

**Казанский Федеральный Университет**  
**Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов**

**Kazan Federal University,**

**Department of high-viscosity oils and natural bitumen**

**Получение синтетических топлив на основе природного, попутного газа и  
биогаза**

**Production of synthetic fuels based on natural, associated gas and biogas**

**Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich <sup>a</sup>**

**Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrahmanovich <sup>b</sup>**

кандидат технических наук, доцент кафедры высоковязких нефтей и природных битумов, Член

Экспертного совета РГО, и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная», <sup>a</sup>

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой высоковязких нефтей и природных

битумов <sup>b</sup>

Казань, Россия

E-mail: kemalov@mail.ru

**Аннотация:** Технология gas-to-liquids (GTL) является совокупностью химических реакций по превращению природного газа (ПГ) в высшие углеводороды (УВ), топлива и химические продукты. Используя данную технологию, предоставляется возможность перерабатывать ПГ в огромный выбор продуктов — от этилена и  $\alpha$ -олефинов до твердого парафина. Важным результатом данной технологии является синтетическая дизельная фракция, которая преобладает по экологическим и эксплуатационным функциям над нефтяным дизельным горючим [1].

**Ключевые слова:** углеводородные газы, технологии GTL, реактора, моделирование.

**Abstract:** Gas-to-liquids (GTL) technology is a set of chemical reactions for the conversion of natural gas (PG) into higher hydrocarbons (HC), fuels and chemical products. Using this technology, it is possible to process GHG into a huge selection of products - from ethylene and  $\alpha$ -olefins to solid paraffin. An important result of this

technology is the synthetic diesel fraction, which prevails in terms of environmental and operational functions over petroleum diesel fuel

**Keywords:** hydrocarbon gases, GTL technologies, reactors, modeling

### **Введение (Introduction)**

Основным элементом ПГ является метан –  $\text{CH}_4$ . В молекуле метана энергия связи  $\text{C—H}$  равна 439 кДж/моль. Данное химическое соединение стабильное термодинамически и стойкое по отношению к действиям других химических реагентов. В связи с тем, что продукты реакции более продуктивны к реакциям и легко подвергаются дальнейшему полному окислению, то прямые синтезы на базе метана осложнены. [2]. Реакция превращения  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$  выполняется при высокой селективности, равной около 80%, конверсия в данной реакции не превышает 7% [3]. Метан активизируется на металлах VIII группы и при наличии водяного пара, при повышенной температуре метан превращается в химическое соединение монооксида углерода ( $\text{CO}$ ) и водорода ( $\text{H}_2$ ) — синтез-газ [4]. Такое химическое соединение является некаталитическим парциальным окислением  $\text{CH}_4$  на фоне недостатка кислорода.

Результат парциального окисления  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ , отличается большой реакционной восприимчивостью и может быть превращен в присутствии усиливающих ферментов в различные соединения. Используя реакцию превращения синтез-газа над нанесенными металлическими катализаторами можно получить высшие углеводороды. Полученные в результате высшие углеводороды являются целевым результатом технологии gas-to-liquids [5, 6]. Цепочка окислительно-восстановительных превращений  $\text{CH}_4$ , с точки зрения термохимии, связана с неминуемыми потерями:  $\text{CH}_4 \rightarrow [\text{CO} + \text{H}_2] \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . В теории энергетическая эффективность превращения  $\text{CH}_4$  в парафины равна 77%, так как теплота сгорания метана равна 213 ккал/моль и теплота сгорания высших алканов составляет около 163 ккал/моль. Энергетическая эффективность в реальной жизни действующих предприятий, которые используют технологию GTL, составляет около 63% из-за неизбежных потерь. Такое несоответствие

является ценой за содержания жидких углеводородов по сравнению с газом и за практичность транспортировки [7].

Топлива, которые получаются в результате процесса многостадийной конверсии ПГ, не отличаются от традиционных нефтяных моторных топлив по своим эксплуатационным характеристикам. Одним из основных преимуществ продуктов СФТ является то, что они практически не содержат ароматических УВ и серы [8].

### **Материалы и методы (Materials and Methods)**

На рисунках 1-6 приведены принципиальные схемы основных технологий производства химических продуктов по технологии синтеза Фишера—Тропша (СФТ) [9]: технологии компаний Sasol, Exxon AGC-21, BP-Amoco, Syntroleum и процесса DOE на керамических мембранах. Необходимо отметить, что «вклад каждой стадии в стоимость производимых жидких УВ продуктов» обозначается - \$/bbl (долл/баррель).

Первая ступень технологии СФТ Sasol и Exxon реализуется получение кислорода из воздуха с помощью процесса криогенного сжижения воздуха с последующей отгонкой азота.

В процессе СФТ BP-Amoco синтез-газ генерируется с применением  $\text{CH}_4$  парового риформинга.

