

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 665.632:622

КАИПОВА АЛЬБИНА ЭЛЬБЕКОВНА

Утилизация попутного нефтяного газа

Диссертация

на соискание ученой степени магистра по специальности

5А321303 - Процессы и аппараты переработки нефти и газа

Научный руководитель
к.х.н., доц. Каримов К.Г.

Содержание

Введение	3
Глава I . Литературный обзор	
1. Состав попутного нефтяного газа.....	7
2. Экологические аспекты сжигания попутных нефтяных газов.....	10
3. Проблемы использования ПНГ.....	13
4. Методы переработки попутного нефтяного газа.....	18
Выводы по I главе	35
Глава II. Технологии переработки ПНГ	
1. Существующие технологии переработки попутного нефтяного газа.....	37
2. Технология каталитической конверсии ПНГ.....	50
3. Технология переработки ПНГ пиролизом.....	54
4. Использование продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу.....	58
Выводы по II главе	66
Глава III. Результаты исследований	
1. Общая технологическая схема установки переработки попутного нефтяного газа и принцип ее работы.....	67
2. Рекомендуемая технология переработки попутного нефтяного газа.....	73
Выводы по III главе	80
Заключение	81
Список использованной литературы	82
Приложение	88

Введение

Сегодня мы можем сами, без посредничества других стран, представить, чем богат наш действительно прекрасный и уникальный край...Наше стремление к интеграции в мировое сообщество, наша открытость внешнему миру дают прекрасные возможности для использования этих ресурсов. [1]

На заседании Кабинета Министров, посвящённом основным итогам 2011 года и приоритетным направлениям социально-экономического развития Узбекистана на 2012 год Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов на повестке дня подвёл итоги за 2011 год и установил важнейшие приоритеты экономической программы на 2012 год. [2]

Актуальность работы. В связи с падением добычи нефти и нехваткой природного газа для внутреннего потребления особое внимание привлекает попутный нефтяной газ (ПНГ). ПНГ как составная часть единой пластовой смеси углеводородов, выделяющаяся из нее при снижении давления, является многокомпонентным стратегически важным нефтехимическим и энергетическим ресурсом и представляет собой невозполнимый природный ресурс.

ПНГ в общем случае и без учета территориальных особенностей представляет собой смесь большого числа элементов и химических соединений. Основными компонентами ПНГ обычно являются метан, этан, пропан, бутаны, пентаны и тяжелые углеводороды. Содержание указанных компонентов в газе различных месторождений неодинаково и может меняться от месторождения к месторождению в широком интервале. Во многих случаях даже в пределах одного месторождения состав газа не остается постоянным.

Для эффективного использования попутного газа необходимо не допустить его потерь, связанных с неподготовленностью инфраструктуры для его сбора, подготовки, транспортировки и переработки, отсутствием

потребителя. В этом случае попутный газ просто сжигается на факелах. И это понятно. Эффективная утилизация ПГ – выработка электроэнергии, переработка – капиталоемки. Ведь для этого необходимы сети внутренних газопроводов, установки по подготовке газа (попутные газы нередко включают вредные примеси), компрессорные станции.

Но в соответствии с последними данными, полученными со спутников, сжигание газа имеет место по всему миру. Уровень сжигания в Европе и Центральной Азии ежегодно составляет более чем 60 миллиардов кубических метров, что эквивалентно выбросам около 120 миллионов тонн углекислого газа в год.

Последнее десятилетие показало, что потребность в продуктах газохимической отрасли подстегивает нефтехимические предприятия полнее использовать продукты переработки ПНГ. А потенциал огромен. По данным НХК «Узбекнефтегаз», в настоящее время при объемах добычи газа на уровне 60 миллиардов кубометров ежегодно на факелах сжигается более 1,5 миллиардов кубометров. За последние четыре года объем сжигаемого ПНГ удалось сократить на 3,5 миллиарда кубометров за счет строительства дожимной компрессорной станции (ДКС) и систем сбора ПНГ. За счет новых проектов утилизации отрасль намерена до конца 2015 года довести уровень утилизации ПНГ до 95% против 40% в настоящее время.

В этом, содействие оказывает правительство Узбекистана под руководством Президента Ислама Каримова, которые успешно решают вопросы по созданию надлежащих условий и стимулов по сокращению сжигания и повышению объемов использования газа.

Утилизация попутного нефтяного газа и всех его составляющих должна быть направлена на высокотехнологичное освоение месторождений нефти, для ликвидации неблагоприятных последствий и возврата в оборот углеводородного сырья. Возможны два направления

утилизации попутного газа - это энергетическое и нефтехимическое. Применение современных технологий позволяет использовать конечный продукт утилизации попутного газа в качестве топлива для получения электроэнергии на газотурбинных электростанциях и тепла. Обеспечивая подготовку и утилизацию попутного газа нефтедобывающая компания не только избегает штрафов за сжигание попутного газа, но и обеспечивает свою компанию качественной электроэнергией, теплом, сохраняя при этом имидж социально-ответственной организации. Современные технологии утилизации попутного газа предоставляют возможность полностью использовать попутный нефтяной газ на месторождениях, получать дополнительную электроэнергию, тепло и углеводородные газомоторные топлива.

В настоящей работе рассматривается выбор оптимальной технологии утилизации попутного газа.

Цель и задачи исследований. Целью настоящей работы является поиск альтернативных технологий утилизации попутного нефтяного газа (далее ПНГ). Задачи исследований заключаются в следующем: анализ состава попутного нефтяного газа; проблема использования попутного нефтяного газа; анализ существующих технологий утилизации попутного нефтяного газа; использование продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу; формулирование выводов и заключений по результатам исследований.

Объект исследований и предмет исследования. Объектом исследования является утилизация попутного нефтяного газа. Предмет исследования существующие технологии переработки попутного нефтяного газа.

Научная новизна работы заключается в следующем: приведены инновационные технологии переработки и использования ПНГ;

рассмотрены теоретические аспекты технологии использования продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу.

Методика исследований. Анализ технологии использования продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу.

Теоретическая значимость. Исследование наиболее перспективной технологии утилизации попутного нефтяного газа из существующих в настоящее время.

Практическая значимость. Рекомендации к рассмотрению технологии использования продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав: обзора литературы, технологий переработки ПНГ и результатов исследования, заключения (основные выводы), списка использованной литературы и приложения. Работа содержит 88 страницы текста, в том числе 8 рисунков, 8 таблиц и 3 схемы.

Глава I. Литературный обзор

1. Состав попутного нефтяного газа

Нефть и газ скапливаются в таких участках земной коры (“ловушках”), где физические и геологические условия благоприятствуют длительному сохранению. В нефтяной залежи газ, сопровождающий нефть, может находиться в растворенном виде (тяжелые углеводороды) или располагаться над нефтью, образуя газовую “шапку”. Состав свободных газов, находящихся непосредственно над нефтью или мигрировавших в выше расположенные коллекторы, может сильно отличаться от состава газов, растворенных в нефти. Состав попутных нефтяных газов, выделяющихся из нефти в процессе ее добычи, значительно отличается от состава свободных газов, добываемых из газоносных пластов того же месторождения. Влиянием растворимости тяжелых углеводородов могут быть объяснены часто наблюдаемые расхождения в составе образцов газов, получаемых из одной и той же нефтяной скважины. Состав газов сильно зависит от условий отбора пробы, от давления, под которым находится газ в скважине, соотношения в пробе свободного газа из залежи и газа, выделившегося из нефти при ее подъеме в скважине. В связи с этим содержание и состав тяжелых углеводородов в газах, отобранных на одной и той же площади, показывают значительные колебания. Это относится и к таким хорошо растворимым газам, как H_2S и CO . [6]

Средний состав большинства источников в массовых процентах выглядит следующим образом: Метан – 60-65%; этан 6 -12%; пропан 8 – 14%; изобутан (2-Метилпропан) 3 – 5%; бутан 3 – 5 %; Таким образом, около 90% газообразных углеводородов содержится в обычной смеси этих газов. Еще около 5% углеводородов жидких – пентанов, гексанов, гептанов и их различных изомеров находятся в виде растворенных паров в этой газовой смеси. Еще около 4% приходится в среднем на примеси – азот,

диоксид углерода, сероводород, гелий и другие не углеводородные газы. Еще примесями являются вода как жидкость, породы в твердом виде, гидратообразования и вода в виде льда – вместе обычно на уровне не более 1%. (см. рис. 1)

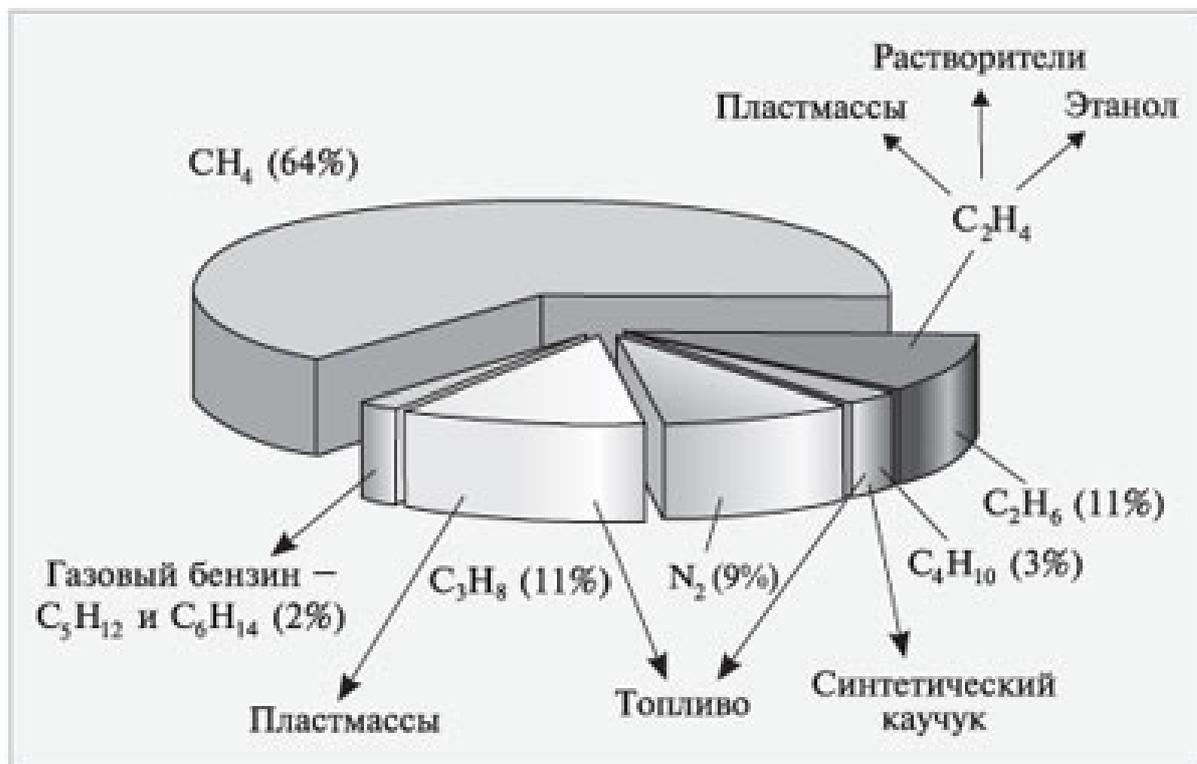


Рис. 1 Состав и использование попутного нефтяного газа

Таким образом, в целом ПНГ на 95% состоит из углеводородов и на 5% из нежелательных примесей. Но отклонения по различным источникам могут быть значительными, отличаясь от данного усредненного состава. Разработаны различные классификаторы попутных нефтяных газов, предлагающие ряды от «сухих», «бедных» газов до «жирных», «богатых» по различным принципам оценки. Классификация необходима для определения состава сырья по отношению к предстоящему процессу - предполагаемому методу переработки с одной стороны, и эффективности метода выделения этого газа как продукта предыдущего процесса его образования - с другой. Для расчетов состава природного газа применяется

ГОСТ 31369-2008, который допускает содержание основного компонента метана от 50% до 99,97% , плотность - от 0,692 до 1,21 кг/м³.

Таким образом, состав такого газа, иногда полностью соответствует определению ПНГ, что говорит о широком использовании смесей такого рода в народном хозяйстве нашей страны и в мировом сообществе. [37]

2. Экологические аспекты сжигания попутных нефтяных газов

На сегодняшний день проблема ухудшения экологической ситуации затрагивает каждого, кто заботится о будущем. Поэтому правильное использование и переработка попутного нефтяного газа (ПНГ) способствует уменьшению выбросов вредных веществ в атмосферу, что благоприятно влияет на экологию в целом.

Рассматривая пагубное влияние сжигания попутного нефтяного газа, нужно отметить токсичные соединения от сжигания ПНГ, которые аккумулируются везде: в источниках питьевой воды, в почвах, растениях и животных, попадают в организм человека. [64]

При сжигании попутного нефтяного газа в факелах в атмосферу выбрасываются миллионы тонн загрязняющих веществ, которые локализуются в регионах добычи нефти и газа. При сжигании ПНГ образуются такие вещества, как сажа, оксиды азота, монооксид углерода, 3,4-бензпирен, бензол, фосген, толуол, тяжелые металлы (ртуть, мышьяк, хром), сернистый ангидрид и другие. В том числе выделяются парниковые газы, которые пагубно влияют на климат всей планеты. (см. рис. 2)

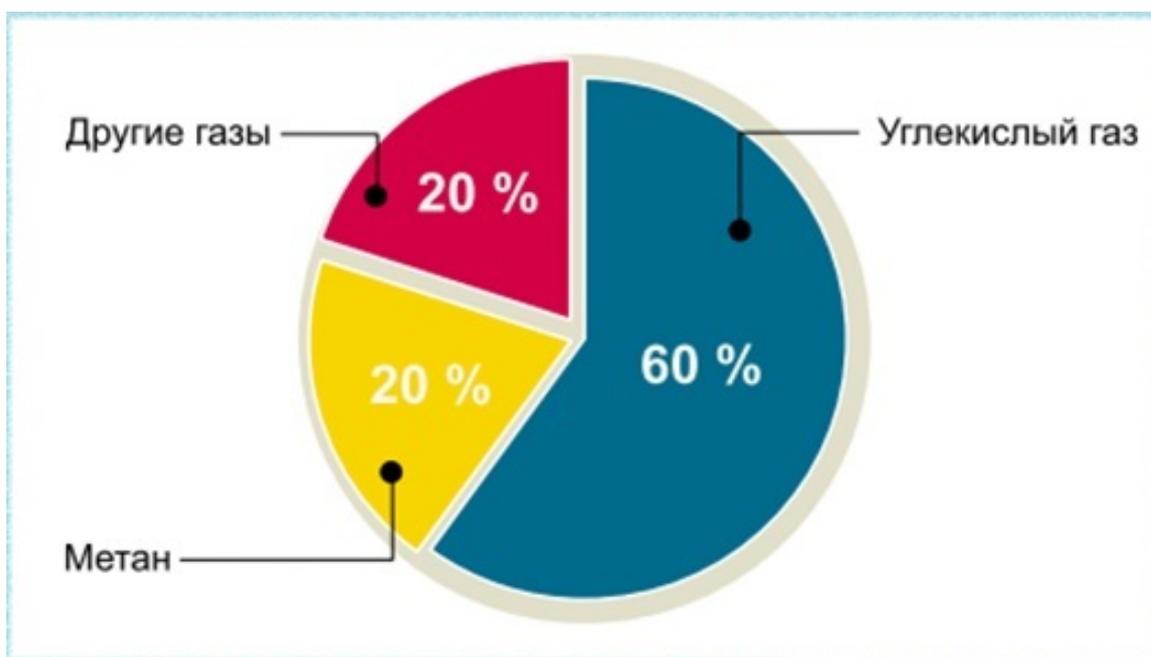


Рис. 2 Роль различных парниковых газов в парниковых эффектах

Одним из главных источников загрязнения атмосферного воздуха в регионах, где развита нефтедобывающая промышленность, является именно сжигание ПНГ на факельных установках.

Отметим, что на нефтегазовый сектор приходится до 30% объема всех промышленных выбросов загрязняющих веществ, а выбросы нефтедобывающих предприятий в атмосферу составляют порядка 12% всей вредной эмиссии.

В газовых выбросах присутствуют оксиды азота и серы. При растворении в атмосферном воздухе образуются кислотные осадки, что приводит к подкислению снежного и почвенного покрова, выпадению нитратов и сульфатов.

Что касается вредных влияний на почву, совокупная площадь нарушенных почв от воздействия выбросов горящих факелов составляет около 100 тыс. га. Вблизи факелов при воздействии высоких температур происходит практически полное выжигание.

Для лесных экосистем наиболее характерны такие негативные последствия, как сокращение лесов, повышение риска пожаров лесов вблизи факелов, снижение численности животных, насекомых и микроорганизмов. (см. рис. 3) [65]



Рис. 3 Зоны воздействия факельных установок на лесные экосистемы

Вредные выбросы, образующиеся при сжигании ПНГ факелами, также попадают в организм человека. Это приводит к повышению заболеваемости, появлению хронических заболеваний, повышению смертности.

Таким образом, снижая количество факелов по сжиганию попутного нефтяного газа путем переработки, мы вносим свой вклад в решение проблемы экологии. [60]

3. Проблемы использования ПНГ

Проблема рационального использования попутного нефтяного газа (ПНГ) существует во всем мире. Существует давно. В мире ежегодно сжигается около 100 млрд. кубометров попутного нефтяного газа.

