

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им А.Р. БЕРУНИ**

На правах рукописи

УДК 665.662.2

Бабаханов Хайтжон Сулейманжонович

**Изучение процесса получения углеводов
синтез-газа**

на основе

ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА

на соискание академической степени магистра

По специальности: 5А522508 – «ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА»

Научный руководитель:

_____ **к.т.н., Абдурахмонов О.Р.**

Ташкент - 2012

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ.....	4
ГЛАВА I. Современное состояние технологий получения синтез-газа.....	10
1.1. Конверсия газов.....	15
1.2. Разработки способов получения синтез-газа	17
1.3. Многоцелевая газификация.....	33
1.4. Цели и задачи исследования.....	43
ГЛАВА II. Усовершенствованные методы получения CO и H ₂ из метана (CH ₄).....	44
2.1. Получение технологических газов.....	52
2.2. Термодинамика процесса $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	61
2.3.Получение синтез-газа методом прямого гомогенного окисления углеводородов кислородом.....	65
2.3. Получение синтез газа паровой конверсией природного газа аэрозольным нанокатализом.....	70
2.5. Выводы по главе II.....	71
ГЛАВА III. Технология получения синтез - газа и водорода на основе процесса селективного каталитического окисления углеводородного сырья.....	72
3.1. Совершенствование процесса газификации углеводородного сырья. Повышение надежности процесса получения синтез-газа.....	73
3.2. Процесс пиролиза для выработки синтетического газа.....	81
3.3. Парниковые газы - сырье для производства синтез-газа: новые подходы в создании каталитических систем.....	82

3.4 Выводы по главе III.....	83
------------------------------	----

ГЛАВА IV. Усовершенствование промышленных установок

для получения синтез-газа.....	84
4.1. Промышленные установки для переработки попутных и природных газов.....	84
4.1.1. Новая технология получения синтез-газа.....	89
4.2. Высокотемпературные прямоточные реакторы (ВТР) для получения синтез-газа.....	95
4.3. Автоматизированный топливный процессор получения синтез-газа.....	96
4.4. Малотоннажные промышленные установки для глубокой переработки природных и попутных нефтяных газов.....	98
4.5. Получение синтез-газа (H_2+CO) из метана и метанола в микрореакторах.....	106
4.6. Получение водорода и синтез-газа в одном реакторе.....	107
4.7. Выводы по главе IV.....	108
Заключение.....	110
Список использованной литературы.....	112
Приложение.....	114

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность темы. Современное состояние сырьевой и энергетической базы производства жидких углеводородов характеризуется повышением их стоимости и снижением объема добычи традиционного источника – нефти. В то же время запасы природного газа и твердых горючих ископаемых весьма значительны и превосходят по объему разведанные нефтяные ресурсы.

Наиболее перспективными процессами переработки природного газа и твердых горючих ископаемых с целью получения жидких и твердых углеводородов является их предварительное превращения в синтез-газ и последующий синтез из него углеводородов либо кислородсодержащих соединений. Наиболее изучены и освоены синтезы углеводородов (Фишера-Тропша) и метанола. Синтез Фишера - Тропша (Ф-Т синтез) - процесс, который характеризуется высокой экзотермичностью и недостаточно высокой селективностью.

В Ф-Т синтезе углеводородов из CO и H₂ весьма эффективны кобальтовые катализаторы, в присутствии которых образуются смеси парафинов в основном линейного строения. Их использование особенно актуально для приготовления высококачественного дизельного топлива и растворителей для химической, нефтехимической, пищевой, медицинской и парфюмерной промышленности, так как получаемые смеси углеводородов не содержат ароматических, серу - и азотсодержащих соединений.

Практический интерес к этому процессу в течение длительного времени испытывал подъемы и спады в зависимости от цен на мировом рынке энергоресурсов (в первую очередь нефти).

Анализ имеющихся работ показывает, что:

1. Определены общие закономерности влияния способа приготовления и эксплуатации Co - катализаторов на синтез углеводородов из CO и H₂.

Подтверждено, что синтез углеводородов из CO и H₂ протекает на центрах, имеющих вид Co δ⁺ - CoO*M_xO_y, где M (металл Mg, Zr, Al и др). По мнению А.Л. Лapidуса на Co-системах в синтезе жидких и твердых углеводородов участвует только CO, адсорбированный в слабосвязанной ассоциативной форме.

Развивая эту точку зрения, можно считать, что формирование активных центров Co-катализаторов происходит на всех этапах приготовления и активации катализатора и обуславливается многими факторами. На дисперсное состояние активного компонента в катализаторе и, соответственно, состояние адсорбированного оксида углерода (II) оказывают влияние природа носителя и промотора, состав газовой среды при предварительном восстановлении и применении катализатора.

