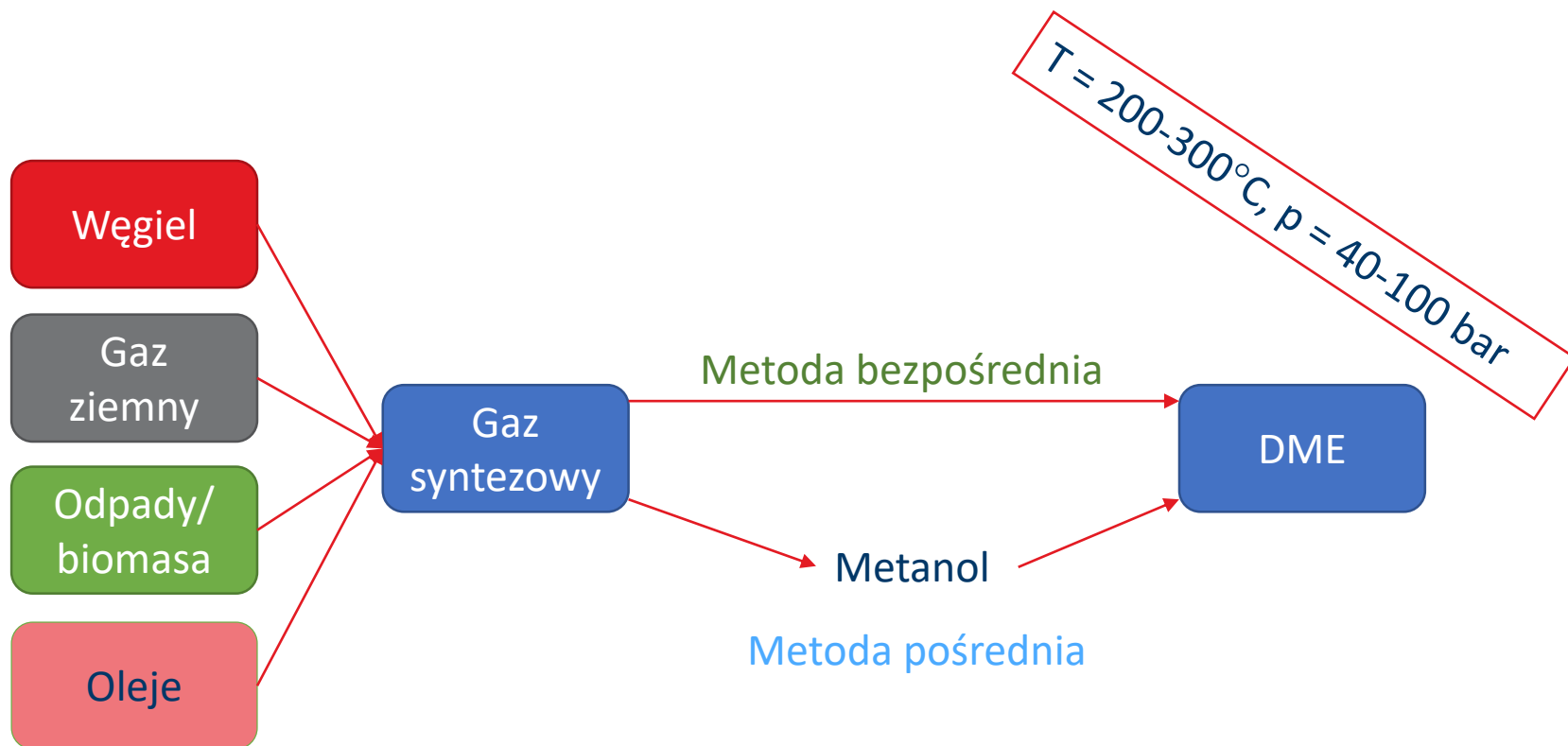


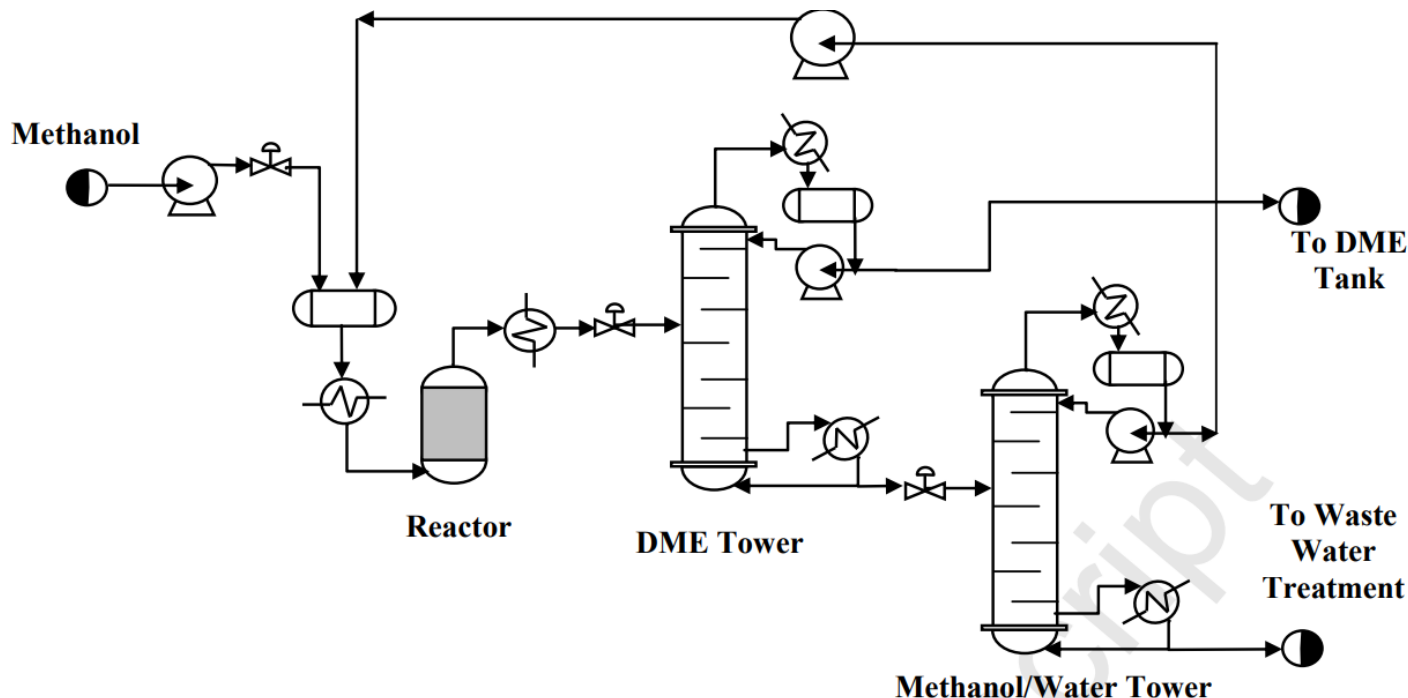


Właściwość	DME	Metanol	Diesel (ON)	LPG
Wzór chemiczny	CH_3OCH_3	CH_3OH	-	C_3H_8 / C_4H_{10}
Stan skupienia	Ciekły (pod ciśnieniem)	Ciekły	Ciekły	Gaz / ciekły
Liczba cetanowa	~55–60	~5 (niska)	~40–55	~95 (ale iskrowe zapłony)
Emisje cząstek stałych (PM)	Bardzo niskie	Niskie	Wysokie	Niskie
Emisje CO_2 (spalanie)	Tak (ale może być neutralne z e-DME)	Tak	Tak (wysokie)	Tak
Pochodzenie syntetyczne	CO/CO_2 i H_2	CO/CO_2 i H_2	Z ropy naftowej	Z ropy/gazu
Zastosowanie	Diesle, LPG-mix, przemysł	Transport, przemysł chem.	Transport ciężki	Ogrzewanie, auta
Gęstość energii (MJ/l)	~18	~16	~35	~26
Toksyczność	Niska	Średnia (trujący)	Średnia (zanieczyszczenia)	Niska
Biodegradowalność	Tak	Tak	Nie	Tak



