Karlsruher Institut für Technologie

Studie zur Dosierung und Verdampfung in einer Hydroprocessing - Reaktionsanlage

Studienarbeit von
Daniel Petrovic

Karlsruher Institut für Technologie – Institut für Chemische Verfahrenstechnik

Hintergrund

- Heutiger Stand für die Brennstoffgewinnung über die Fischer-Tropsch (FT) Synthese:

  ➡ Herstellung von (hauptsächlich) unverzweigten Alkanen und Alkenen aus kohlenstoffhaltigen Produkten und Biomasse durch Synthesegas-Erzeugung und FT

  ➡ nachträgliche Verbesserung der Brenneigenschaften in einem zweiten Prozess durch Hydrieren, Cracken , Isomerisieren

Hintergrund

Fischer-Tropsch Synthese

- Katalysatoren: Fe, Ni, Co

$$nCO + 2nH_2 \rightarrow -(CH_2)_n - \quad + nH_2O \tag{1}$$

Hydroprocessing

- bifunktionelle Katalysatoren

Hydrierung $$R-CH=CH_2+H_2 \leftrightarrow R-CH_2-CH_3 \tag{2}$$

Cracking $$R-R'+H_2 \rightarrow R-H+R'-H \tag{3}$$

Isomerisierung $$R-CH_2-CH_2-R'+H_2 \leftrightarrow R-CH(CH_3)-R'+H_2 \tag{4}$$

Hintergrund

- Forschungsprojekt

Entwicklung und Testen neuer Katalysatoren für Hydroprocessing mit vorgeschaltetem Fischer-Tropsch Prozess (FT) und unter FT – Reaktionsbedingungen

Motivation:

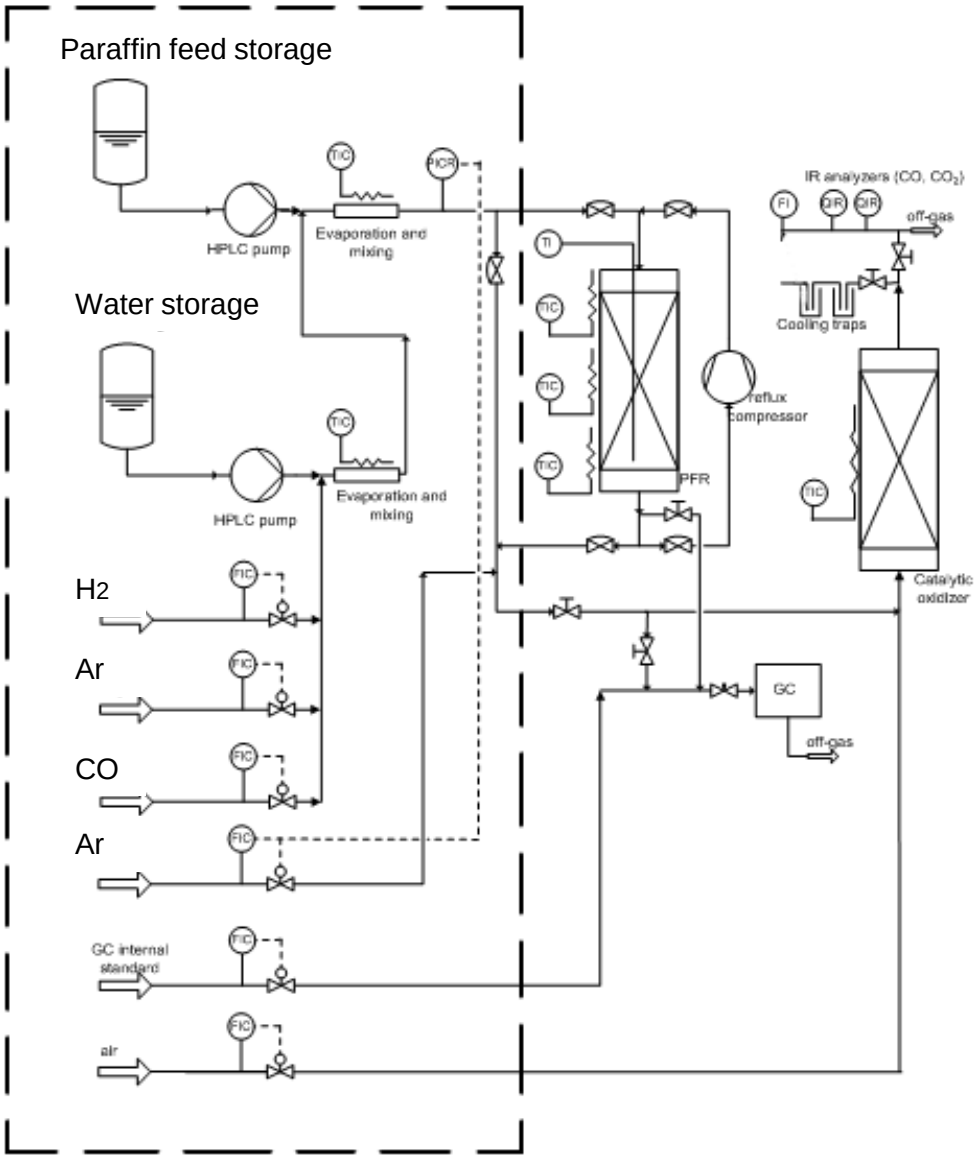
➡ der neue Prozess ist einfacher

➡ billigere Herstellung von hochwertigen synthetischen Brennstoffen

Versuchsanlage

Versuchsanlage

- Fließschema der Versuchsanlage. Der gestrichelte Kasten enthält die Dosiereinheit



Versuchsanlage

- Was wird simuliert ?

➡ Verschiedene Umsätze der FT – Reaktion mit Modellparaffinen n – Decan bis n – Hexadecan. Die Umsätze die in erster Linie betrachtet werden sind 50%, 70% und 80%.

➡ Betriebsbedingungen: p = 10bar, T = 170°C

Aufgabenstellung

- Es soll ein MATLAB – Programm entwickelt werden, mit dem die Betriebsbereiche für die Durchführung der Experimente berechnet werden.

- Es wird angenommen, dass sich alle Komponenten im Edukt im gasförmigen Zustand befinden.

- Das Programm soll Auskunft darüber geben, in welchen Bereichen der modifizierten Verweilzeit und Raumgeschwindigkeit die Anlage betrieben werden kann bei verschiedenen H_2/Paraffin, H_2O/Paraffin, CO/Paraffin Verhältnissen.

Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

- Ein bestimmter Umsatz der FT-Reaktion soll simuliert werden.

  Daraus lassen sich die Stoffmengen – Verhältnisse

  - H_2/Paraffin
  - CO/Paraffin
  - H_2O/Paraffin

im Edukt berechnen.

Sättigungsdampfdruck des Paraffins beachten, damit keine Kondensation auftritt.

Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

- Dampfdruckkurven reiner Stoffe

Antoine – Gleichung:

$$\ln \frac{p_S}{Pa} = A + \frac{B}{T + C} \tag{5}$$

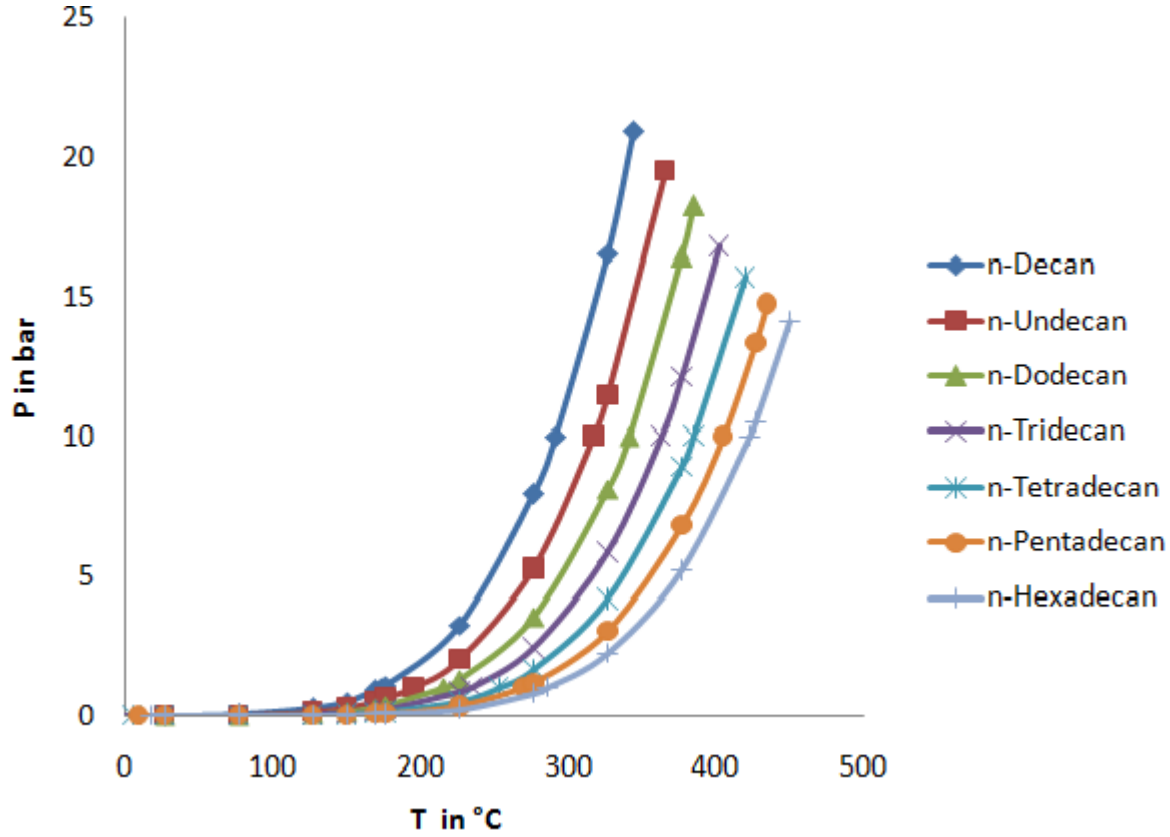
Erweiterte Antoine – Gleichung:

$$p_s = \exp\left(C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln\left(T\right) + C_4 T^{C_5}\right) \tag{6}$$

(Quelle: R. H. Perry, D. W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook)

Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

- Dampfdruckkurven reiner n-Parafine von C_{10} bis C_{16} berechnet nach Gl. 6)



(Quelle: R. H. Perry, D. W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook)

Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

- Dosierbereiche für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Argon müssen eingehalten werden (bestehende Apparatur)