В технологии СФТ Syntroleum при получении синтез-газа применяется воздух.

В процессе СФТ DOE получение кислорода также не предусматривается, в виду того, что  $\text{O}_2$  выделяется из воздуха при получении синтез-газа.

Вторая ступень технологии СФТ и технологии Sasol — парциальное окисление  $\text{CH}_4$ . Возможно также проведение парового риформинга смеси перегретого водяного пара и  $\text{CH}_4$  на неподвижном слое катализатора в стальных трубках. На заводе «Moss Bay Sasol» реализуется комбинированный СФТ путем парциального окисления и парового риформинга - автотермальный риформинг (ATR).

По технологии СФТ Exxon процессы парциального окисления  $\text{CH}_4$  и

парового риформинга объединяют в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора.

В процессе СФТ ВР-Амосо с целью более эффективного обеспечения теплообмена паровой риформинг реализуется в трубчатом реакторе с неподвижным пластом катализатора.

По технологии СФТ Syntroleum автотермальный риформинг также осуществляется с использованием воздуха с учетом того, азот выступает побочным продуктом и имеет дальнейшую применимость.

В процессе СФТ DOE применяются керамические мембраны, на которых протекают реакции взаимодействия молекул кислорода воздуха и  $\text{CH}_4$  для получения синтез-газа.

*Третья ступень технологий СФТ.* Непосредственно синтез Фишера—Тропша. Здесь взаимодействия  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  протекает на неподвижном слое железного (Fe-) или кобальтового (Co-) катализаторов.

В СФТ Sasol применяется сларри-реактор, в котором реакции протекают в трехфазной системе: синтез-газ взаимодействует с высокомолекулярными парафинами - восками.

Процесс СФТ Exxon реализуется в мультифазном сларри-реакторе в присутствии Co- катализатора.

В процессе СФТ Syntroleum используется реактор с псевдоожиженным слоем Co катализатора, в котором лимитируется скорость образования углеродных цепей и их длина.

Четвертая ступень СФТ. Гидрокрекинг и ректификация полученных продуктов СФТ.

Ступень 1 Получение O <sub>2</sub>	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов
<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 2,75</p> <p>Постоянная составляющая 0,40</p> <p><b>Σ 3,15</b></p>	<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 2,75</p> <p>Постоянная составляющая 0,40</p> <p><b>Σ 3,15</b></p>	<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 3,50</p> <p>Постоянная составляющая 3,70</p> <p><b>Σ 7,20</b></p>	<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 1,30</p> <p>Постоянная составляющая 3,00</p> <p><b>Σ 4,30</b></p>
		<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 2,30</p> <p>Постоянная составляющая 3,70</p> <p><b>Σ 6,00</b></p>	

Рисунок 1. Схемы базовых технологий GTL

Ступень 1 Получение O <sub>2</sub>	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера—Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов
<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 1,25</p> <p>Постоянная составляющая 0,20</p> <p><b>Σ 1,45</b></p>	<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 3,35</p> <p>Постоянная составляющая 1,50</p> <p><b>Σ 4,85</b></p>	<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 2,30</p> <p>Постоянная составляющая 3,70</p> <p><b>Σ 6,00</b></p>	<p>\$/барр.</p> <p>Покупные материалы, энергия 1,30</p> <p>Постоянная составляющая 3,00</p> <p><b>Σ 4,30</b></p>

Рисунок 2. Схема технологии СФТ Sasol

Ступень 1 Получение O <sub>2</sub>	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов																								
<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>2,50</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>0,40</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>2,90</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	2,50	Постоянная составляющая	0,40	<b>Σ</b>	<b>2,90</b>	<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>2,25</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>1,00</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>3,25</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	2,25	Постоянная составляющая	1,00	<b>Σ</b>	<b>3,25</b>	<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>1,55</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>2,48</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>4,03</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	1,55	Постоянная составляющая	2,48	<b>Σ</b>	<b>4,03</b>	<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>1,30</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>3,00</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>4,30</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	1,30	Постоянная составляющая	3,00	<b>Σ</b>	<b>4,30</b>
Покупные материалы, энергия	2,50																										
Постоянная составляющая	0,40																										
<b>Σ</b>	<b>2,90</b>																										
Покупные материалы, энергия	2,25																										
Постоянная составляющая	1,00																										
<b>Σ</b>	<b>3,25</b>																										
Покупные материалы, энергия	1,55																										
Постоянная составляющая	2,48																										
<b>Σ</b>	<b>4,03</b>																										
Покупные материалы, энергия	1,30																										
Постоянная составляющая	3,00																										
<b>Σ</b>	<b>4,30</b>																										