Одна из острых проблем в нефтегазовом секторе сегодня – это проблема сжигания попутного нефтяного газа (ПНГ). Она влечет за собой экономические, экологические социальные потери и риски для государства, и становится еще более актуальной при нарастании мировой тенденции по переводу экономики к низкоуглеродному и энергоэффективному способу развития.

ПНГ представляет собой смесь углеводородов, которые растворены в нефти. Он содержится в нефтяных пластах и высвобождается на поверхность при добыче нефти. ПНГ отличается от природного газа тем, что помимо метана, состоит из бутана, пропана, этана и других более тяжелых углеводородов. Кроме того в нем можно обнаружить и неуглеводородные составляющие, такие как гелий, аргон, сероводород, азот, углекислый газ.

Вот приблизительный состав ПНГ:

метан (58-80%), этан (5-15%), пропан (6-12%), бутан (2-6%), пентан (1-2%), углекислый газ (0,26%), азот (0,62%), а также жидкие и твердые примеси. [36]

Из выше описанного следует, что попутный нефтяной газ представляет собой довольно богатый углеводородный ресурс, правильное использование которого, может принести огромную пользу населению мира.

Вопросы использования и утилизации ПНГ присущи всем нефтедобывающим странам. А для России они более актуальны, т.к согласно данным Всемирного Банка, полученным на основании спутниковых наблюдений из космоса, которые представлены, в частности, Всемирным фондом защиты дикой природы (WWF), Россия находится на 1-ом месте по объему сжигаемого ПНГ (35 млрд. м³ в год). На 2-ом – Нигерия (15 млрд. м³ в год). Далее идет Иран (10,7 млрд. м³ в год), Ирак (8,6 млрд. м³ в год) и Алжир (6 млрд. м³ в год). (см. рис. 4)

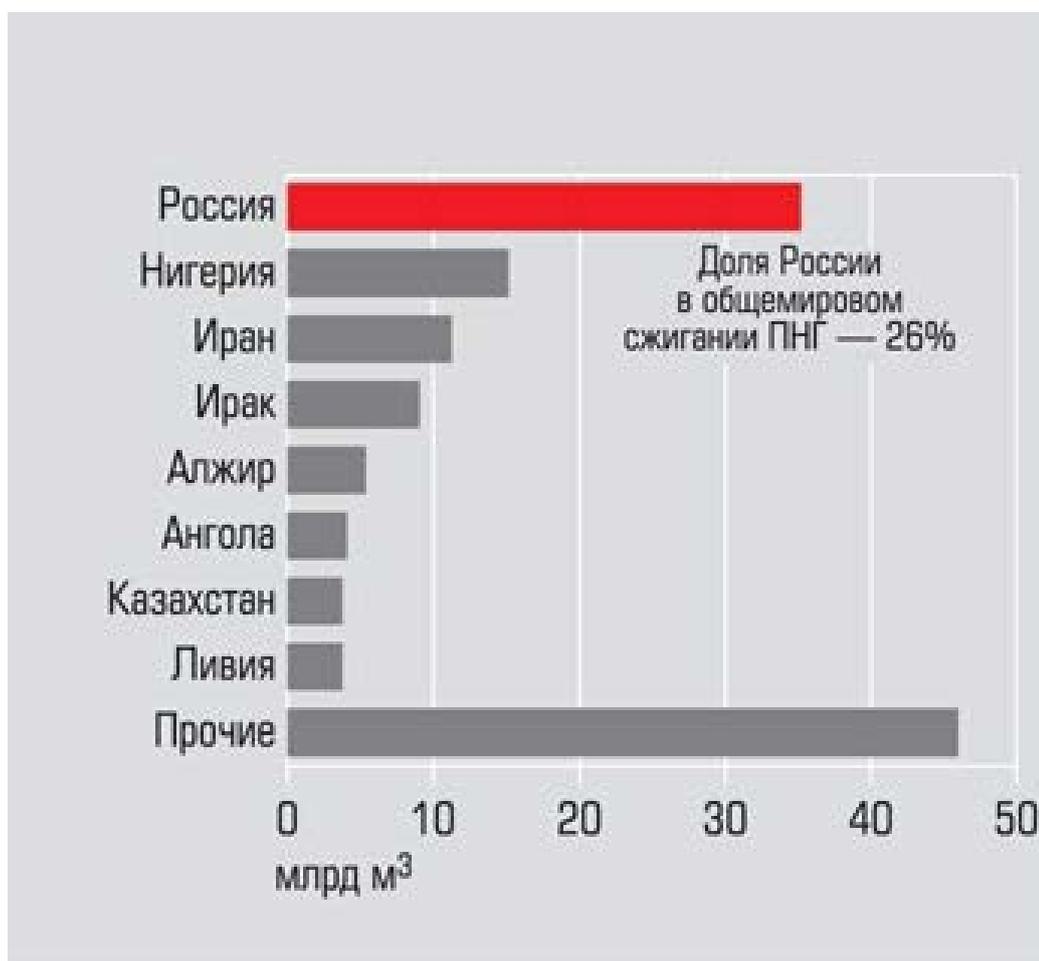


Рис.4 Объемы сжигания попутного нефтяного газа по данным спутникового мониторинга

Один из аспектов данной проблемы – экологический. При сжигании этого газа выделяется большое количество вредных выбросов в атмосферу, что влечет за собой ухудшение состояния окружающей среды, уничтожение невозобновляемых природных ресурсов, развивает негативные общепланетарные процессы, которые крайне отрицательно влияют на климат. По недавним ежегодным статистическим данным от сжигания ПНГ только Россией и Казахстаном в атмосферу попадает более миллиона тонн загрязняющих веществ, в состав которых входят углекислый газ, диоксид серы и сажевые частицы. Эти и многие другие вещества, естественно, попадают в организм человека, что вызывает болезни. В списке – заболевания репродуктивной системы, наследственные патологии, ослабление иммунитета, онкологические заболевания. [38]

Но проблемы утилизации ПНГ ставят не только экологические вопросы. Они связаны и с вопросами больших потерь в экономике государства. Попутный нефтяной газ – важное сырье для энергетической и химической отраслей промышленности. Он обладает большой теплотворной способностью, а входящие в состав ПНГ метан и этан используются в производстве пластмасс и каучука, другие его элементы – ценное сырье для высокооктановых топливных присадок и сжиженных углеводородных газов. Масштабы экономических потерь в этой области огромны. Например, нефтегазодобывающие предприятия России в 2008 году сожгли более 17 млрд. м³ ПНГ и 4,9 млрд. м³ природного газа, добывая газовый конденсат. Эти показатели сходны с годовой потребностью всех россиян в бытовом газе. Как следствие данной проблемы – экономические потери для страны 2,3 млрд. долларов в год.

Поэтому утилизация попутного нефтяного газа является крайне актуальной задачей для нашей планеты в последние два десятилетия. В связи с этим, в январе 2009 года Правительство РФ выпустило

постановление «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания ПНГ на факельных установках», в котором был установлен целевой показатель сжигания попутного нефтяного газа в размере не более 5 % от объема добытого попутного нефтяного газа. В отличие от РФ в западных странах (например, США) объем утилизации ПНГ стремится к 100 %. За невыполнение указанного закона предусмотрены штрафные санкции к нефтедобывающим компаниям.

Что же является основными причинами сжигания ПНГ?

- отсутствие дешевых технологий, позволяющих утилизировать ПНГ, обогащенный тяжелыми углеводородами;
- отсутствие достаточных мощностей по переработке ПНГ;
- разный состав ПНГ и природного газа, что ограничивает доступ нефтяных компаний к Единой системе газоснабжения, заполненной природным газом;
- удаленность потенциальных рынков от мест нефтедобычи;
- штрафы за выбросы вредных веществ в атмосферу гораздо меньше затрат на утилизацию ПНГ. [11]

Утилизация ПНГ - капиталоемкий и сложный процесс, для успеха, которого требуется согласование всех сторон. Ситуация осложняется трудностями с выходом продукции утилизации ПНГ на рынок и обостряется в связи с наличием влияния на экологическую обстановку, затрагивающего сферу изменения климата и бесцельное использование ресурсов.

Решением проблемы использования ПНГ является формирование условий, ориентированных на скорейшую реализацию инновационных проектов в данной сфере - оснащение мест нефтедобычи необходимыми измерительными приборами, сооружение газосборных сетей и

компрессорных станций, а также внедрение и разработка новых технологий утилизации ПНГ, основными путями которой являются:

- поставка ПНГ на газоперерабатывающий завод;
- закачка ПНГ обратно в пласт;
- закачка в добывающие скважины – использование газлифта;
- переработка ПНГ по технологии GTL в синтетическое топливо;
- использование ПНГ в качестве топлива для выработки электроэнергии;
- получение из ПНГ следующих продуктов: БГС (бензин газовый стабильный), ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов), СОГ (сухой отбензиненный газ), СПБТ (смесь пропан - бутановая техническая);
- сжигание на собственные нужды. [13]

4. Методы переработки попутного нефтяного газа

Условно методы переработки газов можно разделить на три большие группы:

- физико-энергетические;
- термо-химические;
- химико-каталитические методы.

1. Физико-энергетические методы.

В основе существующих газоперерабатывающих производств лежат физико-энергетические методы сжатия газов, физические методы их разделения с применением больших разностей энергетических потенциалов, создаваемых мощными холодильными и нагревательными установками. Главной проблемой является удешевление процесса за счет использования более дешевых энергетических агрегатов. Особенно это необходимо в условиях применения данных методов переработки на месторождениях. Для этих целей нами разработаны технологии газоразделения с применением для сжатия газов вместо дорогостоящего компрессорного оборудования установок двухфазного эжектирования с использованием серийных нефтяных насосов. Использование насосов вместо компрессоров само по себе дает значительную экономию капитальных затрат. Часто в условиях месторождений использование технологий, основанных на применении насосов, является единственной возможностью при наличии запаса этого распространенного нефтяного оборудования при минимальных затратах провести необходимые технологические разработки. [5]

Особенно эффективно применение двухфазного эжекторного сжатия для "жирных" газов последних ступеней сепарации. При достаточно высокой молекулярной массе газов использование газовых компрессоров затруднено из-за возникновения конденсации газов в тракте компрессора, что уменьшает КПД компрессора и выводит его из строя. Как раз в этой

области, при наличии конденсации, эффективность работы двухфазного эжектора, напротив, возрастает. Двухфазный эжектор выполняет одновременно несколько функций:

- повышает давление газа за счет взаимодействия с высоконапорной струей;
- термостабилизирует процесс сжатия, что облегчает последующие стадии газоразделения;
- обеспечивает абсорбцию наиболее тяжелой части газа в потоке жидкой фракции с последующим разделением в десорбере.

При этом снижаются требования к холодильному потенциалу системы газоразделения, что снижает стоимость холодильной установки - наиболее дорогой части системы газоразделения.

Разрабатываемые в нашей компании эжекторные установки имеют значительные преимущества по сравнению с серийно выпускаемыми. В наших установках применяется диффузорное торможение в сверхзвуковой части двухфазного потока, что приводит к уменьшению числа Маха и значительному уменьшению потерь полного давления на скачках уплотнения. В отличие от существующих установок, в которых нагрев газа уменьшает эффективность эжектора (его адиабатический КПД), в наших установках при наличии сверхзвукового диффузора нагрев газа приводит к увеличению КПД за счет преобразования части тепловой энергии в потенциальную энергию сжатия газа. [10]

2. Термо-химические методы.

Методы прямого термического воздействия являются основой для получения из сырьевых газов природных нефтяных и газовых месторождений основного количества полупродуктов нефтехимии - непредельных углеводородов (этилен, пропилен, дивинил и др.), дающих начало всему многообразию продуктов основного органического синтеза. На существующих производствах ведется пиролиз газовых фракций C_2 -

C₄ или жидких фракций C₅₊. Процесс осуществляется при температурах до 11000°C и при давлениях несколько атмосфер. В продуктах пиролиза кроме непредельных углеводородов содержится метан, ароматические и полициклические углеводороды.

Поэтому был применен термический пиролиз для получения этилена из метана. Это стало возможным за счет особого сочетания высокой температуры, высокого давления и малой длительности процесса. Сам процесс проходит в две стадии - стадию нагрева до максимальной температуры и адиабатическую стадию. Достигнутые параметры процесса на установке с производительностью 50 м³/час показывают высокую эффективность данной технологии: 35-40% конверсии метана за проход, до 30% выхода этилена на исходное сырье при селективности по этилену 75-80%. Достижение таких результатов стало возможным за счет применения новых материалов для пиролизных труб. Используются такие высокотемпературные материалы, как молибден, карборунд (SiC), импортные материалы типа Hexaloy.

Высокая энергетика процесса пиролиза метана накладывает жесткие ограничения как на применяемые материалы, так и на способ подвода тепловой мощности к стенкам пиролизных труб. Необходимая плотность теплового потока (200-300 кВт/м²) в несколько раз превышает достигаемые плотности в существующих промышленных печах пиролиза. К настоящему времени освоена технология пиролиза метана за счет применения электронагрева. Электронагрев позволяет достигать значительно более высоких плотностей тепловых потоков по сравнению с печным нагревом. Однако применение электронагрева на предприятиях химической промышленности газопереработки встречает затруднения в связи с высокой стоимостью электроэнергии.

Другая ситуация складывается при применении данного метода в условиях переработки газов непосредственно на месторождениях.

Практически бесплатная тепловая энергия от сжигания части нефтяных газов за счет преобразования в газовых турбоэлектрогенераторах переходит в энергию электрического поля. При этом для целей нагрева пиролизных установок генерация электрического поля может быть максимально упрощена по сравнению с генерацией сетевой электроэнергии. За счет согласования нагрузки и электрогенератора не требуется применения преобразователей частоты, стабилизаторов и трансформаторов напряжения. Стоимость электрогенерирующей части таких газотурбинных электростанций значительно меньше, чем у серийно выпускаемых установок. [14]

Основным недостатком существующих пиролизных установок является их высокая стоимость, а также необходимость в сложной системе газоразделения. Применение электронагрева резко сокращает габариты и расходы на создание собственно пиролизных печей, сводя конструкции печей к набору трубных пучков с теплозащитой. С учетом высокой селективности процесса выделение этилена из продуктов пиролиза значительно облегчено по сравнению с существующими производствами. Особенно важным является практическое отсутствие ацетилена и компонентов более тяжелых, чем C_3 . Для дальнейшей переработки необходимо отделить лишь непрореагировавший метан и образовавшийся водород, что делается на одноколонном аппарате.

Для пиролиза более тяжелых, чем метан, углеводородов можно использовать традиционный печной пиролиз. Более эффективно проводить высокотемпературный пиролиз компонентов C_{2+} с такой температурой процесса, которая обеспечивает отсутствие в продуктах пиролиза как самих этих компонентов (100% -ая конверсия), так и компонентов более тяжелых, чем C_3 . Последнее выполняется так же, как и при высокотемпературном пиролизе метана. При этом задача разделения

продуктов можно проводить по общей схеме для объединенного потока продуктов со всех установок.

Таким образом, в результате пиролиза метана, метан-этановой фракции или фракции C_1-C_4 получается этилен. Дальнейшая технологическая цепочка по комплексной переработке ПНГ на месторождении зависит от особенностей расположения месторождения, наличия (близости) транспортной инфраструктуры, наличия продуктопроводов. В наиболее крайнем случае, когда отсутствуют другие возможности транспортировки продуктов переработки газа, кроме основного нефтепровода, встает задача получения наиболее дешевым способом нефтяные компоненты для закачивания их в нефтепровод.

Для этой цели применяется вторичный пиролиз полученного этилена. В результате получается жидкая фракция (пироконденсат), состав которой приведен в таблице 1.

Незначительное содержание непредельных углеводородов может быть снижено введением дополнительного процесса "легкого" гидрирования с использованием получаемой при пиролизе метан-водородной фракции. [18]

**Таблица 1. Ориентировочный состав жидкой фракции переработки
ПНГ**

Компонент (фракция)	Массовая доля %	Температу- ра кипения, °С	Температура плавления, °С	Моле- куляр- ная масса	Вязкость сПз при 400°С
циклопентадиен (фракция C ₅ диолефинов)	0,4-2,8	41,5	-130	66	0,27
циклопентан	0,6-1,5	49,2	-142	70	0,36
изопентан	1,0-2,0	187	-145	72	0,007
циклогексан	2,0-5,0	87	+6,5	84	0,7
тетраметилэтиле н (фракция C ₇ олефинов)	0,3-1,5	72		84	0,3
бензол	40-53	80,4	+5	78	0,49
толуол	6-8	110,6	-93	92	0,46
триметилпентан (фракция триметипентано)	7-10	110	-143	114	0,47
стирол	5-10	145	-87	104	0,59
ксилол	2-6	139	-53	106	0,55
кумол	3-7	153		120	0,6

нафталин	6-11	218	+80	128	
метилнафталин	2-5	244	-22	142	3,9
другие высококипящие	6-9				

3. Химико-каталитические методы.

В настоящее время основным способом прямой конверсии метана является его окисление в синтез-газ. Последний, в свою очередь, является сырьем для химико-каталитических процессов. Синтез-газ получают тремя разными способами:

- а) паровая конверсия: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} - \text{CO} + 3\text{H}_2$; $\text{H} = 226$ кДж/моль;
- б) углекислотная конверсия: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 - 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; $\text{H} = 264$ кДж/моль;
- в) парциальное окисление: $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 - \text{CO} + 2\text{H}_2$; $\text{H} = -44$ кДж/моль.