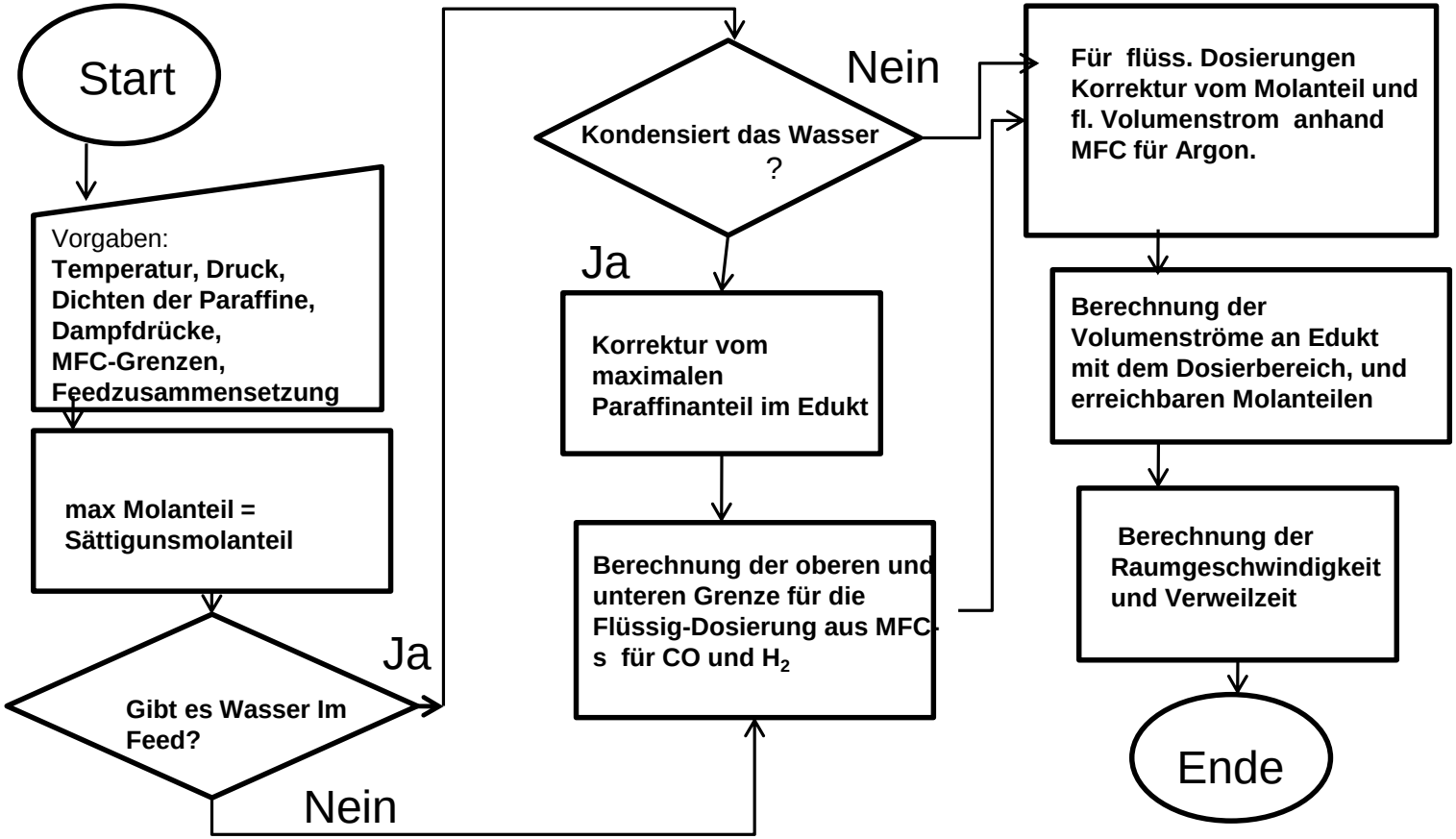
Stoff	MFC_1	MFC_2	MFC_{max}	5% MFC_{max}
H_2	250	30	280	1.5
CO	125	15	140	0.75
Ar[1]	663.223	67.28	730.503	3.364

Betriebsbereiche für die Dosierung von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Argon in ml/min bei Standardbedingungen (p = 1,013 bar, T=273,15K)

[1] Die MFC Werte für Argon wurden durch Nachkallibrieren bestimmt

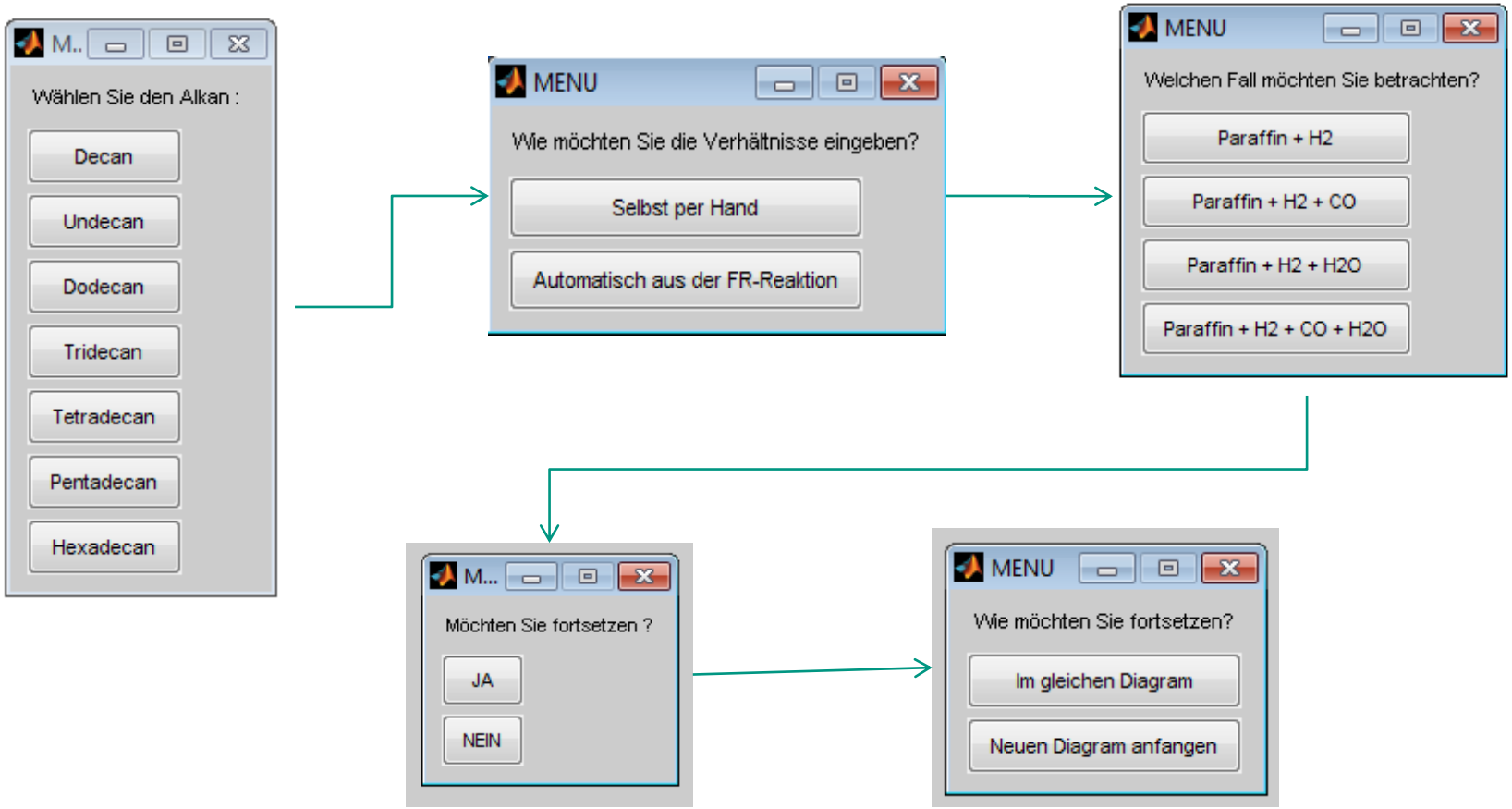
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der reinen n-Paraffine

Vereinfachte Fließschema für die Dosierung reiner n-Paraffine



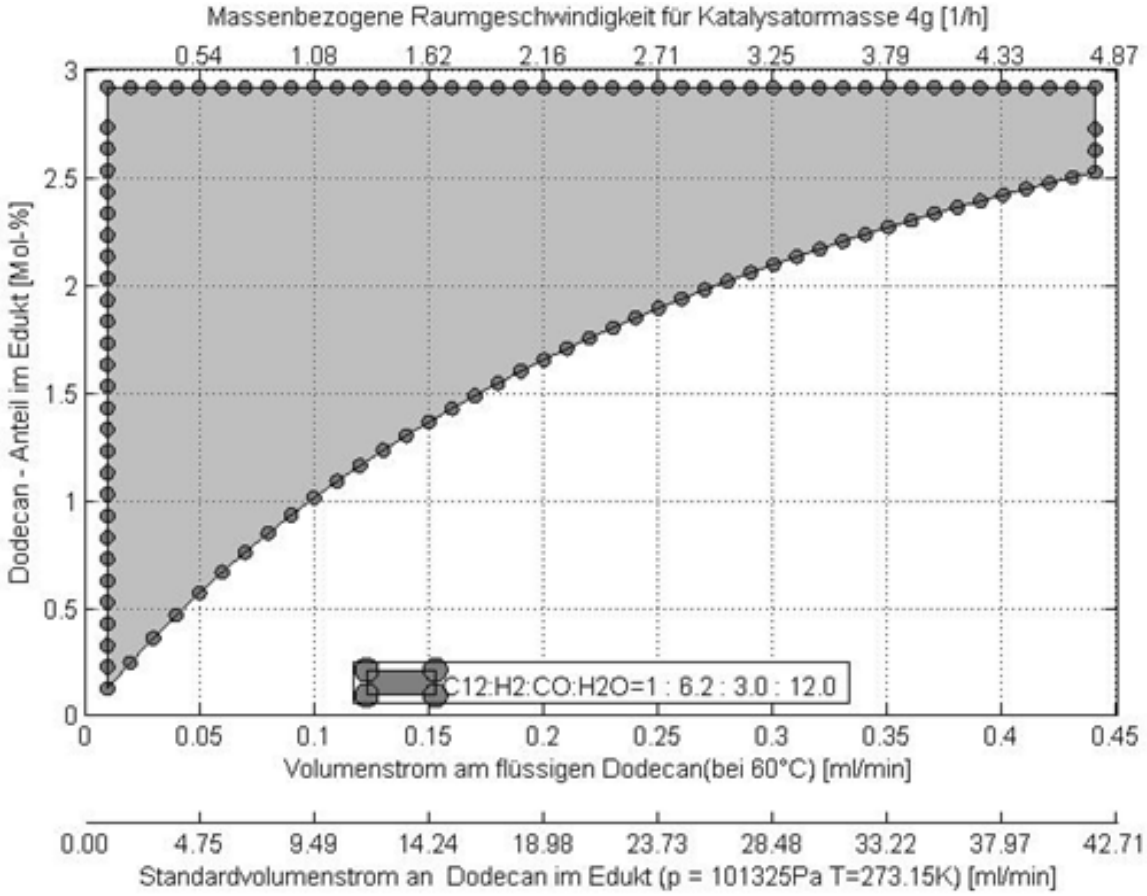
4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

- Bedienung des MATLAB - Programs für die Dosierung reiner n-Paraffine



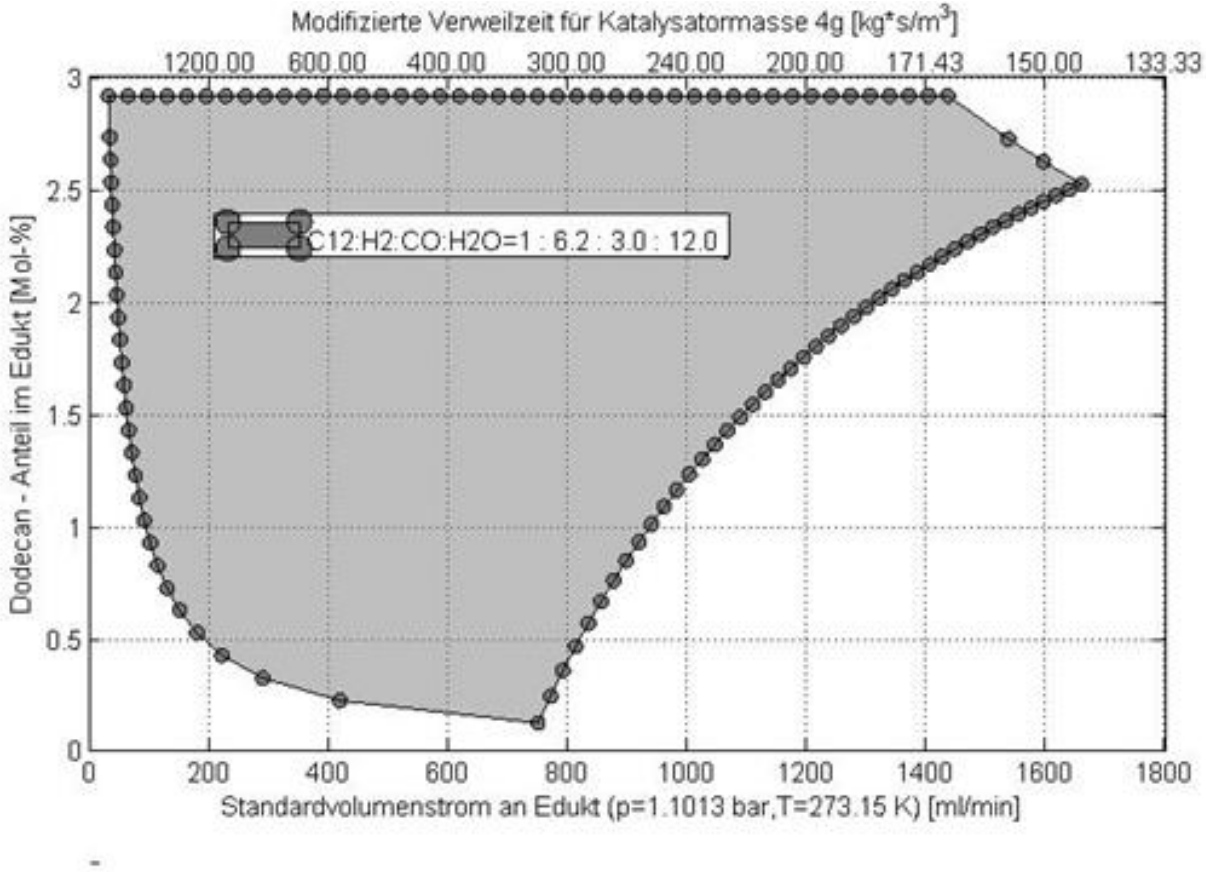
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der reinen n - Paraffine

Raumgeschwindigkeit und Molanteil im Edukt gegen Flüssig- und Standardvolumenstrom an Dodecan bei Dosierung von reinem n- Dodecan bei Anwesenheit aller Komponenten im Edukt.