Рисунок 3. Схема технологии СФТ Exxon AGC-21

Ступень 1 Получение O <sub>2</sub>	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов																		
<p>Нет завода по разделению воздуха</p>																					
	<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>2,25</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>2,00</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>4,25</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	2,25	Постоянная составляющая	2,00	<b>Σ</b>	<b>4,25</b>	<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>2,30</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>3,70</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>6,00</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	2,30	Постоянная составляющая	3,70	<b>Σ</b>	<b>6,00</b>	<p style="text-align: right;">\$/барр.</p> <table border="0"> <tr><td>Покупные материалы, энергия</td><td>1,30</td></tr> <tr><td>Постоянная составляющая</td><td>3,00</td></tr> <tr><td><b>Σ</b></td><td><b>4,30</b></td></tr> </table>	Покупные материалы, энергия	1,30	Постоянная составляющая	3,00	<b>Σ</b>	<b>4,30</b>
Покупные материалы, энергия	2,25																				
Постоянная составляющая	2,00																				
<b>Σ</b>	<b>4,25</b>																				
Покупные материалы, энергия	2,30																				
Постоянная составляющая	3,70																				
<b>Σ</b>	<b>6,00</b>																				
Покупные материалы, энергия	1,30																				
Постоянная составляющая	3,00																				
<b>Σ</b>	<b>4,30</b>																				

Рисунок 4. Схема технологии СФТ BP-Амосо

Ступень 1 Получение O <sub>2</sub>	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов																							
Нет завода по разделению воздуха																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">\$/барр.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Покупные материалы, энергия</td> <td>2,00</td> </tr> <tr> <td>Постоянная составляющая</td> <td>1,50</td> </tr> <tr> <td><b>Σ</b></td> <td><b>3,50</b></td> </tr> </tbody> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	2,00	Постоянная составляющая	1,50	<b>Σ</b>	<b>3,50</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">\$/барр.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Покупные материалы, энергия</td> <td>0,80</td> </tr> <tr> <td>Постоянная составляющая</td> <td>2,25</td> </tr> <tr> <td><b>Σ</b></td> <td><b>3,05</b></td> </tr> </tbody> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	0,80	Постоянная составляющая	2,25	<b>Σ</b>	<b>3,05</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">\$/барр.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Покупные материалы, энергия</td> <td>0,80</td> </tr> <tr> <td>Постоянная составляющая</td> <td>2,25</td> </tr> <tr> <td><b>Σ</b></td> <td><b>3,05</b></td> </tr> </tbody> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	0,80	Постоянная составляющая	2,25	<b>Σ</b>
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	2,00																									
Постоянная составляющая	1,50																									
<b>Σ</b>	<b>3,50</b>																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	0,80																									
Постоянная составляющая	2,25																									
<b>Σ</b>	<b>3,05</b>																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	0,80																									
Постоянная составляющая	2,25																									
<b>Σ</b>	<b>3,05</b>																									

Рисунок 5. Схема технологии СФТ Syntroleum

Ступень 1 Получение O <sub>2</sub>	Ступень 2 Получение синтез-газа	Ступень 3 Синтез Фишера-Тропша	Ступень 4 Облагораживание продуктов																							
Нет завода по разделению воздуха																										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">\$/барр.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Покупные материалы, энергия</td> <td>2,75</td> </tr> <tr> <td>Постоянная составляющая</td> <td>0,40</td> </tr> <tr> <td><b>Σ</b></td> <td><b>3,15</b></td> </tr> </tbody> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	2,75	Постоянная составляющая	0,40	<b>Σ</b>	<b>3,15</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">\$/барр.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Покупные материалы, энергия</td> <td>2,30</td> </tr> <tr> <td>Постоянная составляющая</td> <td>3,70</td> </tr> <tr> <td><b>Σ</b></td> <td><b>6,00</b></td> </tr> </tbody> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	2,30	Постоянная составляющая	3,70	<b>Σ</b>	<b>6,00</b>	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">\$/барр.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Покупные материалы, энергия</td> <td>1,30</td> </tr> <tr> <td>Постоянная составляющая</td> <td>3,00</td> </tr> <tr> <td><b>Σ</b></td> <td><b>4,30</b></td> </tr> </tbody> </table>	\$/барр.		Покупные материалы, энергия	1,30	Постоянная составляющая	3,00	<b>Σ</b>
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	2,75																									
Постоянная составляющая	0,40																									
<b>Σ</b>	<b>3,15</b>																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	2,30																									
Постоянная составляющая	3,70																									
<b>Σ</b>	<b>6,00</b>																									
\$/барр.																										
Покупные материалы, энергия	1,30																									
Постоянная составляющая	3,00																									
<b>Σ</b>	<b>4,30</b>																									