Новым направлением в этой области является совмещение экзотермического процесса с эндотермическими процессами. Синтез-газ используется в последующих процессах без дальнейшего разделения.

Паровая и углекислотная конверсия метана являются каталитическими процессами. В качестве катализатора используется, как правило, металлический никель, нанесенный на оксидный носитель. В случае углекислотной конверсии, никелевый катализатор промотируют благородными металлами. Процесс ведут при температуре 750-800°C, давлении 20-40 атм. [22]

В настоящее время предпочтение отдается последнему способу (парциальное окисление метана в недостатке кислорода).

Основными достоинствами этого метода являются:

- 1) экзотермичность реакции, что позволяет проводить процесс в автотермическом режиме;

2) более высокая скорость реакции, что позволяет уменьшить размеры аппаратуры и снизить тепловые нагрузки;

3) возможно проведение реакции в отсутствие катализатора.

К недостаткам метода можно отнести:

1) высокую стоимость чистого кислорода или многократное увеличение размеров аппаратуры при использовании воздуха;

2) взрывоопасность производства.

3) В целом, стоимость из примеров реализации стоит отметить процесс автотермического реформинга. Процесс является двухстадийным, но обе стадии осуществлены в одном аппарате. На первой стадии протекает гомогенное некаталитическое парциальное окисление при температуре, достигающей 1900°C. Затем, во второй секции проводят паровую конверсию метана на никелевом катализаторе при 900°C. Тепло, необходимое для осуществления реакции, поступает посредством теплообмена из первой секции реактора. Еще одним интересным вариантом конверсии метана является его парциальное окисление, осуществляемое при помощи модифицированных дизельных двигателей. Процесс отличается простотой оформления, основной аппарат - модифицированный серийный дизельный двигатель - позволяет одновременно получать синтез-газ и механическую энергию. [28]

Из синтез-газа получают "искусственную нефть" по методу Фишера-Тропша и метанол. Оба процесса имеют свои преимущества и недостатки.

Методом Фишера-Тропша из синтез-газа получают смесь предельных и непредельных линейных углеводородов. Ароматические соединения в продуктах содержатся в незначительных количествах и могут отсутствовать. Выход бензиновой фракции (C₅ - C₁₁) не превышает 48%, выход тяжелой фракции (C₁₂ - C₁₈) - 30%. С высокой селективностью может быть получен синтетический церезин (смесь нормальных парафинов C₁₉₊). Этот процесс хорошо освоен и широко применяется. Тем не менее,

он не лишен серьезных недостатков. К числу этих недостатков относятся дороговизна и малая удельная производительность катализатора (кобальт на оксиде алюминия или железа) - 75-150 кг жидких углеводородов с 1 м³ катализатора в час. Учитывая, что срок службы такого катализатора составляет 12 месяцев, получаем среднюю производительность равной 800-1000 кг продукта с 1 кг катализатора. "Искусственная нефть", полученная таким способом, не является товарным продуктом и нуждается в дальнейшей многоступенчатой квалифицированной переработке и "облагораживании" на полноценном НПЗ - крекинге, изомеризации, алкилировании. Это накладывает ограничения на экономически обоснованную минимальную мощность единичной установки. Также стоит отметить высокую зависимость рентабельности производства от конъюнктуры на нефтяном рынке. Исходя из выше перечисленного, можно заключить, что процесс Фишера-Тропша мало подходит для переработки ПНГ непосредственно на месторождениях.

Альтернативой методу Фишера-Тропша является конверсия синтез-газа в метанол. Процесс широко распространен, в настоящее время является основным источником метанола для промышленности. Реакцию проводят на оксидных цинк-хромовых катализаторах при высоких температурах и давлениях (330-400°C, 250-300 атм) или на более активных катализаторах на основе металлической меди и оксида цинка в менее жестких условиях (220-270°C, 50-100 атм). Производительность составляет 1000-1500 кг метанола с 1 м³ катализатора в час, срок службы - 5-7 лет. Получаемый метанол содержит воду и диметиловый эфир, а также примеси высокомолекулярных спиртов, эфиров, кетонов, углеводородов и аминов. Метанол низкого давления, как правило, более чистый, по сравнению с метанолом высокого давления. По сравнению с процессом Фишера-Тропша, производство метанола отличается более высокой производительностью, меньшими расходами на получение тонны

продукции. Тем не менее, этот метод также не свободен от недостатков. К их числу относится необходимость транспортной инфраструктуры для перевозки больших количеств метанола, к тому же в настоящее время предложение на рынке метанола существенно превышает спрос. Поэтому разработаны процессы дегидратации метанола в смесь легких жидких углеводородов. В числе таких процессов следует отметить процессы МТО (methanol to olefins) компании UOP и МТР (methanol to propylene) компании Lurgi. Получаемые в процессах олефины олигомеризуют, иногда непосредственно в аппарате дегидратации. Несмотря на то, что введение дополнительной стадии переработки усложняет процесс, притом, что получаемый продукт, как правило, не пригоден для непосредственного использования, в настоящее время это направление интенсивно развивается. Известен также процесс конверсии метанола в смесь ароматических углеводородов на цеолитном катализаторе, реализованный в промышленном масштабе компанией Mobil. В настоящее время это производство остановлено в связи с экологическими ограничениями на содержание ароматики в бензинах. [29]

В после разделения на пиролизной установке метановая фракция направляется в рецикл, этиленовая может быть подана на олигомеризацию или на установку вторичного пиролиза для превращения в ароматические соединения. Водородсодержащий газ используется для обеспечения энергетики пиролиза или в процессах переработки углеводородов $C_2 - C_4$.

Настоящий процесс уникален в том отношении, что он позволяет получить этилен и ароматические углеводороды из метана в одну стадию. Метод Фишера-Тропша позволяет получить преимущественно алканы и алкены, синтез ароматических соединений из метанола связан с определенными затруднениями и в промышленности в настоящее время не используется. Важным достоинством процесса является возможность выбора между этиленом и ароматикой в качестве основных продуктов без

изменения схемы производства. Отсутствие каталитических превращений также упрощает и удешевляет эксплуатацию установки.

Этилен может быть переработан совместно с олефинами пропан-бутановой фракции ПНГ. Основным путем их переработки следует считать олигомеризацию в жидкую бензиновую фракцию (C₆-C₁₂). Процесс может быть проведен на нанесенном кислотном или оксидном катализаторе или гомогенном или гетерогенном металлоорганическом катализаторе.

К числу нанесенных кислотных катализаторов относится полифосфорная кислота на силикагеле. Процесс ведут при 175°C, 50-60 атм, при этом конверсия олефинов составляет 40% за проход. Производительность этого катализатора составляет 650-750 кг/м³*ч, срок службы - 30-40 суток. Гораздо лучшими характеристиками обладают никель-цеолитные системы. Современные промышленные катализаторы содержат 1-10% Ni, нанесенного на цеолит HZSM-5 (H-ЦВМ, фожазит). Процесс протекает при 50-100°C, 10-20 атм в среде жидкого олигомеризата. Производительность катализатора составляет 1100-1300 кг/м³*ч, срок службы - более двух лет. К дополнительным достоинствам этих систем следует отнести их устойчивость к каталитическим ядам - сероводороду и меркаптану. Впервые эти катализаторы были применены компанией UOP и в настоящее время они получили широкое распространение.

В настоящее время, однако, чаще используются катализаторы типа Циглера-Натта, как правило, на основе комплексных соединений никеля и триалкилалюминия. Эти катализаторы отличаются высокой производительностью и селективностью, в зависимости от природы алюмоорганического компонента основным продуктом могут быть линейные или разветвленные олефины. Однако катализаторы высокочувствительны к качеству сырья (полное отсутствие серы, влаги, диеновых и ацетиленовых углеводородов в сырье) и требуют осторожного

обращения. Олигомеризацию на металлоорганических катализаторах ведут при 30-80°C, 3-10 атм в растворителе - жидком продукте или бензине. Производительность составляет 1800-3000 кг/м³*ч. Известны как гомогенные (процесс Димерсол), так и гетерогенные (нанесенные на оксид алюминия или каучук) катализаторы, в последнем случае срок службы составляет 1-2 года. В отличие от остальных перечисленных катализаторов, гетерогенные металлоорганические системы были отработаны только на опытно-промышленных установках и не применялись в многотоннажном производстве.

Отдельно стоит упомянуть разработанный компанией UOP процесс дегидроциклизации C₃-C₄ углеводородов, проводимый на цинк-цеолитном катализаторе (процесс Циклар). Процесс позволяет получить ароматические углеводороды из пропан-бутановой смеси в одну стадию, кроме того он позволяет конвертировать не только олефины, но и алканы. Условия проведения - 500°C, 5-10 атм, при этом производительность катализатора составляет 700-800 кг/м³/ч, селективность по ароматическим углеводородам - 45-50%. [34]

Ниже в таблице 2. приведены сравнительные характеристики каталитических процессов переработки ПНГ.

**Таблица 2. Характеристики каталитических процессов переработки
ПНГ.**

Процесс	Катализатор	Продукт	Производительность кг/м ³ *ч	Срок службы, лет
Фишер-Тропш	Fe + промоторы	Жидкие углеводороды C ₆ -C ₁₆	75-150	1
Синтез метанола*	Cu + ZnO	CH ₃ OH	1000-1500	5-7
«Метанол-бензин»*	ZnO + оксид РЗЭ# на пентасиле	Жидкие углеводороды C ₅ -C ₉	700-800	1-2
Олигомеризация C ₂ -C ₄	Ni на HZSM	Жидкие углеводороды C ₆ -C ₁₂	1100-1300	2
«-»	Комплекс Ni + AlR ₃	Жидкие углеводороды C ₆ -C ₁₂	1800-3000\$	1-3 часа гомогенный катализатор
«-»	Ni + AlR ₃ на Al ₂ O ₃	Жидкие углеводороды C ₆ -C ₁₂	1000-1500\$	1-2
«-»	Ni + AlR ₃ на	Жидкие	1800-3000\$	1-2

	каучуке	углеводоро- ды C ₆ -C ₁₂		
Дегидроцик- лизация C ₂ - C ₄	Zn на HZSM	Ароматиче- ские углево- дороды C ₆ - C ₈	700-800	2

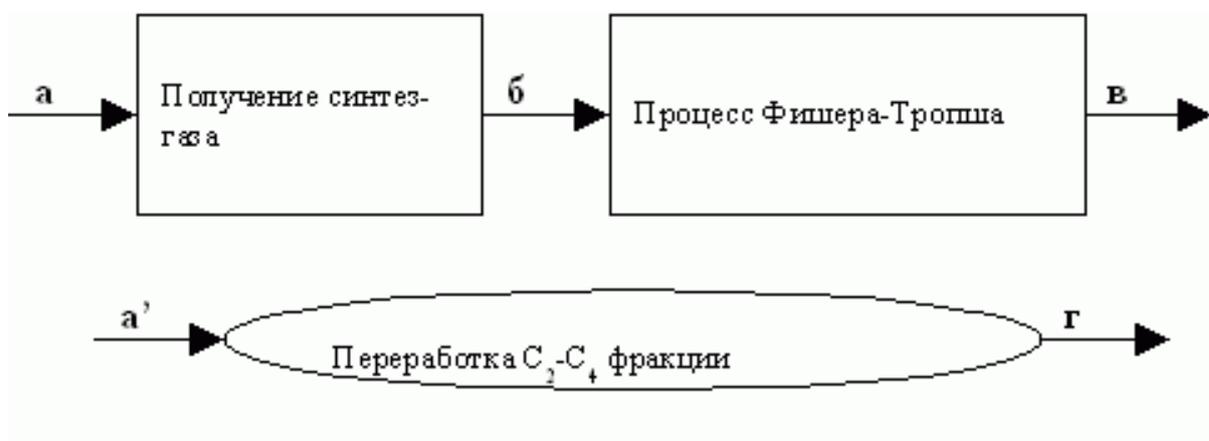
* - две последовательные стадии каталитических превращений, процесс "метанол-бензин" - вариант описанного процесса МТО.

- РЗЭ - промышленный концентрат оксидов редкоземельных элементов.

\$ - процессы были испытаны только на опытно-промышленных установках.

Также приведены принципиальные схемы установок переработки газа на основе вышеперечисленных процессов (указаны только химические превращения)

1. Производство на основе синтеза Фишера-Тропша



Здесь а - метановая фракция ПНГ, а' - C₂-C₄ фракция ПНГ, б - синтез-газ, в - "искусственная нефть", г - жидкий углеводородный продукт

конверсии этан-бутановой фракции ПНГ. Схема переработки этой фракции более подробно приведена ниже 2.

2. Производство метанола



Здесь a - метановая фракция ПНГ, a' - C_2-C_4 фракция ПНГ, $б$ - синтез-газ, $д$ - метанол, $г$ - жидкий углеводородный продукт конверсии этан-бутановой фракции ПНГ, $г'$ - жидкий углеводородный продукт конверсии метанола.

3. Пиролитическая переработка ПНГ



Здесь a - метановая фракция ПНГ, a' - C_2-C_4 фракция ПНГ, $е$ - этилен первичного пиролиза, $г$ - жидкий углеводородный продукт конверсии этилена.

Переработка этан-бутановой фракции ПНГ и этилена первичного пиролиза проводится описанными способами (олигомеризация, дегидроциклизация). При желании получить неароматический продукт, мы должны предварительно превратить алканы ПНГ (этан, пропан, бутаны) в олефины каталитическим дегидрированием или пиролизом. [35] Состав конденсата, получаемого в различных процессах приведен в таблице 3.

Таблица 3. Состав жидкой фракции основных каталитических процессов переработки ПНГ

Продукт	Состав
«Искусственная нефть» по Фишеру-Тропшу	C ₅ -C ₇ -фракция – 18-20%, C ₈ -C ₁₀ -фракция – 26-30%, C ₁₁ -C ₁₂ -фракция – 12-15%, C ₁₃ -C ₁₈ -фракция – 18-22%, C ₁₈₊ -фракция – 10-13% (преимущественно линейные алканы).
Олефиновый конденсат процесса «Метанол-бензин».	C ₅ -фракция – 12-16%, C ₆ -фракция – 20-25%, C ₇ -фракция – 18-22%, C ₈ -фракция – 15-20% (преимущественно линейные олефины), Бензол – 10-15%, толуол – 7-12%, ксилол 3-5% высококипящая ароматика – ~1 %.
Ароматический конденсат процесса «Циклар».	Бензол – 22-26%, толуол – 41-45%, ксилолы – 21-25%, высококипящая ароматика – 8-10%.
Олефиновый конденсат олигомеризации на Ni-HZSM	C ₆ -C ₈ - фракция – 60-80%, C ₉ -C ₁₀ - фракция – 5-20%, C ₁₁ -C ₁₂ - фракция – 5-20%, (преимущественно линейные олефины)

Олефиновый конденсат олигомеризации на металлорганических катализаторах	C_6 - C_8 - фракция – 60-90%, C_9 - C_{10} - фракция – 5-35%, C_{11} - C_{12} - фракция – 5-35%, (преимущественно линейные олефины)
--	--

Выводы по I главе

В подглаве 1. рассматривается компонентный состав попутного нефтяного газа, который выглядит следующим образом: Метан – 60-65%; этан 6 -12%; пропан 8 – 14%; изобутан (2-Метилпропан) 3 – 5%; бутан 3 – 5 %. Данный состав является средним составом большинства объектов нефтедобычи. Однако, может сильно отличаться от представленного, ведь состав нефти и другие ее характеристики (плотность, обводненность, давление насыщения и пр.) для каждого месторождения индивидуальны и зависит от условий отбора пробы, от давления, под которым находится газ в скважине, соотношения в пробе свободного газа из залежи и газа, выделившегося из нефти при ее подъеме в скважине. В связи с этим содержание и состав тяжелых углеводородов в газах, отобранных на одной и той же площади, показывают значительные колебания.

В подглаве 2. рассмотрены следствия бесцельного сжигания попутного нефтяного газа, что является одним из главных источников загрязнения атмосферного воздуха. Вредные выбросы, образующиеся при сжигании ПНГ факелами, также попадают в организм человека. Это приводит к повышению заболеваемости, появлению хронических заболеваний, повышению смертности.

Таким образом, снижая количество факелов по сжиганию попутного нефтяного газа путем переработки, мы вносим свой вклад в решение проблемы экологии.

В подглаве 3. объясняются главные проблемы использования ПНГ. Среди них выделяются два аспекта: экологический (рассматривался в предыдущей подглаве 2.) и экономический. Масштабы экономических потерь из-за сжигания ПНГ огромны. Например, нефтегазодобывающие предприятия России в 2008 году сожгли более 17 млрд. м³ ПНГ и 4,9 млрд. м³ природного газа, добывая газовый конденсат. Эти показатели сходны с годовой потребностью всех россиян в бытовом газе. Как следствие

данной проблемы – экономические потери для страны 2,3 млрд. долларов в год.

В подглаве 4. по переработке ПНГ используют следующие методы:

- физико – энергетические методы сжатия газов, физические методы их разделения с применением больших разностей энергетических потенциалов, создаваемых мощными холодильными и нагревательными установками.

- термо – химические воздействия, которые являются основой для получения полупродуктов нефтехимии – непредельных углеводородов (этилен, пропилен, дивинил и др.), дающих начало всему многообразию продуктов основного органического синтеза путем пиролиза газовых или жидких фракций.