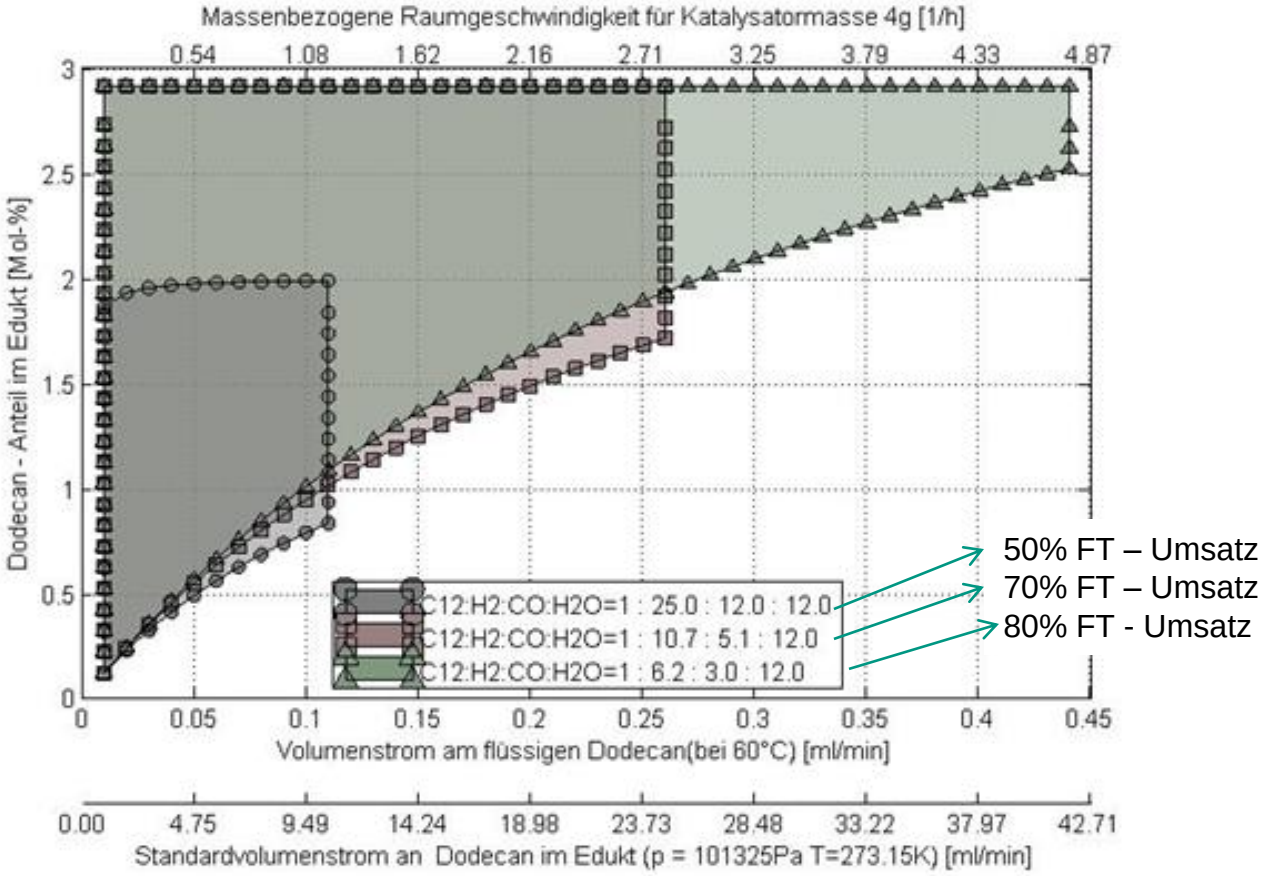
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der reinen n - Paraffine

Verweilzeit und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Standardvolumenstrom an Edukt bei der Dosierung von reinem n- Dodecan unter Anwesenheit aller Komponenten im Edukt.



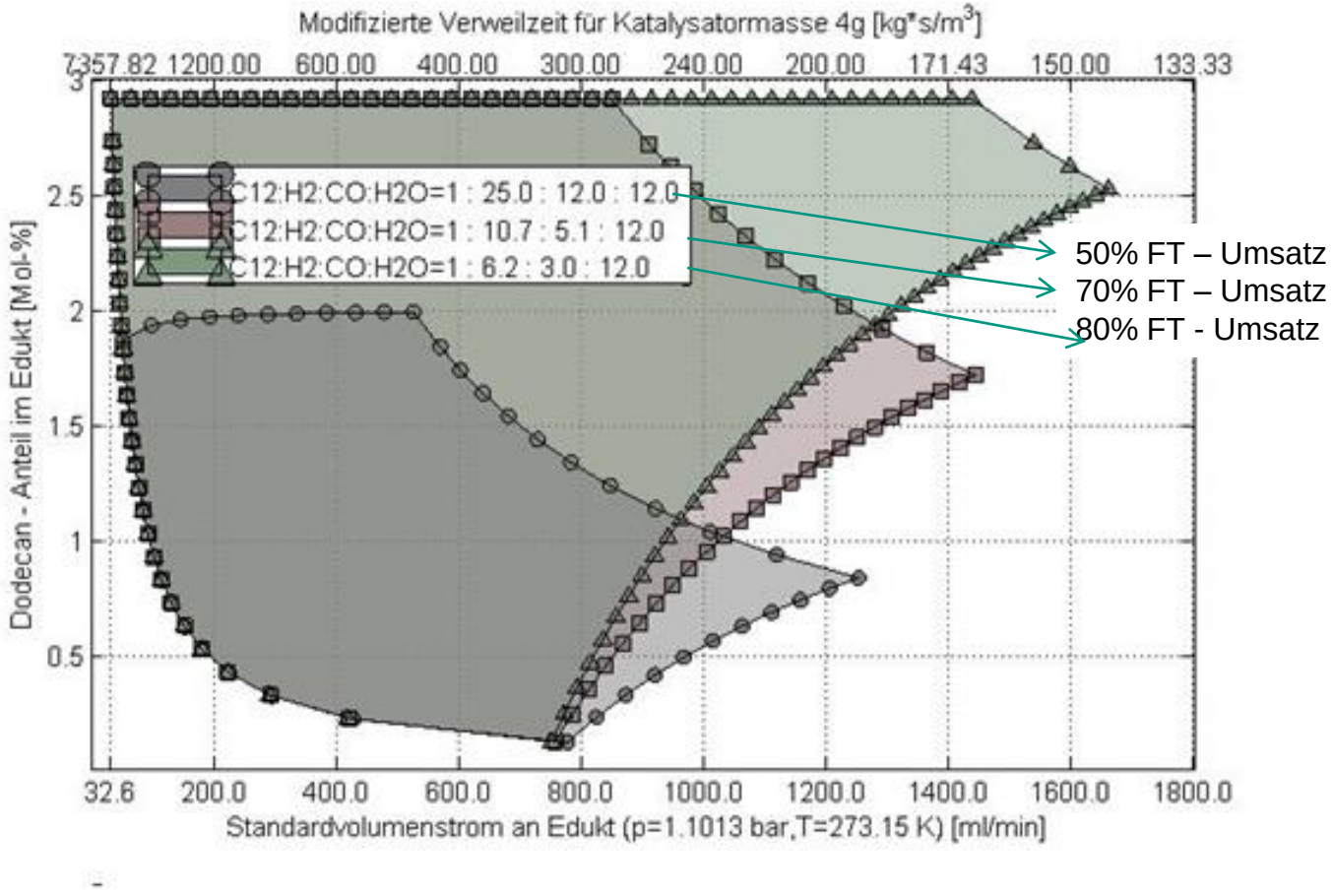
4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

Verweilzeit und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Standardvolumenstrom an Edukt bei der Dosierung von reinem n- Dodecan unter Anwesenheit aller Komponenten im Edukt bei drei Verschiedenen Eduktzusammensetzungen



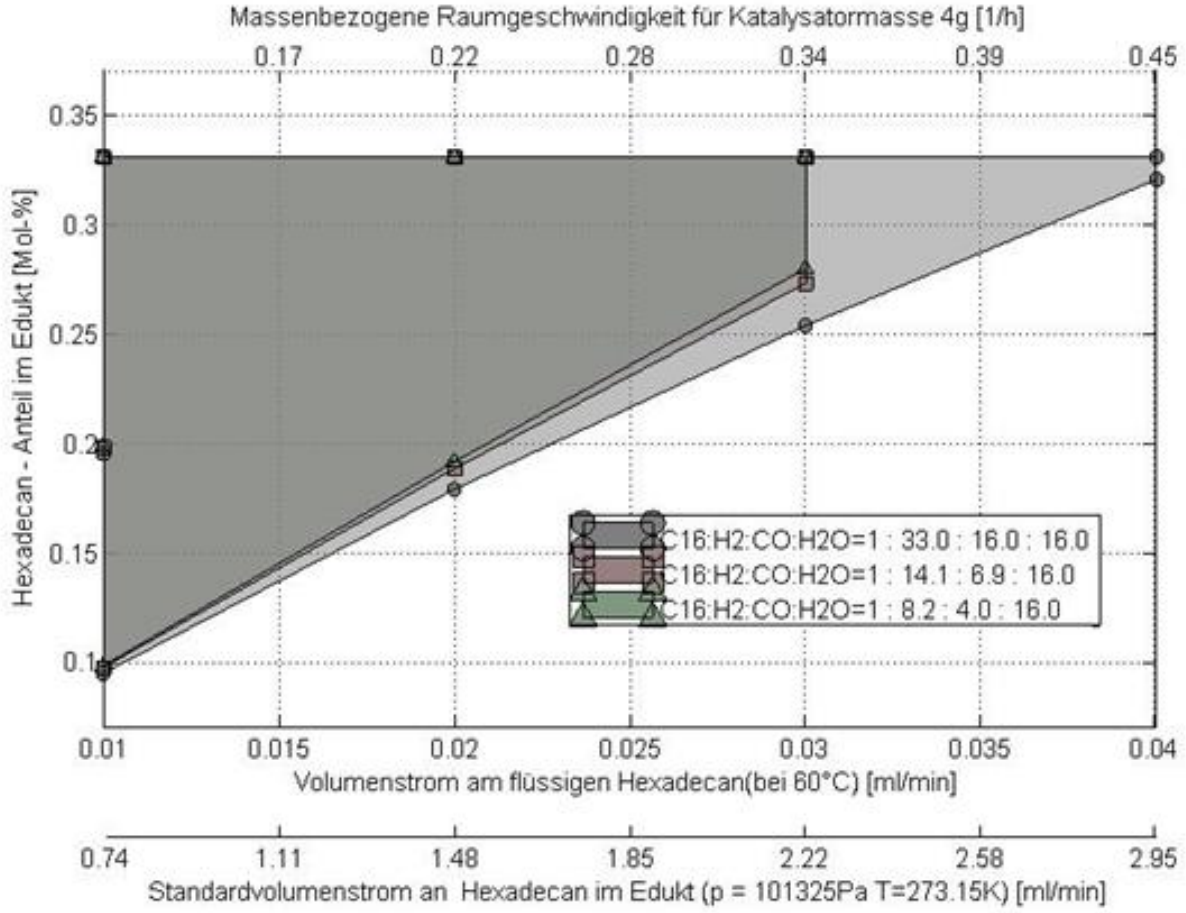
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der reinen n - Paraffine

Verweilzeit und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Standardvolumenstrom an Edukt bei der Dosierung von reinem n- Dodecan unter Anwesenheit aller Komponenten im Edukt und bei drei verschiedenen Eduktzusammensetzungen.