2. Для сложных гетерогенных каталитических процессов, к которым относится Ф-Т синтез, диффузионные ограничения оказывают существенное влияние не только на скорость превращения реагентов, но и на селективность процесса, вследствие углубления превращений промежуточно образующихся интермедиатов. В реакционной зоне катализатора создается трехфазная система: «газ» (исходные реагенты и продукты реакции) – «жидкость» (продукты реакции) – «твердое тело» (катализатор и продукты реакции - твердые высокомолекулярные парафины) и возникает сложный механизм массо- и теплопереноса, диффузионных и реадсорбционных факторов, определяемый характером пористой структуры катализатора, распределением его активных центров, режимом синтеза, составом получаемых продуктов и т.д.

3. Ключевым моментом в понимании механизма и основ технологии Ф-Т синтеза остается развитие теоретических представлений о действии катализаторов и создание систем с заданными свойствами.

4. ФТ - синтез отличается не стационарностью активности и селективности катализаторов во времени. Для «активации» катализаторов и

«вывода» на стационарный режим работы, требуется от 20-50 до 100-200 часов. Условия вывода на режим (температура, среда, длительность,...) влияют на показатели процесса. Возможно, в этом также проявляется влияние диспергирования активного компонента, которое развивается и во время каталитической реакции.

В связи с этим актуально:

- разработка научно обоснованных методов приготовления Со-катализаторов и изучение их влияния на активность и селективность этих контактов,
- создание высокоэффективных, высокопроизводительных катализаторов с управляемыми активностью и селективностью,
- регулирование параметров пористой структуры катализаторов путем подбора носителей разной природы и регулирования их физико-химических свойств,
- определение оптимальных технологических параметров высокопроизводительного синтеза углеводородов,
- разработка математической модели процесса, учитывающей массо - и теплоперенос на микро – (гранулы катализатора) и макроуровнях (объем катализатора, геометрические размеры реактора).

Цель работы - научное обоснование и изучение технических решений для осуществления высокопроизводительного с управляемой селективностью процесса синтеза углеводородов из СО и Н₂ на катализаторах.

Основные задачи:

- изучение макрокинетических характеристик процесса синтеза углеводородов из СО и Н₂, оценка их влияния на его селективность по жидким и твёрдым углеводородам;
- накопление данных по экспериментальному материалу и определение закономерностей влияния условий формирования активного компонента при приготовлении катализаторов на синтез углеводородов из СО и Н₂;

- изучение созданных методов и технологий синтеза высокопроизводительных катализаторов с регулируемой активностью и селективностью по жидким и твёрдым углеводородам;

- систематическое изучение процесса «разработки» (предварительной активации) катализаторов на ранних стадиях процесса синтеза углеводородов;

- ознакомление с математической моделью процесса, учитывающей стационарный и нестационарный режимы работы катализатора;

- рассмотрение оптимальных технологических параметров селективного синтеза жидких и твердых углеводородов топливного направления.

Научная новизна: 1. На основании изучения динамики процесса синтеза углеводородов из CO и H₂ на катализаторе, определено, что получение жидких и твердых (церезина) углеводородов связано с наличием различных диффузионных стадий процесса. Образование жидких углеводородов лимитируется внешнедиффузионными, а твёрдых углеводородов – внутридиффузионными ограничениями. Таким образом теоретически и экспериментально обоснована зависимость селективности и производительности Co-катализаторов синтеза углеводородов по жидким и твёрдым углеводородам от параметров пористой структуры катализаторов и технологических (давление, температура и скорость синтез-газа) параметров процесса.

2. Показано, что формирование активных центров Co-катализаторов продолжается и в период их активации (начальном периоде работы катализаторов после их восстановления и начала процесса синтеза). Предположено, что продолжение формирования активных центров Co-катализаторов в период их активации обусловлено взаимным влиянием активных компонентов катализатора и его пористой структуры,

воздействующей на формирование и регулирование процессов массо- и теплопередачи.

3. Систематически изучен синтез углеводородов из CO и H₂ при давлениях до 3,0 МПа и объёмных скоростях до 2500 ч⁻¹ синтез-газа в присутствии высокопроизводительных Co-катализаторов. Определены оптимальные технологические параметры синтеза жидких углеводородов топливного направления из CO и H₂.

4. Рассмотрена математическая модель процесса синтеза углеводородов из CO и H₂, учитывающая массо- и теплоперенос в зерне катализатора и в реакционном объёме. Модель позволяет прогнозировать характеристики процесса как в стационарном, так и в нестационарном состояниях.

