

ΠΜΣ στη Βιομηχανική Διοίκηση & Τεχνολογία

Κατεύθυνση: Διαχείριση Ενέργειας και Περιβάλλοντος

Μάθημα: Π-ΕΚΕ303 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ POWER TO X

Συνθετικό ντίζελ από βιομάζα με σύνθεση Fischer-Tropsch - Ασκήσεις

23/11/2023

Δημήτριος Σιδηράς
Καθηγητής

Synthetic diesel from biomass by Fischer-Tropsch synthesis

The production of liquid hydrocarbons fuel from biomass by Fischer-Tropsch synthesis has become more and more attractive due to its advantages compared to fossil diesel: environmental friendliness by recycling wood and agricultural wastes and reducing emissions of greenhouse gases (CO , CO_2 , SO_2 , NO_x , unburned hydrocarbons and particulate matters), absence of sulphur and nitrogen, higher combustion efficiency, higher cetane number and also the compatibility with existing diesel engines and infrastructure.

A. Sauciuc, A. Potetz, G. Weber, R. Rauch, H. Hofbauer and L. Dumitrescu

- In this paper the Fischer-Tropsch synthesis process from biomass applied at the Güssing plant was investigated.
- Each stage of the installation: biomass gasification, gas cleaning and Fischer-Tropsch process, in terms of the equipment used and the parameters necessary for the synthesis, was analysed and discussed.
- Also, during the synthesis the gas composition of the syngas before and after each stage was analyzed, using gas chromatography.
- The same analytical method was used in order to determine the carbon distribution of the Fischer-Tropsch fuels obtained in the process.
- The ASF model was applied and an α value of 0.89 was calculated for the products.

The syngas used in the laboratory scale Fischer-Tropsch plant is obtained at the biomass combined heat and power plant (CHP) Güssing which uses the FICFB-gasification system (Fast Internal Circulation Fluidised Bed) developed by the Institute of Chemical Engineering of the Technical University of Vienna and AE Energietechnik.

