

Synteza Fischera – Tropscha

Odkryta w 1923 r. w Niemczech.

Wdrożona do praktyki przemysłowej
ok. 10 lat później.



Dr. Franz Fischer



Dr. Hans Tropsch

*Developers of the Fischer-Tropsch
Synthesis Process.*

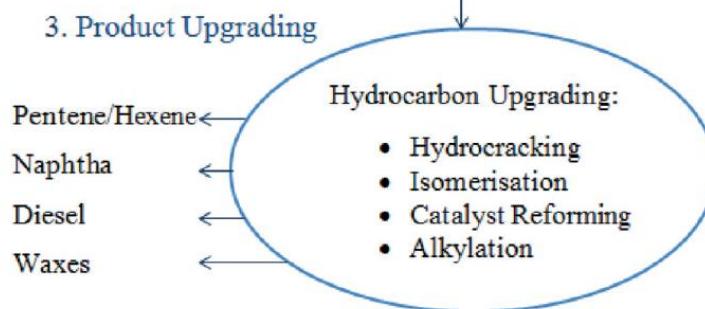
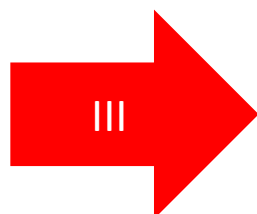
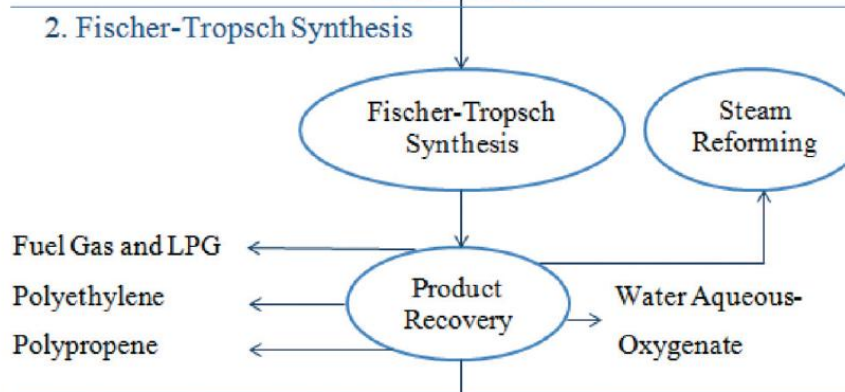
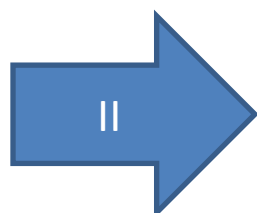
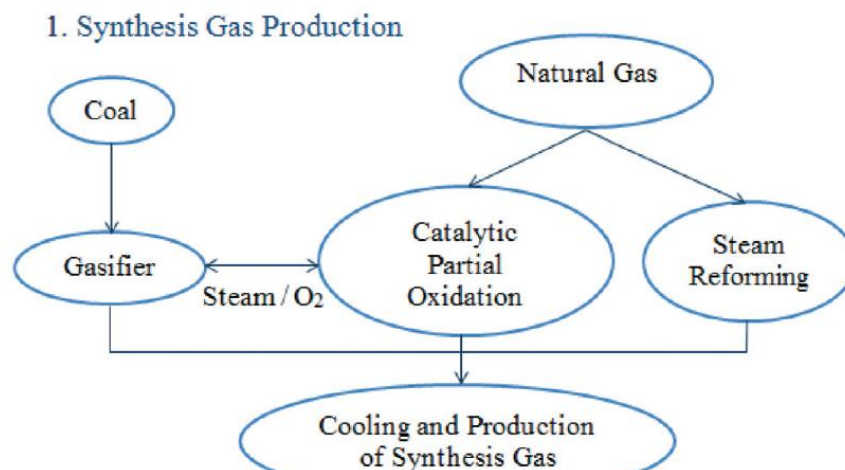
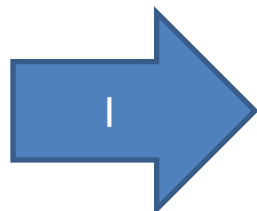
- ❑ **1944:** FT-Diesel production peaks:
 - **Germany 16,000 barrels per day**
 - **Japan 1,500 barrels per day**

- ❑ **1950-1953:** Hydrocarbon Resources, Inc. builds 5,000 barrel per day Hydrocol Plant in Brownsville, Texas. **Low-cost middle east oil ends U.S. efforts to commercialize FT production.**

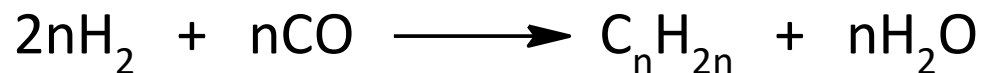
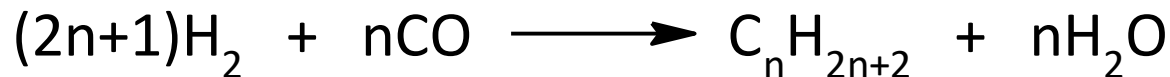
- ❑ **1955:** Sasol operates 8,000 bpd SASOL 1 plant in Sasolburg, South Africa.

- ❑ **1980s:** South Africa achieves energy independence from petroleum using FT-Fuels produced through gasification of coal.

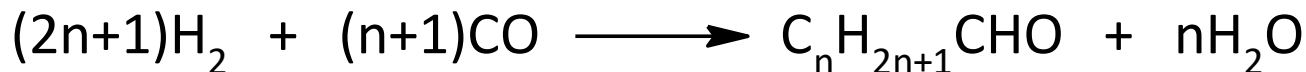
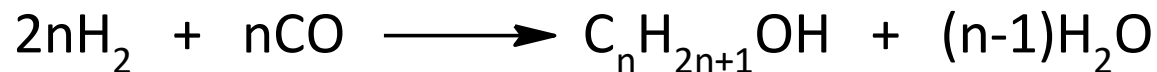
- ❑ **2000s:** **Biomass gasification. Virtually any carbon-based material can be commercially gasified and converted into liquid hydrocarbon fuels using the Fisher-Tropsch process to produce fuel, methanol and hydrogen.**



Chemizm syntezy Fischera-Tropscha

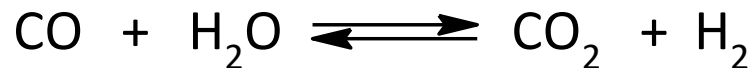


Inne reakcje (uboczne):



Inne reakcje uboczne:

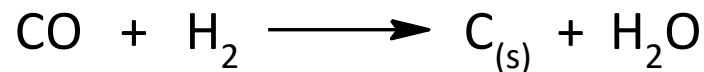
☐ Konwersja gazu wodnego (Water–gas shift)



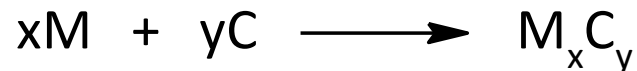
☐ reakcja Boudouarda



☐ tworzenie węgla z wodoru i tlenku węgla



☐ tworzenie karbidków metali (modyfikacja katalizatora)



Główne produkty: n-parafiny i 1-olefiny; mogą powstawać także rozgałęzione węglowodory nasycone oraz olefiny z podwójnym wiązaniem wewnątrz łańcucha.