Практическая ценность: 1. Рассмотрены Co- катализаторы, определены физико-химические характеристики и разработаны условия их производства, обеспечивающие высокую производительность (150 кг C₅₊/м³*час) и селективность по углеводородам, в частности по дизельному топливу (58 %) или бензину (85 %), в сочетании с повышенными эксплуатационными качествами (стабильность, прочность).

Изучены прошедшие апробацию в лабораторных и, в ряде случаев, пилотных и промышленных условиях Co-катализаторы:

- с использованием природных носителей, селективные по твердым углеводородам (цереzinу);

- с использованием цеолитов, высокоселективный в производстве бензинов с октановым числом 85-92;

- промотированный рением, высокопроизводительный и селективный в синтезе дизельных фракций;

2. Рассмотрены технические решения и катализаторы для малогабаритных мобильных установок по переработке природного газа в моторное топливо.

3. На основе математической модели процесса синтеза углеводородов из CO и H₂, изучено программное обеспечение для оптимизации технологических параметров процесса в стационарном и нестационарном состояниях.

4. Рассмотрены рекомендации и изучена методика прогнозирования продолжительности активной работы кобальтовых катализаторов.

Принятые сокращения:

T – температура синтеза, °C.

T восст. – температура восстановления, °C.

T прокал. – температура предварительной окислительной обработки катализатора, °C

P – давление синтез-газа, МПа

W – производительность катализатора, кг. углеводородов/м³ кат.·*ч.

V – линейная скорость синтез-газа, м/с.

V_{пр} – объем пор, см³/г.

K – контракция – изменение объема газа в ходе синтеза, %.

S_{уд} – удельная площадь поверхности, м²/г.

K_{со} – конверсия CO, %.

D – диаметр кристаллитов Co, нм. D_s – дисперсность Co, %.

C₅₊ -количество жидких и твердых углеводородов, полученных из 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям.

C₁-C₄ – количество газообразных углеводородов, полученных из 1 м³ синтез-газа, приведенного к нормальным условиям.

C₅-C₁₀ – фракция углеводородов, получаемых из CO и H₂, соответствующая бензину.

C₁₁-C₁₈ – фракция углеводородов, получаемых из CO и H₂, соответствующая дизельному топливу.

C₁₉₊ – фракция углеводородов, получаемых из CO и H₂, соответствующая твердым парафинам.

ГЛАВА I.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

Технологии, предназначенные для доставки природного газа из отдаленных районов к потребителям, используют либо трубопроводный транспорт высокого давления, либо криогенные технологии получения сжиженного газа (LNG), либо, как это всё больше обсуждается, производство жидких продуктов из газа, так называемые технологии gas-to-liquid (GTL). Каждая из этих технологий имеет конкурентные выгоды и обладает, в свою очередь, недостатками, которые способны менять сравнительную приоритетность технологий в зависимости от поставленной коммерческой задачи и условий её реализации.

Традиционные GTL-продукты включают в себя, но не ограничиваются этим перечнем: метанол, уксусную кислоту, олефины, диметиловый эфир (ДМЭ), мочевины, аммиак, минеральные удобрения и синтетические углеводороды, производимые в процессе Фишера-Тропша (ФТ-продукты) и др. Процесс ФТ производит, главным образом, углеводородные синтетические продукты с различной длиной углеродной цепи, позволяя создавать тем самым низкокипящие алканы, алкены, полиоксиметилены, нефть, дистилляты, применяемые как реактивное или моторное топливо, смазочные масла, парафины.

GTL-продукты могут распределяться и применяться по уже существующим отраслям, включая, в первую очередь, транспорт, с помощью существующей инфраструктуры.

Активность в области создания GTL производств возрастает: рассматривается до 55 проектов суммарной производительностью около 2 млн. барр./сут. с общим потреблением газа 166 млрд. м³/год. Около 20 крупнейших компаний нефтегазового сектора во главе с Exxon Mobil, Shell,

BP, ENI, Conoco Phillips, Sasol и др. владеют основными пакетами технологий в этой области.

Более широкое применение GTL технологии с коммерческих позиций, однако, было в течение последних двух десятилетий XX века ограничено высокими капитальными и эксплуатационными расходами, которые приводили к относительно невысокой экономической эффективности GTL производств. Самым крупным компонентом капитальных затрат и основной составляющей стоимости продукта таких производств (до 60%) является производство синтез-газа.

В этой связи во многом перспективы широкого применения GTL технологий зависят от разработки и оптимизации промышленных процессов получения синтез-газа с улучшенными показателями по эффективности.