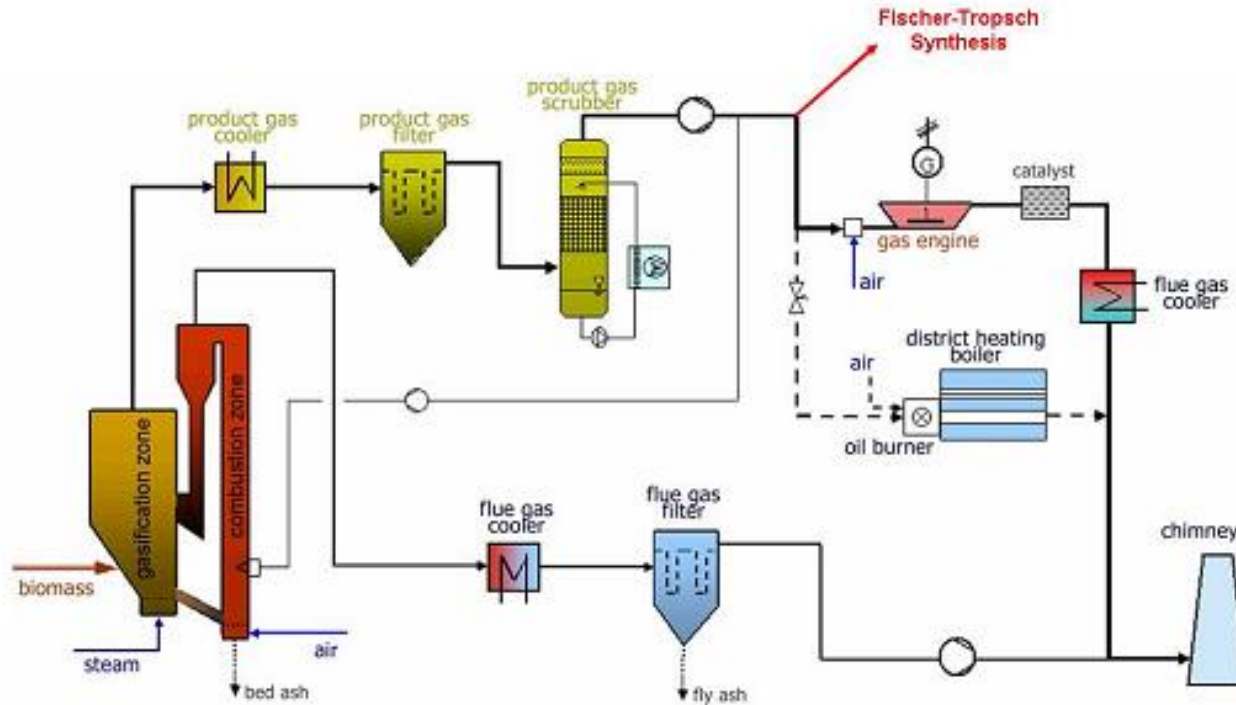


Fig. 1. Flow sheet of the CHP plant

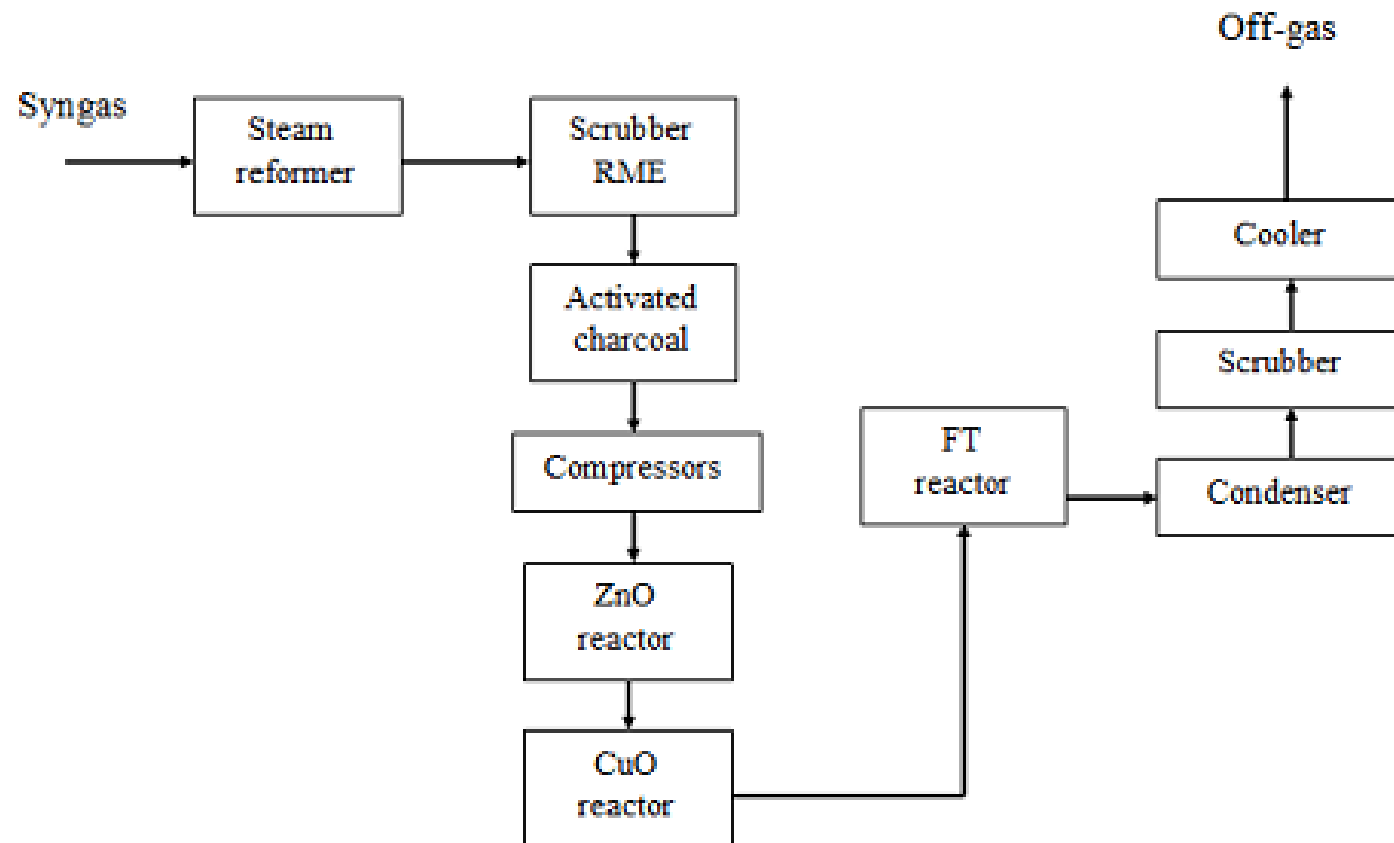


Fig. 3. Flow sheet of the Fischer-Tropsch installation

The principle of the Fischer-Tropsch reaction is represented by the following equation:



The CHP plant is delivering the synthesis gas as it is mentioned in the previous chapter. In order to make CH_4 and higher hydrocarbons accessible for the FT synthesis and to adjust the H_2/CO ratio, steam reforming is used. The H_2/CO ratio of the product gas from the CHP plant is usually 1.8:1, whereas by reforming a H_2/CO ratio of 2.1:1 can be achieved.

The equation of the methane reforming reaction is:



The steam reformer was designed and optimized at the Technical University of Vienna.

It consists of a water dosage pump to add the necessary amount of steam, two heat exchangers to preheat the syngas until 850-950 °C, two heated reforming reactors and a heat exchanger to cool down the gas before it reaches the RME scrubber used for the gas drying and cleaning.

The drying stage is very important because the syngas contains an appreciate amount of water after the reformer.

The scrubber cools down the syngas to about 3 °C, removing not only the water but also some aromatic compounds like naphthalene.

Rapeseed methyl ester is used as solvent due to its large availability in Güssing.