- химико – каталитические, сырьем для которых служит синтез газ, получаемый путем окисления метана в синтез – газ.

Глава II. Технологии переработки ПНГ

1. Существующие технологии переработки ПНГ

На сегодняшний день существует несколько эффективных методов утилизации ПНГ, которые могут обеспечить весь объем имеющихся нужд. Именно поэтому во всем мире разрабатываются новые способы утилизации попутного нефтяного газа, которые могли бы повысить количество полезных компонентов, получаемых в процессе переработки. Среди них следует отметить:

- мембранная технология утилизации ПНГ;
- технология конверсии ПНГ в синтез-газ с применением наноструктурированных оксиднометаллических систем;
- способ сепарации и сжижения попутного нефтяного газа с его изотермическим хранением

Мембранная технология утилизации ПНГ

Для решения проблемы утилизации ПНГ удачно может быть применен метод мембранного газоразделения, заключающийся в селективном разделении газа на два потока – труднопроникающих и легкопроникающих через мембрану компонентов. Для большинства существующих на рынке полимерных полуволоконных мембран и модулей на их основе характерна более низкая проницаемость по метану, этану, пропану и высшим углеводородам (чем по азоту, кислороду, гелию, диоксиду углерода). Это ведет к тому, что данные компоненты в процессе разделения ПНГ с помощью мембранного метода остаются в не проникшем потоке (ретантате) и выводятся из мембранного модуля с незначительными потерями давления. Материал мембран, применяемых для разделения содержащих углеводород газовых смесей стоек к углеводородам и имеет достаточно высокие допустимые значения температур – до +90°C. При необходимости обогащения углеводородами проникшего потока низкого давления (и сохранения в ретантате – зоне

высокого давления – таких компонентов как азот, кислород, гелий) могут использоваться мембранные аппараты на основе высокоэластических полимерных мембран. Такие мембранные аппараты рулонного типа на базе высокоэластической мембраны ПДМС (полидиметилсилоксан) разрабатываются в том числе и в России, однако, по имеющимся данным, конструкция мембранного модуля несколько неудачна (неравномерность распределения исходного потока по площади мембраны, ведущая к образованию застойных зон). Это негативно отражается на реальной картине разделения и приводит к существенному отклонению основных показателей разделения от расчетных.

Перспективным может оказаться вариант комбинирования мембранного метода с другими методами газоразделения (например, с адсорбционным), когда на первой стадии происходит концентрирование метана мембранным способом, а затем производится повышение его концентрации до более высоких значений.

Примером достаточно очевидного варианта применения мембранной технологии в контексте тематики является подготовка ПНГ для сжигания на газопоршневых электростанциях, эффективность работы которых напрямую зависит от теплотворной способности топливного газа. Попутные нефтяные газы зачастую содержат большое количество инертных газов и не всегда эффективны для топливных целей. Применение мембранной технологии позволяет значительно повысить концентрацию «топливных компонентов» ПНГ – метана, этана и высших селективно выделив их из потока ПНГ. Одновременно происходит увеличение метанового числа ПНГ, характеризующего детонационную стойкость топливного газа.

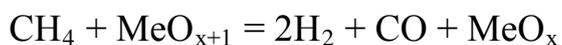
Технология мембранной утилизации ПНГ является достаточно новой и поэтому ряд аспектов ее применения недостаточно проработаны. В то же время перспективность технологии разделения посредством

полимерных мембран очевидна и при последовательном своём развитии (начиная с этапов НИОКР) может значительно улучшить текущую картину утилизации ПНГ. [30]

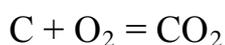
Технология конверсии ПНГ в синтез-газ с применением наноструктурированных оксиднометаллических систем

В результате многолетних исследований в области превращений метана и других легких углеводородов в синтез-газ, проводимых в Лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах (Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва), были созданы наноструктурированные оксиднометаллические системы. Изучение их состояния методом РФА показало, что эти системы образованы частицами, размер которых не превышает 35 нм. Это является необходимым условием достижения обратимости окислительно-восстановительных переходов.

Другая важная особенность оксиднометаллических систем заключается в том, что они содержат до 20 мас. % решеточного кислорода, который способен окислять углеводороды в синтез-газ:



Последующая обработка воздухом полностью регенерирует восстановленную систему, т.е. не только повышает содержание активного кислорода до исходного уровня, но и удаляет образовавшийся углерод:



Общий тепловой баланс такого процесса получения синтез-газа является положительным. [41]

В таблице 4 представлены результаты, полученные при окислительной конверсии метана на оксиднометаллической системе при различных временах контакта (t). Видно, что при $t = 3$ с конверсия метана и активного кислорода достигает ~95%, а содержание водорода и монооксида углерода в продуктах реакции составляет 64% и 32%

Окислительная конверсия метана на металлооксидной системе при 800°C и различных временах контакта (τ)

τ, с	[O]/CH ₄	K _{CH₄} , %	K[O], %	Состав продуктов, % об.				Соотношение продуктов, моль/моль CH ₄				
				CH ₄	H ₂	CO	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	[C]
0.3	1.23	23.6	12.8	57.3	33.1	9.6	0	0.440	0.127	0	0.037	0.110
0.5	0.98	24.0	46.3	53.0	28.6	13.3	5.1	0.410	0.191	0.073	0.117	0
0.7	1.03	43.7	56.1	39.3	41.0	18.2	1.5	0.588	0.261	0.022	0.286	0.154
3.0	0.98	94.5	95.6	2.4	64.3	31.7	1.6	1.815	0.901	0.079	0.026	0.015

Таблица 4

Окислительная конверсия метана, этана и пропана на оксиднометаллической системе (800 °С, [O]/C ~ 1.0)

Алкан	Конв. %	Селективность, %				[C], мас.%	[O], мас.%
		H ₂	CO	CO ₂	C		
CH ₄	91.3	77.2	38.4	19.1	42.5	4.3	16.4
C ₂ H ₆	100	83.4	32.7	18.4	45.3	7.7	17.4
C ₃ H ₈	93.6	79.4	24.9	20.5	50.7	9.8	16.8

соответственно. Важно, что в выбранных условиях конверсия метана в кокс составляет лишь 1,5%.

О различной реакционной способности углеводородов C_{1-3} можно судить по данным, полученным при их контакте с оксиднометаллической системой в импульсном микрореакторе (таблица 4). При переходе от CH_4 к C_2H_6 и C_3H_8 селективность (S) образования CO снижается с 39% до 25% при одновременном росте коксообразования. Значение $S(C)$ возрастает от 43% до 50%, в результате чего количество кокса увеличивается в два раза (от 4,5% до ~10%). В продуктах превращения этана и пропана присутствует метан ($S = 3,6—4,3\%$), образующийся в результате крекинга этих углеводородов. На восстановленной системе в ряде случаев протекает дегидрирование с образованием этилена. [43]

Разработанный метод конверсии ПНГ в синтез-газ имеет следующие преимущества:

- а) резкое снижение энергозатрат;
- б) использование воздуха в качестве окислителя (а не чистого кислорода) без разбавления азотом получаемых смесей (H_2+CO);
- в) исключение образования взрывоопасных смесей углеводороды-кислород;
- г) предотвращение дезактивации катализатора в результате удаления кокса на стадии регенерации;
- д) возможность одновременной переработки всех компонентов ПНГ без их предварительного выделения;
- е) получение значительных количеств чистого азота, который необходим для закачки в скважины с целью повышения их нефтеотдачи.

Еще одно важное преимущество предлагаемой технологии заключается в получении синтез-газа заданного состава. Это особенно важно при выборе путей переработки синтез-газа в моторные топлива или другие продукты, например метанол, что осуществляется по известным

технологиям. Основные стадии переработки попутного нефтяного газа представлены на рис. 5

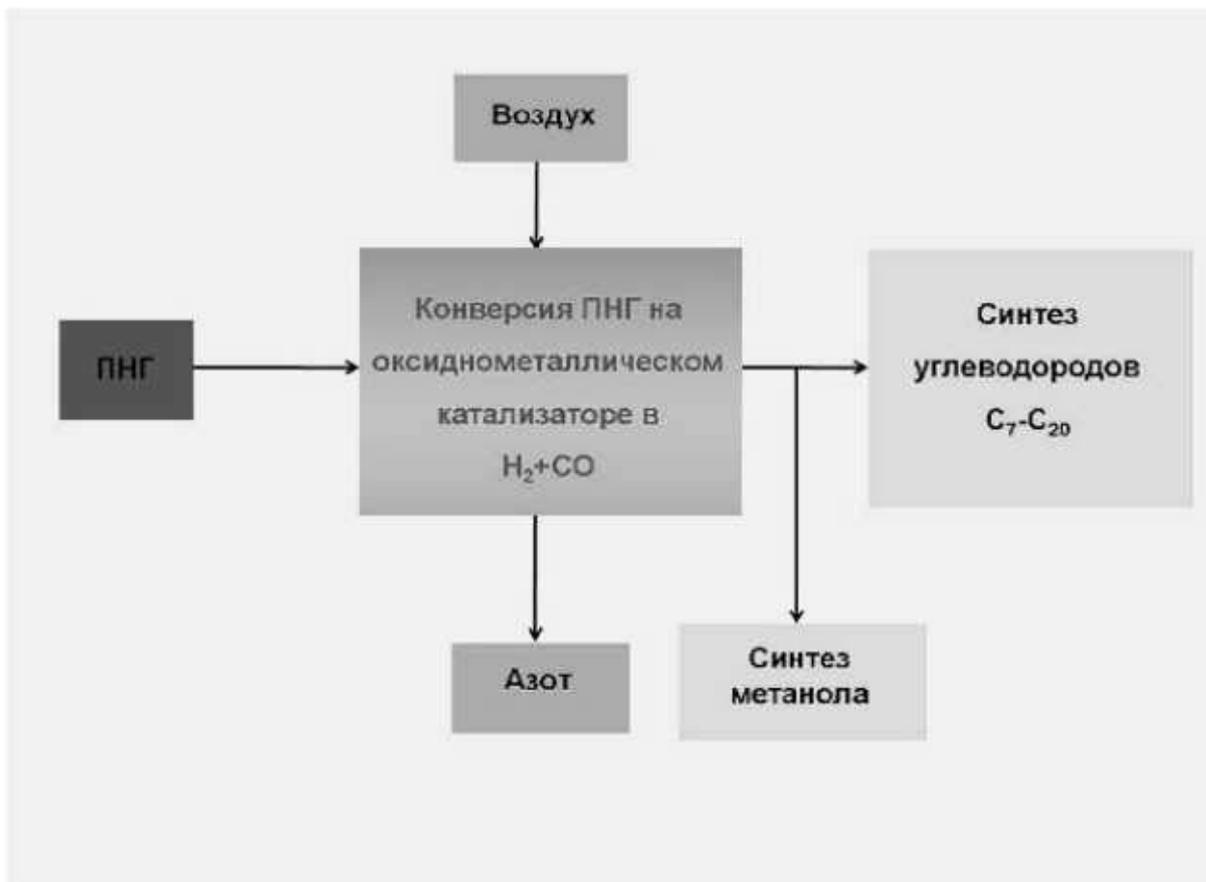


Рис. 5 Основные стадии переработки попутного нефтяного газа

Преимущества предлагаемой технологии позволят снизить себестоимость синтез-газа в 2,5—3 раза. Это открывает новые возможности для переработки различного углеводородного сырья в ценные продукты с высоким экономическим эффектом. Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН планирует проведение НИОКР с целью создания экспериментальной установки и оптимизации параметров конверсии углеводородов. Для финансовой поддержки этих работ целесообразна организация совместного центра с заинтересованными сторонами, включая государственные структуры. Полученные результаты будут использованы при проектировании промышленных установок. Они

будут представлять собой комбинации модульных реакторных блоков, производительность которых будет соответствовать запасам ПНГ того или иного нефтепромысла. Следует отметить, что использование таких мобильных установок позволит получать моторные топлива также и из природного газа непосредственно на низконапорных месторождениях, эксплуатация которых стала нерентабельной. Это существенно расширит сырьевую базу для производства высоколиквидной продукции. [49]

Способ сепарации и сжижения попутного нефтяного газа с его изотермическим хранением

Технология относится к подготовке и переработке попутного нефтяного газа в товарную продукцию. Способ заключается в том, что поступающий из газопровода или из промыслового сепаратора попутный нефтяной газ, представляющий газожидкостную смесь из нефтебензиновых жидких фракций и газообразных легких углеводородных фракций C_1-C_4 , которую охлаждают в рекуперативных теплообменниках, разделяют на газ и жидкость, газообразную фракцию разделяют с получением сухого и сжиженного газа, при этом попутный нефтяной газ после охлаждения в рекуперативном теплообменнике сепарируют в многоступенчатом центробежном сепараторе от нефтебензиновых жидких фракций, водного конденсата и механических примесей, которые выводят для дальнейшей переработки на газофракционирующую установку (ГФУ), а газообразную фракцию направляют на двухступенчатое компримирование, при этом на первую ступень совместно с отсепарированной газообразной фракцией подают паровую фазу из наземного изотермического хранилища для повторного сжижения, а сжатый после первой ступени газ направляют на энергетическое сжижение в трехпоточную вихревую трубу с образованием холодного, горячего газообразных и жидкого потоков, причем на вторую ступень компримирования направляют смесь из горячего и холодного потоков

после рекуперативных теплообменников, сжатый на второй ступени поток газа после рекуперативного охлаждения направляют в сепаратор для разделения на газообразный и сжиженный газы, после чего газообразную фракцию направляют в магистральный газопровод или топливную сеть, а сжиженный газ совместно с отсепарированной из горячего потока вихревой трубы жидкой фазой в наземное изотермическое хранилище для отпуска потребителю. [23]

Способ сепарации и сжижения предусматривает следующее:

- для выделения из попутного нефтяного газа легкой фракции углеводородов C_1-C_4 и последующего сжижения предусмотрено предварительное охлаждение исходного потока газа и непосредственно высокоэффективная сепарация в многоступенчатом центробежном сепараторе с отделением образовавшейся тяжелой жидкой фазы от легких углеводородных фракций;

- учитывая, что давление попутного газа на выходе из скважин невысокое (порядка 0,2-0,4 МПа), а для дроссельного энергетического сжижения фракции легких углеводородов, выделенных из попутного газа, требуется относительно высокое давление (порядка 1,2-3,5 МПа), поэтому необходима компрессия, что и предусмотрено в настоящем предложении;

- предусмотрена двухступенчатая компрессия попутного газа. При этом после первой ступени компрессии (давление около 1,5 МПа) сжатый газ подается в вихревую трубу, в которой и происходит разделение входящего потока на холодный и горячий потоки. Выходящий из вихревой трубы холодный поток после рекуперативных теплообменников совместно с горячим потоком дожимается во второй ступени компрессора до давления около 3,5 МПа, охлаждается и сепарируется на составляющие: газообразный метан и сжиженные газы.

Ввиду того, что давление насыщенных паров жидких низкомолекулярных углеводородов при критических температурах

(порядка минус 50°C) близко к атмосферному, при данных температурах эти углеводороды можно хранить под небольшим избыточном давлением (50-250 мм.вод.ст.).