- ☐ frakcja benzynowa - **syntina** ($t_{\text{wrz.}}$ do 200°C)
- ☐ frakcja olejowa - **kogazyna** ($t_{\text{wrz.}}$ do 340°C).
- ☐ produkt stały - **syntetyczna parafina**.

Inne produkty: alkohole i aldehydy, ketony, kwasy organiczne i estry.

Table 1 Major overall reactions in the FTS [16]

Main reactions

Paraffins $(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$

Olefins $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$

Water/gas shift reaction $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Side reactions

Alcohols $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n - 1)H_2O$

Boudouard reaction $2CO \rightarrow C + CO_2$

Catalyst modifications

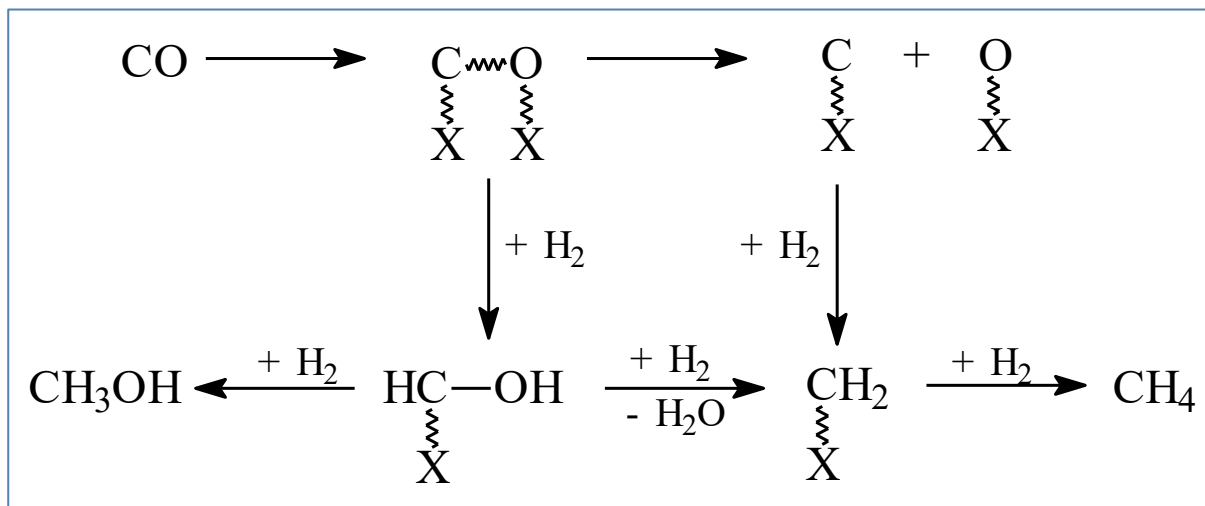
Catalyst oxidation/
reduction $M_xO_y + yCO \leftrightarrow yCO_2 + xM$

$M_xO_y + yH_2 \leftrightarrow yH_2O + xM$

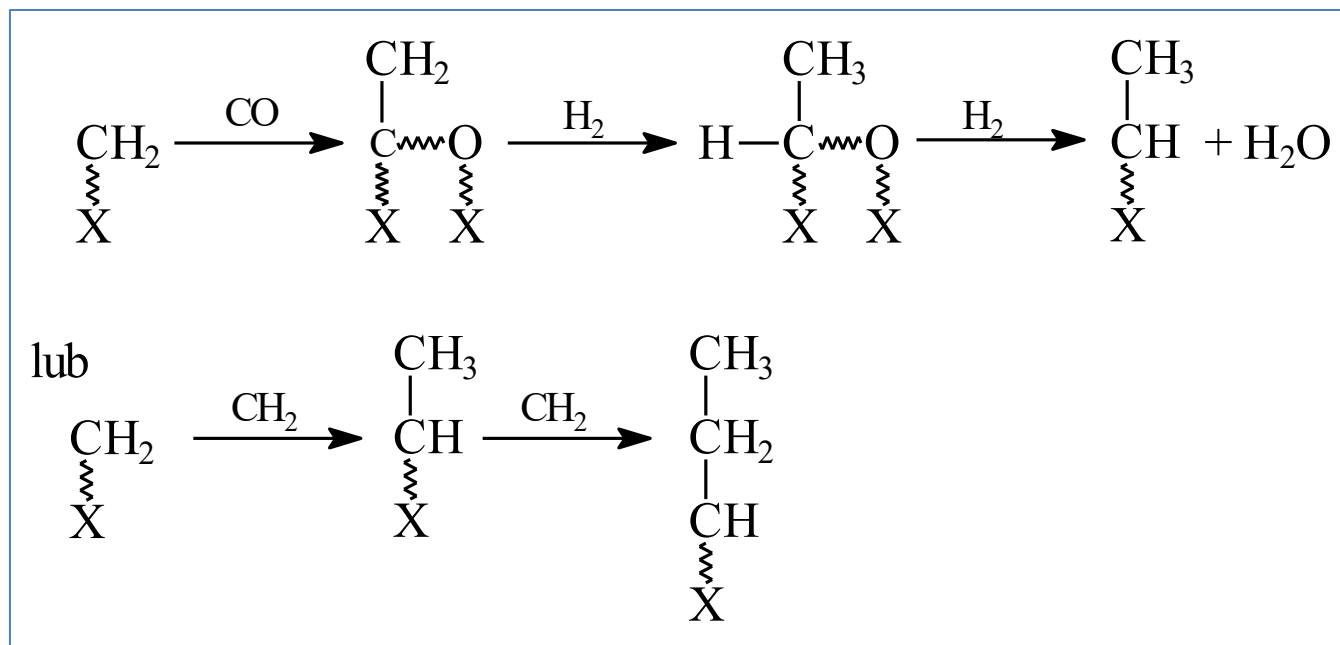
Bulk carbide formation $yC + xM \leftrightarrow M_xC_y$