Gas composition analysis

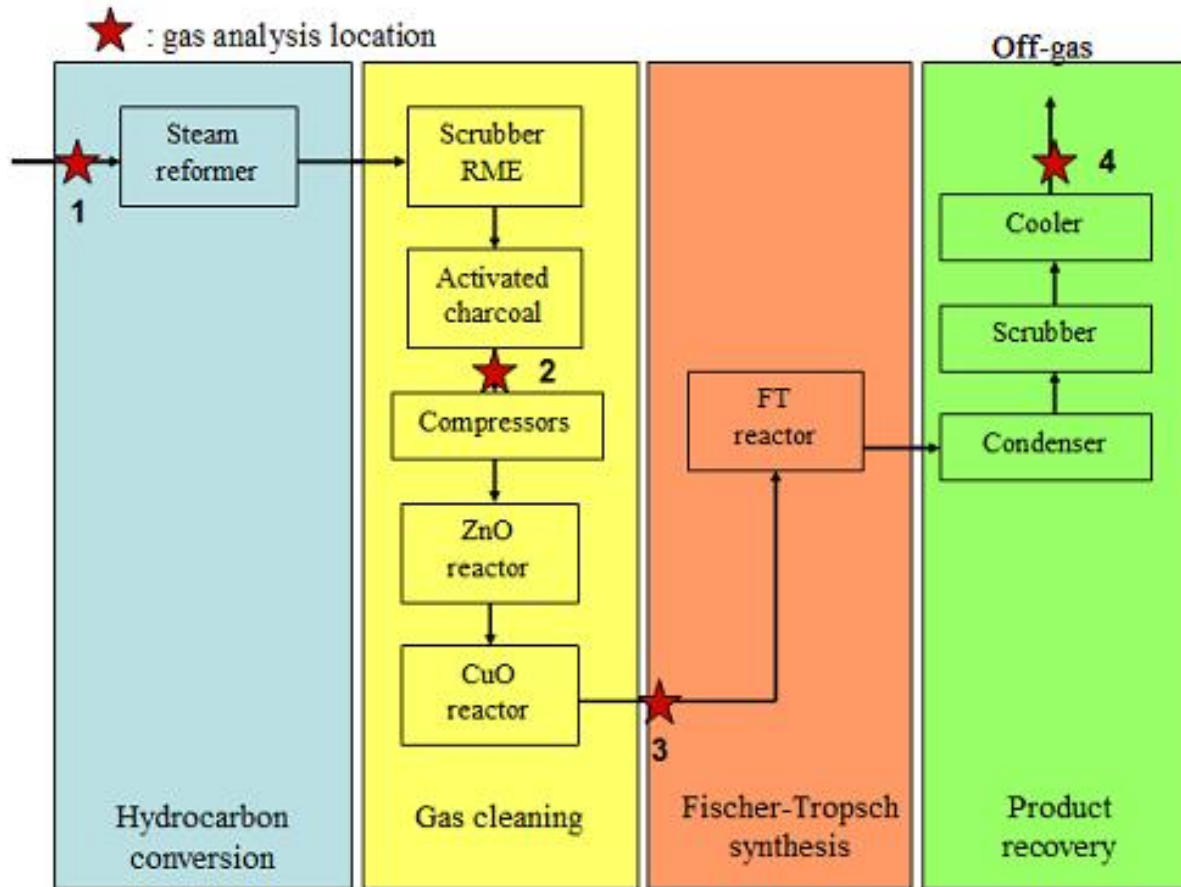


Fig. 4. Flow sheet of the gas sampling points at the Fischer-Tropsch installation

The operating conditions were the following:

- **Temperature – 230 °C;**
- **Pressure – 20 bars;**
- **Gas flow – 5-6 Nm³/h.**

Table I Main components of synthesis gas

Component	Range Vol - %
H₂	35-45
CO	20-30
CO₂	15-25
CH₄	8-12
N₂	1-3

Table III Gas composition of the syngas at different stages of the Fischer-Tropsch installation

Gas Composition %	before Steam reformer 1	after Activated charcoal 2	after CuO reactor 3	After Off-gas cooler 4
H₂	39.8	48.7	48.3	37.06
CO	20.9	21.4	21.2	16.5
CO₂	21.8	19.3	20.0	29.5
N₂	2.43	2.7	2.34	3.14
CH₄	10.5	6.9	7.4	12.4
C₂H₄	3.4	0.5	0	0.02
C₂H₆	0.2	0.05	0.6	1.06
C₃H₆	0.2	0.002	0	0
C₃H₈	0.02	0.001	0.002	0.1
H₂/CO [-]	1.9	2.2	2.3	2.2
Total S [ppm]	110	3	0.003	-