Рисунок 6. Схема процесса СФТ DOE с использованием керамических мембран

### Математическая модель тепло- и массопереноса в реакторе Фишера-Тропша

Математическая модель состоит из следующих уравнений

1. Уравнение изменения давления по длине реактора

$$\frac{dp}{dx} = - \left. \frac{dp}{dx} \right|_{Bed} - \frac{2\pi(r_o + r_i)}{S_i} \rho_m u_m^2 \frac{\xi}{8} - \frac{4\pi r_i}{S_i} u_m j_{O_2} \mu_{O_2}, \quad (1)$$

где  $\left. \frac{dp}{dx} \right|_{Bed}$  - дополнительное трение, связанное с частицами катализатора, учитывается с помощью аппроксимации Эргуна

$$\left. \frac{\partial p}{\partial x} \right|_{Bed} = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{u_m \eta_m}{d^2} + 1.75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_m u_m^2}{d}; \quad (2)$$

2. Уравнение изменения температуры по длине реактора с учетом химических реакций

$$\rho_m c_{pm} u_m \frac{dT_m}{dx} = \frac{2\pi r_i}{S_i} j_{O_2} \mu_{O_2} c_{pO_2} (T_w^\circ - T_m) + \frac{2\pi r_i}{S_i} \frac{\lambda_{eff}}{\Delta\theta} Nu(Re_o, Pr_m) (T_w^\circ - T_m) + n_p s_p \frac{\lambda_m}{d} Nu(Re_p, Pr_m) (T_o - T_m) + Q_R. \quad (3)$$

3. Уравнения изменения концентраций реагентов

Для любого реагента в реакторе получаем следующее уравнение:

$$u_m \frac{d[X_i]_m}{dx} = n_p s_p J_i. \quad (4)$$

4. Если моделирование проводится в мембранном реакторе необходимо также учесть массовый поток кислорода через мембрану

$$u_m \frac{d[O_2]_m}{dx} = n_p s_p J_{O_2} + \frac{2\pi r_i}{S_i} j_{O_2}. \quad (5)$$

5. Динамика изменения молярной концентрации реагентов описывается как:

$$J_i = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \frac{d}{6} R_i. \quad (6)$$

При этом тепловой источник, входящий в состав уравнения изменения температуры по длине реактора и связанный с химическими превращениями,



выражается через скорости химических реакций

$$Q_R = (1 - \varepsilon) \sum_i R_i \Delta H_i . \quad (7)$$

где

$S$  – внутренние источники;  $u$  – скорость газа, м/с;

$T$  – температура, К;  $\omega$  – массовая доля вещества;

$\mu$  – динамическая вязкость, Па\*с;  $\eta$  – кинематическая вязкость, м<sup>2</sup>/с;

$\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/(м\*К);

$D$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  $P$  – давление в реакторе, Па;

$G$  – сила притяжения, Н/м<sup>3</sup>;  $R$  – скорость химической реакции, кг/(м<sup>3</sup>\*с);

$c_p$  – изобарическая теплоёмкость, Дж/(кг\*К);

$\varepsilon$  – порозность слоя засыпки катализатора;  $\xi$  – коэффициент сопротивления;

$L$  – координата по длине реактора, м;  $r$  – координата по радиусу реактора, м;

$d$  – диаметр, м;  $X$  – мольная концентрация, моль/м<sup>3</sup>;

$Y$  – мольная доля;  $J$  – массовый поток, кг/(м<sup>3</sup>\*с);

$Nu$  – критерий Нуссельта;  $Re$  – критерий Рейнольдса;  $Pr$  – критерий

Прандтля;

$Q_R$  – объёмный источник тепла за счёт химических реакций, Вт/м<sup>3</sup>;

$\Delta H$  – энтальпия реакции, Дж/моль.

Индексы:

$i$  – порядковый номер реагента в смеси;  $m$  – осреднение по сечению реактора;

$p$  – частица катализатора;  $eff$  – эффективная величина;  $w$  – стенка.

– приводится последовательность и содержание этапов исследования.

## Результаты (Results)

### Моделирование влияния объемной скорости подачи сырья на степень превращения продуктов синтеза и суммарный выход парафинов и олефинов в трубчатом реакторе

На рисунках 7, 8, 9 представлены зависимости степени превращения продуктов синтеза и итоговый выход парафинов и олефинов от объемной скорости подачи сырья.