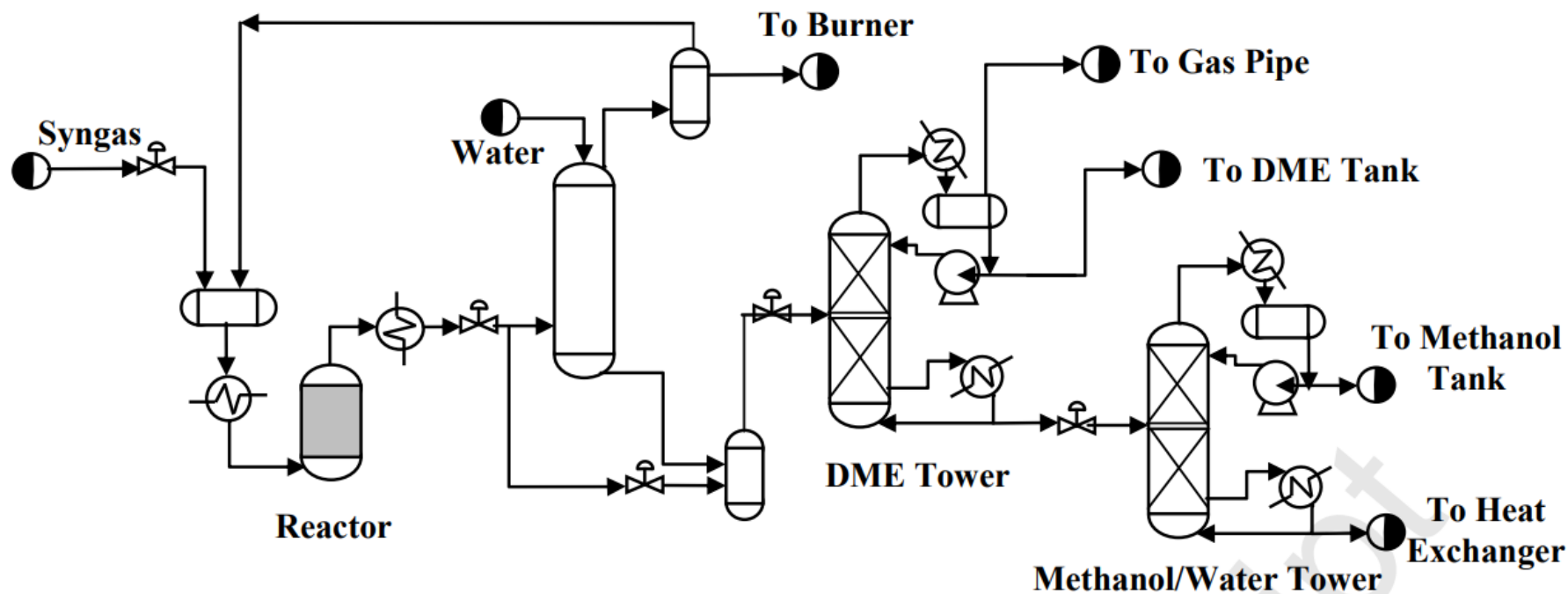
Eter dimetylowy – otrzymywanie





W metodzie pośredniej wyróżniamy etap pośredni – etap syntezy metanolu. Metoda przebiega w następujących etapach:

- Synteza metanolu,
- Oczyszczanie metanolu
- Odwodnienie metanolu,
- Rozdział produktowe i nieprzereagowanych substratów.



W metodzie bezpośredniej synteza oraz odwodnienie metanolu przebiegają na tym samym etapie. Metoda przebiega w następujących etapach:

- Synteza metanolu wraz z jednoczesnym odwodnieniem,
- Rozdział produktów i nieprzereagowanych substratów.



W procesie syntezy DME w zależności od wybranej metody – pośrednie lub – bezpośredniej – wykorzystywane są jeden lub dwa typu katalizatorów.

Metoda bezpośrednia

- ✓ Katalizator syntezy metanolu
- ✓ Katalizator odwodnienia metanolu



+



Metoda bezpośrednia

- ✓ Katalizator odwodnienia metanolu





Katalizatory odwodnienia metanolu charakteryzują się odpowiednio dobraną kwasowością powierzchni. Ważne jest, aby powierzchnia była kwaśna, ale nie za mocno, żeby nie katalizować reakcji prowadzących do wytworzenia produktów pośrednich. Najczęściej są to silnie porowate materiały tlenkowe takie jak zeolity (HZSM, ZSM-5, SAPO), czy tlenki metali o silnie rozwiniętej powierzchni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