Газообразная метановая фракция поступает в магистральный газопровод, а сжиженные газы (фракция C₃-C₄) - в изотермическое хранилище. [27]

Попутный нефтяной газ из газовой магистрали
или из промышленного сепаратора $P=0,2-0,4$ МПа

Магистральный газопровод
(газообразный метан $P=3,5$ МПа)

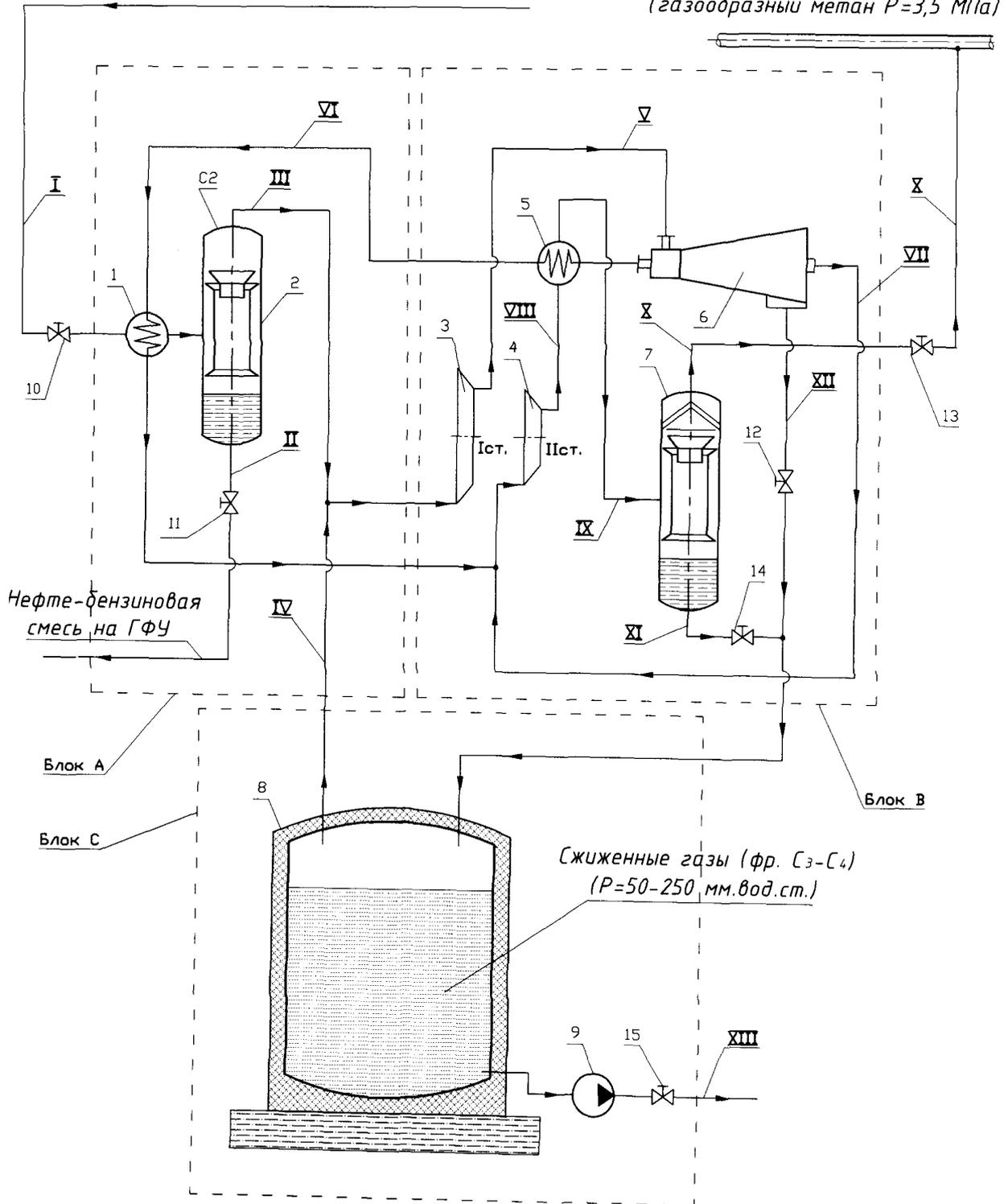


Рис. 6 Технологическая схема многоступенчатой сепарации

На рис. 6 изображена принципиальная технологическая схема для реализации заявляемого способа. На схеме представлены: блок А - подготовки попутного газа к разделению; блок В - компрессии и сжижения; блок С - изотермического хранения, а также потоки: I - исходный поток попутного газа; II - конденсат нефтебензиновой смеси; III - легкие газообразные фракции; IV - паровая фаза сжиженных газов; V - газ, компремированный после первой ступени компрессора; VI - холодный поток вихревой трубы; VII - горячий поток вихревой трубы; VIII - газ, компремированный после второй ступени компрессора; IX - газ после рекуперативного теплообменника, поступающий на вход в сепаратор; X - отсепарированный газообразный метан, поступающий в магистральный газопровод; XI - сжиженные газы (фракция C_3-C_4); XII - жидкая фаза, отсепарированная из горячего потока; XIII - товарные сжиженные газы (фракция C_3-C_4).

На схеме рисунка также представлены аппаратура и основная арматура (другая арматура, включая клапаны, системы управления и датчики исключены для упрощения и наглядности): 1 - рекуперативный теплообменник, служащий для охлаждения исходного потока газа (поток I); 2 - многоступенчатый центробежный сепаратор для разделения исходного потока газа (поток I); 3 - первая ступень компрессора, служащая для компремирования газа (поток III) и паров (поток IV); 4 - вторая ступень компрессора, служащая для компремирования газа (поток VIII); 5 - рекуперативный теплообменник, служащий для охлаждения газа, компремированного после второй ступени компрессора (поток VIII); 6 - вихревая труба, служащая для энергетического сжижения легких фракций попутного газа (поток V); 7 - центробежный сепаратор для разделения газожидкостного потока IX; 8 - наземное изотермическое хранилище сжиженных газов (фракция C_3-C_4); 9 - насос для откачки товарных сжиженных газов (поток XIII); 10...15 - запорно-регулирующие вентили.

При этом вентиль 10 размещен на линии исходного потока попутного нефтяного газа (поток I) при входе на установку; вентиль 11 - на линии выхода нефтебензиновых фракций (поток II) из центробежного сепаратора 2; вентиль 12 - на линии отбора отсепарированной жидкой фазы (поток XII) из горячего потока вихревой трубы 7; вентиль 13 - отбора газообразной метановой фракции (поток X) в магистральный газопровод; вентиль 14 - отбора сжиженных газов (поток XI) из нижней части центробежного сепаратора 8 и подачи газов в изотермическое хранилище 9; вентиль 15 - на линии откачки насосом 10 товарных сжиженных газов (фракция C₃-C₄).

Исходный поток попутного газа I из газовой магистрали или из промыслового сепаратора поступает на охлаждение в рекуперативный теплообменник 1, а затем в многоступенчатый центробежный сепаратор 2 для сепарации легких фракций газа от конденсата II, представляющего собой нефтебензиновую смесь, которая отводится для дальнейшей переработки на газофракционирующую установку. Легкая фракция газа III, выходящая из верха сепаратора 2, поступает на первую ступень 3 двухступенчатого компрессора, где сжимается до давления около 1,5 МПа, а затем поступает на вход вихревой трубы 6 (поток V), в которой образуются холодный VI, горячий VII газообразные и жидкий XII потоки. Горячий поток VII совместно с холодным потоком V вихревой трубы 6, прошедшим рекуперацию холода последовательно в рекуперативных теплообменниках 5 и 1, поступают на вход второй ступени 4 компрессора, где смесь газов сжимается до около 3,5 МПа и после рекуперативного теплообменника 5, в котором образуется газожидкостная смесь (поток IX), поступает на разделение в центробежный сепаратор 7 на составляющие газообразную метановую фракцию, которая выводится сверху сепаратора посредством вентиля 13 в магистральный газопровод или топливную сеть (поток X), а сжиженный газ (поток XI) посредством вентиля 14 совместно

с отсепарированной из горячего потока XII жидкой фазой в наземное изотермическое хранилище сжиженных газов 8. Отбор товарных сжиженных газов (фракция C₃-C₄) из хранилища осуществляется насосом 9 при открытом вентиле 15.

Таким образом, учитывая, что поступающий из магистрали или из скважины попутный нефтяной газ имеет сравнительно низкое давление, порядка 0,2-0,4 МПа, а для осуществления вихревого сжижения легких газовых фракций необходимо более высокое давление, в схеме установки применена двухступенчатая компрессия. При этом рационально используются параметры давления для осуществления процессов газоразделения, в частности после первой ступени давление составляет около 1,5 МПа, что достаточно для работы вихревой трубы, а давление после второй ступени компрессии составляет около 3,5 МПа, что позволяет транспортировать метановую фракцию в магистральный газопровод, давление в котором составляет величину порядка 3,0-7,0 МПа.

[51]

2. Технология каталитической конверсии ПНГ

Перспективным направлением в вопросе прекращения сжигания попутных газов является квалифицированная каталитическая переработка и комплексное получение одновременно концентрата ароматических углеводородов (высокооктановой присадки), бензола и сухого газа. (см. рис. 7) Для получения этих продуктов необходим полифункциональный катализатор, в качестве которого выступает высококремнеземный цеолит семейства пентасия с добавкой активных дегидрирующих компонентов.



Рис. 7 Продукты одностадийной каталитической переработки попутного нефтяного газа и направления их использования

Данная технология обладает несколькими преимуществами: она не слишком дорогая и быстро окупаемая (в пределах двух-трех лет), позволяет получать продукты, которые можно использовать на месте (высокооктановый бензин и высокооктановая добавка), или дорогостоящие продукты, транспортировка которых на большие расстояния будет выгодна. К последним относится ценное нефтехимическое сырье — бензол, толуол, ксилолы, этилбензол и другие ароматические углеводороды, потребность в которых с каждым годом неуклонно растет

как на внутреннем, так и внешнем рынках. [52]

В Институте химии нефти СО РАН созданы полифункциональные катализаторы и разработан процесс с их использованием по химическому преобразованию углеводородных газов в ценные жидкие продукты. Сущность процесса заключается в том, что в стационарном слое цеолитсодержащего катализатора происходит превращение газообразных углеводородов в ароматические соединения при температуре 600—650°C, давлении 0,2—0,5 МПа и объемной скорости подачи сырья 150—200 ч⁻¹. Основой технологии является использование нового биметаллического цеолитсодержащего катализатора, обладающего многофункциональными свойствами, которые определяются сложным компонентным составом попутного газа. Для его превращения в жидкие продукты катализатор должен содержать активные центры, ответственные за разложение метана, дегидрирование его ближайших гомологов и ароматизацию промежуточных продуктов. Катализатор представляет собой экологически чистую систему, не содержащую токсичных компонентов, редких и благородных металлов. Для протекания процесса на данном катализаторе не требуется присутствие в зоне реакции водорода. Межрегенерационный пробег катализатора составляет не менее 100 часов, длительность цикла регенерации не более 50 часов. Выход целевого продукта в течение всего реакционного цикла работы катализатора составляет не менее 35% мас., степень превращения исходного газообразного сырья — более 50%. Получаемый стабильный жидкий продукт представляет собой смесь ароматических углеводородов, состоящую из бензол-толуол-ксилольной фракции (БТК-фракция, 75—80%), одноядерных ароматических углеводородов C₉₊ (1—3%), нафталина (10—15%) и алкилнафталинов (3—5%). Целевой продукт можно использовать как высокооктановую добавку к низкооктановым бензиновым фракциям для производства товарных автомобильных бензинов, а также для получения путем ректификации

индивидуальных ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилолов, нафталина и др. Если переработка будет проводиться непосредственно в местах добычи углеводородного сырья, то полученную жидкую фракцию можно закачивать в магистральный конденсато- или нефтепровод и транспортировать на нефтеперерабатывающие заводы. Побочный продукт — водородсодержащий сухой газ, обладающий повышенной калорийностью (~ 8600 ккал/н.м³), может использоваться как топочный газ для печей установки или для местных нужд.

Разработка прошла стадию лабораторных научных исследований. На проточных и стендовых проточно-циркуляционных установках изучен процесс превращения различных модельных смесей газообразных углеводородов, максимально приближенных по составу к реальному сырью — попутному газу нефтяных месторождений, на различных типах катализаторов. На основе проведенных исследований установлен наиболее эффективный катализатор для переработки компонентов попутного газа, в том числе метана, в концентрат ароматических углеводородов, и определены оптимальные условия (температура, расход сырья, давление) проведения процесса. Полученные экспериментальные данные уже сейчас позволяют разработать исходные данные на проектирование пилотной установки.

Для промышленной реализации результатов научных исследований необходимо их апробирование на пилотном уровне, т.е. с использованием опытно-экспериментальных установок в режимах, приближенных к промышленной эксплуатации. При соответствующей привязке к составу конкретного исходного побочного сырья (попутные газы) нефтяного или газоконденсатного месторождения появится реальная возможность получения необходимых исходных данных для проектирования опытно-промышленной или промышленной установки заданной производительности с последующим составлением технико-экономическо-

го обоснования строительства завода. [57]

Технология химического преобразования попутного газа в жидкость является одностадийной, что существенно снижает ее стоимость по сравнению с известными многостадийными технологиями *GTL* (Gas-to-Liquid) и *MTO* (Methanol-to-Olefin), первой стадией которых является получение из метана синтез-газа, и характеризуется низкими энергетическими затратами. Технология каталитической переработки газообразных углеводородов не имеет аналогов в России и за рубежом. Она позволяет достигать относительно высоких показателей по выходу целевого продукта, а использование неподвижного слоя катализатора значительно упрощает технологическую схему их получения, приводит к снижению металло- и материалоемкости и в конечном счете снижает себестоимость конечных продуктов. Сопоставление основных технико-экономических показателей показывает существенные преимущества процесса ароматизации попутного нефтяного газа по сравнению с каталитическим риформингом прямогонных бензиновых фракций, являющимся на сегодняшний день основным промышленным процессом получения ароматических углеводородов: не требуется глубокой предварительной очистки поступающего сырья от каталитических ядов (серо- и азотсодержащих соединений); процесс протекает при значительно меньшем давлении; нет необходимости ведения процесса в присутствии водорода; катализатор не содержит драгоценных металлов, что приводит к снижению себестоимости целевых продуктов на 5-20%. [49]

3. Технология переработки ПНГ пиролизом

Технология может быть использована при подготовке нефти и утилизации попутных нефтяных газов при добыче, сборе и транспорте продукции нефтяных скважин на месторождениях. При переработке попутных нефтяных газов проводят термический пиролиз нефтяного сырья, включающий генерацию высокотемпературного теплоносителя путем частичного окисления углеводородного газа кислородом, и одновременную подачу потоков высокотемпературного теплоносителя и нефтяного сырья в пиролизную камеру с последующей закалкой и разделением продуктов реакции на фракции. Углеводородные газы C_1 - C_4 сжимают вместе с нефтью до растворения в ней фракций C_2 - C_4 , нерастворенный газ C_1 (метан) направляют на генерацию высокотемпературного теплоносителя с температурой 1000-1500°C, а нефть с растворенными газами C_2 - C_4 распыляют в пиролизной камере между потоком теплоносителя и стенками камеры до охлаждения реакционной смеси до температуры 500-800°C. Технический результат заключается в увеличении степени конверсии нефтяных газов в жидкие углеводородные фракции.

При температуре теплоносителя 1000-1500°C молекулы нерастворенного газа C_1 (преимущественно метана) активируются до алкил-ионов CH_3^+ , которые не разлагаются далее на C и H, и при смешении с нефтью и растворенными в ней газами C_2 - C_4 активно взаимодействуют с радикалами, образующимися в зоне реакции при нагревании газов C_2 - C_4 , и парами углеводородов, получаемых в результате крекинга нефти. При температуре реакционной смеси в газовой фазе 500-800°C происходит интенсивный крекинг нефти, но при этом не происходит расщепления радикалов углеводородов C_2 и выше до элементарных ионов C_1 , и, как следствие, максимальное количество активных радикалов газовых молекул синтезируется между собой и с продуктами крекинга

нефти в тяжелые углеводородные фракции состава C_5 и выше (преимущественно C_7-C_{20}) при минимальных энергетических затратах. [51]

Технология поясняется схемой установки переработки попутных нефтяных газов.

Установка размещена на дожимной насосной станции (ДНС) нефтяного месторождения. ДНС предназначена для дегазации продукции нефтяных скважин (газоводонефтяной смеси) в сепараторе 1, обезвоживании дегазированной нефти в отстойнике 2 и перекачки дегазированной и обезвоженной нефти дожимным насосом 3 от ДНС до центрального товарного парка (ЦТП), на котором производится сбор, подготовка и учет всей нефти, добываемой на месторождении. Выделенная в отстойнике 3 вода отводится на компрессорную насосную станцию (КНС), а выделенный из продукции скважин попутный нефтяной газ поступает из сепаратора 1 на переработку по предлагаемой технологии.

Технологию осуществляют следующим образом.