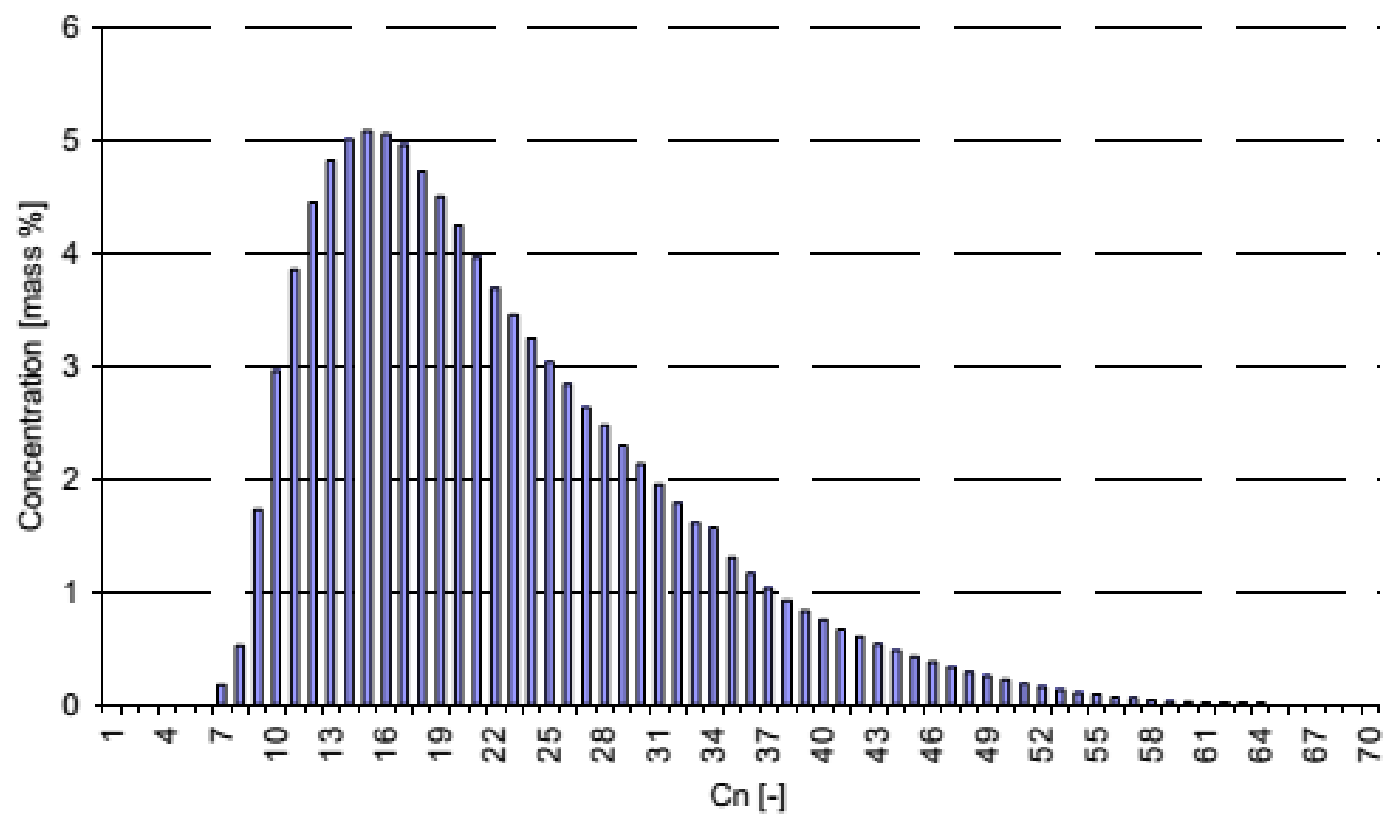


Fig. 8. Total products carbon distribution

The ASF model represents the chain polymerization kinetics and can be expressed with the following equation:

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (3)$$

where W_n is the mass fraction of the product containing n carbon atoms and α is the chain growth probability [5], [7].

For the calculation of the α value the following equations were used:

$$\log \frac{W_n}{n} = n \log(\alpha) + \log \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \quad (4)$$

$$\log \frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} = \text{const.} \quad (5)$$

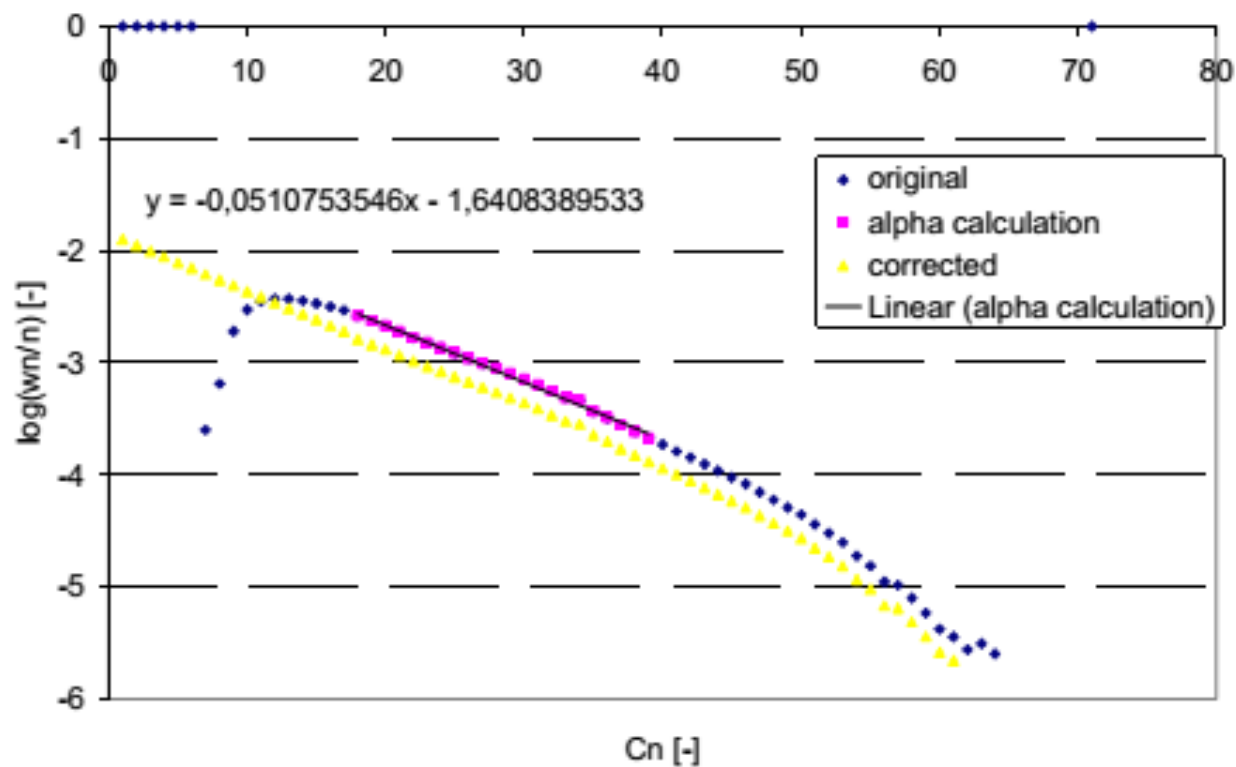
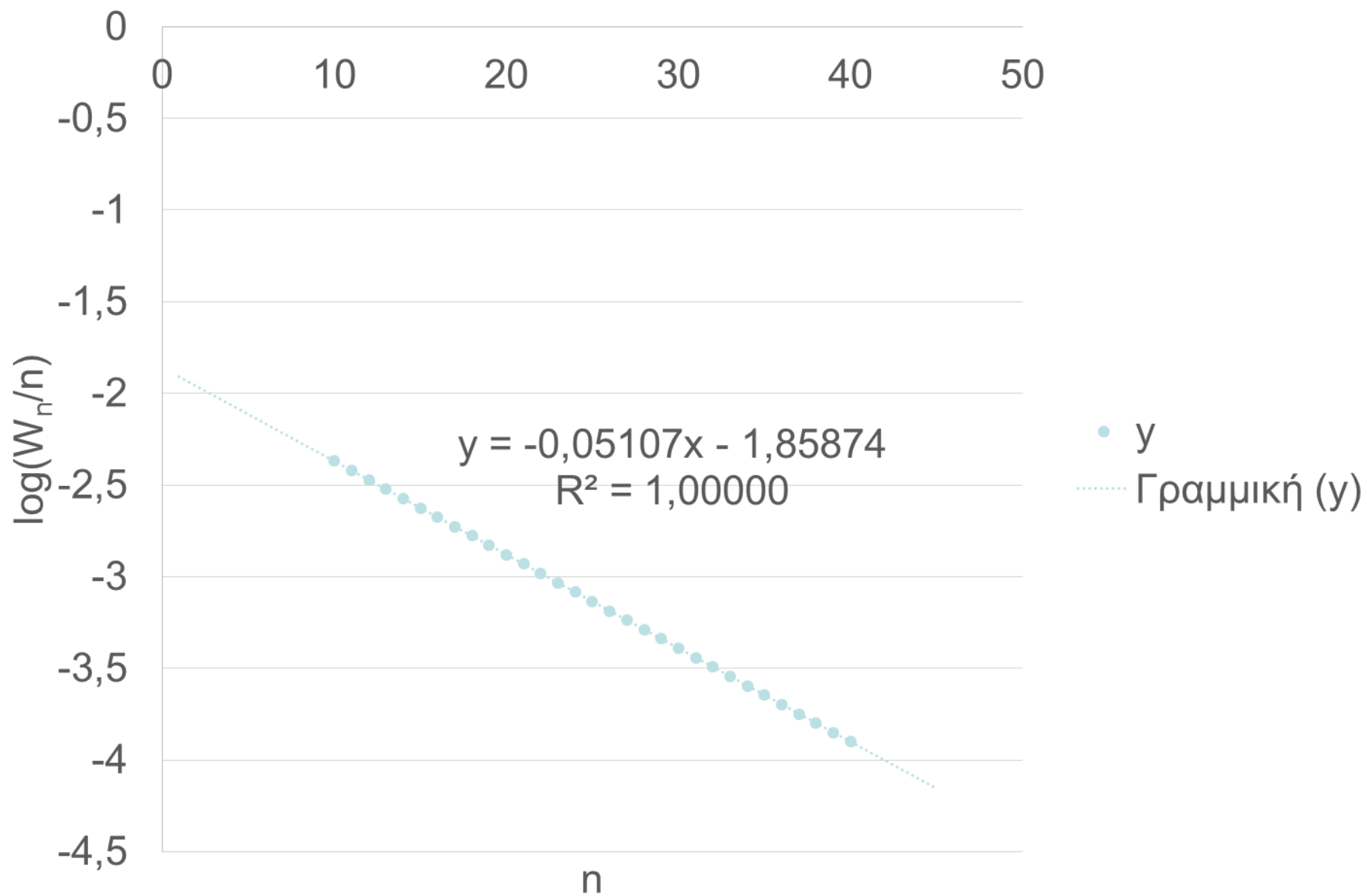