Jeden z prawdopodobnych schematów reakcji na powierzchni katalizatorów

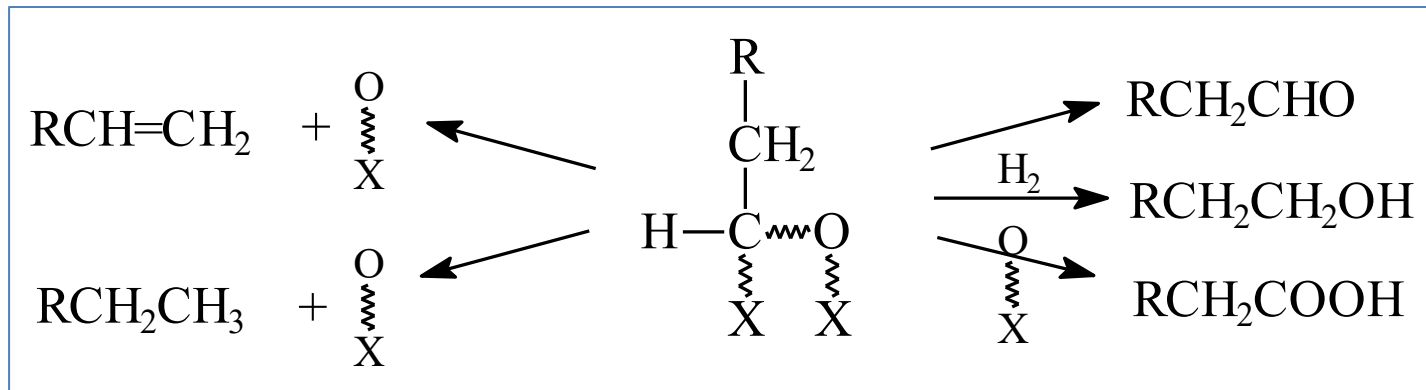
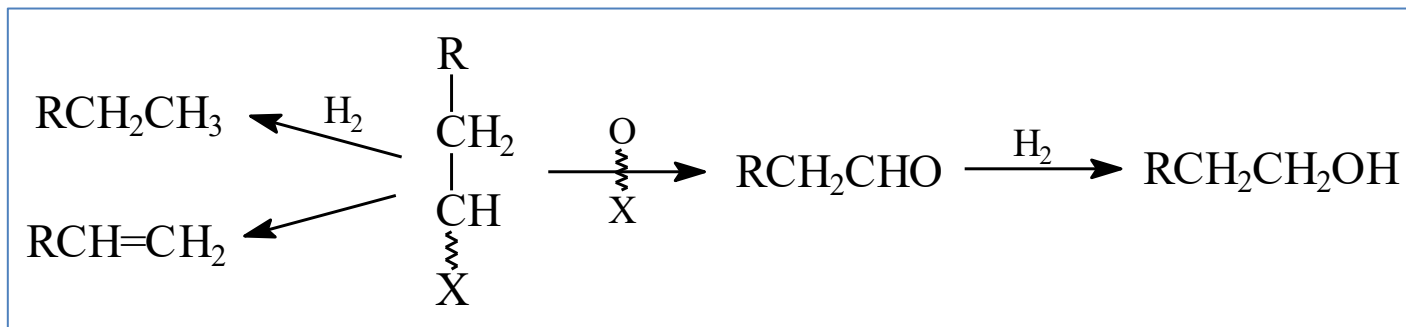
1. Inicjowanie reakcji



2. Wzrost łańcucha



3. Zakończenie



X - aktywne centrum katalizatora

Katalizatory syntezy Fischera-Tropscha

Pierwotnie w wytwórniach syntyny w Niemczech stosowano katalizator kobaltowy (o składzie: 100 moli Co, 8 moli MgO, 5 moli ThO₂, 200 moli ziemi okrzemkowej).

☐ żelazowe,

☐ kobaltowe,

- ☐ niklowe - wysoka wydajność reakcji uwodornienia; ze względu na bardzo dużą wydajność CH₄ wyeliminowane z praktycznego użycia.
- ☐ rutenowe – Ru jest bardzo drogim metalem (ok. 30 tys. razy droższy od Fe) i zastosowanie go jako katalizatora reakcji F-T jest możliwe jedynie w postaci mieszanki zawierającej maks. 0,1% Ru.

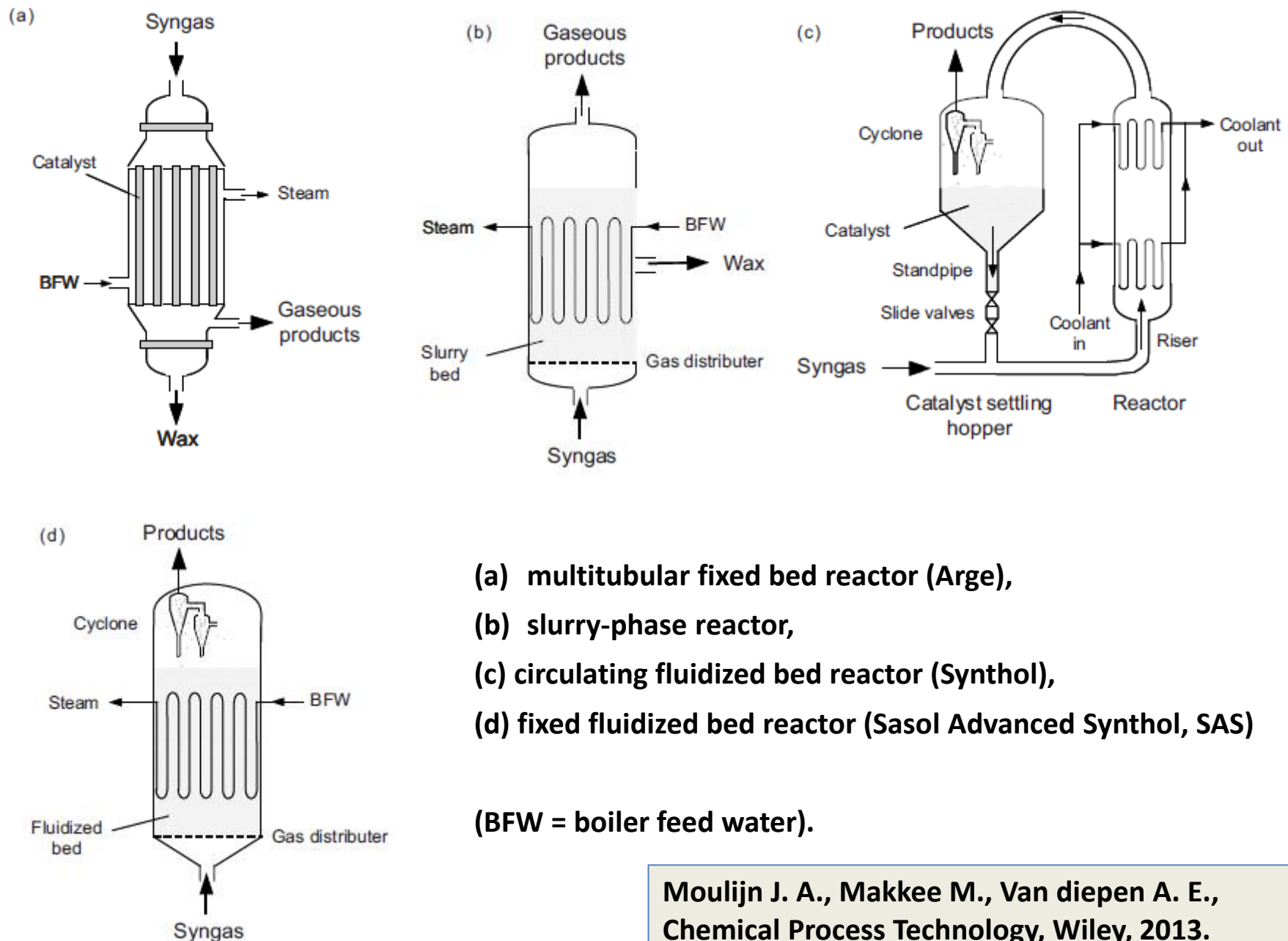
Zalety katalizatorów żelazowych:

- ❖ **niska cena,**
- ❖ **łatwość wytwarzania**
- ❖ **duża selektywność otrzymywania olefin**
- ❖ **duża aktywność w konwersji syntezowego, co umożliwia zastosowanie gazu o niewielkiej zawartości wodoru ($H_2/CO < 1$).**

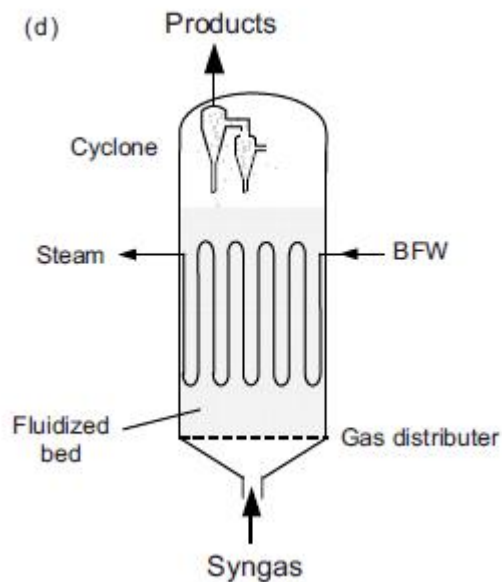
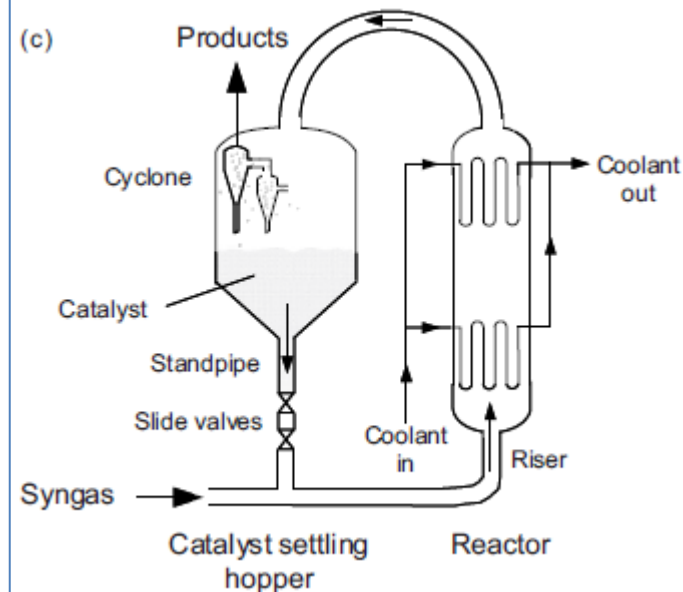
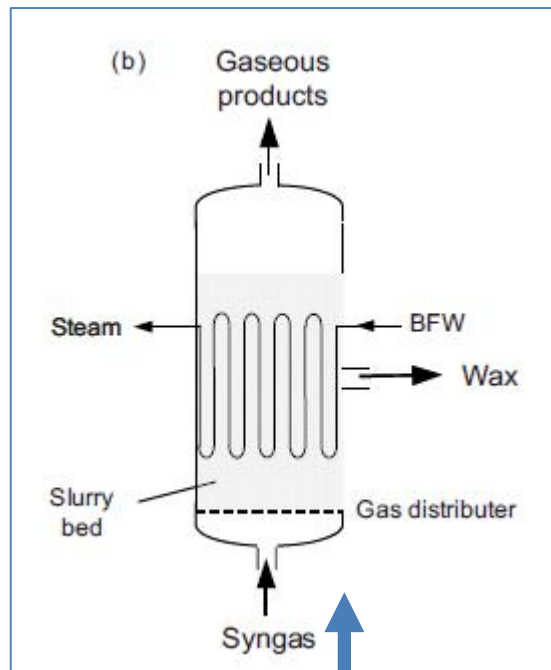
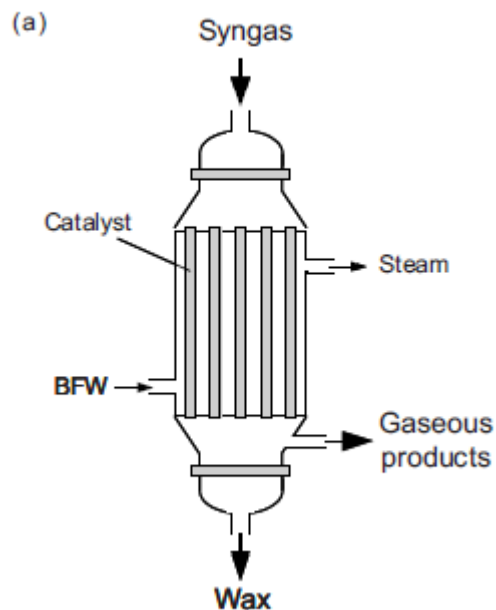
Metody otrzymywania katalizatorów żelazowych:

- ☐ tzw. metoda mokra, przez strącanie wodorotlenku żelaza(III) wodą amoniakalną z wodnego roztworu azotanu(V) żelaza(III),
- ☐ w wyniku spiekania na sucho tlenku żelaza z odpowiednimi dodatkami - promotorami.