Попутный нефтяной газ состава C_1-C_4 из сепаратора 1 поступает через газожидкостный струйный компрессор 4 в сепаратор высокого давления 5. Рабочей средой в струйном компрессоре 4 является часть потока нефти, забираемая с выхода из дожимного насоса 3 с давлением 3-10 МПа. В сепараторе высокого давления 5 попутный газ и нефть сжимают до растворения в нефти газовых фракций C_2-C_4 (этан-пропан-бутановых фракций). Нерастворенный в нефти газ, содержащий в своем составе C_1 (метан), поступает в печь 6 и нагревается до температуры примерно $700^{\circ}C$. При этом в качестве топлива для печи 6 используется часть этого же газа, поступающего в зону горения через регулятор 7. Нагретый в печи 6 газ поступает в камеру окисления 8, где происходит генерация высокотемпературного теплоносителя за счет частичного окисления (сжигания) углеводородной составляющей газа подаваемым в камеру 8

кислородом воздуха. Температура теплоносителя регулируется изменением соотношения количества $O_2:C_1H_4$ в камере 8, которое составляет примерно 0,5-0,6. Поток теплоносителя с температурой 1000-1500°C из камеры окисления 8 поступает в пиролизную камеру 9, где распыляют поступающую из сепаратора высокого давления 5 нефть с растворенными газами C_2-C_4 . В пиролизной камере происходит резкое испарение легких фракций, реакция синтеза и охлаждение (закалка) смеси газов высокотемпературного теплоносителя и паров углеводородов до температуры 500-800°C. При этом тяжелые высококипящие компоненты нефти подвергаются термическому крекингу и частично переходят в газовую фазу, а не успевшие прореагировать и испариться (за счет того, что нефть распыляется между потоком теплоносителя и стенками камеры) жидкие компоненты нефти стекают по стенкам на дно пиролизной камеры 9. Прореагировавшие газы и пары углеводородов из камеры 9 направляют в ректификационную колонну 10, где происходит их дальнейшее охлаждение и разделение на фракции, различающиеся температурой кипения. При этом верх колонны 10 охлаждается до температуры ниже 100°C теплообменной секцией 11, через которую проходит поток нефти и воды из сепаратора 1. Отдельные нефтяные фракции с температурой кипения выше 150°C, выводящиеся из колонны 10, охлаждаются внешними теплообменниками 12 и направляются для использования в технологических целях или как товар либо смешиваются с добываемой нефтью. Углеводородные газы состава C_1-C_4 с примесями других газов отводятся из верха ректификационной колонны 10, смешиваются с попутными нефтяными газами и рециркулируют через струйный компрессор 4 в сепаратор высокого давления 5 на контактирование с нефтью и дальнейшую переработку. (см. рис. 8)

Предлагаемая технология обеспечивает переработку всего количества газообразных углеводородов C_1-C_4 , содержащихся в

продукции нефтяных и/или газовых скважин, технологическом оборудовании, трубопроводах, резервуарах, хранилищах и т.п., в жидкие углеводородные фракции C_5 и выше. Получаемые из газа жидкие углеводороды смешиваются с нефтью и легко транспортируются по нефтесборным коллекторам, что позволяет упростить процессы сбора и транспорта нефти и газа на месторождениях, при этом уменьшаются потери газа на собственные нужды и полностью исключается сжигание попутного нефтяного газа на факелах. [55]

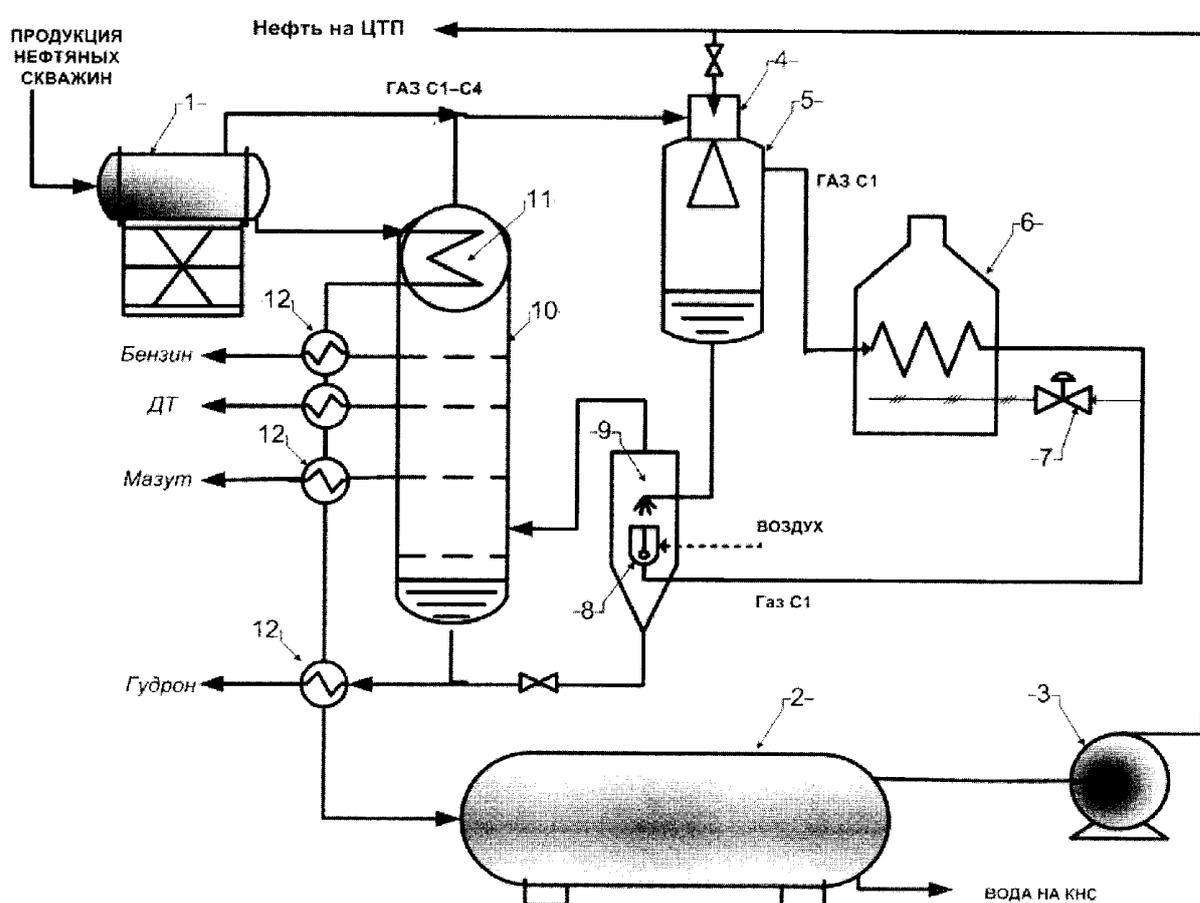


Рис. 8 Схема пиролиза газообразных углеводородов

4. Использование продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу

Оксигенаты - собирательное название кислородсодержащих соединений, применяемых в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив. Их вырабатывают из альтернативного нефтяным топливам сырья: метанола, этанола, фракций бутиленов и амиленов, получаемых из угля, газа, растительных продуктов и тяжелых нефтяных остатков.

Хотя этиловый спирт в ДВС используется с конца 19 века, его действие как оксигената отдельно не рассматривалось. Считалось, что содержание кислорода в составе кислородсодержащих добавках (спирты, эфиры, альдегиды) не должно превышать 2,5 - 3 %.

В составе так называемых спиртовых топлив этиловый спирт выполняет две основные функции: повышение октанового числа бензина (основной прирост октанового числа наблюдается при содержании спирта в топливе до 10-15 %), является горючим компонентом топлива. Содержание спирта в спиртовых топливах варьировалось в широком интервале 10-50 % масс.

Решение проблемы топлива для двигателей внутреннего сгорания с помощью метанола рассматривается с нескольких точек зрения:

- 1) метанол — заменитель бензина;
- 2) метанол — добавка к бензинам;
- 3) метанол — сырье для производства высокоэффективных антидетонаторов — трет-бутилметилового и трет-пентилметилового эфиров.

Метанол — заменитель бензина. Метанол по ряду важных характеристик превосходит лучшие сорта углеводородных топлив, но обладает и недостатками: высокой гидрофильностью, токсичностью,

агрессивностью по отношению к некоторым металлам и пластикам. Поэтому использование в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания чистого метанола потребует существенной реконструкции двигателя. Тем не менее, в ряде стран проводят испытания автомобилей, работающих на чистом метаноле (топливо М-100). Исследования, проведенные в ФРГ и США, показали, что к.п.д. имеющихся метанольных двигателей на 20% выше к. п. д. традиционных. [4]

Метанол — добавка к бензину. При добавлении метанола к бензину в небольших количествах (2—7%) реконструкции двигателя не потребуется, так как в этом случае даже пластмассовые детали, не стойкие по отношению к метанолу (бензопровод, прокладки и т. д.), не претерпевают каких-либо изменений. При увеличении же количества метанола до 15% (топливо М-15) эта смесь уже начинает воздействовать и на различные сплавы.

Кроме прямого использования метанола в качестве моторного топлива или его компонента все больший интерес метанол приобретает как исходное сырье для производства трет-бутилметилового и трет-пентилметилового эфиров — высокоэффективных антидетонаторов. Добавка 5—15% эфиров даст возможность практически отказаться от подмешивания к бензинам ТЭС (тетраэтилсвинца), ароматических углеводородов или алкилата. Добавление метанола приводит к уменьшению вредных выбросов в атмосферу, а октановое число смеси с увеличением содержания метанола повышается, что в конечном счете приводит к увеличению к. п. д. двигателя.

В начале XX в. внимание исследователей привлекло использование спиртов в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Это было обусловлено необходимостью обеспечения потребности в моторном топливе интенсивно развивающегося автомобилестроения. В годы первой мировой войны в Германии в качестве добавок к моторным

топливам использовали метанол и бензол. После первой мировой войны в разных странах в силу экономических и политических причин исследования по использованию спиртовых добавок к топливу были продолжены. Это были страны, которые не располагали достаточными собственными ресурсами нефти, но где можно было сравнительно дешево производить этанол. [21]

В настоящее время в связи с диспропорцией соотношения потребления и производства естественного углеводородного сырья и ограниченными его запасами вновь получили развитие исследования по применению метанола в качестве высокооктанового компонента моторных топлив. Во многих странах изучаются вопросы использования метанола (15—20%) в качестве добавок к бензинам, как топлива для судовых двигателей (85—100%) и сырья для получения синтетического бензина.

Использование метанола в качестве компонента моторных топлив позволяет решить следующие актуальные проблемы:

- 1) снизить расход моторных топлив за счет вовлечения в ресурсы сырья не нефтяного происхождения;
- 2) повысить качество моторных топлив за счет высоких октановых чисел спиртов при одновременном снижении затрат в процессе переработки нефти в высокоароматизированные фракции бензинов и прекратить использование токсичного и загрязняющего окружающую среду тетраэтилсвинца;
- 3) снизить уровень токсичности выхлопных газов, особенно по оксидам углерода и азота, соединениям свинца и углеводородов. Данные по детонационной стойкости спиртов приведены в таблице 5.

Таблица 5. Детонационная стойкость спиртов

Спирты	Октановое число (и. м.)	Октановое число (м. м.)
Метанол	114,4	94,6
Этанол	111,4	94,0
1-Метилэтанол-1	118,0	101,9
2-Метилпропанол-1	110,7	90,1

Для карбюраторных двигателей без их реконструкции можно использовать до 30% (масс.) добавки метанола со стабилизаторами. Однако бензино-метанольные смеси обладают существенным недостатком: они расслаиваются в присутствии небольших количеств воды уже при комнатной температуре и тогда непригодны для эксплуатации. Для повышения стабильности бензино-метанольных смесей используют спирты ($C_2—C_4$), сложные эфиры и карбоновые кислоты. Лучшими стабилизирующими свойствами, по данным зарубежных и отечественных разработок обладает 2-метилпропанол-1. Повышению стабильности бензино-метанольных смесей способствует повышение концентрации ароматических соединений в исходном бензине. При определенных условиях (высокоароматизированный бензин и мягкий климат) можно использовать смеси бензина с метанолом без стабилизирующих добавок. При использовании, добавок метанола к бензину следует учитывать качество исходного бензина, климатические условия, способы хранения и транспортирования.

Авторами работы [47] исследованы условия фазовой стабильности бензино-метанольных смесей по температуре начала помутнения смесей известного состава. С увеличением содержания ароматических

углеводородов в исходном базовом бензине стабильность бензино-метанольных смесей повышается. Зависимость температуры расслаивания бензино-метанольных смесей от концентрации метанола имеет экстремальный характер: максимальные температуры расслаивания (или минимальная стабильность) соответствуют концентрации метанола 35—40% (масс.). Исследовано также влияние концентрации воды, стабилизаторов и метанола на стабильность бензино-метанольных смесей. При увеличении концентрации воды от 0,07 до 0,8% (масс.) зависимость температуры расслаивания от концентрации метанола проходит через максимум, а при концентрации воды более 1% (масс.) в области низких концентраций метанола (10—20% масс.) появляется перегиб. Причем, чем выше концентрация 2-метилпропанола-1 в бензино-метанольных смесях, тем при более высоком содержании воды наблюдается перегиб на кривых, описывающих зависимость расслаивания от концентрации метанола. Характерно, что при высоких концентрациях метанола (60—80% масс.) стабильность смесей незначительно зависит от концентрации воды, в то время как при низких концентрациях метанола это влияние проявляется резко. В тройной системе бензин—метанол—2-метилпропанол-1 бензин и метанол (смешиваются во всех соотношениях при концентрации 2-метилпропанола-1 не ниже 3% (масс.) – при 15°C, 6% (масс.)—при 0°C, 9% (масс.)—при минус 15°C, 12,5% (масс.)—при минус 30°C и 15,5% (масс.)—при минус 45 °C. Полученные данные были использованы при разработке рецептуры бензино-метанольной смеси с температурой помутнения не выше—45°C (таблица 6)

Таблица 6. Бензино-метанольная смесь с температурой помутнения не выше—45°С

Компонент	Содержание, % (масс.)
Бензин А-72(неэтилированный)	74,5—77,5
Метанол	14,5—15,5
2-Метилпропанол-1	5—10
Вода, не более	0, 1

Испытания бензино-метанольных смесей в реальных условиях эксплуатации грузовых автомобилей в разное время года и в различных климатических поясах показали положительные результаты: снижаются расход бензина, уровень токсичности выхлопных газов и повышаются к.п.д. и мощность двигателя. Эксплуатационные свойства бензино-метанольных смесей, используемых в качестве моторного топлива, и результаты их испытаний приведены в работах [40—42].

Помимо индивидуальной добавки к моторным топливам метанол может быть использован для получения метил-трет-бутилового и метил-трет-пентилового эфиров [43]. Таким образом, испытания бензино-метанольных смесей, проведенные в нашей стране и за рубежом, показали техническую возможность, экономическую и экологическую целесообразность использования метанола и 2-метилпропанола-1 в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Для экономии нефтехимического сырья представляет интерес процесс получения этанола методом гомологизации метанола.

Процесс проводится при температуре 150—300°С, давлении 4,9—78,4 МПа в присутствии катализаторов [48].

Из этанола методом дегидратации синтезируют этилен, получаемый в настоящее время из продуктов нефтепереработки. Таким образом, в

перспективе возможно получение олефинов, в частности, этилена из угля по схеме: уголь-синтез-газ-»метанол->этанол-> этилен.

Бензин из метанола. Открытие специальных высококремнеземных цеолитов дало возможность разработать метод превращения метанола в углеводороды.

Преимущества этого процесса заключаются в высокой степени селективности и высоком октановом числе полученного бензина. В качестве сырья можно использовать обводненный метанол без его предварительной очистки.

Таблица 7. Физические характеристики оксигенатов

Топлива	Среднее октановое число (ИОЧ+МОЧ)/2	Теплота сгорания МДж/кг	Плотность КГ/М ³
Метанол	101	22,7	796
Этанол	101	26,9	794
Изопропанол	106	33,3	789
Втор-бутанол	99	35,2	800
Трет-бутанол	100	35,2	800
Смесь спирт *	106	-	800
Метил-трет-бутиловый эфир	108	40,2	750
Этил-трет-бутиловый эфир	111	43,7	740
Метил-трет-амиловый эфир	102	40,4	770
Бензин АИ-91	87	47	740

* -C₁-70%, C₂-3% , C₃-4%, C₄-13%, C₅-9%, прочие-1%.

Выводы по II главе

В подглаве 1. рассматриваются существующие технологии переработки ПНГ:

- мембранная технология утилизации ПНГ;
- технология конверсии ПНГ в синтез-газ с применением наноструктурированных оксиднометаллических систем;
- способ сепарации и сжижения попутного нефтяного газа с его изотермическим хранением

В качестве перспективной технологии хочется отметить технологию каталитической конверсии ПНГ (подглава 2.). Данная технология обладает несколькими преимуществами: она не слишком дорогая и быстро окупаемая (в пределах двух-трех лет), позволяет получать продукты, которые можно использовать на месте (высокооктановый бензин и высокооктановая добавка), или дорогостоящие продукты, транспортировка которых на большие расстояния будет выгодна. К последним относится ценное нефтехимическое сырье — бензол, толуол, ксилолы, этилбензол и другие ароматические углеводороды, потребность в которых с каждым годом неуклонно растет как на внутреннем, так и внешнем рынках.

Разработка прошла стадию лабораторных научных исследований. На проточных и стендовых проточно-циркуляционных установках изучен процесс превращения различных модельных смесей газообразных углеводородов, максимально приближенных по составу к реальному сырью — попутному газу нефтяных месторождений, на различных типах катализаторов. На основе проведенных исследований установлен наиболее эффективный катализатор для переработки компонентов попутного газа в концентрат ароматических углеводородов, и определены оптимальные условия (температура, расход сырья, давление) проведения процесса. Полученные экспериментальные данные уже сейчас позволяют разработать исходные данные на проектирование пилотной установки.

Глава III. Результаты исследований

1. Общая технологическая схема установки переработки попутного нефтяного газа и принцип ее работы

Попутный нефтяной газ после сепарации от нефти поступает на газоперерабатывающую установку. Если попутный нефтяной газ содержит сероводород и меркаптаны, в технологическую схему включается установка очистки от серы.

Исходный газ охлаждается в теплообменнике Т-1 и поступает в сепаратор С-1, где за счёт дроссель-эффекта подвергается охлаждению до отрицательных температур, при этом давление газа снижается до 3,5 МПа. В сепараторе С-1 происходит разделение газожидкостной смеси на газовую (метан CH_4) и жидкую (смесь этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 , бутана C_4H_{10} и бензина) фракции. Метан из верхней части сепаратора направляется в абсорбер К-1. Жидкая фракция из нижней части сепаратора направляется на дезтанизацию в колонну К-2.

В абсорбере К-1 этан, пропан и другие газы поглощаются абсорбентом, подаваемым на верхнюю распределительную тарелку. В качестве абсорбента применяется бензин, который подаётся насосом Н-1 из ёмкости Е-2. Очищенный метан направляется в смеситель СМ, где смешивается с этаном. Полученный сухой газ подогревается в теплообменнике Т-1 и направляется потребителю. Сухой газ имеет давление 2,7 МПа. При необходимости подачи сухого отбензиненного газа в газопровод более высокого давления (5-7,5 МПа) устанавливается дожимная компрессорная установка.

Насыщенный абсорбент из кубовой части колонны К-1 подается в теплообменник Т-2, далее в подогреватель П-1, затем в зону питания колонны К-2. Давление в колонне К-2 поддерживается в пределах 1,6-1,8 МПа.