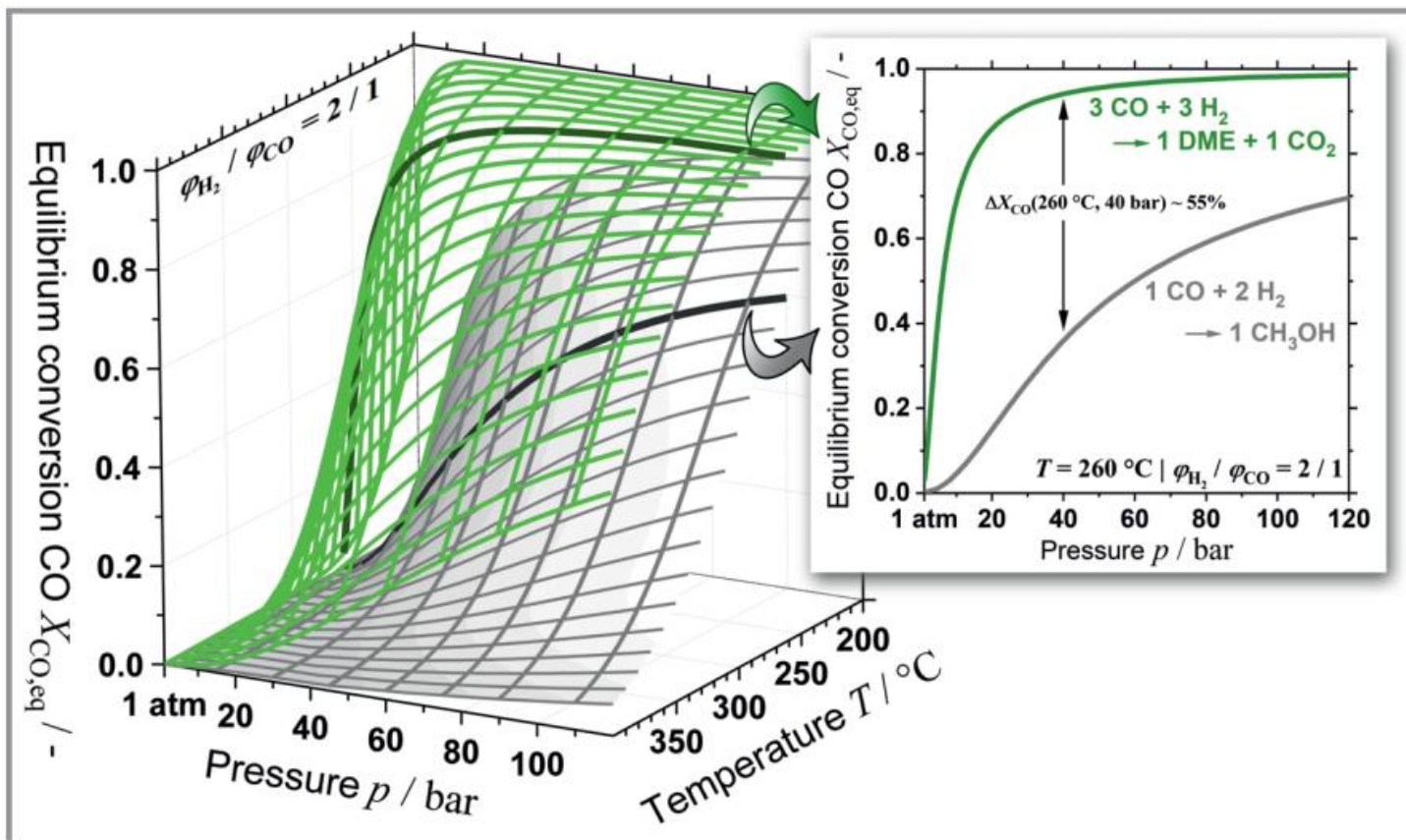
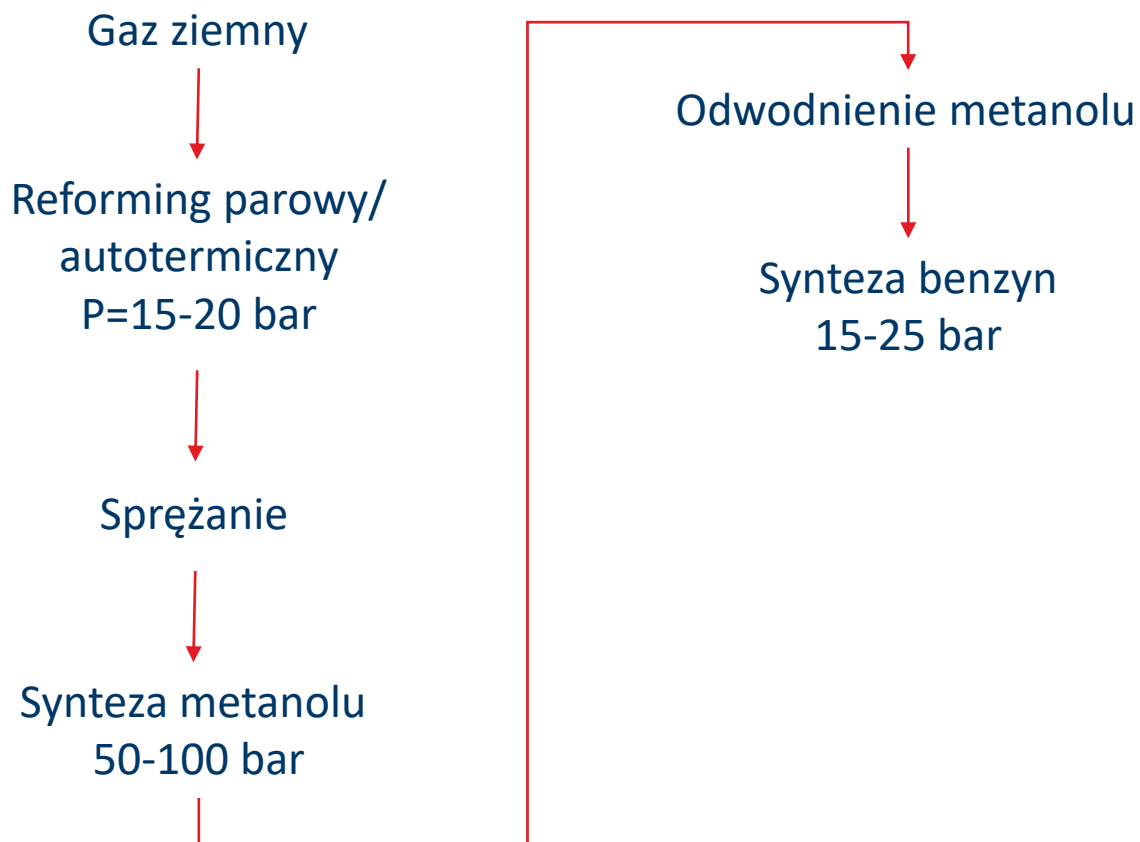
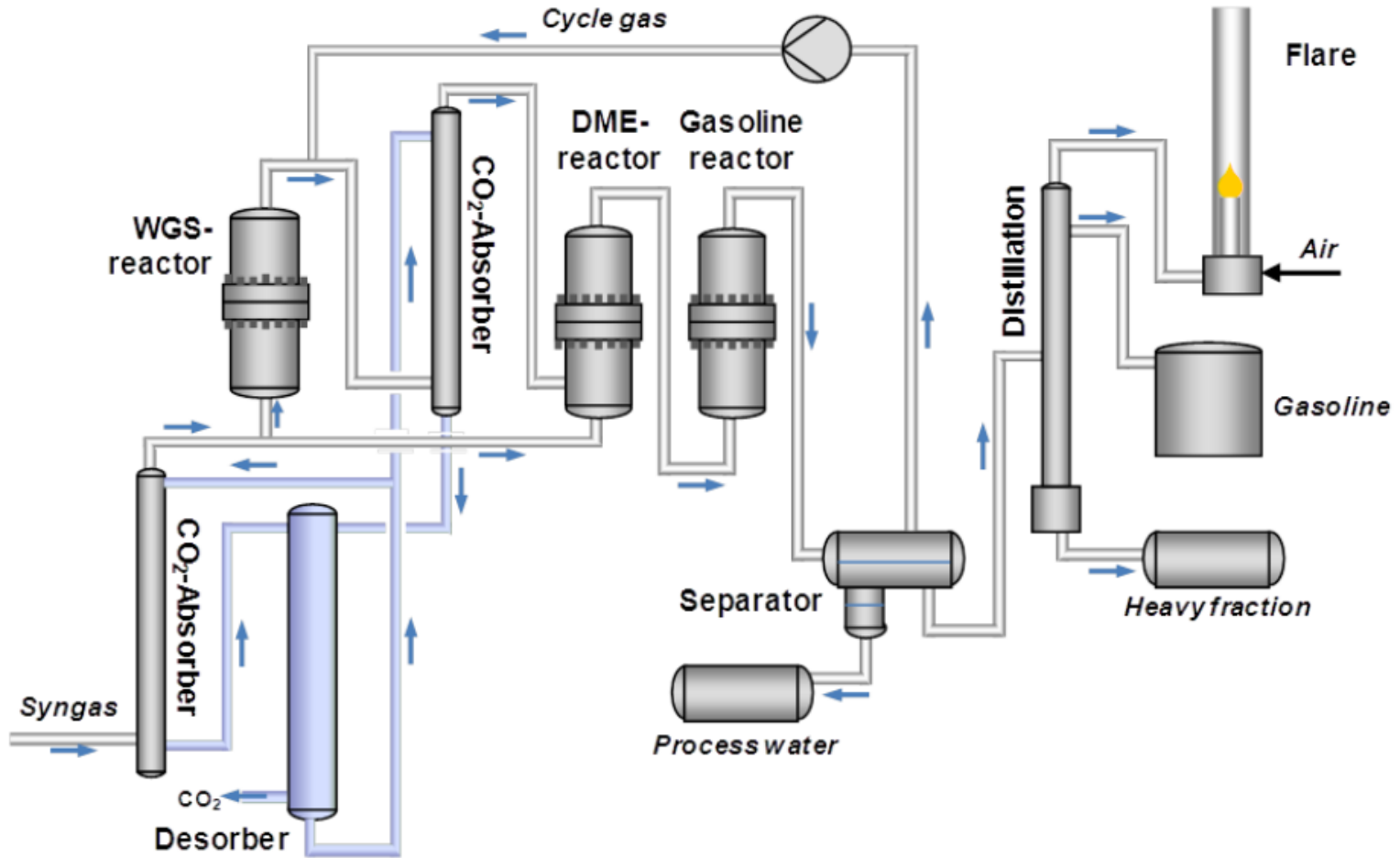
Otrzymywanie DME- wpływ warunków
procesowych