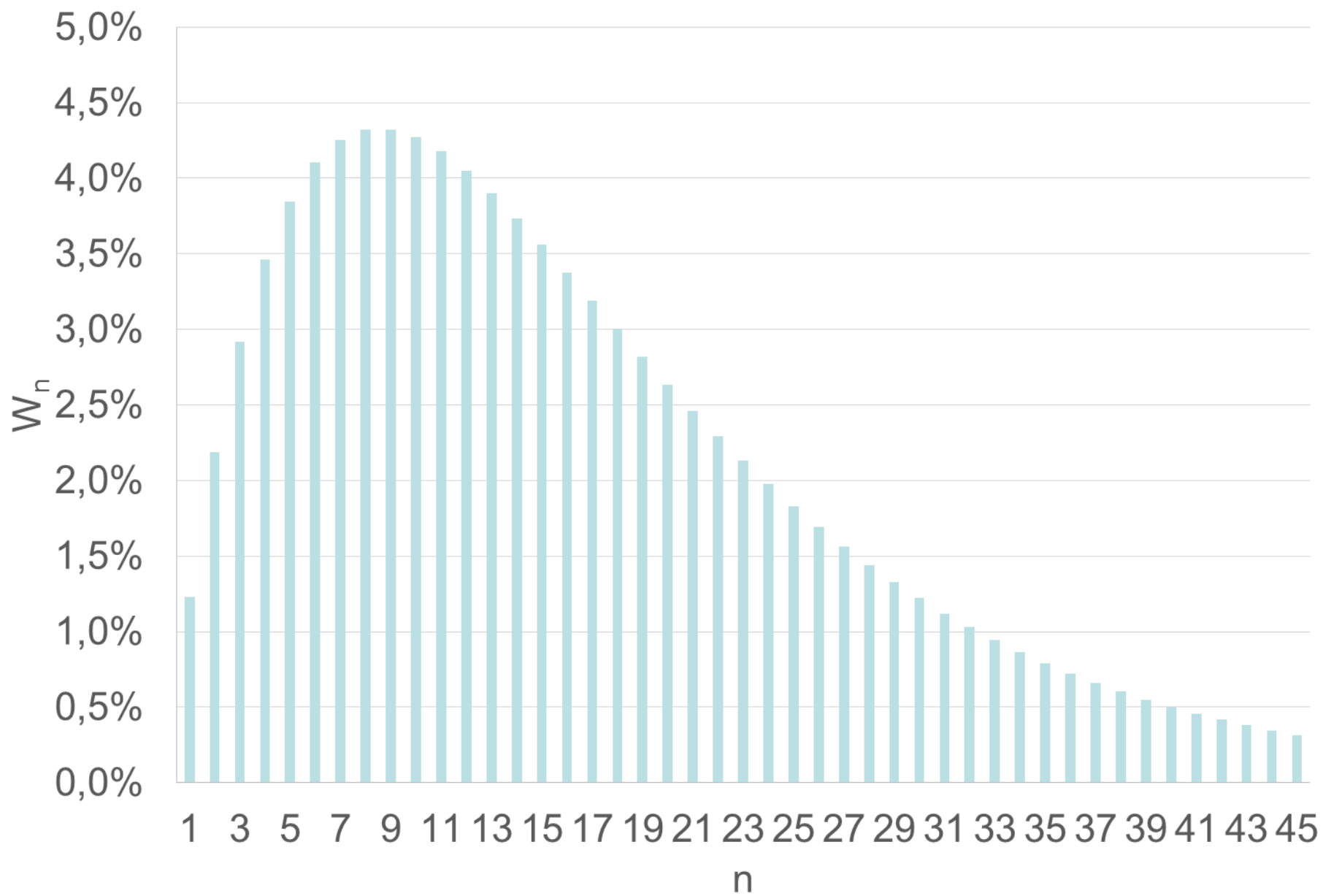
Fig. 9. ASF model for the products carbon distribution