Reaktory dla syntezy Fischer–Tropsch

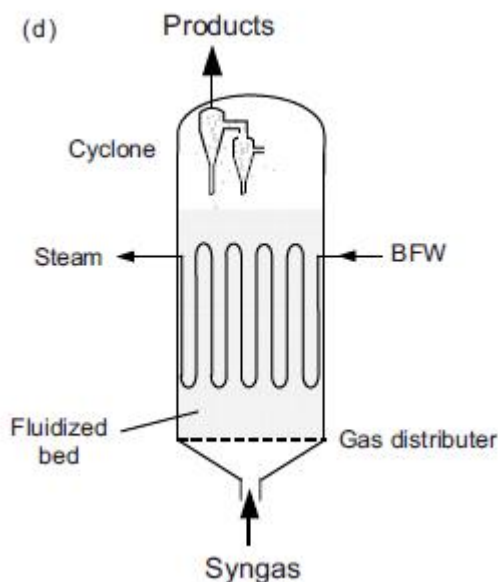
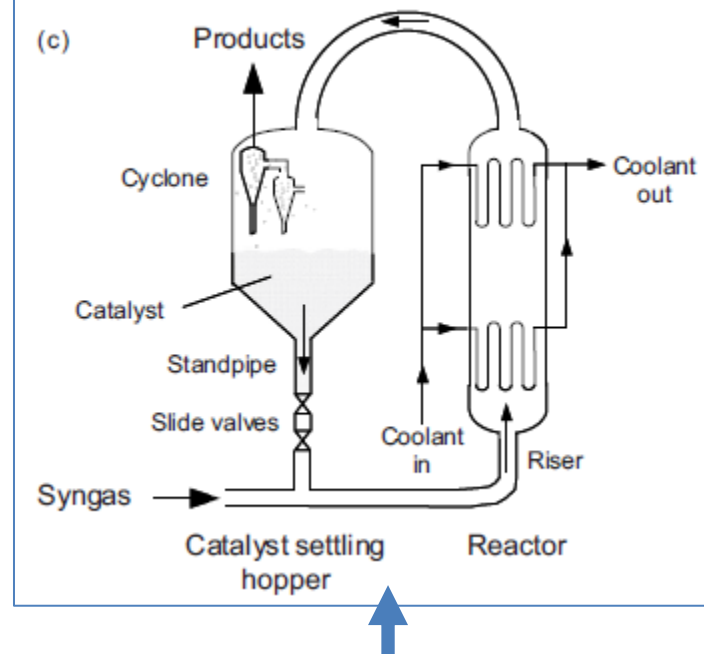
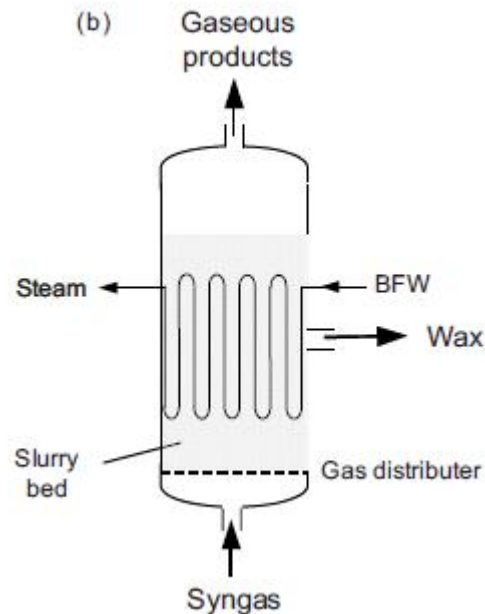
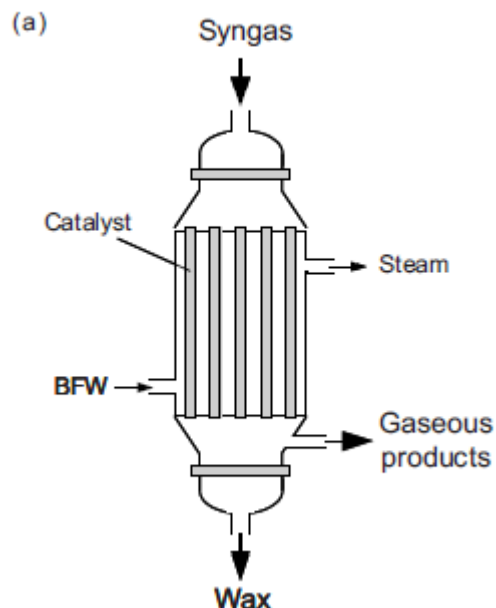


Moulijn J. A., Makkee M., Van diepen A. E.,
Chemical Process Technology, Wiley, 2013.



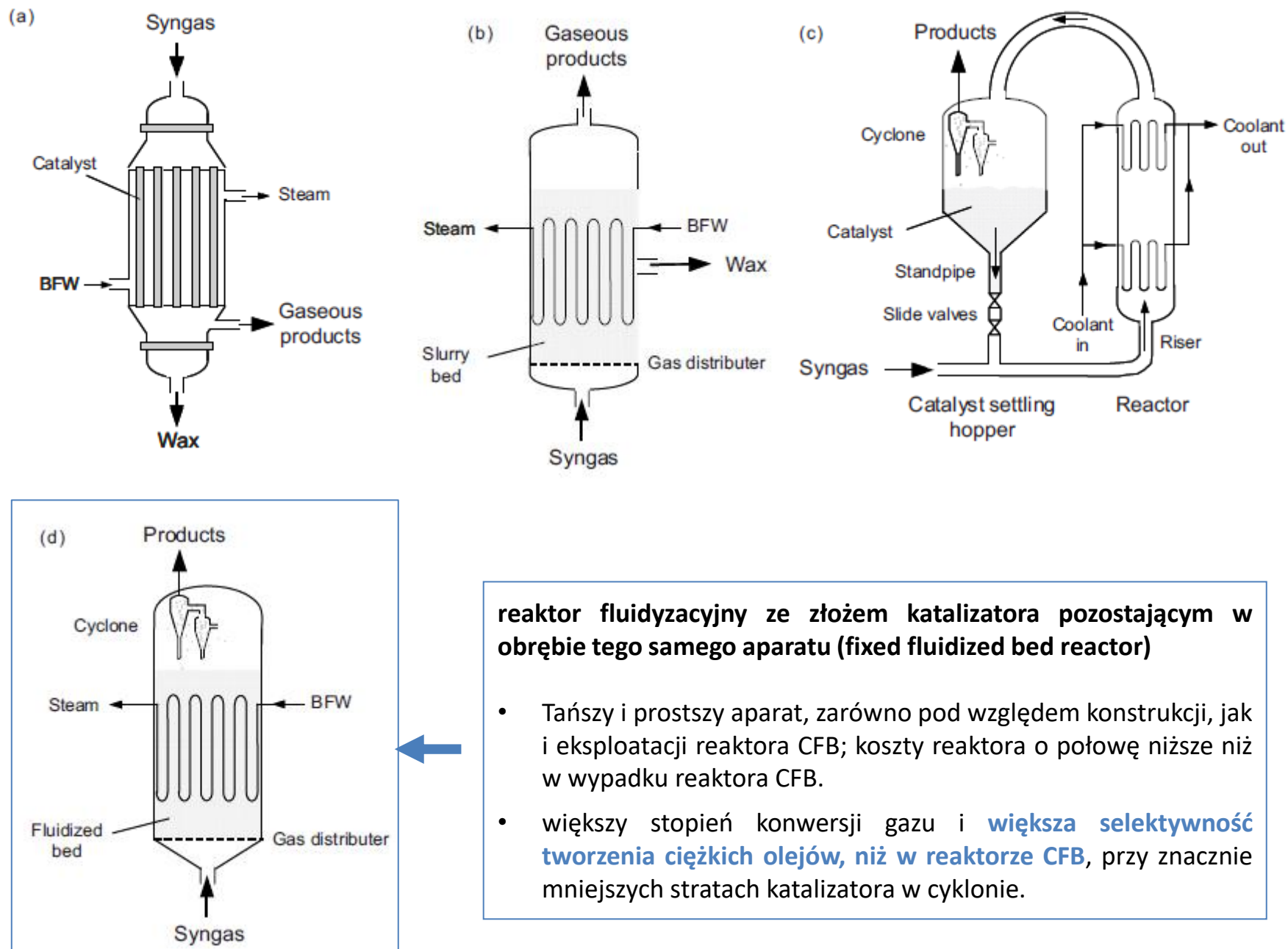
Reaktor kolumnowy barbotażowy zawiesinowy (bubble column slurry reactor)