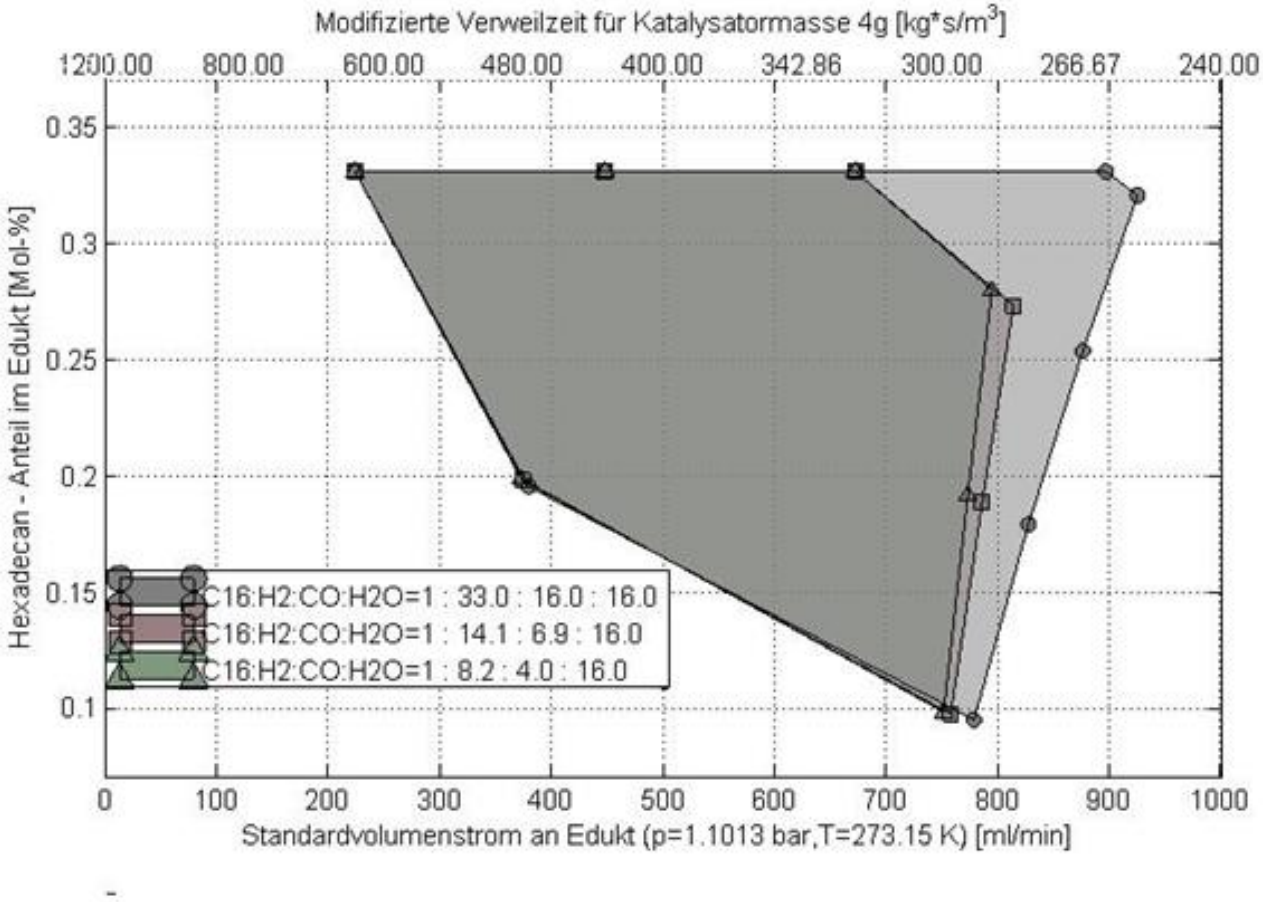
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der reinen n - Paraffine

Raumgeschwindigket und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Flüssig- und Standardvolumenstrom an Dodecan bei der Dosierung von reinem n- Hexadecan bei drei Verschiedenen Eduktzusammensetzungen und Anwesenheit aller Komponenten



Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

Verweilzeit und Molanteil an Hexadecan im Edukt gegen Standardvolumenstrom an Edukt bei der Dosierung von reinem n- Hexadecan bei Anwesenheit aller Komponenten im Edukt und bei drei verschiedenen Eduktzusammensetzungen.



Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

- Problem: Der Arbeitsbereich bei der Dosierung von reinen höheren n - Paraffinen ist zu klein

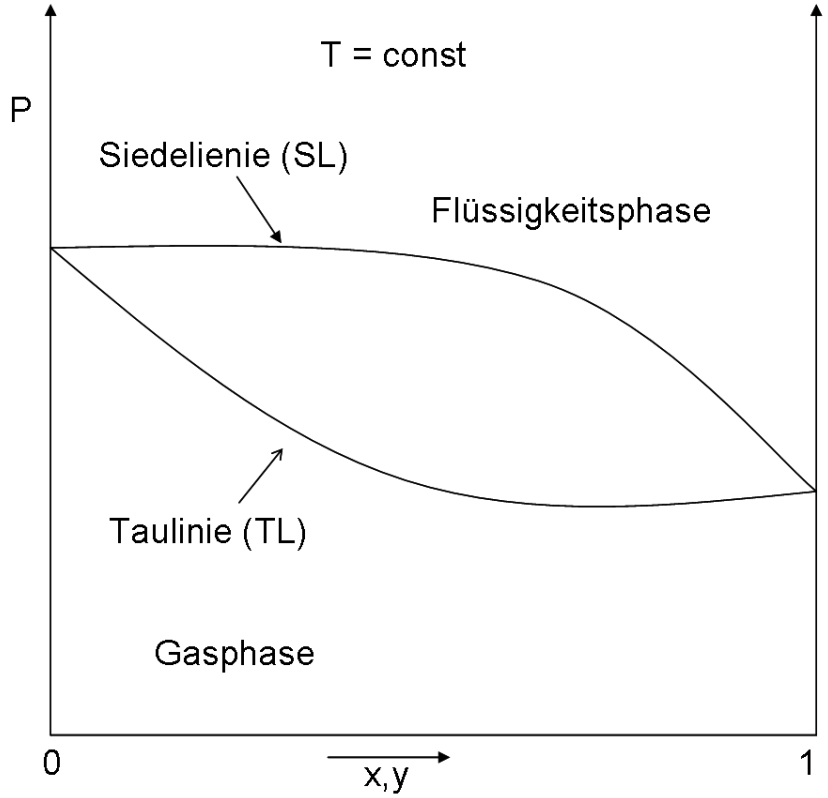
  Lösung: Die höheren Paraffine in Form einer binären Mischung dosieren

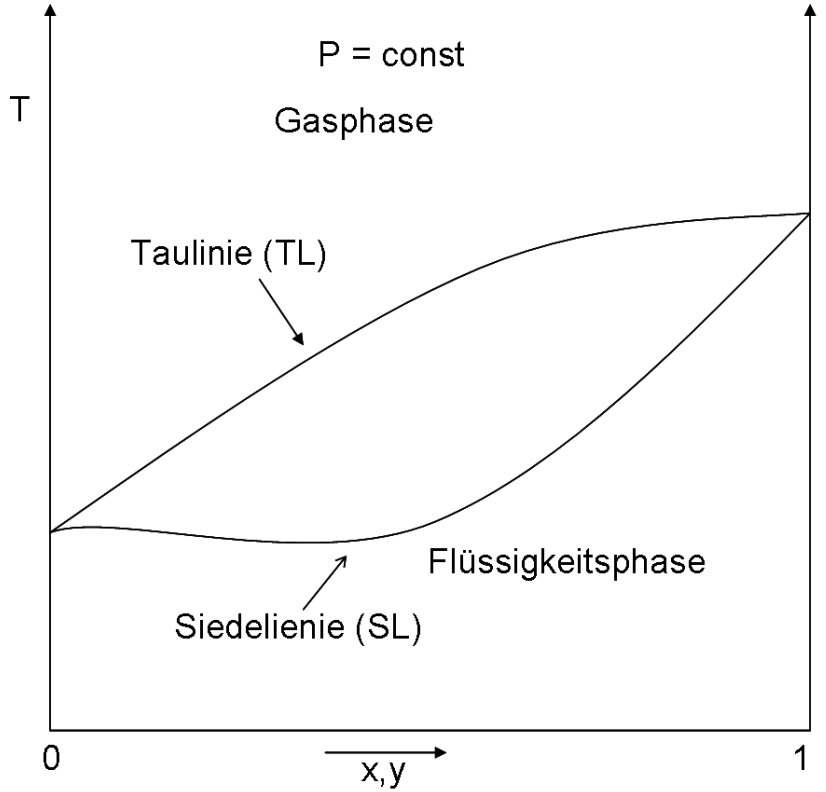
Auswahl des leichter siedenden Paraffins :

Decan und Dodecan mit dem Molanteil in der binären Mischung von 80, 90 oder 95 Mol-%

Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

- Dampf – Flüssigkeits – Gleichgewichte binärer Gemische





Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

- Tau- und Siedelinie Gleichung binärer Gemische (Quelle: Skriptum Chemische Thermodynamik, K. Schaber)

Taulinie :

$$p_{TL}^{real} = \frac{p_{S1} p_{S2}\ \gamma_1 \gamma_2}{y_1 \gamma_1 p_{S2} + y_2 \gamma_2 p_{S1}} \qquad (7)$$

Siedelinie :

$$p_{SL}^{real} = x_1 \gamma_1 p_{S1} + x_2 \gamma_2 p_{S2} \qquad (7)$$

Aktivitätskoeffizienten in der Flüssigphase

$$\gamma_i = f\left(p, T, x_i\right) \approx f\left(T, x_i\right)$$

Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

- Berechnung der Aktivitätskoefizienten nach UNIFAC (Quelle: VDI - Wärmeatlas)

$$\ln \gamma_j = 1 - \overline{R}_j + \ln \overline{R}_j + q_j \left[1 - \ln \overline{Q}_j - \frac{z}{2} \left(1 - \frac{\overline{R}_j}{\overline{Q}_j} + \ln \frac{\overline{R}_j}{\overline{Q}_j} \right) \right]$$

$$- \sum_i \left(\Theta_i \frac{S_{ij}}{\eta_i} - G_{ij} \ln \frac{S_{ij}}{\eta_i} \right)$$

$$r_j = \sum_i^N v_i^{(j)} R_i \qquad q_j = \sum_i^N v_i^{(j)} Q_i$$

$$\overline{R}_j = r_j / \sum_k^K r_k x_k \qquad \overline{Q}_j = r_j / \sum_k^K q_k x_k$$