Figure 2. Thermodynamic equilibrium conversion of CO as a function of temperature and pressure for methanol and direct DME synthesis from $CO/H_2 = 2/1$ and stoichiometric feed according to net reactions (R1, R5) and (R2, R6), respectively.



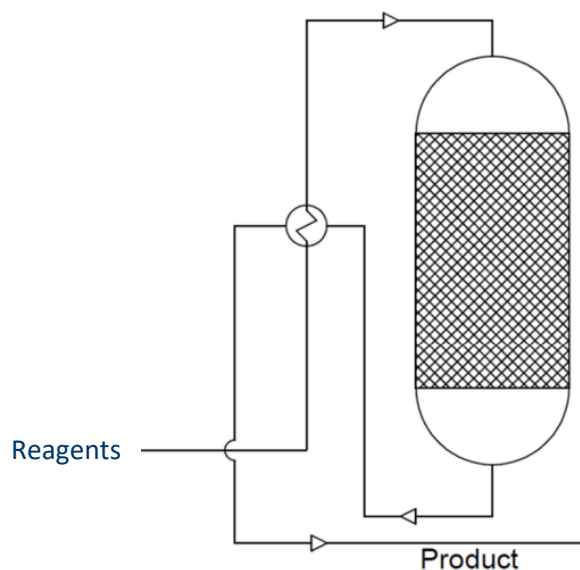
Dostawca technologii	Technologia produkcji DME	Typ reaktora i jego produktywność	Data, miejsce pracy
Topsoe	TIGAS	1t/d	1984–1987 Houston, Texas
Air Products&Chemicals	LPDME proces zawieszinowy	10 t/d, zawieszinowy	1999, La Porte, Texas
JFE	Proces zawieszinowy	100 t/d, Zawieszinowy	2002–2006, Shiranuka-cho, Japan
KOGAS	Ze złożem stałym, z schłodzeniem	10 t/d	2008, Incheon, Korea
KIT (Karlsruhe Institute of technology)	Bioliq	600 t/r	2014, Karlsruhe, Germany



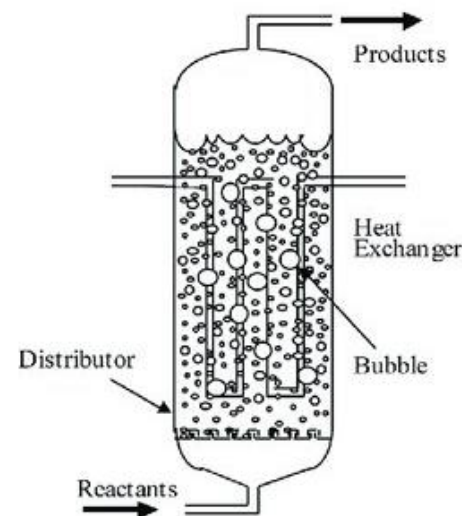




W zależności od przyjętej koncepcji, poszczególne technologie mogą różnić się również konfiguracją reaktora.



Reaktor typu fix-bed- złożę katalizatora jest umiejscowione na stałe w postaci warstwy kształtek, lub rozłożony na półkach



Reaktor zawieszinowy – cząstki katalizatora są zawieszane w medium reakcyjnym, np. parafinie, natomiast gazy reakcyjne podawane są od dołu w formie barbotażu. Temperatura procesu kontrolowana jest za pomocą umieszczonej wewnątrz reaktora wężownicy



Reakcja syntezy związków organicznych z gazu syntezy:

Alkoholi:



Aldehydów i ketonów:



Kwasów karboksylowych



Olefin



Alkanów



Główna reakcja poboczna: WGS (Water Gas Shift) – $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$

W obecności katalizatora oraz w warunkach podwyższonego ciśnienia (15-40 bar) oraz temperatury (150-350°C). Jest to proces silnie egzotermiczny ($\Delta H = + 165-205$ kJ na każdą grupę CH_2 w utworzonym łańcuchu węglowodorowym) !



Katalizatory syntezy Fischera-Tropscha:

Głównie stosowane są katalizatory żelazowe (Fe) oraz kobaltowe (Co)

Katalizator żelazowy

- Forma aktywna: tlenki i węgliki
- Dla różnych stosunków H_2/CO ,
 - Aktywny w WGS,
- Aktywny w szerokim zakresie temperatur – LTFT->HTFT,
- Promotory: Na, K, Cu, MgO, Mn, Zr, Ni
- Selektowność w kierunku olefin i związków z atomem tlenu

Katalizator kobaltowy

- Forma aktywna: kobalt metaliczny,
 - Głównie do stosunku $H_2/CO = 2$,
 - Nie jest aktywny w WGS,
- W HTFT nadmierna produkcja metanu – zalecany do LTFT,
- Promotory: Pt, Ru, Re, Ag, Rh, Zn i K
- Selektowność w kierunku długich parafin, w tym wosków i ciężkich frakcji

Nośniki: TiO_2 , Al_2O_3 oraz SiO_2



Na drodze syntezy Fischera-Tropscha można uzyskać następujące frakcje:

Ilość węgla w łańcuchu węglowodorowym	Nazwa grupy
C1-C2	SNG- syntetyczny gaz ziemny
C3-C4	LPG – skroplony gaz płynny
C5-C7	Niskowrząca nafta ($T_w = 30-90\text{ }^\circ\text{C}$)
C8-C10	Wysokowrząca nafta ($T_w = 90-200\text{ }^\circ\text{C}$)
C11-C16	Destylaty średnie (Middle distillates) ($T_w = 180-300$)
C17-C30	Wosk niskotemperaturowy (Low melting wax)
C31-C60	Wosk wysokotemperaturowy (High melting wax)

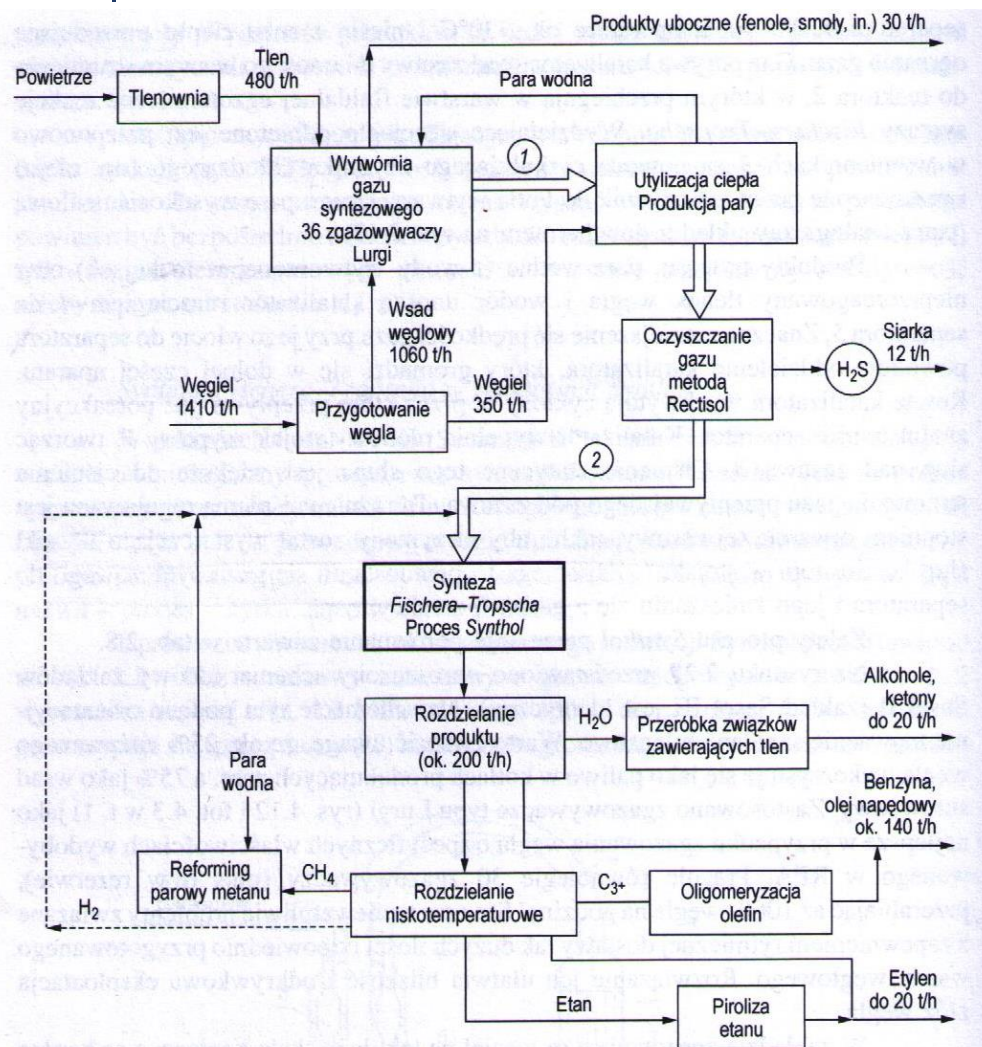
Kryterium	LTFT (Low-Temperature FT)	MTFT (Medium Temperature FT)	HTFT (High-Temperature FT)
Temperatura procesu	<250 °C	Ok. 270°C	>320 °C
Ciśnienie	20–40 bar	20-40 bar	10–30 bar
Katalizator	Głównie kobalt (Co)	Głównie kobaltowe, ale również żelazo	Głównie żelazo (Fe)
Produkty główne/Agregat produktów	Węglowodory ciekłe (diesel, oleje), C ₈ –C ₂₀ (frakcja diesla)	Głównie oleje napędowej woski parafinowe (C ₁₀₊)	Olefiny (C ₂ –C ₄), alkohole, LPG, C ₂ –C ₁₂ (gazy, lekkie płyny)
Zastosowania	Paliwa syntetyczne (e-diesel, oleje)	Płynne paliwa syntetyczne	Przemysł chemiczny, petrochemia
Faza reakcyjna	Często zawieszinowa (slurry)	Głównie gaz – konfiguracja ze złożem stałym	Głównie gaz – konfiguracja ze złożem stałym



Firma	Lokalizacja	Źródło syngazu	Katalizator	Typ reaktora	Początek pracy	Przybliżona wydajność instalacji
Sasol	Sasolburg, RPA	Początkowo węgiel, obecnie gaz ziemny	Siekany Fe/K	HTFT reaktor fluidyzacyjny z recyrkulacją	1955-1958	5 000
			Fe/K otrzymywany metodą wytrącania	LTFT wielorurowy reaktor ze stałym złożem	1955	
			Fe/K otrzymywany metodą wytrącania	LTFT zawiesinowy	1993	
Sasol	Secunda, RPA	Głównie węgiel, ale również gaz ziemny	Siekany Fe/K	HTFT reaktor fluidyzacyjny z recyrkulacją	1980-1999	160 000
Shell	Bintulu, Malezja	Gaz ziemny	Co/SiO ₂ , Co/TiO ₂	LTFT wielorurowy reaktor ze stałym złożem	1992	14 500
PetroSA	Mosselbay, RPS	Gaz ziemny	Siekany Fe/K	HTFT reaktor fluidyzacyjny z recyrkulacją	1993	22 000
Sasol-QP (Oryx)	Ras laffan, Katar	Gaz ziemny	Co/Al ₂ O ₃	LTFT zawiesinowy	2007	34 000
Shell (Pearl)	Ras laffan, Katar	Gaz ziemny	Co/TiO ₂	LTFT wielorurowy reaktor ze stałym złożem	2011	140 000
Chevron-Sasol	Escravos, Nigeria	Gaz ziemny	Co/Al ₂ O ₃	LTFT zawiesinowy	2013	34 000



Proces Sasol (his. Synthol)