В колонне-деэтанализаторе К-2 производится отделение этана от пропана и других газов абсорбентом, который направляется на верхнюю распределительную тарелку колонны К-2. В качестве абсорбента применяется бензин, который подаётся насосом Н-2 из ёмкости Е-2. Очищенный в колонне К-2 этан направляется в ёмкость Е-2, где некоторая часть его растворяется в абсорбенте (бензин), что повышает сорбционные качества последнего.

Смесь жидких углеводородов (бензин, пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10}) из кубовой части колонны К-2 направляется в теплообменник Т-3, после чего разделяется на два потока. Первый поток подаётся в среднюю часть ректификационной колонны К-3. Второй поток подогревается в подогревателе П-2 и в качестве горячей струи направляется в нижнюю часть колонны К-3. Давление в колонне К-3 поддерживается в пределах 1,2-1,4 МПа. Пары пропан-бутановой фракции из верхней части колонны К-3 поступают в конденсатор К-1. Полученная пропан-бутановая смесь поступает в сборник Е-3, откуда часть её закачивается насосом Н-4 на распределительную тарелку ректификационной колонны К-3 в качестве холодного орошения. Балансовая часть пропан-бутановой смеси под давлением 1,2-1,4 МПа направляется в хранилище готовой продукции.

Бензин из кубовой части колонны К-3 после охлаждения в теплообменниках Т-3 и Т-2 поступает в сборник Е-1. Из сборника Е-1 циркуляционная часть бензина насосом Н-3 подается в ёмкость Е-2. Балансовое количество бензина насосом Н-5 откачиваются в хранилище готовой продукции. (см. рис. 9)

Установка оснащена автоматизированной системой управления технологическим процессом (АСУ ТП), обеспечивающей устойчивость и стабильность технологических параметров, и получение продуктов требуемого качества. [18]

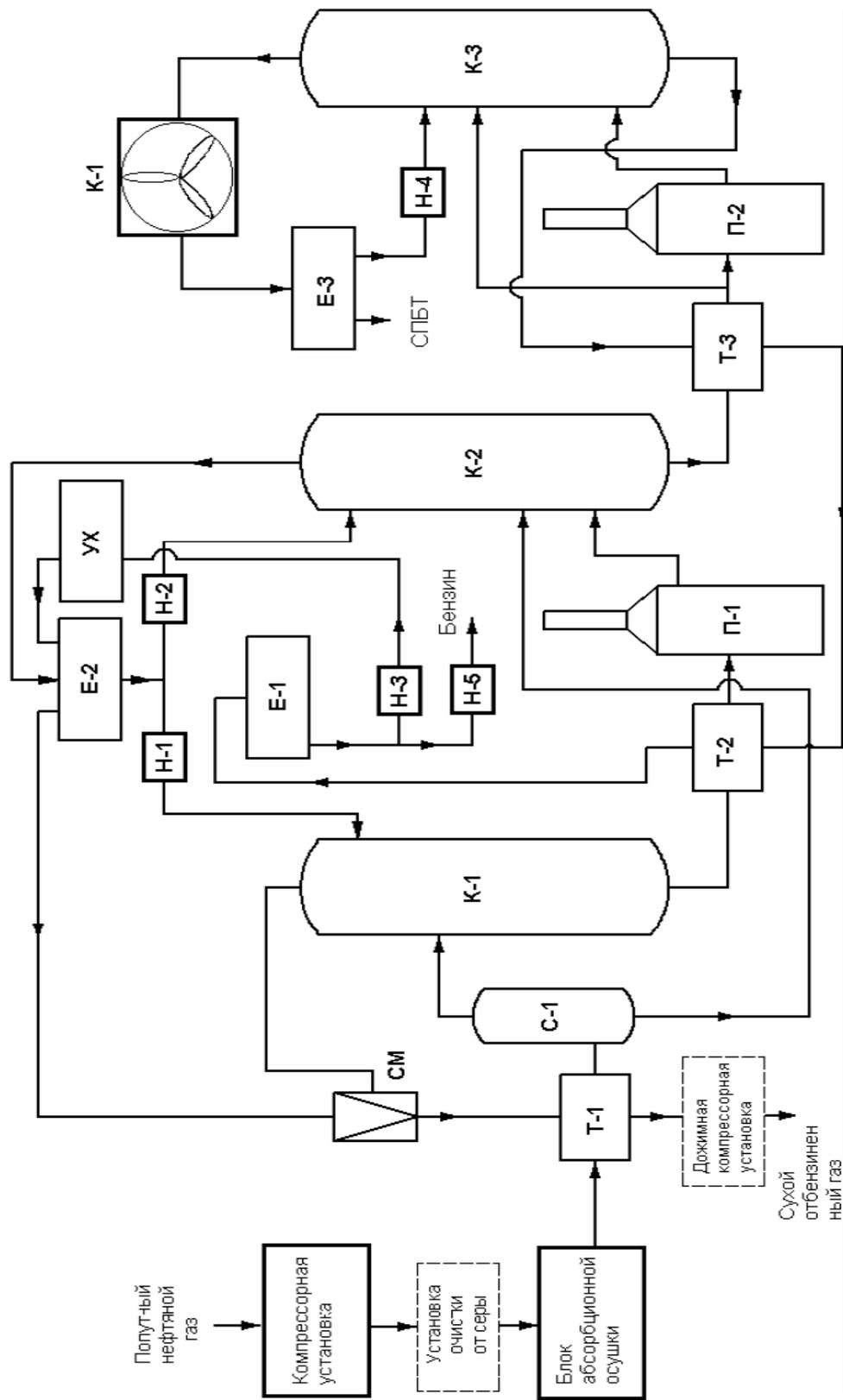


Рис. 9 Технологическая схема установки переработки попутного нефтяного газа

Состав установки переработки попутного нефтяного газа

Компрессорная установка создает давление, необходимое для ведения процесса газоразделения. Приводится в действие электродвигателем или газопоршневым двигателем. Имеет системы смазки, охлаждения масла и компримированного газа, автоматического регулирования.

Блок адсорбционной осушки газа служит для глубокой осушки попутного нефтяного газа на молекулярных ситах. Применяемый адсорбент - цеолит марки NaA. Могут быть применены методы осушки при помощи гликолей.

• Подогреватели

В состав установки переработки попутного нефтяного газа входят несколько подогревателей, образующих отдельный модуль. Подогреватели сырья имеют двухсекционную конструкцию (радиантная и конвективная секции), цельносварные змеевики из стали 12Х18Н10Т, оснащены горелками, что обеспечивает длительную безаварийную эксплуатацию. Вид топлива для горелки – по выбору заказчика.

• Технологический модуль

Технологический модуль может быть моноблочным или состоять из нескольких блоков, объединяет технологическое оборудование установки переработки попутного нефтяного газа. В технологическом модуле осуществляется процесс разделения потока сырьевого газа на фракции по температурам кипения. В технологический модуль входят:

- Горизонтальный ректификационный аппарат обеспечивает ведение процесса ректификации в широком диапазоне нагрузок с высокой четкостью разделения фракций, имеет цельносварную конструкцию, может эксплуатироваться с существенными отклонениями от горизонтали, в том числе в условиях морской качки. ГРА в 1,9 раза легче

ректификационной колонны такой же производительности и проще в эксплуатации.

- Холодильная установка обеспечивает необходимый уровень охлаждения технологических сред для наиболее эффективного ведения процесса газоразделения. Используемый хладагент - пропан.

- Сепараторы, сборники и другие емкостные аппараты обеспечивают стабильную работу насосного оборудования, постоянство показателей качества продуктов.

- Насосы технологического модуля имеют частотное регулирование, что позволяет на 30-40% снизить энергопотребление и шум. Применяемые для этого частотные преобразователи значительно увеличивают ресурс насосов, что позволяет обойтись без их дублирования.

- Теплообменники позволяют экономить до 40% тепла, необходимого для нагрева сырья. В зависимости от мощности установки переработки попутного нефтяного газа применяются кожухотрубчатые или пластинчатые теплообменники.

-Аппараты воздушного охлаждения используются для конденсации пропан-бутановой фракции, оснащены искробезопасными вентиляторами, имеющими частотное регулирование.

-Контрольно-измерительные приборы, применяемые в установках переработки попутного нефтяного газа, имеют сертификаты ГОСТ и осуществляют измерение:

-температуры;

-давления в аппаратах и трубопроводах;

-расхода сырьевого газа и продуктов;

-уровня жидкости в аппаратах;

- содержания горючих газов и паров в воздухе рабочей зоны. [20]

Таблица 8. Технические характеристики

Наименование	Марка							
	P-5	P-10	P-20	P-30	P-50	P-100	P-150	P-200
1. Производительность по ПНГ: нм ³ /час млн.нм ³ /год	630 5	1260 10	2520 20	3780 30	6300 50	12600 100	18900 150	25200 200
2. Максимальное избыточное давление, МПа (кгс/см ²)	4,0 (40)							
3. Температура, °С: макс нагрева сырья мин охлаждения	230 -45							
4. Характеристика электро-снабжения	380 В, 3 фазы, 50 Гц							
5. Установленная электрическая мощность*, кВт	140	280	550	815	1400	2800	4100	5500
6. Вид топлива для нагрева сырья	метан (СОГ)							
7. Расход топлива для нагрева сырья, не более, нм ³ /час	5	10	20	30	50	100	150	200
8. Ресурс, лет	12							

* - установленная электрическая мощность дана для случая привода компрессорной установки от электродвигателя.

Получаемые продукты

Сухой отбензиненный газ (СОГ) - может быть использован на месте для топливных целей или отправлен по газопроводу другим потребителям.

Смесь пропан-бутана техническая (СПБТ) - соответствует ГОСТ 20448-90.

Бензин газовый стабильный - соответствует ТУ, может быть использован как компонент автомобильных бензинов, либо как сырье для нефтехимии.

2. Рекомендуемая технология переработки попутного нефтяного газа

Одной из важнейших характеристик топлив для двигателей внутреннего сгорания (ДВС) является детонационная стойкость. Ее определяют по октановому числу.

Детонационная стойкость бензинов может быть повышена двумя способами: применением вторичных методов переработки сырья (каталитический крекинг, каталитический риформинг и т. д.), либо добавлением высокооктановых компонентов и специальных присадок, называемых антидетонаторами. Первый способ достаточно дорогостоящий. Технологические потери на нагрев сырья при производстве прямогонного бензина составляют 5 %, а при использовании вторичных методов - 25 %. Добавление антидетонаторов экономически более выгодный способ, так как их содержание в топливе находится в диапазоне от нескольких процентов. В качестве антидетонаторов в настоящее время применяют кислородсодержащие добавки.

Кислородсодержащие добавки обладают рядом преимуществ перед остальными антидетонаторами: возможностью получения из возобновляемых источников сырья, низкой токсичностью, как самих топлив, так и продуктов сгорания, высокими антидетонационными свойствами. Бензины с оксигенатами характеризуются улучшенными моющими свойствами и характеристиками горения. [55]

Оксигенат – кислородсодержащее соединение, такое как спирт или простой эфир, которое может быть использовано как топливо или добавка к топливу.

Однако наряду с преимуществами, есть и недостатки бензинов, содержащих оксигенаты. Среди которых повышенная склонность к их расслоению в условиях отрицательных температур и при попадании воды; повышенная агрессивность по отношению к отдельным конструктивным металлическим и неметаллическим материалам систем питания

автомобилей и технических средств. Но применение оксигенатов неизбежно, хотя и требует решения ряда проблем. Содержание их в бензинах не должно превышать 2,7 % в пересчете на кислород. [56]

Для качественного и количественного анализа оксигенатов используется современный метод анализа с высоким уровнем разрешения - метод газовой хроматографии. Он позволяет быстрее и достовернее получить результаты.

Газовая хроматография - процесс разделения смеси между неподвижной фазой с большой удельной поверхностью и подвижной фазой, которая протекает через неподвижную фазу. Другими словами, анализируемая смесь растворяется в подвижной фазе, которая протекает через неподвижную фазу.

Исследование является актуальным и его целью является определение максимального содержания оксигенатов, добавляемых в топливо для получения высокооктанового бензина в лабораторных условиях.

Опыт условно можно разделить на три этапа:

I этап – окисление смеси газообразных углеводородов, входящих в состав попутного нефтяного газа и получение смеси кислородсодержащих соединений;

II этап – анализ смеси кислородсодержащих соединений методом газовой хроматографии;

III этап – добавление х-процентного содержания смеси кислородсодержащих соединений в бензин.

I этап. Окисление смеси газообразных углеводородов, входящих в состав попутного нефтяного газа и получение смеси кислородсодержащих соединений

Окисление газообразных парафиновых углеводородов при нормальных условиях относится к числу типичных нефтехимических процессов. При помощи которого, возможно получение широкого круга кислородсодержащих соединений. (см. рис. 10)

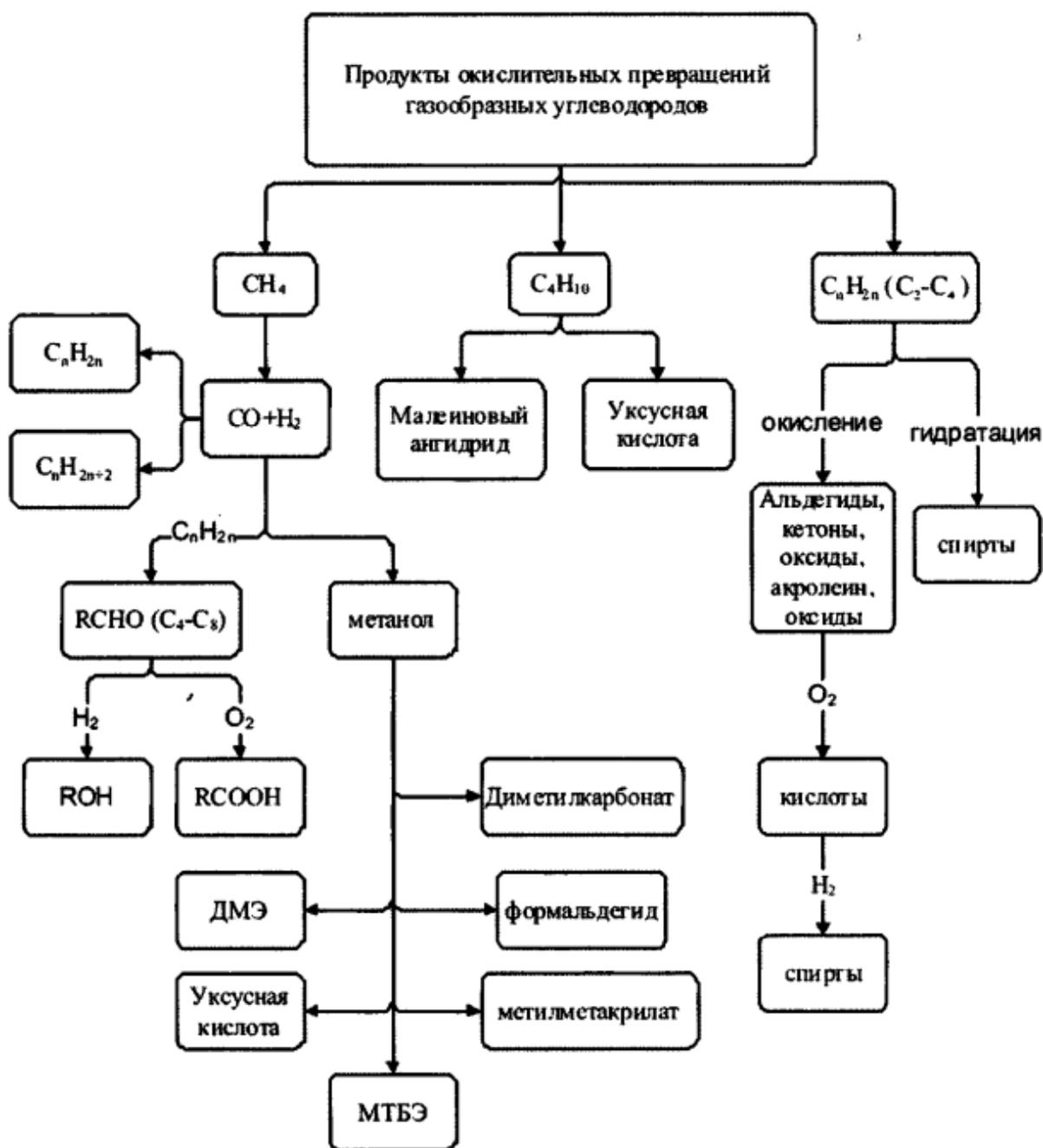


Рис. 10 Окислительные превращения газообразных углеводородов

Однако при проведении окислительных процессов необходимо учитывать одну особенность – окисление должно проводиться вне пределов взрываемости смесей углеводородов с воздухом или кислородом. Поэтому берется в большом избытке либо окислитель (воздух, кислород), либо углеводород.

Скорость окисления возрастает от метана к бутану.

Окисление метана

При каталитическом окислении метана кислородом процесс можно направить на получение формальдегида или муравьиной кислоты. Окисление метана кислородом осуществляется в присутствии 1-2 % оксидов азота или с применением гетерогенных катализаторов (94 % Cu, 6% Sn). При окислении метана в присутствии платины или палладия, в основном, получают муравьиную кислоту.

Окисление этана

При окислении этана получают, помимо оксидов углерода и воды, метиловый и этиловый спирты, формальдегид и ацетальдегид, муравьиную и уксусную кислоты. При примерно одинаковом времени контакта повышение давления способствует повышению выхода продуктов C₂ (этанола, ацетальдегида и уксусной кислоты) и понижению выхода метанола и формальдегида.