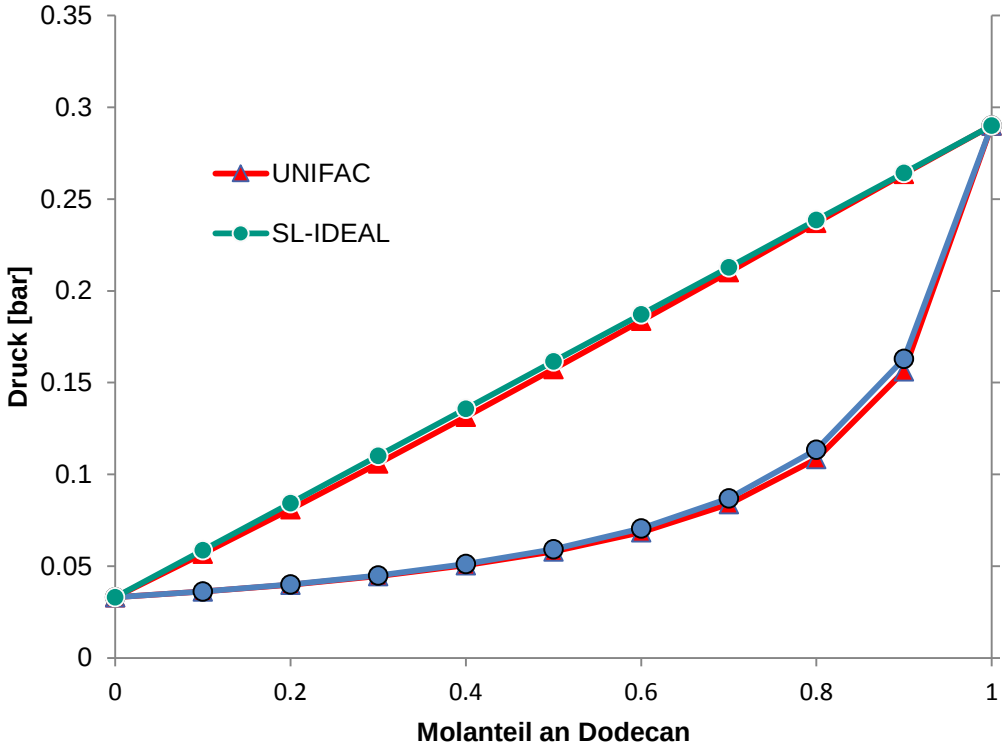
$$G_{ij} = Q_i v_i^{(j)} \qquad \Theta_i = \sum_k^K G_{ik} x_k \qquad \tau_{mi} = \exp\left(-a_{mi}/T\right)$$

$$S_{ij} = \sum_m^N G_{mj} \tau_{mi} \qquad \eta_i = \sum_k^K S_{ik} x_k$$

Gruppe	R_i	Q_i
CH_2	0.6744	0.540
CH_3	0.9011	0.848

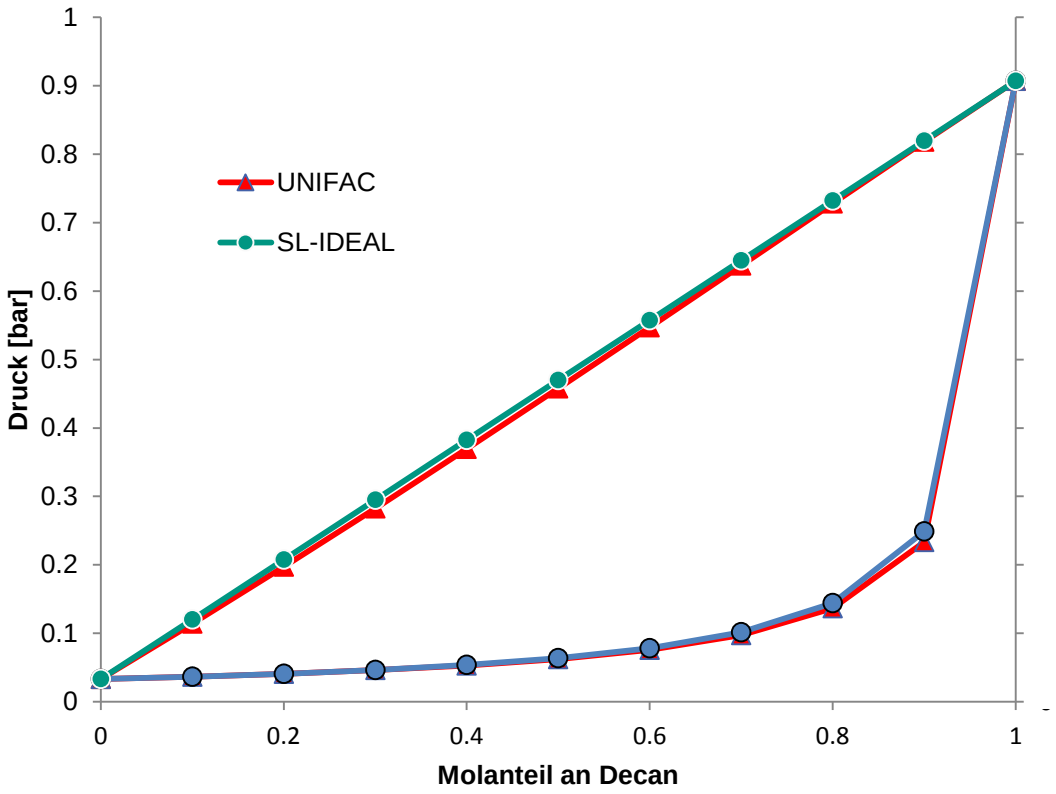
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

- **Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht vom binäreren Gemisch n-Dodecan und n-Hexadecan berechnet nach UNIFAC Methode und unter Annahme eines idealen Gemisches, bei 170 °C**



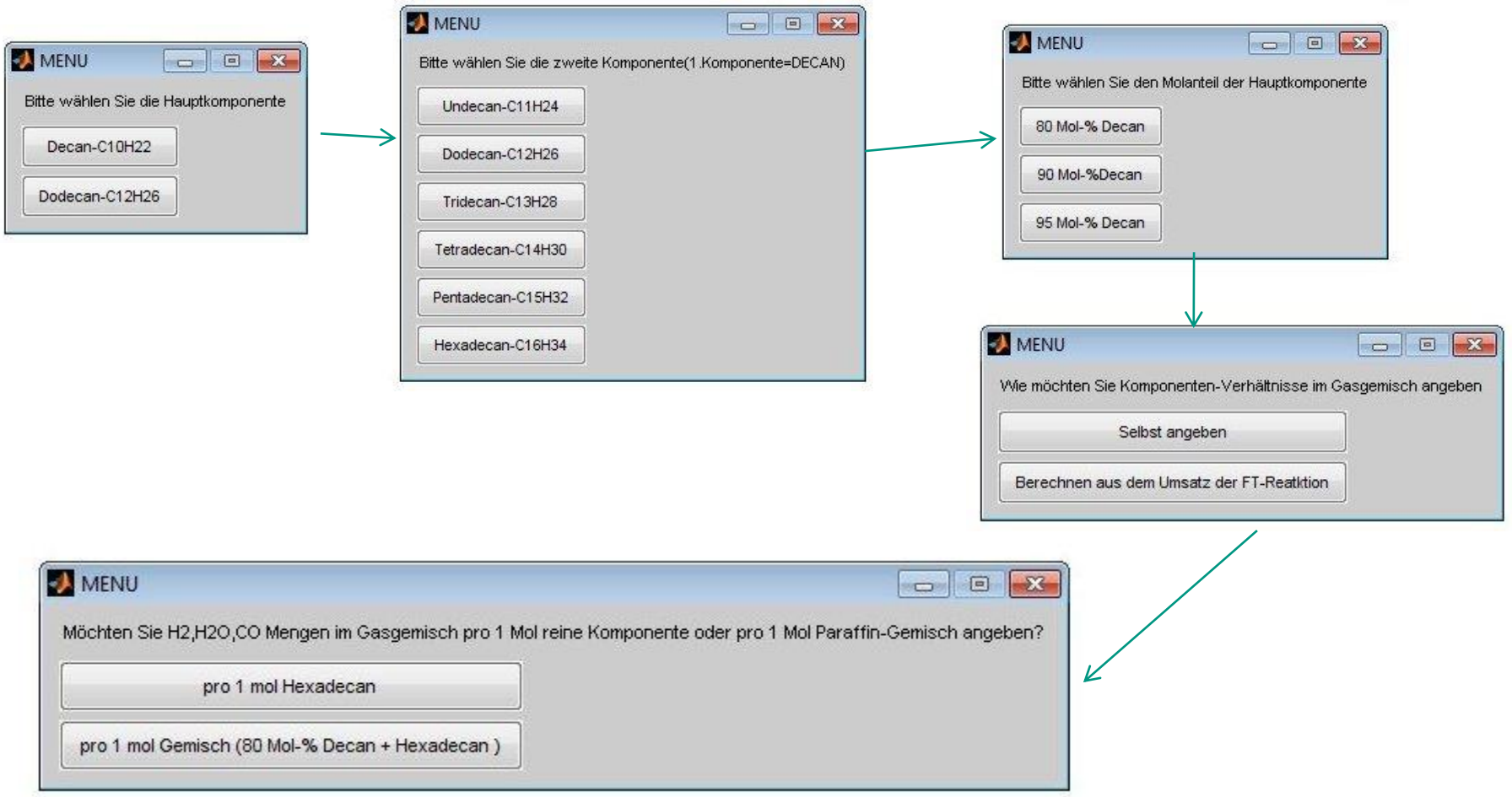
Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

- **Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht vom binäreren Gemisch n-Decan und n-Hexadecan berechnet nach UNIFAC Methode und unter Annahme eines idealen Gemisches, bei 170 °C**