Άσκηση

A_1	-0,05107	
A_0	-1,6408	-1,85874
α	0,889058	

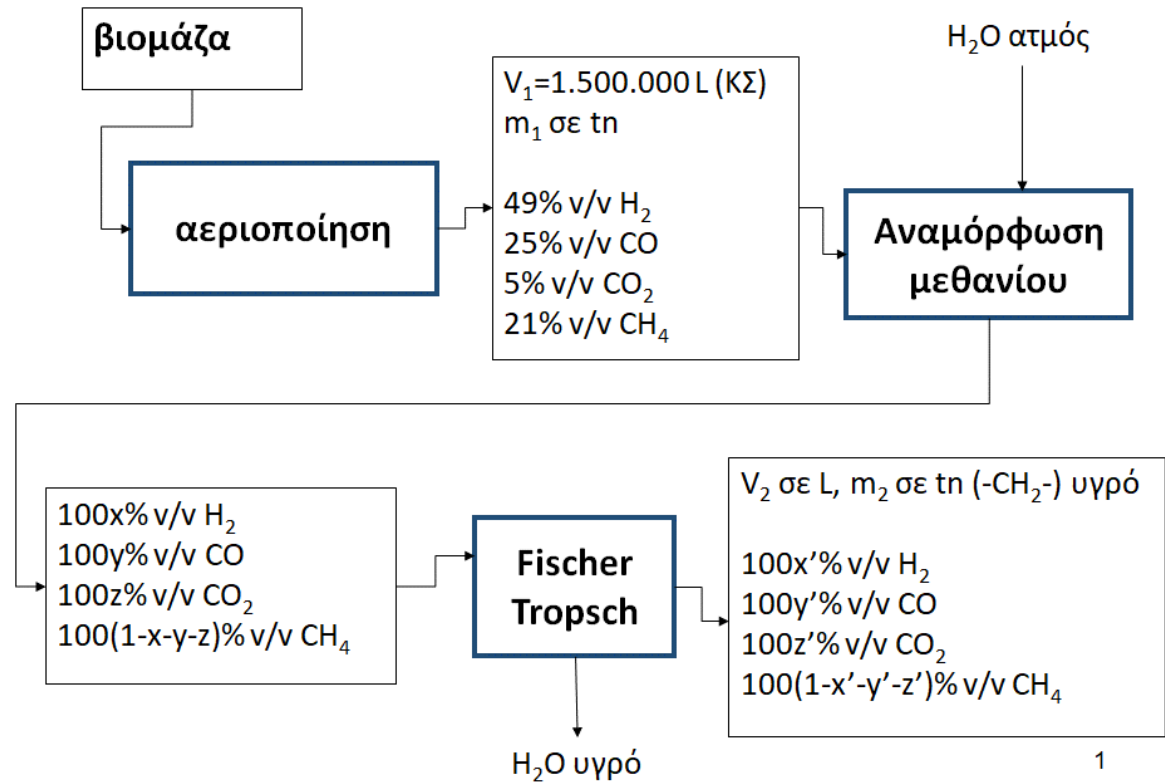
n	Wn	y=W _n /n
1	1,23%	
2	2,19%	
3	2,92%	
4	3,46%	
5	3,84%	
6	4,10%	
7	4,25%	
8	4,32%	
9	4,32%	
10	4,27%	-2,36944
11	4,18%	-2,42051
12	4,05%	-2,47158
13	3,90%	-2,52265
14	3,74%	-2,57372
15	3,56%	-2,62479
16	3,37%	-2,67586
17	3,19%	-2,72693
18	3,00%	-2,778
19	2,82%	-2,82907
20	2,64%	-2,88014
21	2,46%	-2,93121
22	2,29%	-2,98228
23	2,13%	-3,03335
24	1,98%	-3,08442
25	1,83%	-3,13549
26	1,69%	-3,18656
27	1,56%	-3,23763
28	1,44%	-3,2887
29	1,33%	-3,33977
30	1,22%	-3,39084
31	1,12%	-3,44191
32	1,03%	-3,49298
33	0,94%	-3,54405
34	0,86%	-3,59512
35	0,79%	-3,64619
36	0,72%	-3,69726
37	0,66%	-3,74833
38	0,60%	-3,7994
39	0,55%	-3,85047
40	0,50%	-3,90154





ΑΣΚΗΣΗ: Συνθετικό ντίζελ από βιομάζα με σύνθεση Fischer-Tropsch

Κατά την αεριοποίηση βιομάζας προέκυψαν $V_1=1.500.000$ L αέριου μίγματος υπό ΚΣ ($V_{mol}=22,4$ L), μάζας m_1 σε tn.