Основные коммерческие технологии производства синтез-газа:

-паровая конверсия метана (ПКМ), - автотермический риформинг метана (кислородная или воздушная конверсия), - крекинг метана, - частичное окисление метана и комбинации этих процессов.

В процессе ПКМ пар реагирует с природным газом при высоких температурах и умеренных давлениях в присутствии содержащего никель катализатора, в качестве которого используют обычно керамические кольца Рашига. В процессе, эндотермические реакции в котором преобладают, необходимо организовать подвод тепла к реакционному объему через стенки, ограничивающие этот объем. Обычно такая технология использует большое число труб из жаропрочных сплавов диаметром 80-120 мм, обогреваемых конвективно-радиационными горелками.

При автотермическом риформинге в реакционный каталитический объем подается смесь пара, природного газа и кислорода в пропорциях, при которых одна часть метана сгорает в кислороде, в то время как другая

реагирует с водяным паром, производя водород и оксиды углерода. Частичное сгорание природного газа обеспечивает высокую температуру, необходимую, чтобы провести реакцию конверсии.

В процессе крекинга метана природный газ нагревают до температур выше 1000°C, при которых происходит процесс разложения молекулы метана на водород и углерод (сажу). Процесс имеет в 2 раза меньший выход водорода в расчете на потребленный в качестве сырья метан, однако, при высокой степени разложения метана позволяет с меньшими затратами выделить водород как конечный продукт.

Частичное окисление метана кислородом или воздухом (РОХ технологии) ведут при высоких скоростях процесса, как правило, в реакторах, футерованных огнеупорной керамической облицовкой, при рабочих температурах 1200-1500°C при умеренных давлениях (до 3-4 МПа). Состав газа корректируют паром или диоксидом углерода с целью повлиять на конечный состав синтез-газа и улучшить условия процесса, подавить сажеобразование. В шахтных реакторах с катализатором и работе на смесевых составах (метан: кислород: диоксид углерода:водяной пар) удается вести процесс при меньших температурах (до 1000°C) и давлениях до 2-3 МПа. Разновидностью этой технологии являются автотермические риформеры (ATR), в которых сочетается процесс РОХ на первой стадии и каталитическая ПКМ на второй стадии, что позволяет уменьшить расходы пара.

Основными поставщиками данной технологии на химические предприятия признаны компании Haldor Topsoë, Lurgi, TEC, JFE. Разработана также «тандемная» технология (совместно Johnson Matthey –Haldor Topsoë), в которой проводимая во второй ступени автотермическая конверсия служит для окончательного риформинга метана и формирования высокотемпературного потока, подаваемого для нагрева труб

в аппарат трубчатой ПКМ, где метан конвертируется в эндотермической парометановой реакции, после чего подается на вторую ступень. Согласно технологии температурные режимы (свыше 1000°С) превышают уровни тепловых процессов в традиционных технологиях ПКМ, что приводит к повышенному расходу дорогих высоконикелевых сплавов.

Российская компания ОАО «НПО Энергомаш» совместно с ЗАО «Энерготехник» вели разработки технологии неравновесного парциального окисления углеводородных газов кислородом, которые продолжились проектными предложениями по программе ОАО «Стройтрансгаз». В соответствии с данной концепцией по аналогии с камерами сгорания ракетных ЖРД ведут высокоскоростное сжигание метана в кислороде при стехиометрических коэффициентах расхода α , равных 0.35 (давление 3.0-3.5 МПа), что соответствует мольному соотношению O_2/CH_4 , равному 0.7 или массовому около 1.4. Реакции конверсии метана проходят в этих условиях с различной скоростью и при временах пребывания в рабочем канале менее 0.05 секунд объемные концентрации CO и CO₂ успевают выйти на равновесие, в то время как содержание метана и водорода, а также водяного пара остаются неравновесными вплоть до их «закалки» при охлаждении смеси в газосборнике-сажеотделителе, а затем – котлах-утилизаторах. После котлов-утилизаторов газовая смесь поступает в сепаратор влаги с выводом технологического конденсата, затем - в абсорбционную очистку от CO₂, на компримирование, после чего синтез-газ передается в отделение синтеза.

Предложена модификация способа введением дополнительных стадий:

А) парциального окисления в две ступени: а) некаталитического парциального окисления природного газа кислородом с получением в продуктах реакции неравновесного содержания H₂O и CH₄ при мольном соотношении кислорода и метана, примерно равном 0,76-0,84, б) конверсии продуктов реакции ступени а) с корректирующими добавками CO₂ и H₂O или

H_2O и CH_4 с получением газовой смеси, и паровой каталитической конверсии остаточного метана с продуктами стадии А) на катализаторе.