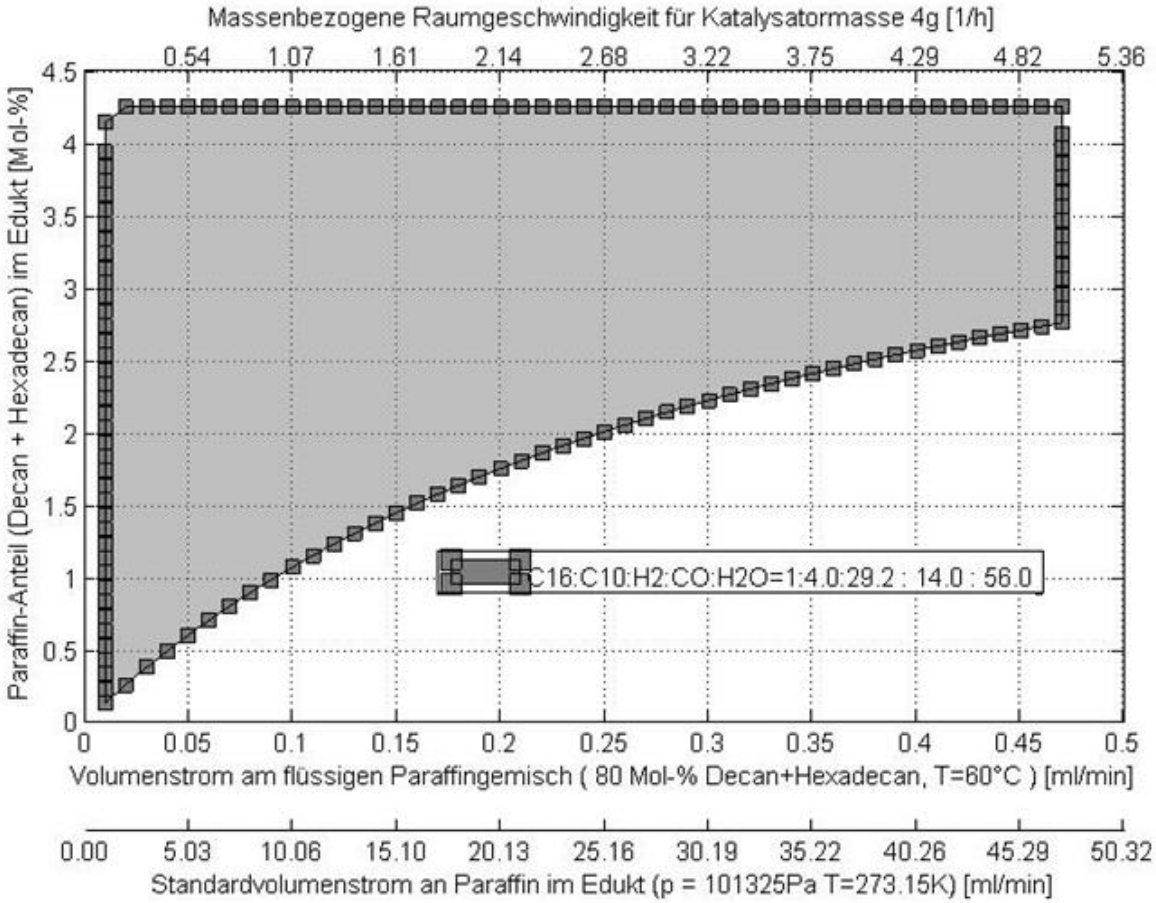


Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen

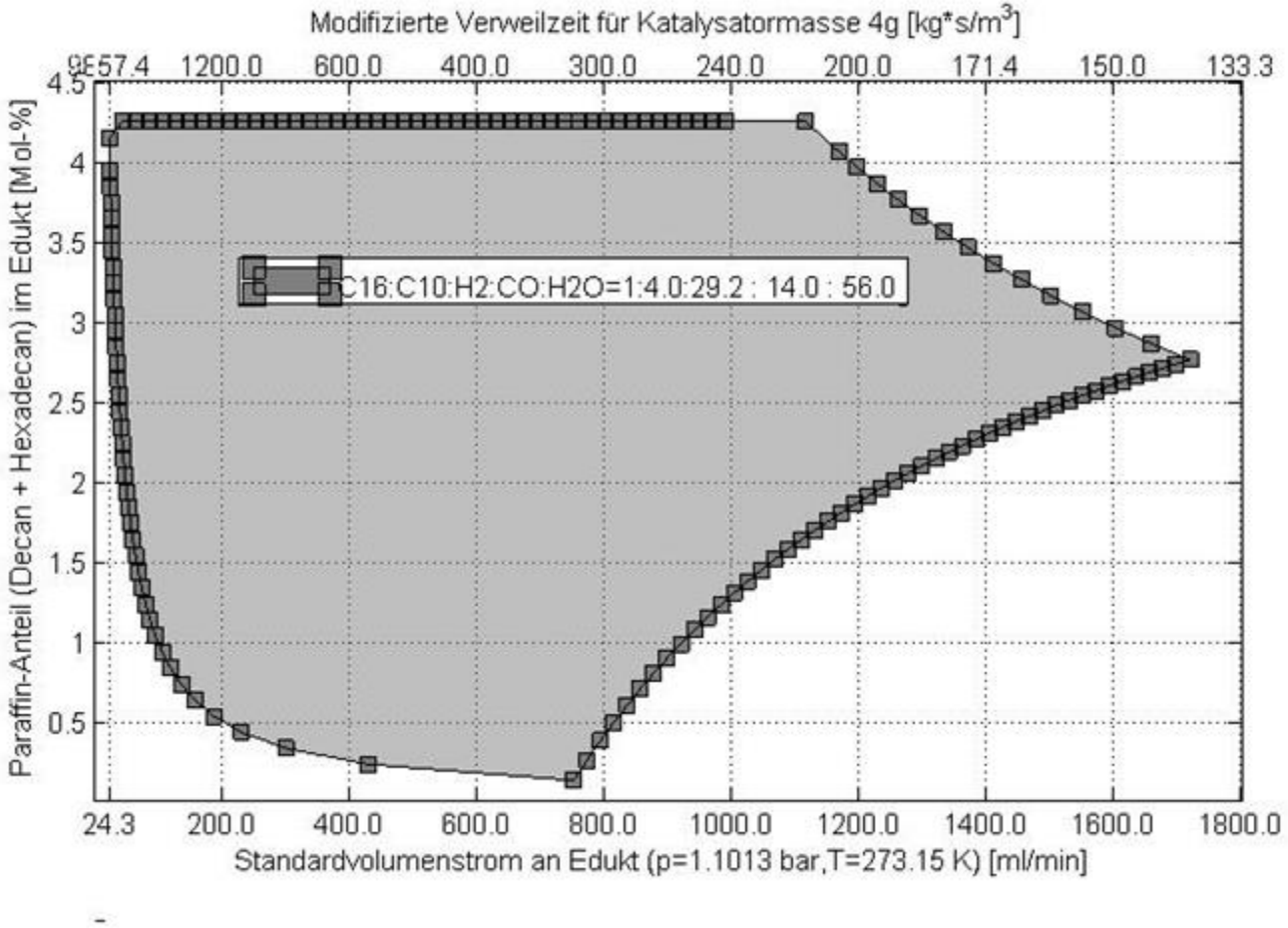
Bedienung des Programms für die Dosierung binärer Paraffingemische



Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen



Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung von binären n – Paraffin Gemischen



Zusammenfassung

- n-Paraffine mit der niedrigeren Anzahl an Kohlenstoffatomen können in der bestehenden Apparatur rein dosiert werden
- Die höheren Paraffine in Kombination mit Decan oder Dodecan dosieren um den vernünftigen Arbeitsbereich zu ermöglichen

Vielen Dank für die Aufmerksamkeit !

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

- Dosierung reiner n - Paraffine

  Annahmen:

  - X Umsatz der FT - Reaktion
  - es entsteht nur ein Paraffin
  - Paraffin und Wasser stehen im stöchiometrischen Verhältnis zueinander

$$i\,CO + (2i+1)H_2 \rightarrow X * (C_iH_{2i+2} + i\,H_2O) + (1 - X) * i * CO + (1 - X) * (2i+1)H_2 \quad (4.1)$$

Gewünschte Zusammensetzung des Feeds:

$$\dot{n}_{H_2O} = i \times \dot{n}_{C_iH_{2i+1}} \quad (4.2)$$

$$\dot{n}_{CO} = i \times \frac{(1-X)}{X} \times \dot{n}_{C_iH_{2i+1}} \quad (4.3)$$

$$\dot{n}_{H_2} = (2i+1) \times \frac{(1-X)}{X} \times \dot{n}_{C_iH_{2i+1}} \quad (4.4)$$

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung reiner n-Paraffine und deren binären Gemische

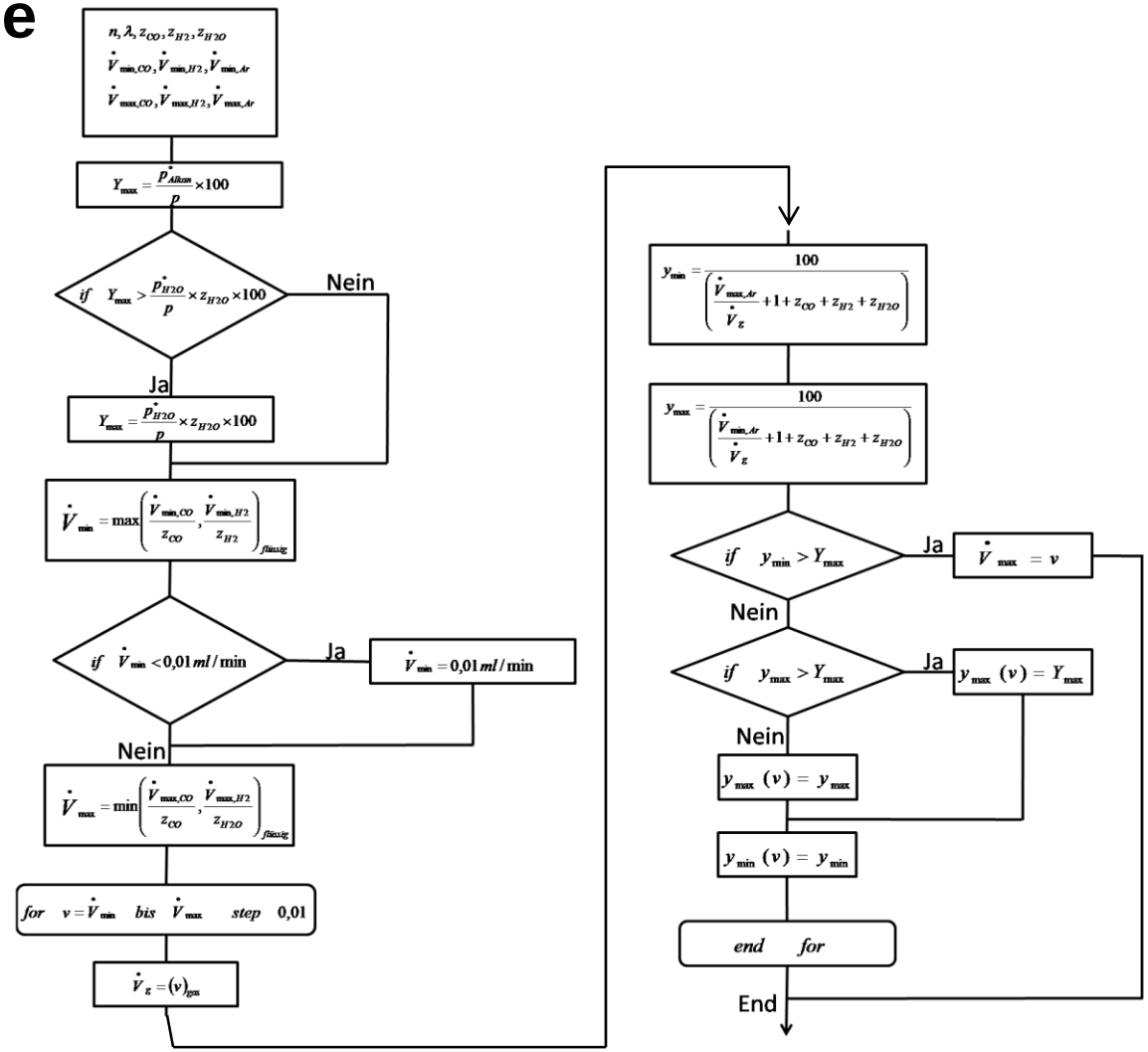


Abbildung 4.2: Berechnungsshema für die Paraffindosierung reiner Paraffine

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

- 4 Fälle der Feedzusammensetzung:

a) Paraffin + Wasserstoff
b) Paraffin + Wasserstoff + Kohlenmonoxid
c) Paraffin + Wasserstoff + Wasser
d) Paraffin + Wasserstoff + Kohlenmonoxid + Wasser