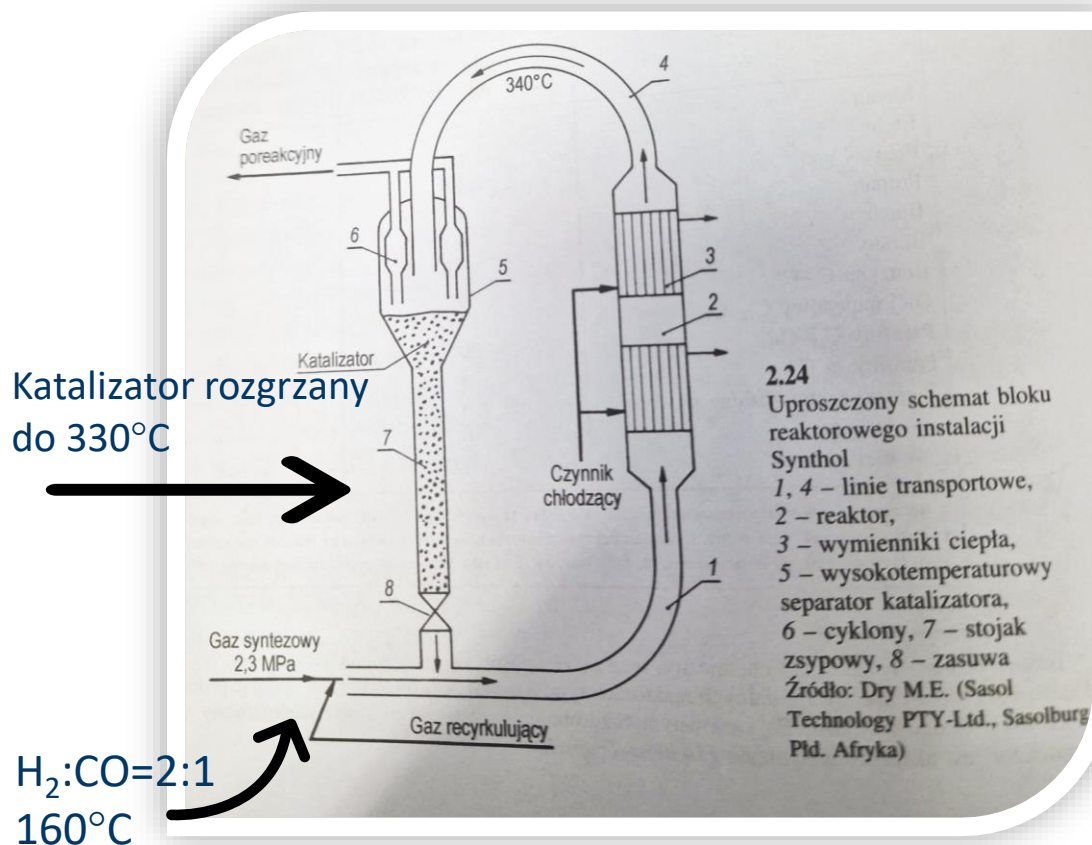


2.25. Schemat ideowy zakładów Sasol II (patrz również rys. 4.18, t. 1)
1 – surowy gaz syntezowy (2,6 MPa), 1,65 mln m³/h, 2 – oczyszczony gaz syntezowy (2,3 MPa), 1,1 mln m³/h
Uwaga. W zakładach Sasol I z części wodoru i azotu z tlenowni produkuje się amoniak i nawozy azotowe.



Proces Sasol (his. Synthol) – historycznie pierwszy

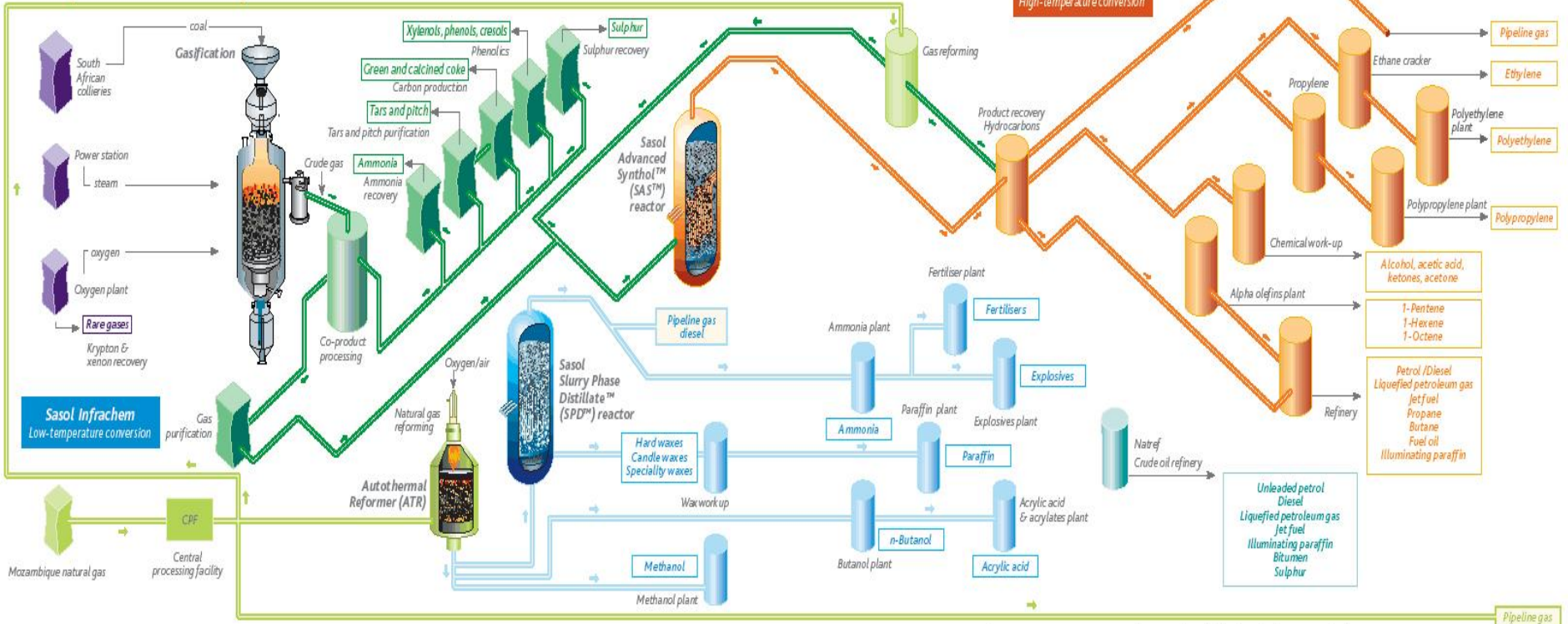
- ✓ Do rurociągu 1 wprowadza się Syngaz o $H_2:CO=2:1$,
- ✓ Przez zasuwę 8 wsypuje się katalizator ogrzany do $330^\circ C$ – katalizator ogrzewa gaz,
- ✓ Porwane przez Syngaz cząstki katalizatora wędrują do reaktora 2, gdzie zachodzi reakcja F-T,
- ✓ Wydzielone ciepło odbierane jest przez czynnik chłodzący np. olej,
- ✓ Linią 4 transportowane są cząstki katalizatora oraz produkty reakcji,
- ✓ Następnie cząstki katalizatora są separowane w separatorze 5 i cyklonach 6





technology and production

sasol's processes in south africa



<https://www.netl.doe.gov/research/carbon-management/energy-systems/gasification/gasifipedia/sasol>



Koncepcja technologiczna integracji instalacji (procesów) prowadzących od gazu ziemnego do ciekłych produktów węglowodorowych