К недостаткам данной технологии относят необходимость создания капиталоемкого и энергоемкого блока разделения воздуха, связанного с высокой потребностью в кислороде, неустойчивость работы основного генератора при изменении состава исходного газа, проблемы сажеобразования и соответствующие производственные затраты по их устранению, ограничения по возможности увеличения давления основного потока.

Значительные надежды по возможности сокращения затрат на получение синтез-газа связывают с успехами, достигнутыми группой «ITM Syngas Team», возглавляемой компанией «Air Products and Chemical» и включающей «Chevron Texaco», «Norsk Hydro», «McDermott», «Battelle», ARCO, «Ceramtec» и других партнеров при поддержке Минэнерго США по 8-летней программе стоимостью 90 млн. долл. США. Создаваемая группой технология основана на продвижении ионопроницаемых мембран (Ion Transport Membrane–ITM), способных, будучи встроены в генератор синтез-газа, переносить ионы кислорода через газонепроницаемую керамическую стенку с относительно высокой производительностью и селективностью по кислороду при температуре выше 800С и давлении до 2.8 МПа. Достигнут прогресс в технологии получения керамических мембран («Ceramtec») на основе непористых подложек из многокомпонентных оксидов металлов, стойких одновременно и в окислительной и в восстановительной атмосфере, нанесении на них катализатора. Намечено последовательное масштабирование мембранной технологии с уровня 700 м³/сутки до 9,000 м³/сутки по потребляемому газу, а затем переход к предкоммерческой демонстрации с производительностью завода по GTL-продуктам 1,500 барр./сутки (около 200 т/сутки).

Проблемы могут быть связаны как с сажеобразованием и потерей производительности мембран и остановкой процесса, так и с обеспечением безопасности при нарушении целостности керамических перегородок между реакционным газовым объемом высокого давления и воздушной средой.

Возможность интенсификации безкислородных процессов ПКМ, имеющих по сравнению с ATR и POX процессами существенно более высокую эффективность и низкую себестоимость, может основываться на применении технологий, повышающих удельную производительность реакционных объемов. Одна из таких технологий предложена компанией Velocys Inc., разработавшей и внедрившей в производство микроканальные технологические аппараты для реакций конверсии, синтеза, регенерации тепла и др. Вслед за разработками английской компании Heatric, установившими более 700 «печатных» (printed circuit) теплообменников на 140 предприятиях нефтегазового сектора, компания Velocys Inc освоила технологию микроканальных теплообменных устройств, обладающих высокой эффективностью передачи тепла реакционным потокам. В таких устройствах последовательно чередуются каналы циркуляции теплоносителя и каналы с реакционным потоком. Интенсификация теплообмена приводит к сокращению размеров аппарата и уменьшению времени реакции (до 10 мс), что не позволяет развиваться процессам сажеобразования (катализатор реакции, например, ПКМ предлагается наносить на стенки микроканалов). Последнее обстоятельство вызывает необходимость решения проблемы потери стойкости самого катализатора и его уноса в процессе работы.

1.1. Конверсия газов.

Конверсия газов – переработка газов с целью изменения состава исходной газовой смеси. Конвертируют обычно газообразные углеводороды (метан и его гомологи) и окись углерода с целью получения водорода или его смесей с окисью углерода. Такие смеси используются для синтеза

органических продуктов и в качестве газов-восстановителей в металлургии или подвергают дальнейшей переработке для получения водорода. Конверсию проводят с применением в качестве окислителей различных реагентов (кислорода, водяного пара, двуокиси углерода и их смесей). Возможно также использование для этой цели окислов металлов.

Наиболее экономичным сырьём для конверсии является метан (природный газ). Конверсия метана различными окислителями может быть описана уравнениями:



Реакции окисления гомологов метана идут аналогичным образом.

Различают конверсию газов каталитическую и высокотемпературную. Каталитическую конверсию метана (табл.1.1) проводят с водяным паром в трубчатых печах с внешним обогревом (паровая конверсия), а также с парокислородной смесью в аппаратах шахтного типа при небольшом ($1,5\text{—}2 \text{ кгс/см}^2$, или $0,15\text{—}0,2 \text{ Мн/м}^2$, см. автотермическую конверсию в таблице) и повышенном ($20\text{—}30 \text{ кгс/см}^2$ или $2\text{—}3 \text{ Мн/м}^2$) давлении. Наилучший катализатор — никелевый с различными добавками.