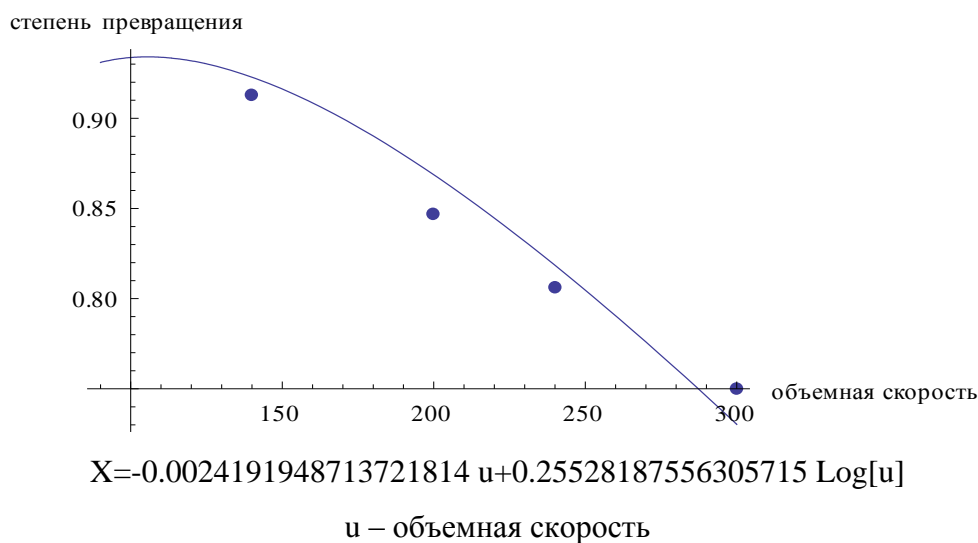


Рисунок 7. Зависимость степени превращения продуктов синтеза Фишера-Тропша от объемной скорости подачи сырья

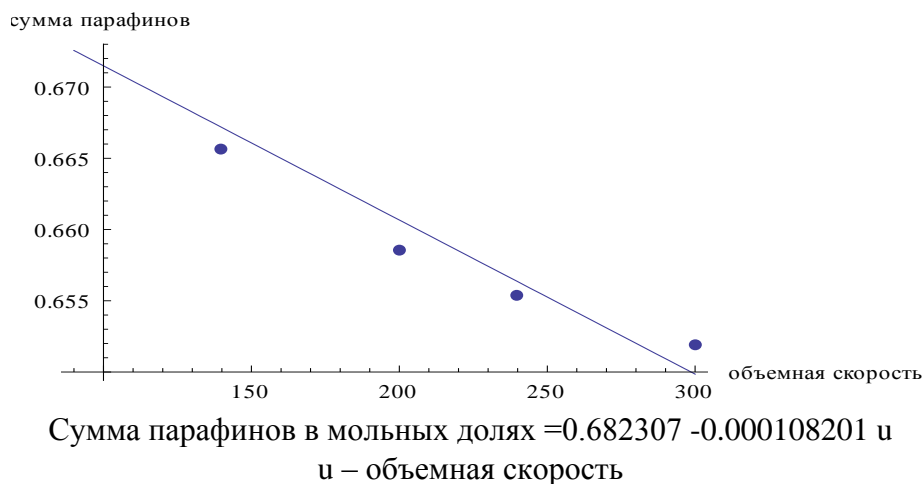


Рисунок 8. Зависимость суммарного выхода парафинов синтеза Фишера-Тропша от объемной скорости подачи сырья

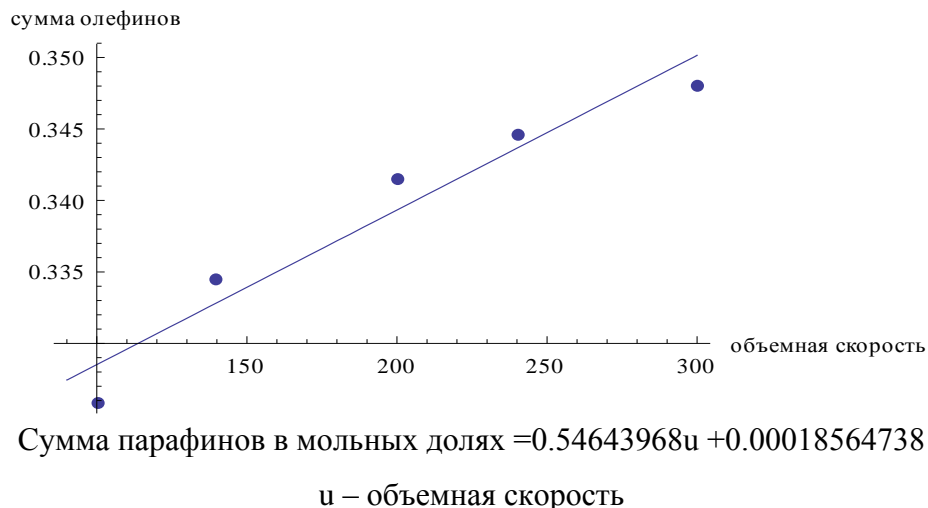


Рисунок 9. Зависимость степени превращения продуктов синтеза Фишера-Тропша от объёмной скорости подачи сырья

### Моделирование влияния температуры синтеза Фишера-Тропша (трубчатый реактор) на распределение углеводородов по числу атомов углерода в молекуле

Синтез Фишера –Тропша является цепным процессом. С помощью распределения Андерсена-Шульца-Флори можно описать распределение продуктов реакции по числу атомов углерода, которые входят в структуру молекулы углерода.