- Czynnikiem fluidyzującym dla cząstek katalizatora jest **stopiony wosk parafinowy (jeden z produktów reakcji)** przez który przepuszcza się gaz syntezowy,
- **Proces w układzie trójfazowym.**



Reaktor fluidalny z cyrkulującym złożem katalizatora (circulating fluidized bed)

- Temperatura procesu 300-330°C, ciśnienie maks. 6-7,5 MPa.
- Reakcja F-T zachodzi w dolnej części reaktora CFB, a ciepło reakcji jest odbierane przez wymienniki ciepła.
- Częstki katalizatora unoszone z reaktora do separatora wraz z gazem, skąd katalizator trafia ponownie do dolnej części reaktora.
- Produkty reakcji wraz z nieprzereagowanym gazem wyprowadzane są z separatora przez cyklon.
- **Służy do produkcji benzyny i małocząsteczkowych olefin.**
- **Tworzenie się ciężkich olejów i wosków szkodliwe ze względu na możliwość aglomeracji cząstek katalizatora i utrudnienie fluidyzacji. Udział C12+ < 12%.**



reaktor fluidyzacyjny ze złożem katalizatora pozostającym w obrębie tego samego aparatu (fixed fluidized bed reactor)

- Tańszy i prostszy aparat, zarówno pod względem konstrukcji, jak i eksploatacji reaktora CFB; koszty reaktora o połowę niższe niż w wypadku reaktora CFB.
- większy stopień konwersji gazu i **większa selektywność tworzenia ciężkich olejów, niż w reaktorze CFB**, przy znacznie mniejszych stratach katalizatora w cyklonie.

Typical dimensions and operating conditions of Fischer–Tropsch reactors (Fe catalyst)

	Reaktory niskotemperaturowe		Reaktory wysokotemperaturowe	
	Multitubular fixed bed reactor	Slurry-phase reactor	Circulating fluidized bed reactor	Fixed fluidized bed reactor
<i>Dimensions</i>				
Reactor height (m)	12	22	46	22
Reactor diameter (m)	3	5	2.3	8
Tube diameter (m)	0.05	—	—	—
Number of tubes	>2000	—	—	—
Catalyst size	1–3 mm	10–150 μm	40–150 μm	5–100 μm
Reactor capacity (b/d)	600	2500	1500	11 000
Potential reactor capacity (b/d)	3000	30 000	8000 ^a	20 000 ^b
<i>Conditions</i>				
Inlet T (K)	496	533	593	610
Outlet T (K)	509	538	598	615
Pressure (bar)	27	15	22	25
H ₂ /CO feed ratio (mol/mol)	1.7–1.8	≥ 0.7	2.5–3	2.5–3

^aCapacities of CFB reactors at the Sasol II and III plants were 7500 b/d.

^bPotential capacity has now been attained with a reactor diameter of 10.7 m.

Typowa selektywność dla różnych procesów Fischer–Tropsch (katalizator żelazowy)

Selectivity (carbon atom basis), wt%	Low temperature Multitubular fixed bed reactor	Low temperature Slurry-phase reactor	High temperature Circulating and fixed fluidized bed reactor
Methane	2.0	3.3	7.0
C ₂ –C ₄ alkenes	5.6	8.2	<u>24.1</u>
C ₂ –C ₄ alkanes	5.2	3.9	5.8
C ₅ –C ₁₁ (gasoline)	18.0	13.7	<u>36.5</u>
C ₁₂ –C ₁₈ (diesel)	14.0	17.0	12.5
C ₁₉₊ (waxes)	<u>52.0</u>	<u>49.5</u>	9.0
Oxygenates	3.2	4.4	5.1

Currently operating and planned Fischer–Tropsch plants



Company	Location	Feedstock	Reactor (catalyst)	Operation	Current liquids output (b/d)
Sasol (I)	Sasolburg, South Africa	initially coal, currently natural gas	fixed bed (Fe) CFB (Fe) slurry (Fe)	1955 – present 1957–1993 1993 – present	5000
Sasol (Sasol Synfuels ^a)	Secunda, South Africa	coal, currently supplemented by natural gas	CFB (Fe) FFB (Fe)	1980–2000 1995 – present	160 000
PetroSA ^b	Mossel Bay, South Africa	natural gas	CFB (Fe)	1991 – present	30 000
Shell	Bintulu, Malaysia	natural gas	fixed bed (Co)	1993 – present	14 700
Sasol-Chevron/Qatar Petroleum (Oryx)	Ras Laffan, Qatar	natural gas	slurry (Co)	2007 – present	34 000
Shell/Qatar Petroleum (Pearl)	Qatar	natural gas	fixed bed (Co)	2011/2012	140 000
Sasol-Chevron	Escravos, Nigeria	natural gas	slurry (Co)	2013	34 000

^aFormerly Sasol II and Sasol III.

^bFormerly Moss gas.