Высокотемпературную конверсию осуществляют в отсутствие катализаторов при температурах $1350\text{—}1450^\circ\text{C}$ и давлениях до $30\text{—}35 \text{ кгс/см}^2$, или $3\text{—}3,5 \text{ Мн/м}^2$; при этом происходит почти полное окисление метана и др. углеводородов кислородом до CO и H₂. Примерный состав газа, получаемого при высокотемпературной кислородной некаталитической конверсии метана: 3-4% CO₂, 36—38% CO, 57-59% H₂, 0,2—0,4% CH₄, 2% N₂.

Преимущество этого метода—отсутствие катализатора и несложное аппаратное оформление, недостаток — повышенный расход кислорода.

Конверсию окиси углерода применяют преимущественно для производства водорода. Использование катализаторов обеспечивает необходимую скорость реакции. Наиболее эффективны железо-окисные катализаторы с различными добавками. Конверсию окиси углерода обычно ведут при 400—450°С, невысоком или повышенном давлении с подачей трёхкратного (против стехиометрического) и большего избытка водяного пара.

Таблица 1.1

Состав газа, получаемого при каталитической конверсии метана под давлением до 200 кн/м² (2 кгс /см²)

Конверсия	Максимальная температура слоя катализатора °С	Состав исходной смеси		Конечный состав газа, %				
		H ₂ O (кг)	O ₂ (нм ³)	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂
Паровая		CH ₄ (нм ³)	CH ₄ (нм ³)					
Автотермическая	800 1000	2 0,7	- 0,5	8 9	15 22	75 67	1,5 1,0	0,5 1,0

1.2. Разработки способов получения синтез-газа

Одним из основных способов получения синтез-газа является процесс Фишера – Тропша (ФТ) (рис.1.1). Этот процесс представляет собой химическую реакцию происходящую в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (СО) и водород Н₂ преобразуются в различные жидкие углеводороды. Обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт. Принципиальное значение этого процесса — это производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