Селективность процесса СФТ характеризуется параметром  $\alpha$ .

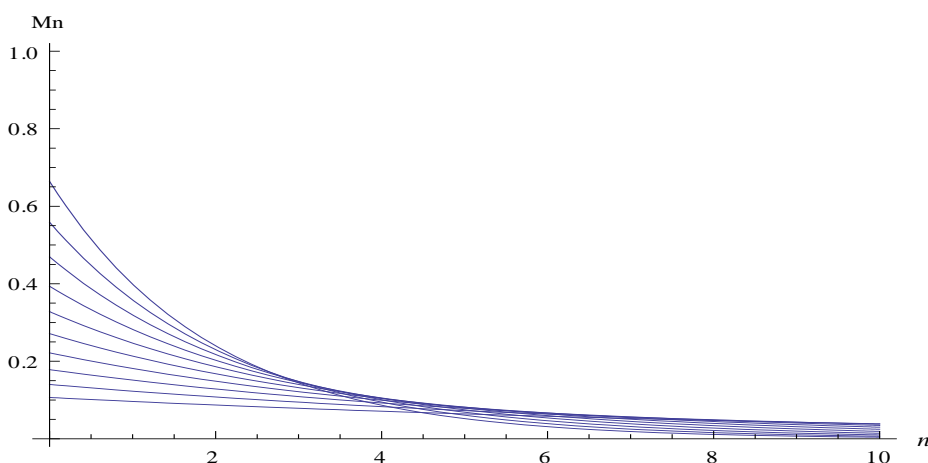


Рисунок 10. Корреляция выхода УВ в мольных долях, содержащих в углеродной цепи  $n$  атомов углерода от температуры (интервал температур: 190 – 280 °С, увеличение значения температуры начинается с нижнего графика)

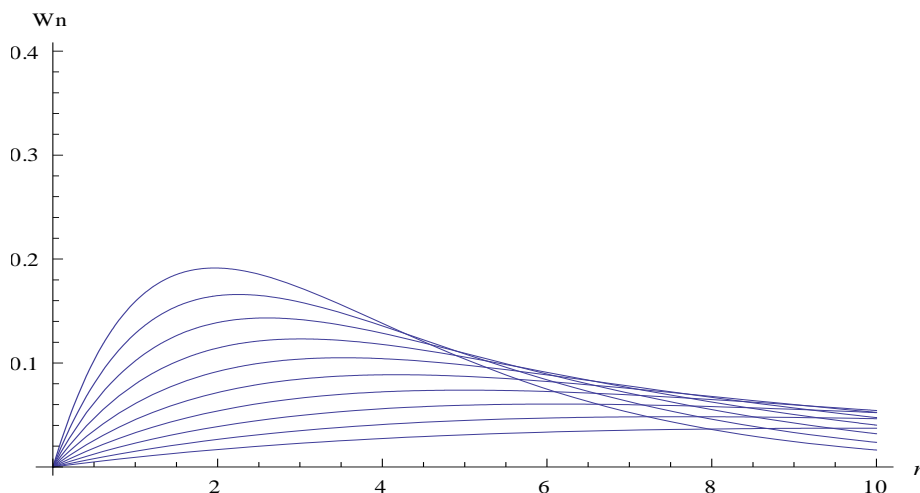


Рисунок 11. Корреляция выхода УВ в массовых долях, содержащих в углеродной цепи n атомов углерода от температуры (интервал температур: 190 – 280 °С, увеличение значения температуры начинается с нижнего графика)

### Моделирование влияния температуры синтеза Фишера-Тропша (трубчатый и мембранный реактор) на селективность процесса

На рисунках 12 и 13 представлены зависимости селективности процесса СФТ от температуры, проводимого в трубчатом и мембранном реакторах соответственно. В случае процесса СФТ в трубчатом реакторе селективность в зависимости от температуры может быть найдена по уравнению, полученного с помощью регрессионного анализа:

$$\alpha = 0.577143 + 0.0085 T - 0.0000357143 T^2 \quad (8)$$

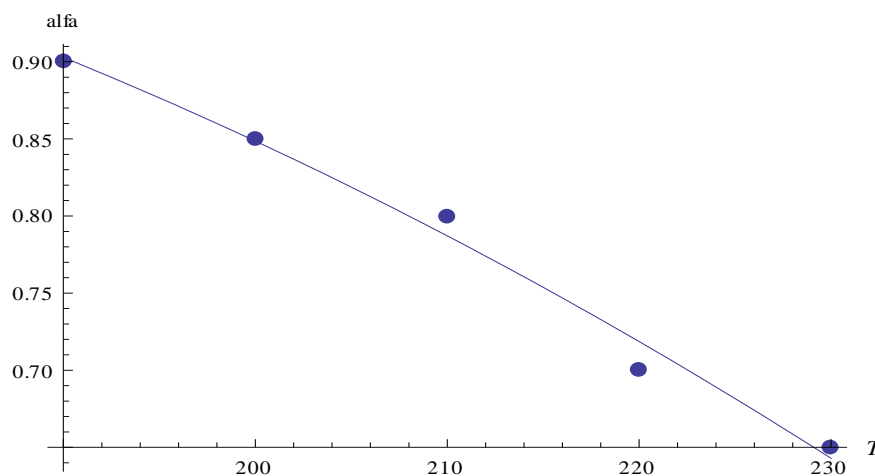


Рисунок 12. Зависимость селективности процесса СФТ, проводимого в трубчатом реакторе от температуры

В случае процесса с использованием каталитически активных мембран селективность в зависимости от температуры может быть найдена по уравнению, полученного с помощью регрессионного анализа:

$$\alpha = -0.619143 + 0.0205 T - 0.0000642857 T^2 \quad (9)$$

При сравнении видно, что селективность процесса с использованием каталитических мембран выше (рисунок 14).

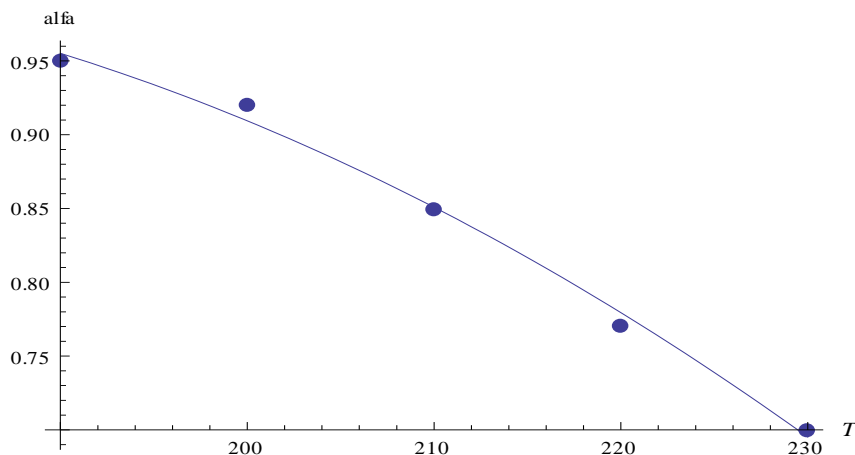


Рисунок 13. Селективность процесса СФТ в мембранном реакторе

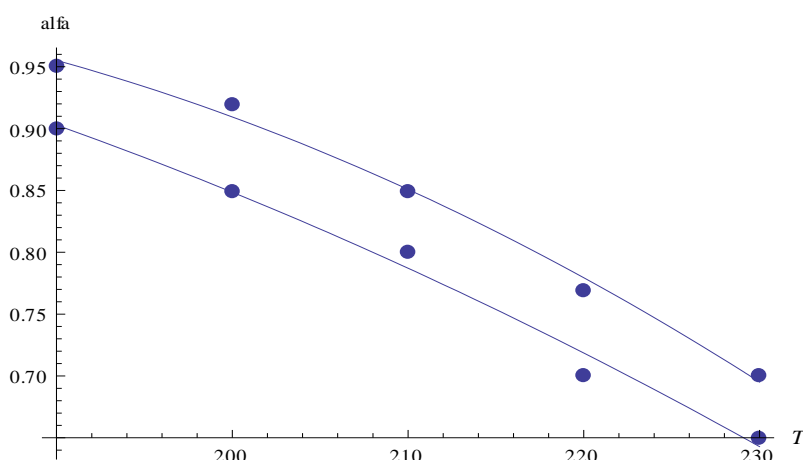


Рисунок 14. Селективность процесса СФТ (нижний график – трубчатый реактор, верхний график – мембранный реактор)

### **Моделирование зависимости суммарного выхода УВ от степени превращения СО. СФТ в трубчатом и мембранном реакторах**

На рисунке 15 показана зависимость суммарного выхода УВ от степени превращения продуктов синтеза в трубчатом и мембранном реакторах СФТ.