Окисление пропана и бутана

Процесс окисления пропана и бутана осуществляется с целью получения формальдегида, метанола, уксусной кислоты, ацетона и смеси кислородсодержащих продуктов. Окисление пропана и бутана проводят при температуре 430 – 450°C и давлении 0,7 – 1 МПа. В результате окисления получают формальдегид, ацетальдегид, ацетон, метиловый и этиловый спирты и др. продукты. При увеличении давления возрастает выход спиртов. В качестве окислителя применяют технический кислород, который позволяет увеличивать выход продуктов окисления. [25]

II этап. Получение анализа смеси кислородсодержащих соединений методом газовой хроматографии

Метод газовой хроматографии для количественного определения органических оксигенатов, имеющих температуру конца кипения до 130°C включительно. Метод применим при содержании оксигенатов в диапазоне от 0,1 % масс, до 20 % масс.

Метод газовой хроматографии применяют для определения массовой концентрации каждого соединения оксигената. Для калибровки необходима идентификация каждого определяемого оксигената. Однако детектор по кислороду, используемый в настоящем методе, выдает отклик, пропорциональный массе кислорода. Настоящим методом можно определить массовую концентрацию кислорода, содержащегося в любом соединении оксигената испытуемого образца, если оксигенат невозможно идентифицировать.

Площадь пика определяем по формуле:

$$S=H * P,$$

где H- высота пика, P- сечение пика

Площадь пика зависит от процентного содержания каждого вещества в смеси. (см. рис. 11) [46]

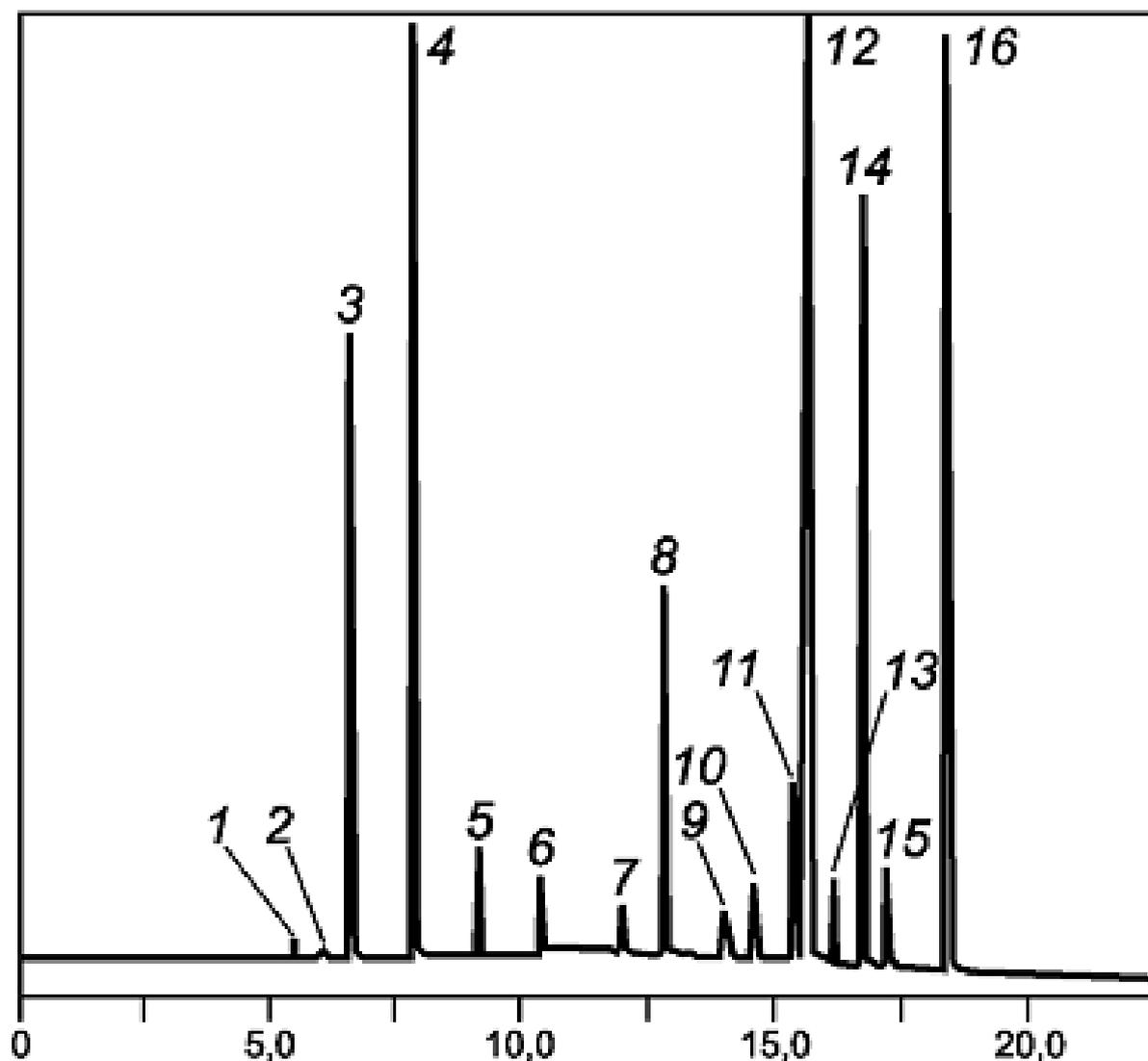


Рис. 11 Хроматограмма смеси оксигенатов

1 – растворенный кислород; 2 – вода; 3 – метанол; 4 – этанол;
 5 – изопропанол; 6 – трет-бутанол; 7 – н-пропанол; 8 – МТБЭ; 9 – втор-
 бутанол; 10 – ДИПЭ; 11 – изобутанол; 12 – ЭТБЭ; 13 – трет-пентанол; 14 –
 1,2-диметоксиэтан; 15 – н-бутанол; 16 - ТАМЭ

III этап. Добавление x-процентного содержания смеси кислородсодержащих соединений в бензин

Добавление оксигенатов в бензин происходит путем простого смешивания. Спирты, простые эфиры и другие оксигенаты добавляют в бензин для увеличения октанового числа и уменьшения выброса монооксида углерода из выхлопной трубы. Они должны быть добавлены в нужной концентрации во избежание фазового разделения бензина.

Октановое число меняется в зависимости от процентного содержания оксигенатов.

Данное исследование показало, что метод является одним из перспективных в настоящее время и решает ряд проблем, связанных с расходом энергоемких и дорогостоящих высокооктановых компонентов вторичной переработки нефтяных фракций, а также с невозобновляемостью ресурсов нефти. [54]

Выводы по III главе

В подглаве 1. приведена общая технологическая схема установки переработки попутного нефтяного газа и принцип ее работы. Данная схема является газоперерабатывающей установкой, куда поступает попутный нефтяной газ после сепарации от нефти.

Рекомендуема к рассмотрению, т.к. установка оснащена автоматизированной системой управления технологическим процессом (АСУ ТП), обеспечивающей устойчивость и стабильность технологических параметров, и получение продуктов требуемого качества.

В подглаве 2. освещены теоретические аспекты проведения опыта окисления углеводородных газов и их анализ методом газовой хроматографии. Проведенные исследования свидетельствуют о необходимости дальнейшего изучения продуктов окисления углеводородных газов в качестве добавки к топливу, т.к. технология является относительно новой и малоизученной. Анализ теоретических аспектов данной технологии дают право рекомендовать ее к рассмотрению и дальнейшему внедрению.

Заключение

Диссертация является законченной научно – квалификационной работой, в которой содержится решение задачи снижения загрязнения атмосферного воздуха, имеющее существенное значение для экологии.

Таким образом, на сегодняшний день имеются все необходимые предпосылки для промышленного внедрения новых технологий переработки попутного нефтяного газа.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. Проведен анализ методов и существующих технологий переработки попутного нефтяного газа.
2. Рассмотрены перспективные технологии утилизации в настоящее время, среди них: технология конверсии ПНГ в синтез-газ с применением наноструктурированных оксиднометаллических систем; способ сепарации и сжижения попутного нефтяного газа; технология каталитической конверсии ПНГ; технология переработки ПНГ пиролизом; окисление газообразных углеводородов.
3. Рассмотрены теоретические аспекты проведения опыта окисления углеводородных газов и их анализ методом газовой хроматографии.
4. Рекомендована к рассмотрению общая технологическая схема установки переработки попутного нефтяного газа.

Следует отметить, что рекомендуемая технология окисления попутных нефтяных газов и добавление оксигенатов в бензин является одной из перспективных в настоящее время и решает ряд проблем, связанных с расходом энергоемких и дорогостоящих высокооктановых компонентов вторичной переработки нефтяных фракций, невозобновляемостью ресурсов нефти, а также является экономически более выгодной, так как содержание оксигенатов в бензине находится в диапазоне от нескольких процентов до сотых долей процентов.

Список использованной литературы:

1. Каримов И.А. Программа по подготовке «Гармонично развитого поколения» Узбекистан. Ташкент. 2009 г.
2. Каримов И.А., Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодолению в условиях Узбекистана. – Т.: Узбекистан. 2009. - 56 с.
3. Бузник В.М. Инновационные технологии переработки использования попутного нефтяного газа: сборник материалов/ В.М. Бузник – М.: Издание совета федерации, 2010. - 174 с.
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука.1998. - 360 с.
5. URL:<http://www.gazcompany.ru/gaz-pngfull.html/> Аристова В.В., Дорофеев А.С., Спиридонов В.С., Сукимский А.И., Тынников Ю.Г. Альтернативные комплексные технологии переработки попутных нефтяных газов [Электронный ресурс]
6. Антипьев В.Н. Утилизация нефтяного газа. – М.: Недра. 1983. -160 с.
7. Аксенов А.Н., Широков Ю.П. Решение проблемы ПНГ: предпосылки созданы, нужны экономические стимулы. // Нефтегазовая вертикаль. 2008. № 18. С. 60-63.
8. Бажайкин С.Г., Ильясова Е.З. Анализ показателей добычи и использования попутного газа // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2008. №4. С. 54-59.
9. Бараз В.И. Добыча нефтяного газа. – М.: Недра. 1983. - 252 с.
10. Булкатов А.Н. Перспективные технологии переработки попутного нефтяного газа // Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2007. №8. С. 40-45.
11. Булкатов А.Н. Технологии низкотемпературной конденсации при глубокой переработке попутного нефтяного газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. №2. С. 12-15.

12. Васильев В.И., Гибадуллин Н.З. и др. (ИК «БашНИПИнефть») Исследование эффективности утилизации нефтяного газа закачкой в продуктивный пласт // Нефтяное хозяйство. 2004. № 8. С. 76-78.
13. Галикеев А.Р., Гадельшина Э.Р. Технология термokatалитической переработки попутных нефтяных газов. - Уфа: Изд-во УГНТУ. 2001. - 125 с.
14. Бортников А.Е., Горчаков В.Г. Выбор методов утилизации нефтяного газа и оценка эффективности их внедрения на месторождениях ООО «ЛУКОЙЛ-Коми» // Нефтяное хозяйство. 2008. № 9. С. 50-52.
15. Гумеров А.Г., Бажайкин С.Г., Ильясова Е.З., Авдеева Л.А. О возможности достижения уровня утилизации нефтяного газа, равного 95 %, к 2012 г. // Нефтяное хозяйство. 2009. № 10. С.122-124.
16. Гумеров А.Г., Бажайкин С.Г., Юсупов О.М., Куприянов В.В., Ильясова Е.З. О проблемах утилизации нефтяного газа на промыслах // Нефтяное хозяйство. 2006. № 12. С. 122-125.
17. Киссин В.А., Тюрина Л.А. Глубокая подготовка попутного нефтяного газа для переработки в товарную продукцию // Наука и техника в газовой промышленности. 2008. № 1. С. 4-10.
18. Книжников А.Ю., Пусенкова Н.Н. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России // Ежегодный обзор проблемы в рамках проекта «Экология и энергетика. Международный контекст». – М.: ИМЭМО. 2009. № 1. 28 с.
19. Лутошкин Г.С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. — М.: Недра. 1977. - 192 с.
20. Лыков О.П. Природный и попутный газ как моторное топливо // Химия и технология топлив и масел. 1999. № 6. С. 3-7.
21. Лятс К.С. Попутный газ-химизм процесса // Нефтегазовая вертикаль. 2006. №9/10. С. 137-138.

22. Гудков С.Ф. Переработка углеводородных попутных и природных газов. – М.: Гостоптехиздат. 1960. - 176 с.
23. URL:http://knowledge.allbest.ru/manufacture/3c0b65625a2ad78b4d53a89521306c37_0.html. / Проблема использования попутного нефтяного газа [Электронный ресурс]
24. Лapidус А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. – М.: ЦентрЛитНефтеГаз. 2008. - 446 с.
25. Голдобин, В. Попутный газ - добро или зло? / Валерий Голдобин, Виктор Назаров, Алексей Казанцев // Нефть России. 2007. № 11. С. 38-40
26. Хисамутдинов Н.И. Разработка нефтегазовых месторождений в поздней стадии. – М.: ВНИИОЭНГ. 2004. - 252 с.
27. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч.1. -М.: Химия. 1972. - 360 с.
28. Смидович Е.В. Технология переработки нефти. Ч.2.-М.: Химия. 1980. - 328 с.
29. Булавинов С.Л. Мембранная технология для переработки и утилизации ПНГ/С. Л. Булавинов // Экологический вестник России. 2009. № 12. С. 11-15
30. Масленников Д. Союз нерушимый. Газовая промышленность. 2004. №3, С. 24-26.
31. Систер В.Г., Богданов В.А., Колбановский Ю.А. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана. Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 1-7.
32. Гудков С.Ф. Переработка углеводородов природных и попутных газов. – М.: Гостоптехиздат. 1960. - 175 с.
33. Паушкин Я.М., Адельсон С. В., Вишнякова Т. П. Технология нефтехимического синтеза. Ч. 1. – М.: Химия. 1973. - 448 с.

34. Хартуков Е.М. Проблемы глобальной нефтегазовой промышленности // Бурение и нефть. 2014. №6. С. 4-8
35. Андрианов В. ПНГ: долгий путь от факела до ГПЗ // Нефтегазовая вертикаль. 2014. №10 (335). С. 66-68.
36. Коржубаев А.Г., Ламерт Д.А., Эдер Л.В. Проблемы и перспективы эффективного использования попутного нефтяного газа // Бурение и нефть. 2012. №4. С. 3-6
37. URL:http://www.bpcenergy.ru/upload/bpcenergy/information_system_87/1/1/7/item_1179/information_items_property_6284.pdf. / Иванов М. Попутный нефтяной газ как топливо [Электронный ресурс]
38. Абакумова Н.А. Органическая химия : учебное пособие. / Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та. 2008. - 100с.
39. Магарил Р.З. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. – М.: Химия. 1970. - 224 с.
40. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия. 1988. - 592 с.
41. Алесковский В.Б., Сулимов О.К. Способ химической переработки метана. Патент РФ. № 2172731. 2001. - 80 с.
42. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. – Баку: Издательство «Баку Университети». 2009. - 660с.
43. Суербаев Х.А. Введение в нефтехимию: учебное пособие. - Алматы: Казак университет. 2002. - 129 с.
44. Сухорослова М.М., Новиков В.Т., Бондалетов В.Г. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ. - Томск: Изд.ТПУ. 2002. - 132 с.

45. Бахтин А. А., Писаренко Е. В., Абаскулиев Д. А. Энергохимический способ получения метанола из природного газа // Химическая промышленность сегодня. 2007. №12. С. 27-29.
46. Тимофеев В.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа. 2003. - 532 с.
47. Капкин В.Д., Савинецкая Г.А., Чапурин В.И. Технология органического синтеза: Учебник для техникумов. – М.: Химия. 1987. - 400 с.
48. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. – М.: Химия. 1989. - 272 с.
49. Страус В. Промышленная очистка газов. – М.: Химия. 1981. - 616 с.
50. Юкельсон И.И . Технология основного органического синтеза. –М.: Химия. 1968. - 648 с.
51. Травень В.Ф. Углеводороды: Текст лекций по органической химии. – М.: РХТУ им Д .И . Менделеева. 2000. - 196 с.
52. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: Колосс. 2008. - 232 с.
53. Эммануэль Н.И. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. – М.: Наука. 1965. - 362 с.
54. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. – М.: Химия. 1996. - 232 с.
55. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н. А. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов. – Уфа: Гилем. 2002. - 252 с.
56. Караваев М.М. Технология синтетического метанола. – М.: Химия. 1984. - 240 с.
57. Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов. – М.: Гостоптехиздат. 1959. - 624 с.

58. Синицин С.А., Королева Н.В. Переработка жидких и газообразных природных энергоносителей: Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. - 102 с.
59. Воробьев Е.Н., Прусаков В.М. Охрана атмосферы и нефтехимия. – Л.: Гидрометеиздат. 1985. - 300 с.
60. Давыдова С.Л., Тагалов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. – М.: Изд. РУДН. 2004. - 116 с.
61. Рудин М.Р., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. – Л.: Химия. 1984. - 256 с.
62. Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа: Учебник для вузов. — М.: Химия. 1991. - 256 с.
63. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов.— Л.: Химия. 1985. - 280 с.
64. Бухгалтер Е.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. – М.: Недра. 1986. - 238 с.
65. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов. – М.: Изд-во АН СССР. 1960. - 496 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