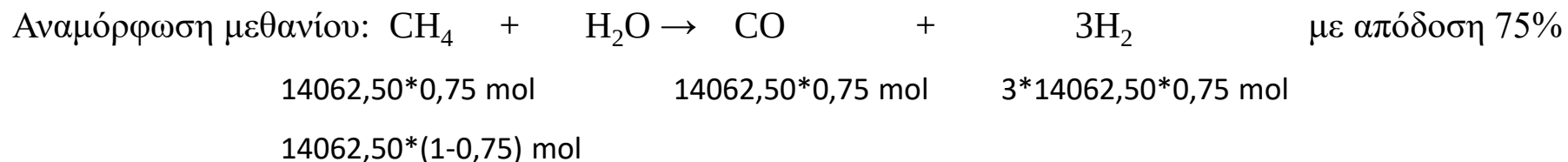


- Να προσδιορίσετε την % v/v σύσταση των αερίων μιγμάτων των σταδίων του παραπάνω Σχήματος (δηλαδή, τις τιμές των x , y , z , x' , y' και z')
- Να προσδιορίσετε τον όγκο V_2 σε L του παραγομένου συνθετικού ντίζελ (με ακρίβεια δυο δεκαδικών), δεδομένου ότι έχει πυκνότητα $d=0,8$ g/mL και μοριακό βάρος $MB=14$.
- Να προσδιορίσετε την απόδοση (% w/w) του παραγομένου συνθετικού ντίζελ (με ακρίβεια δυο δεκαδικών), λογιζόμενη σαν ποσοστό της μάζας αυτού m_2 ως προς την μάζα του αρχικού αέριου μίγματος m_1 , το οποίο προέκυψε από την αεριοποίηση βιομάζας.
- Αναμόρφωση μεθανίου: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ με απόδοση 75%
- Σύνθεση Fischer-Tropsch: $CO + 2H_2 \rightarrow (-CH_2-) + H_2O$ με απόδοση 87%
- Δίνονται τα Μοριακά Βάρη: $H_2=2$, $CO=28$, $CO_2=44$, $CH_4=16$
- Διευκρινίζεται ότι τα Μοριακά Βάρη δίνονται σε g/mol.
- (Θέμα 2 10/2/2020)

Λύση

V_0 (L)	1.500.000
V_{mol} (L)	22,4
CH_4 Αναμόρφωση μεθανίου	75%
Σύνθεση Fischer-Tropsch	87%

	% v/v	MB	V (L)	mol	m (tn)
H_2	49,00%	2	$1500000 \cdot 0,49 = 735000$	$735000 / 22,4 = 32812,50$	$32812,50 \cdot 2 / 1000000 = 0,06563$
CO	25,00%	28	$1500000 \cdot 0,25 = 375000$	$375000 / 22,4 = 16741,07$	$16741,07 \cdot 28 / 1000000 = 0,4688$
CO_2	5,00%	44	$1500000 \cdot 0,05 = 75000$	$75000 / 22,4 = 3348,21$	$3348,21 \cdot 44 / 1000000 = 0,1473$
CH_4	21,00%	16	$1500000 \cdot 0,21 = 315000$	$315000 / 22,4 = 14062,50$	$14062,50 \cdot 16 / 1000000 = 0,2250$
	100,00%		$V_0 = 1500000 \text{ L}$		$m_1 =$ $0,06563 + 0,4688 + 0,1473 + 0,2250 =$ $0,9067 \text{ tn}$



	mol	V (L)	% v/v
H ₂	32812,50+3*14062,50*0,75=64453,13	64453,13*22,4=1443750	x=1443750/2208750=0,6537=65,37%
CO	16741,07+14062,50*0,75=27287,95	27287,95*22,4=611250	y=611250/2208750=0,2767=27,67%
CO ₂	3348,21	3348,21*22,4=75000	z=75000/2208750=0,0340=3,40%
CH ₄	14062,50*(1-0,75)=3515,63	3515,63*22,4=78750	1-x-y-z = 78750/2208750=0,0357=3,57%
		V' ₁ = 1443750+611250+75000+78750 = 2208750 L	100,00%

Έστω ότι έχουμε περίσσεια H₂ (δηλαδή ότι το CO είναι σε έλλειψη).

Σύνθεση Fischer-Tropsch: CO + 2H₂ → (-CH₂-) + H₂O με απόδοση 87%

27287,95*0,87 mol 2*27287,95*0,87 mol 27287,95*0,87 mol
27287,95*(1-0,87) mol

	mol	V (L)	% v/v
H ₂	64453,13-2*27287,95*0,87 =16972,10	16972,10*22,4=380175	x'=380175/613388=0,620=62,0%
CO	27287,95*(1-0,87) =3547,43	3547,43*22,4=79463	y'=79463/613388=0,130=13,0%
CO ₂	3348,21	3348,21*22,4=75000	z'=75000/613388=0,122=12,2%
CH ₄	3515,63	3515,63*22,4=78750	1-x'-y'-z' = 78750/613388 = 0,128 = 12,8%
		V'' ₁ = 380175+79463+75000+78750 = 613388	100,0%

2. Να προσδιορίσετε τον όγκο V_2 σε L του παραγομένου συνθετικού ντίζελ (με ακρίβεια δυο δεκαδικών), δεδομένου ότι έχει πυκνότητα $d=0,8 \text{ g/mL}$ και μοριακό βάρος $MB=14$.

	MB	mol	m_2 (tn)	d (g/mL) (kg/L)	V (L)
(-CH ₂ -)	14	$27287,95 \cdot 0,87 = 23740,51$	$23740,51 \cdot 14 / 1000000 = 0,332$	0,8	$0,332 \cdot 1000 / 0,8 = 415,46$

3. Να προσδιορίσετε την απόδοση (% w/w) του παραγομένου συνθετικού ντίζελ (με ακρίβεια δυο δεκαδικών), λογιζόμενη σαν ποσοστό της μάζας αυτού m_2 ως προς την μάζα του αρχικού αέριου μίγματος m_1 , το οποίο προέκυψε από την αεριοποίηση βιομάζας.