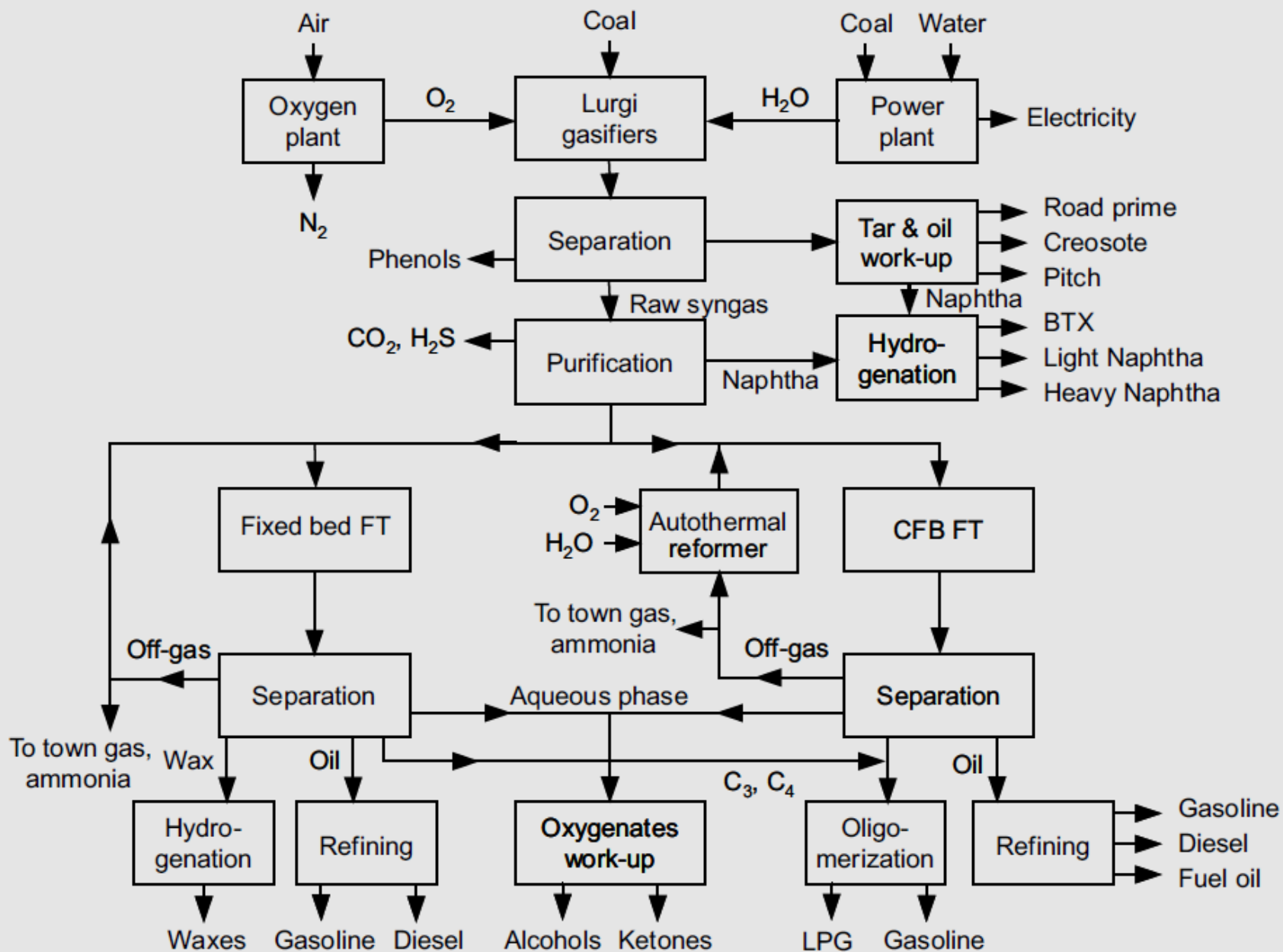
Pearl GTL is the world's largest source of GTL products, producing 140,000 barrels each day, and 120,000 barrels of oil equivalent per day of natural gas liquids and ethane.

Table 1. Different FTS plants and their capacity [6,9].

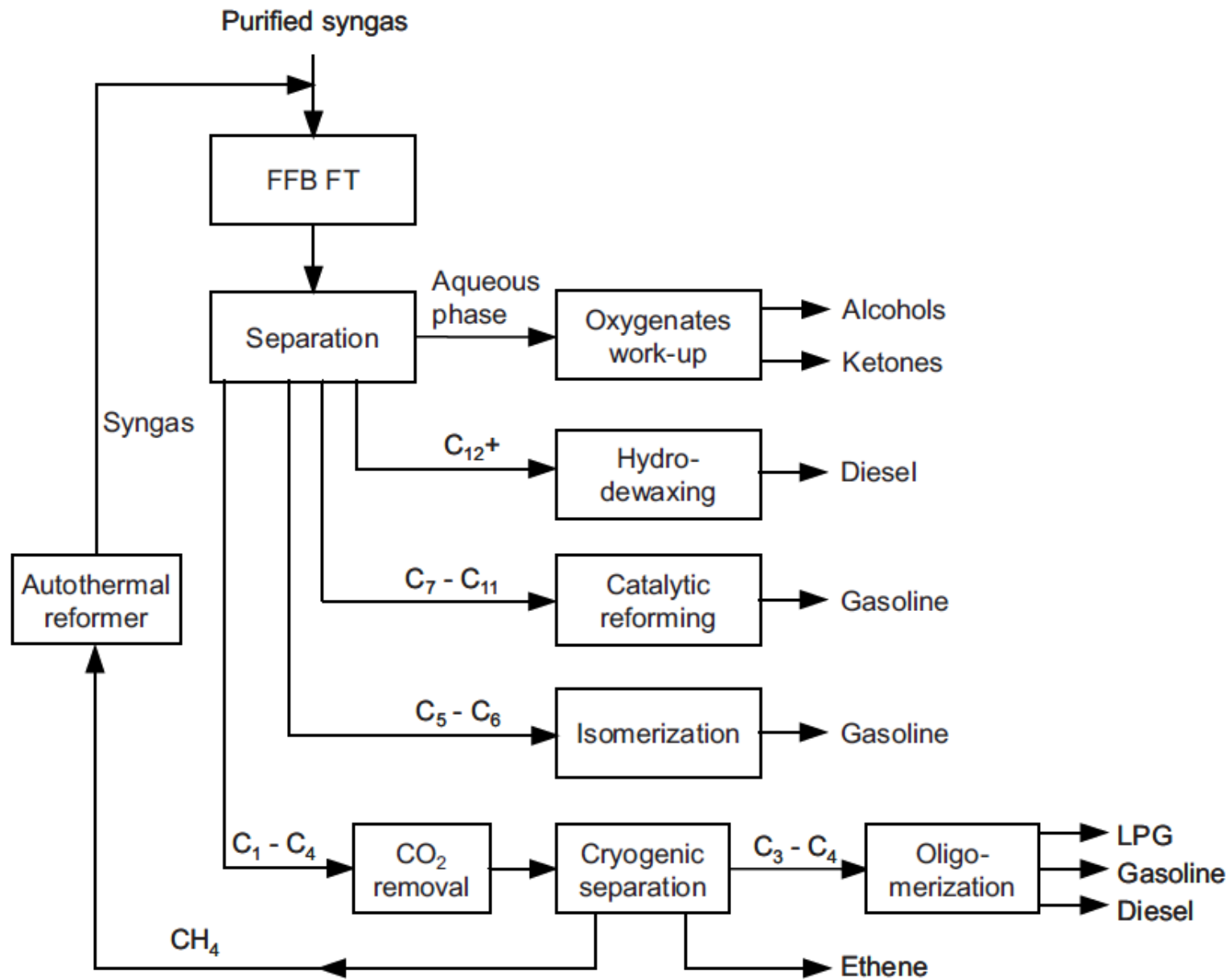
Company	Carbon Source	Capacity (bpd)	Commissioning Date
Sasol	Coal	2500	1955
Sasol	Coal	85,000	1980
Sasol	Coal	85,000	1982
MossGas	Natural gas	30,000	1992
Shell	Natural gas	12,500	1993
Sasol/Qatar Petroleum	Natural gas	34,000	2006
Sasol Chevron	Natural gas	34,000	2007
Shell	Natural gas	140,000	2009
Sasol/USA	Natural gas	96,000	2018
Sasol/Canada	Natural gas	96,000	2020