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

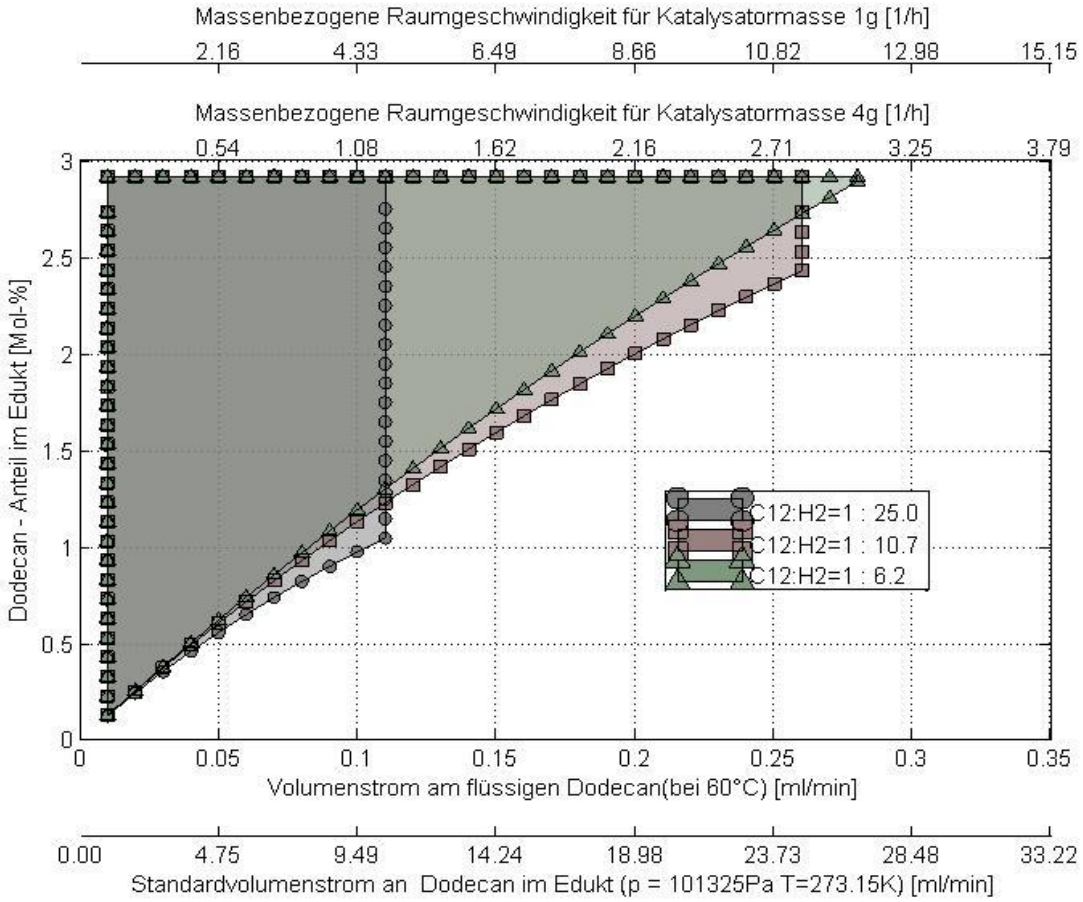


Abbildung 4.5a: Raumgeschwindigket und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Flüssig- und Standardvolumenstrom an Dodecan bei der Dosierung von reinem n- Dodecan bei
drei Verschiedenen Eduktzusammensetzungen und Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasser

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

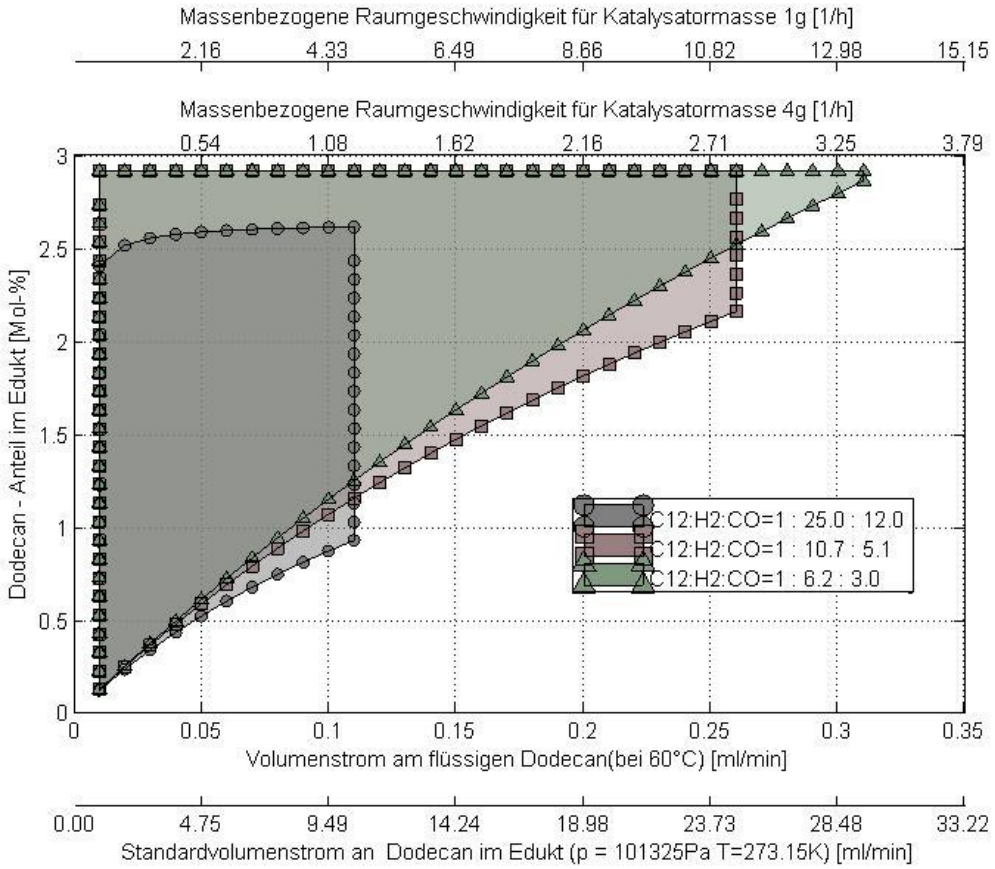


Abbildung 4.6a: Raumgeschwindigket und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Flüssig- und Standardvolumenstrom an Dodecan bei der Dosierung von reinem n- Dodecan bei drei Verschiedenen Eduktzusammensetzungen und Abwesenheit von Wasser

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

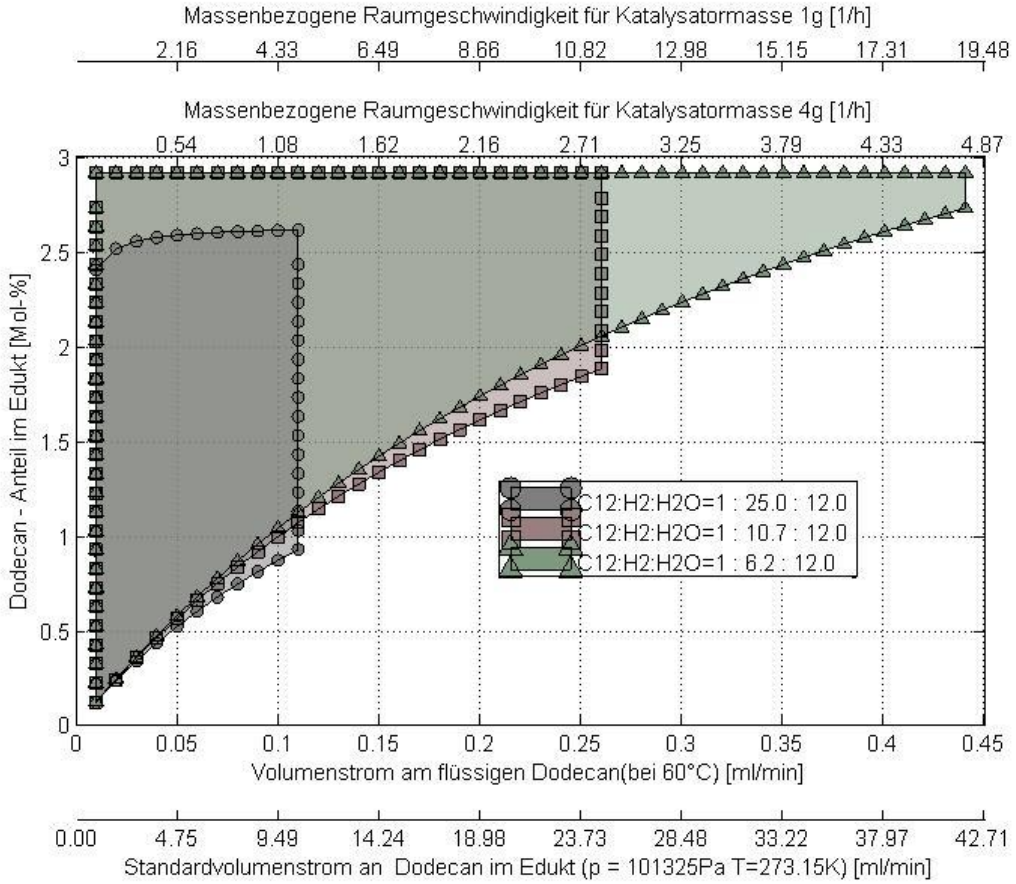


Abbildung 4.7a: Raumgeschwindigket und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Flüssig- und Standardvolumenstrom an Dodecan bei der Dosierung von reinem n- Dodecan bei drei Verschiedenen Eduktzusammensetzungen und Abwesenheit vonKohlenmonoxid

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n - Paraffine

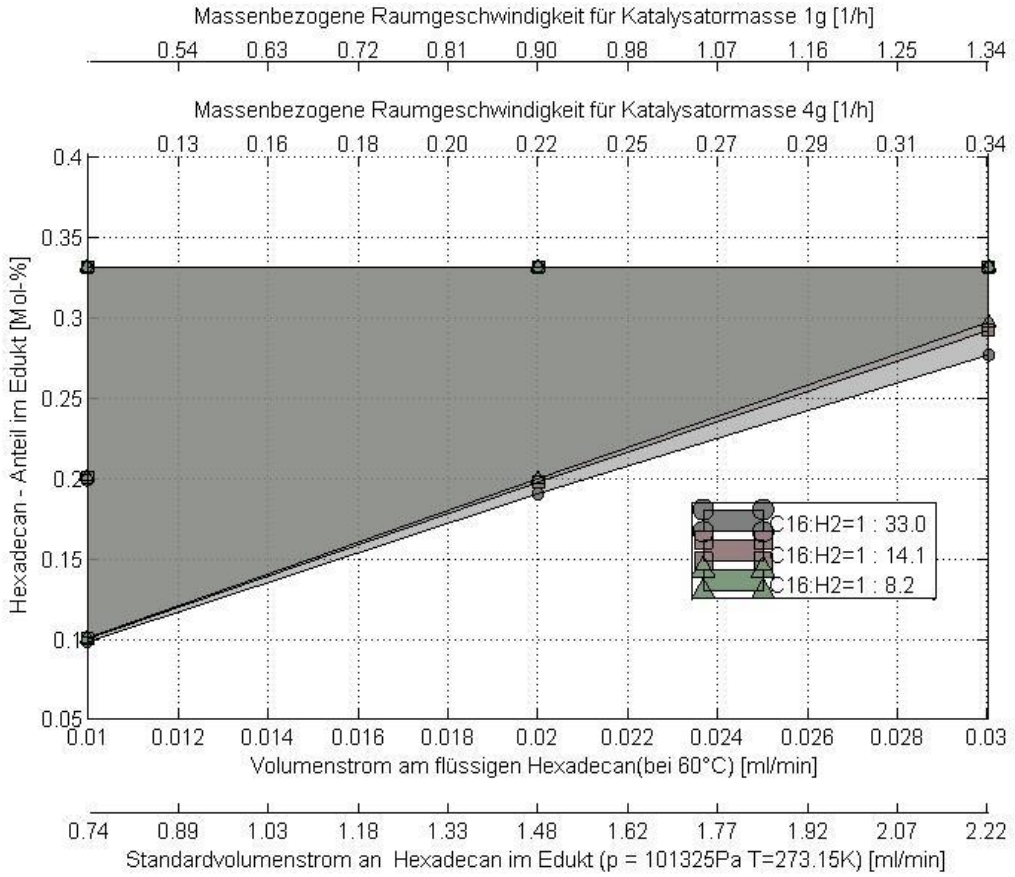


Abbildung 4.9a: Raumgeschwindigket und Molanteil an Dodecan im Edukt gegen Flüssig- und Standardvolumenstrom an Dodecan bei der Dosierung von reinem n- Dodecan bei drei Verschiedenen Eduktzusammensetzungen und Abwesenheit von Kohlenmonoxid und Wasser

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

- Dosierung binärer n – Paraffin Gemische unter Annahme des X Umsatzes der FT – Reaktion

i, j – Anzahl der Kohlenstoffatome der beiden n – Paraffine

$\dot{n}_K$ - Molenstrom der Komponente K

Gewünschte Zusammensetzung des Feeds:

$$\dot{n}_{H_2O} = i \times \dot{n}_{C_iH_{2i+1}} + j \times \dot{n}_{C_jH_{2j+1}} \quad (4.2)$$

$$\dot{n}_{CO} = i \times \frac{(1-X)}{X} \times \dot{n}_{C_iH_{2i+1}} + j \times \frac{(1-X)}{X} \times \dot{n}_{C_jH_{2j+1}} \quad (4.3)$$

$$\dot{n}_{H_2} = (2i+1) \times \frac{(1-X)}{X} \times \dot{n}_{C_iH_{2i+1}} + (2j+1) \times \frac{(1-X)}{X} \times \dot{n}_{C_jH_{2j+1}} \quad (4.4)$$