	απόδοση (% w/w)
(-CH ₂ -)	$\text{απόδοση} = m_2 / m_1 = 0,332 / 0,9067 = 0,3666 = 36,66\% \text{ w/w}$

ΑΣΚΗΣΗ: Παραγωγή Βιοντίζελ στην Ελλάδα

Δίνεται ότι η δυναμικότητα των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής βιοντίζελ στην Ελλάδα είναι:

α/α	Έτος	x_i	ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ Y_i (σε εκατομμύρια L/έτος)	$y_i = \ln[(K/Y_i) - 1]$	x_i^2	$x_i \cdot y_i$
1	2005	0	220		0	
2	2009	4	300		16	
3	2011	6	600		36	
4	2013	8	650		64	
5	2015	10	900		100	
6	2017	12	960		144	
7	2019	14	1100		196	
Άθροισμα		54			556	

Δίνεται εξωγενώς η τιμή της παραμέτρου $K = 1000 + 100 \cdot \lambda$ εκατομμύρια L/έτος, όπου λ το τελευταίο ψηφίο του Αριθμού Μητρώου του φοιτητή. Π.χ., για $\lambda=3$, προκύπτει $K = 1000 + 100 \cdot 3 = 1300$ εκατομμύρια L/έτος.

1) Να προσδιορίσετε με ακρίβεια 4 σημαντικών ψηφίων τις τιμές των παραμέτρων m , b της εξίσωσης

$$Y = \frac{K}{(1 + m \cdot e^{-b \cdot x})}$$

2) Με βάση αυτές τις τιμές να υπολογίσετε με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων την δυναμικότητα (σε εκατομμύρια L/έτος) των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής βιοντίζελ το έτος 2030.

Υπενθυμίζεται ότι:

$$\ln[(K/Y)-1]=\ln m-b \cdot x$$

Επίσης για $y = \alpha + \beta \cdot x$ ισχύει

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

και

$$b = \frac{n' \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

το οποίο προκύπτει με γραμμική παλινδρόμηση, σύμφωνα με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

(Θέμα 1 10-2-2020)

Λύση

Δίνεται εξωγενώς η τιμή της παραμέτρου $K = 1000 + 100 \cdot \lambda$ εκατομμύρια L/έτος, όπου λ το τελευταίο ψηφίο του Αριθμού Μητρώου του φοιτητή. Π.χ., για $\lambda=3$, προκύπτει $K = 1000 + 100 \cdot 3 = 1300$ εκατομμύρια L/έτος.

1) Να προσδιορίσετε με ακρίβεια 4 σημαντικών ψηφίων τις τιμές των παραμέτρων m , b της εξίσωσης

$$Y_t = \frac{K}{(1 + m \cdot e^{-b \cdot x})}$$

α/α	Έτη	x	ΔΥΝΑΜΙ ΚΟΤΗΤΑ Υ (ΕΚΑΤ. Λ/έτος)	$y=\ln[(K/Y)-1]$	x^2	$x*y$	Θεωρητι κή ΔΥΝΑΜΙ ΚΟΤΗΤΑ Υ _{θεωρ} (ΕΚΑΤ. Λ/έτος)	K	1300,00
1	2005	2005- 2005=0	220	$\ln[(1300/220)-1]=1,591$	0	0,000	184,99	$\alpha=\ln m$	1,7963
2	2009	2009- 2005=4	300	$\ln[(1300/300)-1]=1,204$	16	$4*1,204=4,816$	397,46	$\beta=-b$	-0,2441
3	2011	2011- 2005=6	600	$\ln[(1300/600)-1]=0,154$	36	$6*0,154=0,925$	543,07	m	6,028
4	2013	8	650	$\ln[(1300/650)-1]=0,000$	64	0,000	700,62	b	0,2441
5	2015	10	900	$\ln[(1300/900)-1]=-0,811$	100	$10*(-0,811)=-8,109$	852,41		
6	2017	12	960	$\ln[(1300/960)-1]=-1,038$	144	$12*(-1,038)=-12,456$	983,14	D	976
n'=7	2019	2019- 2005=14	1100	$\ln[(1300/1100)-1]=-1,705$	196	$14*(-1,705)=-23,866$	1085,30		
	2020	15					1125,56		
	2023	18					1209,84		
	2026	21					1255,02		
	2030	2030- 2005=25					1282,68		
	sum	54		-0,6045	556	-38,691			

$$\ln[(K/Y)-1]=\ln m - b \cdot x$$

Επίσης για $y = \alpha + \beta \cdot x$ ισχύει

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

και

$$b = \frac{n' \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n' \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$D = n' \cdot \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 = 7 \cdot 556 - (54)^2 = 976$$

$$\alpha = (\sum y_i \cdot \sum x_i^2 - \sum x_i \cdot \sum x_i \cdot y_i) / D = [(-0,6045) \cdot 556 - 54 \cdot (-38,691)] / 976 = 1753,2 / 976 = 1,7963$$

$$\beta = (n' \cdot \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i) / D = [7 \cdot (-38,691) - 54 \cdot (-0,6045)] / 976 = (-238,2) / 976 = -0,2441$$

$$\ln m = \alpha \rightarrow m = e^\alpha \rightarrow m = e^{1,7963} \rightarrow m = 6,028$$

$$-b = \beta \rightarrow b = -\beta \rightarrow b = -(-0,2441) \rightarrow b = 0,2441$$

2) Με βάση αυτές τις τιμές να υπολογίσετε με ακρίβεια δυο δεκαδικών ψηφίων την δυναμικότητα (σε εκατομμύρια L/έτος) των βιομηχανικών μονάδων παραγωγής βιοντίζελ το έτος 2030.

$$x=2030-2005=25$$

$$Y = \frac{K}{(1+m \cdot e^{-b \cdot x})}$$

$$Y=1300/[1+6,028 \cdot \exp(-0,2441 \cdot 25)]=1282,68 \text{ εκατομμύρια L/έτος}$$