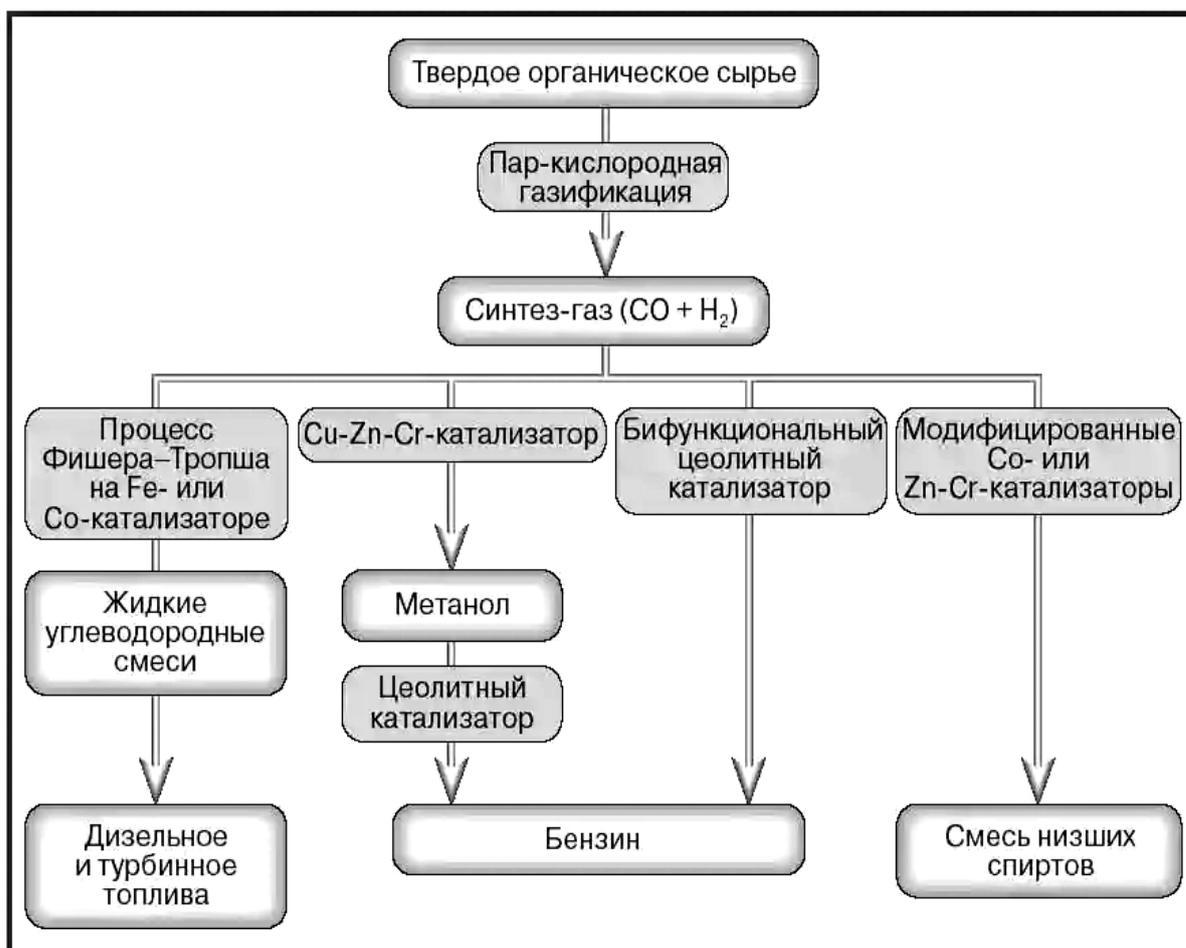


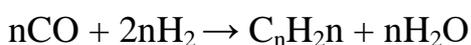
Рис. 1.1. Процесс получения синтетических углеводородов

Процесс Фишера – Тропша описывается следующим химическим уравнением: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2- + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow -\text{CH}_2- + \text{CO}_2$. Смесь монооксида углерода и водорода называется **синтез-газ** или **сингаз**. Получаемые углеводороды очищают для получения целевого продукта — синтетической нефти.

Углекислый газ и монооксид углерода образуются при частичном окислении угля и древесного топлива. Польза от этого процесса преимущественно в его роли в производстве жидких углеводородов или водорода из твёрдого сырья, такого как уголь или твёрдые углеродсодержащие отходы различных видов. Неокислительный пиролиз твёрдого сырья производит сингаз, который может быть напрямую

использован в качестве топлива, без преобразования по процессу Фишера – Тропша. Если требуется жидкое, похожее на нефтяное топливо, смазка или парафин, может быть применён процесс Фишера – Тропша. Наконец, если требуется увеличить производство водорода, водяной пар сдвигает равновесие реакции, в результате чего образуются только углекислый газ и водород. Таким образом, появилась возможность получать жидкое топливо из газового.

Синтез ФТ можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода: $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$



Тепловой эффект значителен, 165 кДж/моль СО.

Катализаторами служат металлы VIII группы: наиболее активен Ru, затем Co, Fe, Ni. Для увеличения поверхности их часто наносят на пористые носители, как силикагель и глинозём. В промышленности нашли применение только Fe и Co. Рутений слишком дорог, кроме того, его запасы на Земле слишком малы для использования в качестве катализатора в многотоннажных процессах. На никелевых катализаторах при атмосферном давлении образуется в основном метан ($n=1$), при повышении же давления никель образует летучий карбонил и вымывается из реактора.

Побочными реакциями синтеза углеводородов из СО и H_2 являются: гидрирование оксида углерода до метана: $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 214$ кДж/моль реакция Белла – Будуара (диспропорционирование СО): $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ равновесие водяного газа: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Последняя реакция имеет особое значение для катализаторов на основе железа, на кобальте она почти не протекает. На железных катализаторах, кроме того в значительных количествах образуются кислородсодержащие соединения — спирты и карбоновые кислоты.

Типичными условиями проведения процесса являются: давление от 1 атм. (для Co катализаторов) до 30 атм., температура 190—240°C

(низкотемпературный вариант, для Co и Fe катализаторов) или 320—350°C (высокотемпературный вариант, для Fe). Механизм реакции, несмотря на десятилетия его изучения, в деталях остаётся неясен. Впрочем, эта ситуация типична для гетерогенного катализа. Термодинамические закономерности для продуктов синтеза ФТ таковы: Возможно образование из CO и H₂ углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения кроме ацетилена. Вероятность образования углеводородов уменьшается в ряду: метан > другие алканы > алкены. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов повышается с увеличением длины цепи. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов.

Реальный состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ существенно отличается от равновесного. В большинстве случаев распределение продуктов по молекулярной массе в стационарных условиях описывается формулой $p(n) = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}$, где $p(n)$ — массовая доля углеводорода с углеродным номером n , $\alpha = k_1/(k_1+k_2)$, k_1 , k_2 — константы скорости роста и обрыва цепи, соответственно. Это т. н. распределение Андерсона – Шульца – Флори (ASF distribution). Метан ($n=1$) всегда присутствует в большем количестве, чем предписывается распределением ASF, поскольку образуется независимо по реакции прямого гидрирования. Величина α снижается с ростом температуры и, как правило, возрастает с ростом давления. Если в реакции образуются продукты разных гомологических рядов (парафины, олефины, спирты), то распределение для каждого из них может иметь свою величину α . Распределение ASF накладывает ограничения на максимальную селективность по любому углеводороду или узкой фракции. Это вторая, после теплосъема, проблема синтеза ФТ.