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

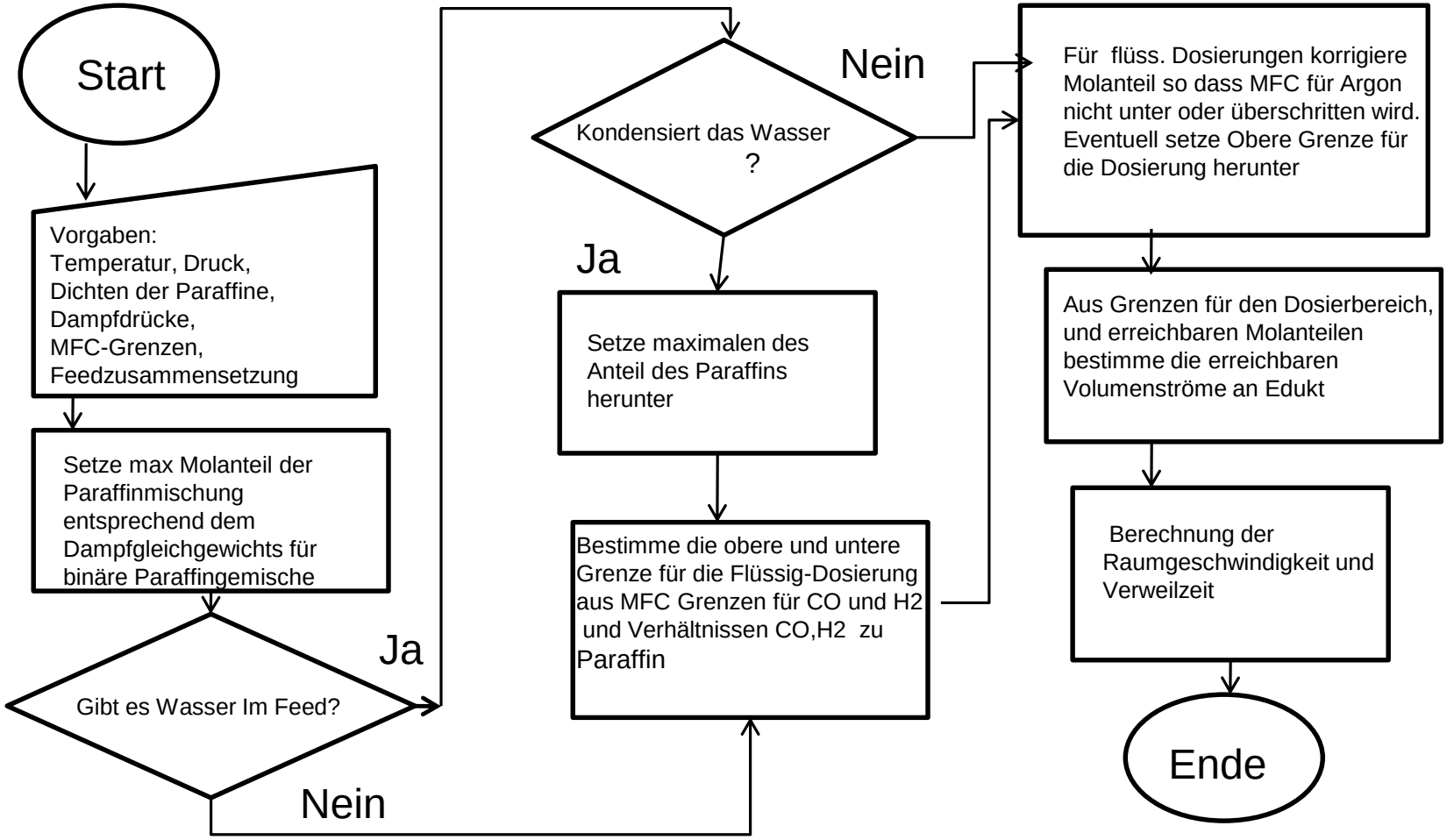
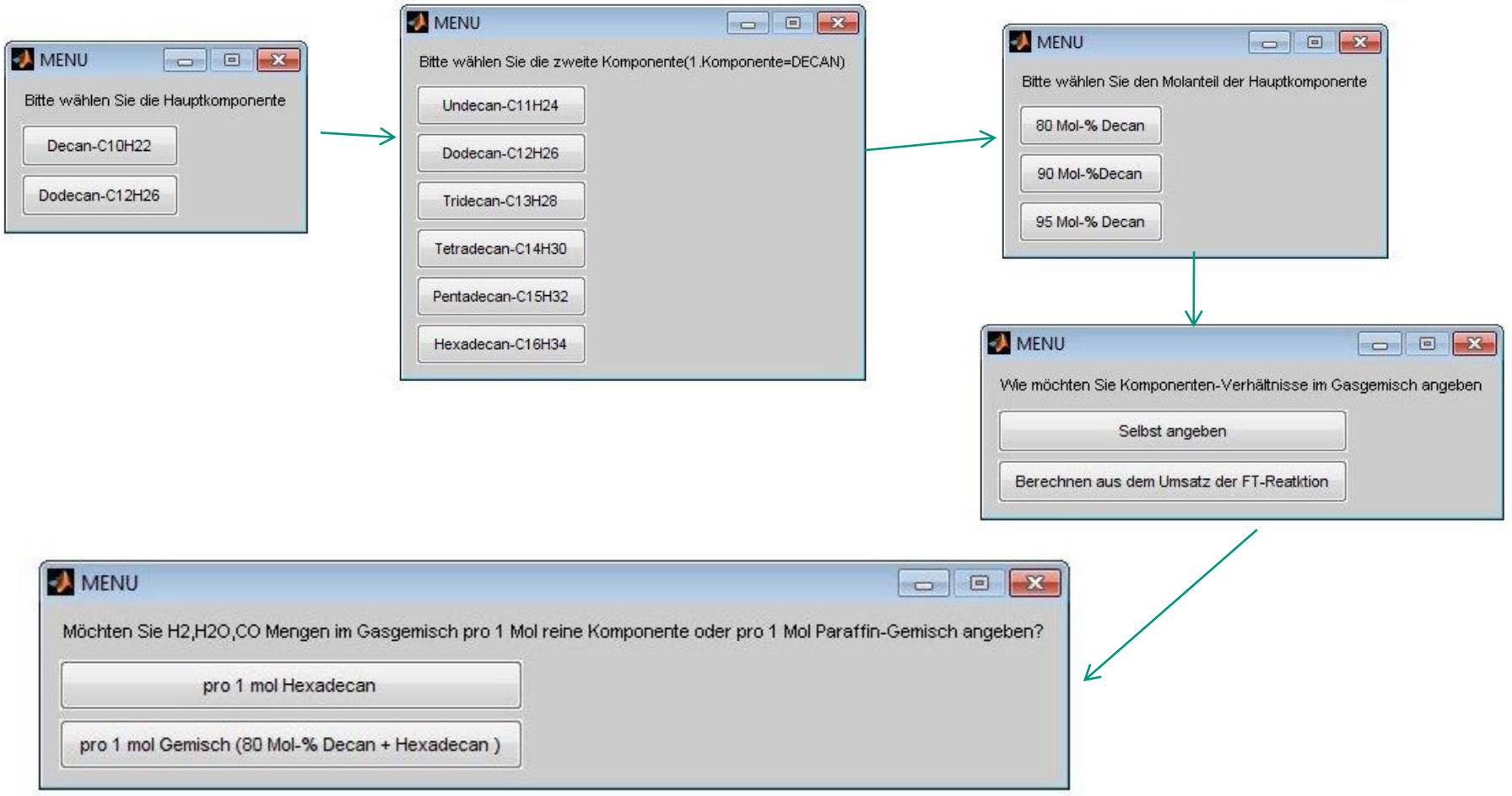
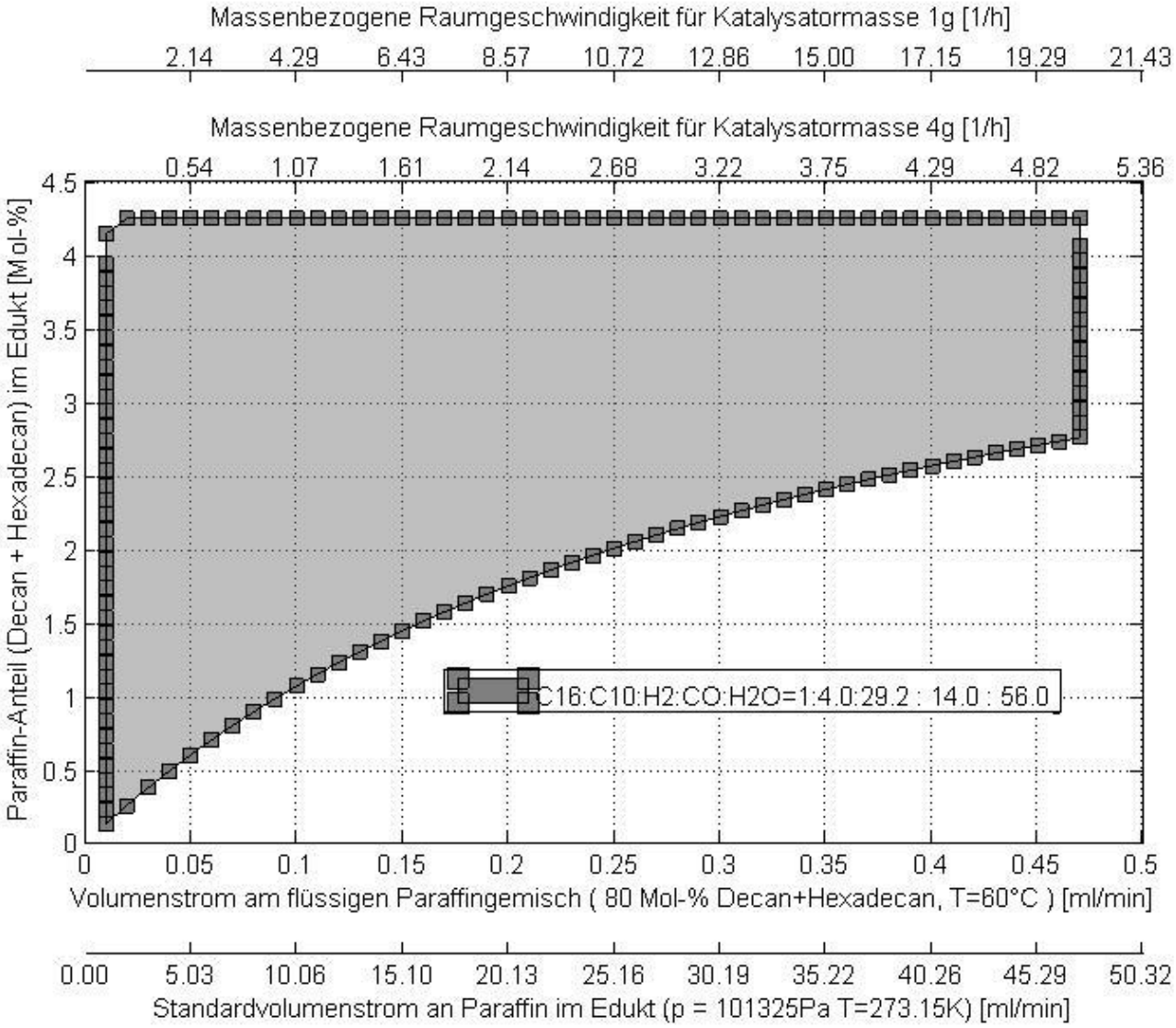


Abbildung 4.3: Vereinfachte Berechnungsshema für die Dosierung binärer n-Paraffin Gemische

4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die Dosierung der n-Paraffine

Bedienung des MATLAB – Programms für die Dosierung binärer n-Paraffin Gemische



4. Berechnung der Arbeitsbereiche für die