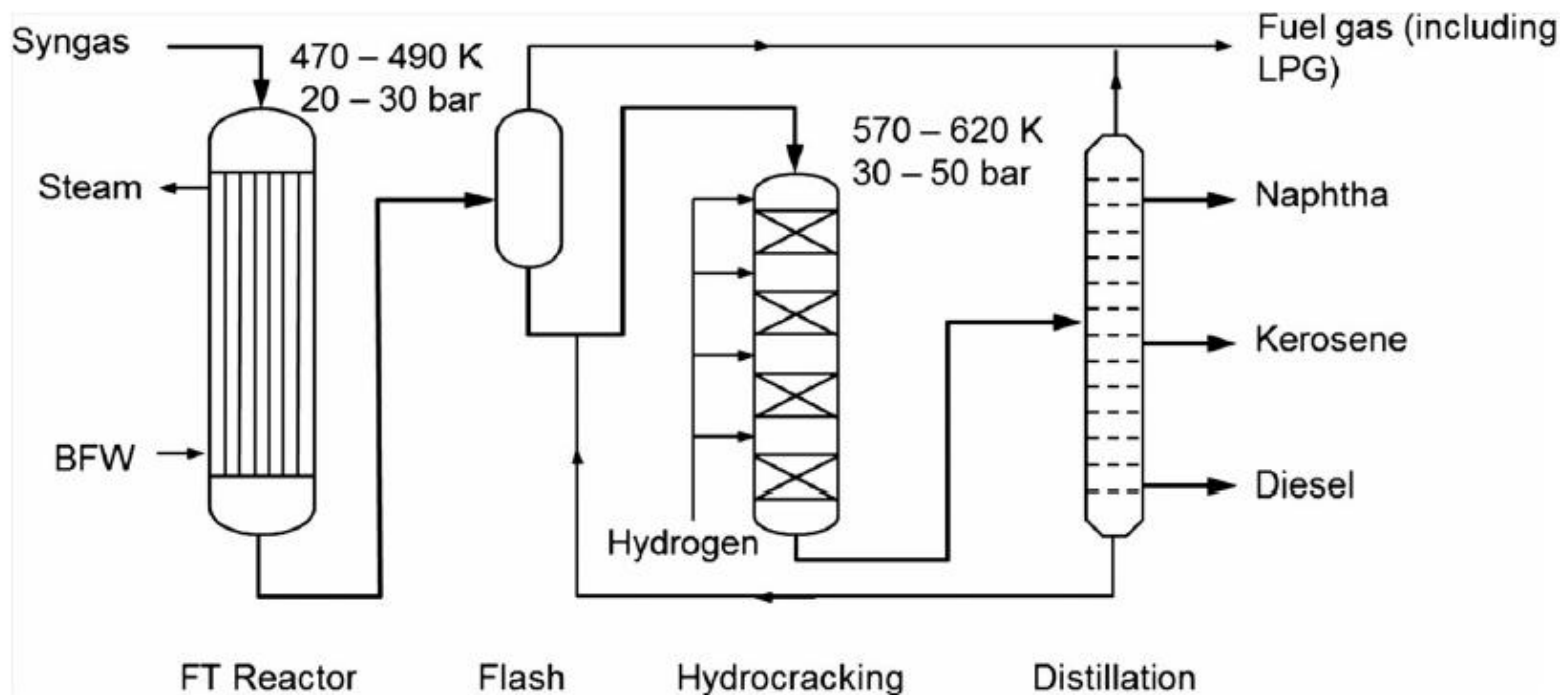
Yahyazadeh, A.; Dalai, A.K.; Ma, W.; Zhang, L. Fischer–Tropsch Synthesis for Light Olefins from Syngas: A Review of Catalyst Development. *Reactions* 2021, 2, 227–257. <https://doi.org/10.3390/reactions2030015>



Uproszczony schemat blokowy procesu Fischer–Tropscha wg technologii Sasol I



Schemat blokowy instalacji Sasol Synfuels (Sasol II and III).



Proces Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) wykorzystujący gaz ziemny ze złóż morskich działa w Malezji od 1993 r.

- ☐ Reaktory wielorurowe ze złożem stałym zawierające ponad 10 000 rur wypełnionych katalizatorem kobaltowym.
- ☐ Gaz syntezowy jest wytwarzany głównie przez częściowe utlenianie gazu ziemnego tlenem.
- ☐ Stosunek H_2/CO wynosi około 1,7, co jest wartością niższą od 2,15 wymaganej dla katalizatora na bazie kobaltu stosowanego w sekcji FT. Stosunek ten jest zwiększany przez dodanie bogatego w wodór gazu wytwarzanego przez katalityczny reforming parowy metanu wytwarzanego w reaktorach FT.
- ☐ Preferowana jest synteza długołańcuchowych woskowych alkanów. Ciężkie alkany są następnie przekształcane w łagodnym etapie hydrokrakingu w celu wytworzenia pożądanych produktów.