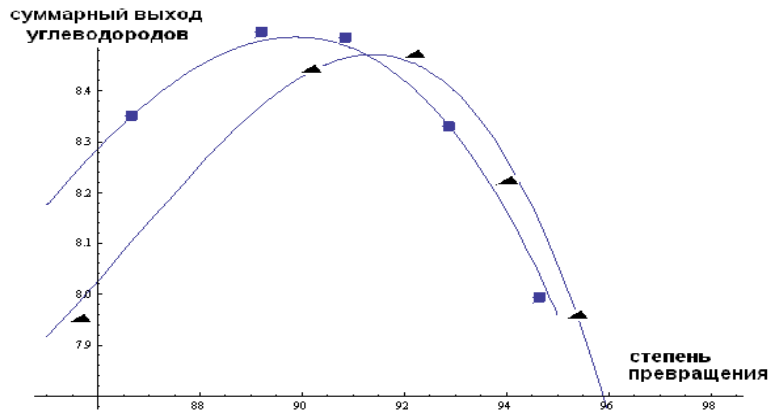


Рисунок 15. Сравнение суммарного выхода УВ от степени превращения СО в трубчатом реакторе СФТ (■) и мембранном реакторе СФТ (▲). (Т=513 К; Р=0,9 МПа; о.с.=150 ч<sup>-1</sup>, Н<sub>2</sub>:СО=1,5:1)

При этих же условиях получены зависимости:

$$\Sigma \Phi_T = 7.18 + (0.0115075 + (-0.00783567 - 0.00067672 (-86.66+x)) (-71.48+x)) (-97.55+x), \quad (10)$$

$$\Sigma \Phi_{TM} = 6.64 + (-0.0660248 + (-0.015439 - 0.00178204 (-90.22+x)) (-80.2+x)) (-98.375+x) \quad (11)$$

x – степень превращения

$\Sigma \Phi_T$  - Суммарный выход УВ в реакторе СФТ: метан, парафины, олефины, кислородсодержащие;

$\Sigma \Phi_{TM}$  - Суммарный выход УВ в мембранном реакторе СФТ: метан, парафины, олефины, кислородсодержащие.

## Заключение (Conclusions)

Высота жидкофазного реактора ФТ-синтеза по расчетам моделей с идеальной структурой потоков составила 11 м. При учете не идеальности структуры газового потока, в точных расчетах реактора, высота реактора увеличилась на 22,7% (на 2,5м). Данный результат является следствием невысокого значения критерия  $Re$ , таким образом, пренебрегать обратным перемешиванием в расчетах нельзя. В случае более глубокого моделирования реактора следует учитывать частичное перемешивание жидкой фазы. Площадь теплообмена, которая необходима для отвода потока тепла, при мощности равной 1399628,8 Вт, составила 12,6 м<sup>2</sup>. Как видно из рисунков 7-9, в результате роста объёмной скорости введения исходных материалов сокращается степень превращения продуктов и выход парафинов, а выход олефинов при этом увеличивается. Как видно из рисунков 10 и 11 с увеличением температуры синтеза происходит значительное увеличение доли легких продуктов, содержащих в углеродной цепи меньше пяти атомов углерода, что является нежелательным. Установлено, что с увеличением температуры синтеза селективность процесса Фишера-Тропша заметно снижается. Мембраны повышают производительность и селективность процесса, при этом исключается проблема разделения продукта и катализатора.

## Список литературы (References)

1. A. Petrov, General theory of relativity // *Annalen der Physik*. 1916. vol. 49, №. 7, pp. 769–822.
2. F. Fischer, Liquid Fuels from Water Gas // *Ind. Eng. Chem.*, 17(6), 1925, pp. 574-576.
3. Joyner R. W. Fischer-Tropsch catalysts // *The Chemical Physics of Solid Surfaces / D.A. King and D.P.Woodruff eds. Elsevier, Amsterdam, 1993, Vol. 6, Chap.8, P.269.*
4. P.J. Flory Molecular Size Distribution in Ethylene Oxide Polymers // *J. Amer. Chem. Soc.* 1940. Vol. 62, P. 1561.
5. P.J. Flory Principles of Polymer Chemistry. // New York: Cornell University Press, 1967.
6. R.A. Friedel, R.B. Anderson Composition of Synthetic Liquid Fuels. I. Product Distribution and Analysis of C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Paraffin Isomers from Cobalt Catalyst // *J. Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72, P. 2307.
7. A.P. Steynberg, M.E. Dry (Ed.) Fischer-Tropsch Technology // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 152, Elsevier, Amsterdam, 2004.
8. P.V. Snyder, B.J. Russell, P.F. Schubert Syntroleum Publication // Clean Fuel 2000 Meeting, (San Diego, CA, 7-9 February 2000).
9. A.A. Khassin, T.M. Yurieva, G.N. Kustova, I.Sh. Itenberg, M.P. Demeshkina, T.A. Kriger, L.M. Plyasova, G.K. Chermashentseva, and V.N. Parmon Cobalt-aluminum co-precipitated catalysts and their performance in the Fischer-Tropsch synthesis // *J. Mol. Catal. A: Chem.* - V. 168. -No. 1-2. -2001. -P.193-207.