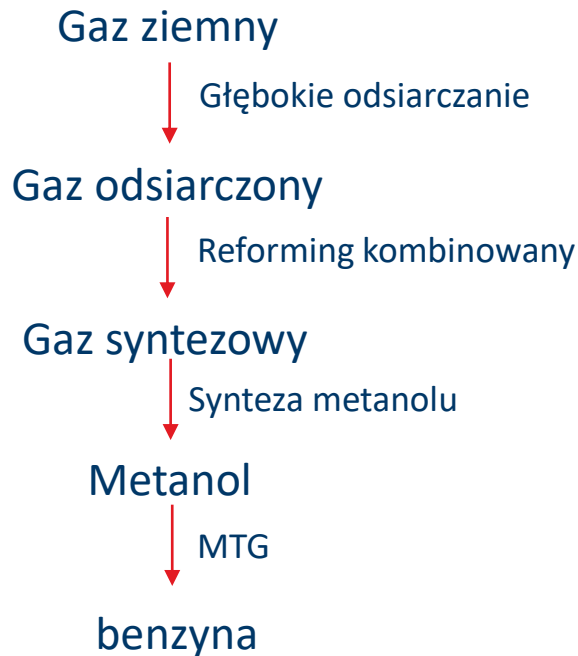
GTL I/F-T

Fischer-Tropch



GTL II/MTG

Methanol to gasoline

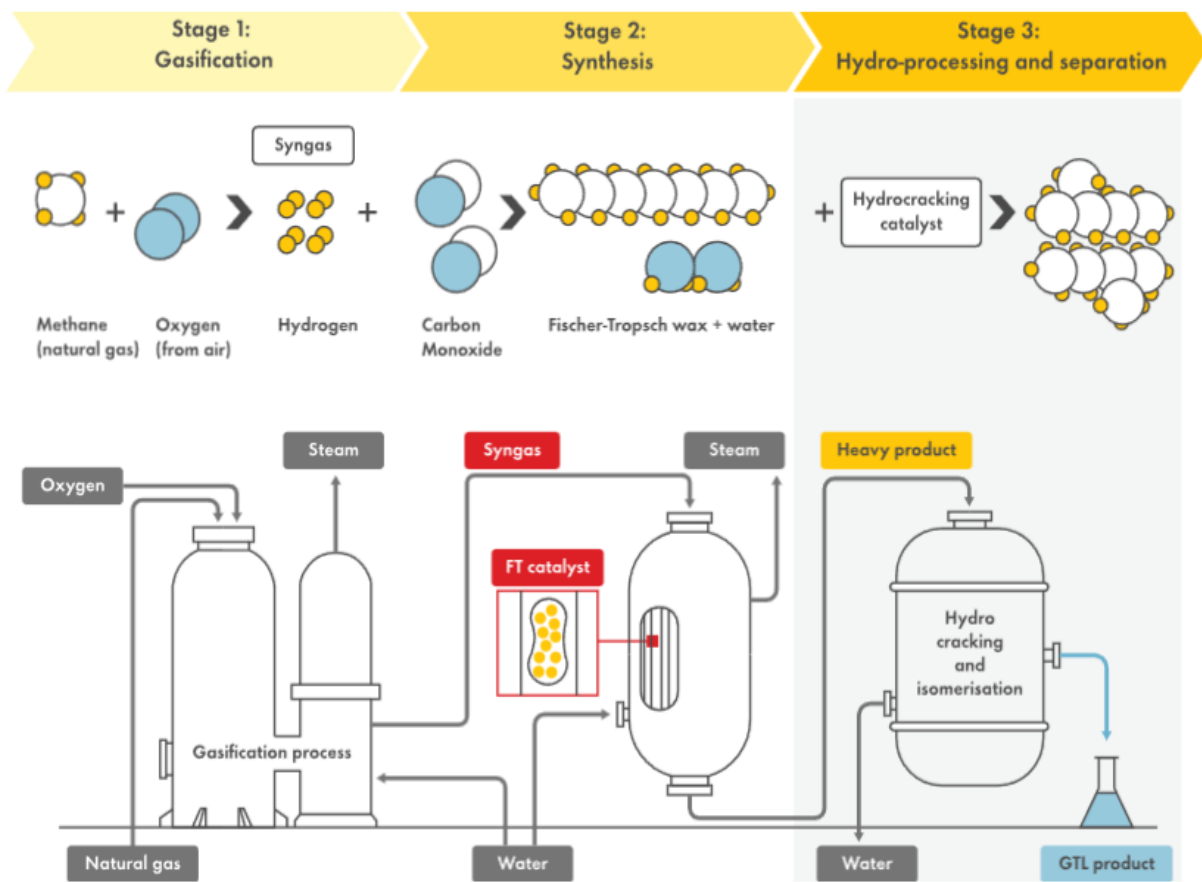




Synteza Fischera-Tropscha – koncepcja GTL

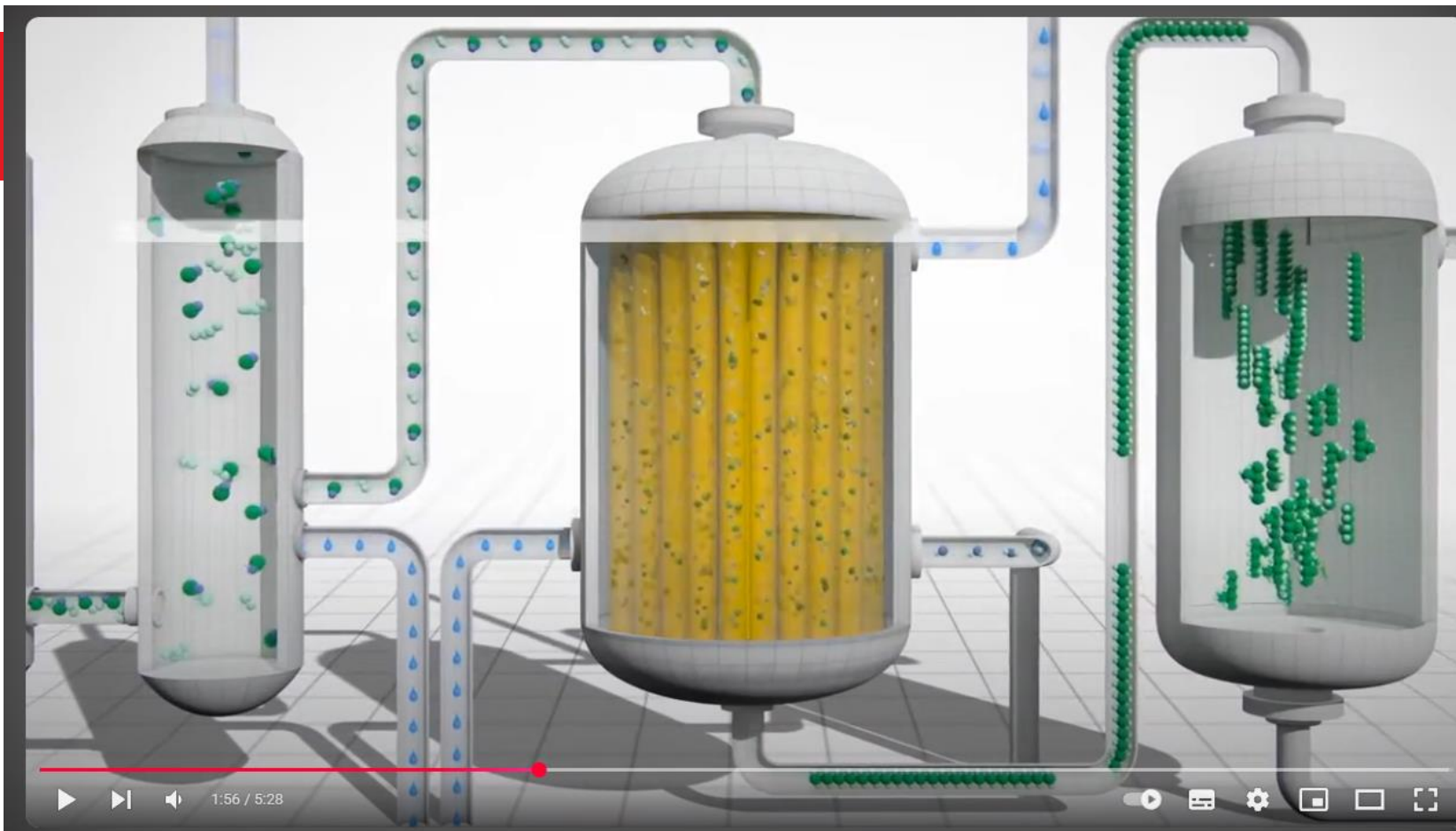
GTL – *Gas to Liquid* – koncepcja technologiczna polegająca na następującej sekwencji procesów:

Gaz ziemny -> gazyfikacja -> gaz syntezowy -> synteza Fishera-Tropscha -> produkty ciekłe oraz stałe/półstałe typu woski -> hydrokraking -> destylaty średnie (nafta olej napędowy)



Technologia firmy Shell
nazwana SMDS- Shell
Middle Distillate Synthesis
Zakład w Bintulu (Malezja)
Produkcja: 500 000 ton
ciekłych i stałych
produktów
węglowodorowych na rok



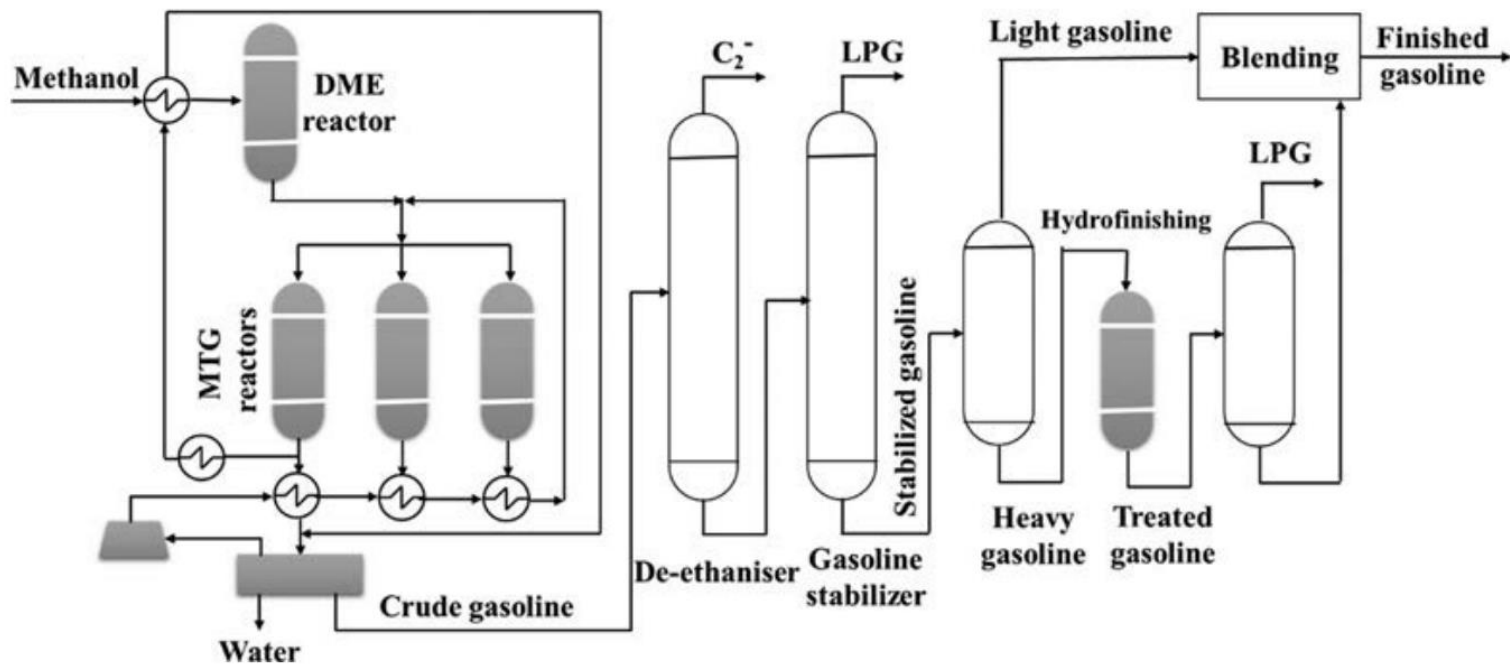
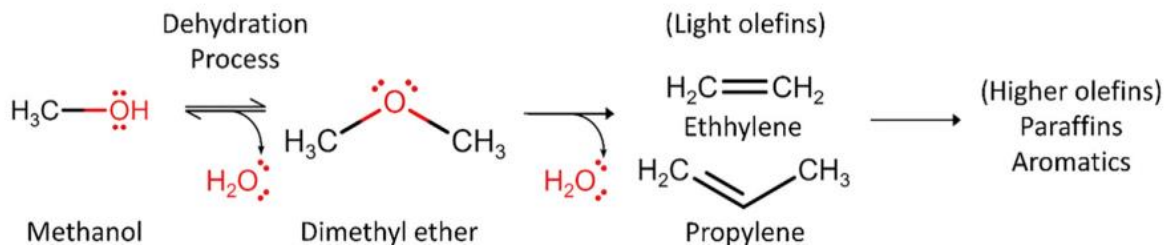


Zachęcam do obejrzenia materiałów firmy Shell:

https://www.youtube.com/watch?v=rKbLg3FAk4I&ab_channel=TriskaEnergy



GTL II – Methanol to gasoline



Proces MTG ExxonMobil, katalizator ZSM-5



Zastępczy gaz ziemny (SNG- substitute natural gas) można otrzymać na drodze syntezy Fischera-Tropscha zgodnie z reakcją:



Selektywność reakcji do metanu kieruje się poprzez wybór odpowiednich warunków procesowych i katalizatora – najczęściej niklowego.

Na produkcje SNG wykorzystuje się jedynie surowy gaz syntezowy otrzymany z pozostałości naftowych oraz węgla.



Fundusze Europejskie
dla Rozwoju Społecznego



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



HISTORIA MĄDROŚCIĄ
PRZYSZŁOŚĆ WYZWANIEM

Projekt współfinansowany przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego Plus
w ramach programu Fundusze Europejskie dla Rozwoju Społecznego 2021 - 2027