В настоящее время две компании коммерчески используют свои технологии, основанные на процессе Фишера – Тропша. Shell в Бинтулу, Малайзия, использует природный газ в качестве сырья и производит, преимущественно, малосернистое дизельное топливо. Sasol в Южной Африке использует уголь в качестве сырья для производства разнообразных товарных продуктов из синтетической нефти. Процесс и сегодня используется в ЮАР для производства большей части дизельного топлива страны из угля компанией Sasol. Процесс использовался в ЮАР для удовлетворения потребностей в энергии во время изоляции при режиме апартеида. Внимание к этому процессу возобновилось в процессе поиска путей получения малосернистых дизельных топлив для уменьшения наносимого дизельными двигателями вреда окружающей среде. Маленькая американская компания Rentech в настоящее время сфокусировалась на преобразовании заводов по производству азотистых удобрений от использования в качестве сырья природного газа к использованию угля или кокса и жидких углеводородов в качестве побочного продукта.

Choren в Германии и CWT (Changing World Technologies) построили заводы, использующие процесс Фишера — Тропша или подобные процессы.

Процесс Фишера – Тропша — это хорошо проработанная технология, уже применённая в больших масштабах, хотя её распространению мешают высокие капитальные затраты, высокие затраты на эксплуатацию и ремонт и относительно низкие цены на сырую нефть. В частности, использование природного газа как исходного сырья становится целесообразным, когда используется «stranded gas», то есть источники природного газа находящиеся далеко от основных городов, которые нецелесообразно эксплуатировать с обычными газопроводами и технологией LNG.

Существуют большие запасы каменного угля, которые могут быть использованы в качестве источника топлива по мере истощения запасов нефти. Так как в мире имеются большие запасы каменного угля, эта

технология может быть временно использована, если обычная нефть станет дороже. Сочетание газификации биомассы и синтеза Фишера – Тропша — это многообещающий способ производства возобновляемого или «зелёного» автомобильного топлива. Синтетическое топливо, произведённое из угля, конкурентоспособно при цене на нефть выше 40 долл. за баррель. Капитальные вложения, которые при этом надо произвести, составляют от 7 до 9 млрд долл. за 80 тыс. баррелей мощностей по производству синтетического топлива из угля. Для сравнения, аналогичные мощности по переработке нефти стоят около 2 млрд. долл.

В сентябре 2005 губернатор Эдвард Ренделл заявил о создании предприятия Waste Management and Processors Inc. — использующее технологию, лицензированную у Shell и Sasol. Будет построена фабрика, использующая синтез Фишера – Тропша для переработки так называемого бросового углерода (остатков от угледобычи) в малосернистое дизельное топливо на участке около города Mahanoy на северо-западе Филадельфии. Штат Пенсильвания взял на себя обязательство покупать значительный процент продукции завода и, вместе с Департаментом энергетики США (DoE), предложил более 140 миллионов долларов налоговых льгот. Прочие добывающие уголь штаты также разрабатывают подобные планы. Губернатор штата Монтана Бриан Швейцер (Brian Schweitzer) предложил построить завод, который будет использовать процесс Фишера – Тропша для превращения угольных запасов штата в топливо, чтобы уменьшить зависимость США от импорта нефти. В начале 2006 года в США рассматривались проекты строительства 9 заводов по непрямому сжижению угля суммарной мощностью 90 – 250 тыс. баррелей в день.

Китай планирует инвестировать 15 млрд долл. до 2010—2015 гг. в строительство заводов по производству синтетического топлива из угля. Национальная Комиссия Развития и Реформ (NDRC) заявила, что суммарная мощность заводов по сжижению угля достигнет 16 млн тонн синтетического

топлива в год, что составляет 5 % от потребления нефти в 2005 году и 10 % импорта нефти.

Технологии переработки угля в жидкое топливо порождают множество вопросов со стороны экологов. Наиболее серьезной является проблема выбросов углекислого газа. Последние работы Национальной лаборатории по возобновляемым источникам энергии США (National Renewable Energy Laboratory) показали, что в полном цикле выбросы парниковых газов для произведённых из каменного угля синтетических топлив примерно вдвое выше своего основанного на бензине эквивалента. Выбросы прочих загрязнителей также сильно увеличились, тем не менее, многие из них могут быть собраны в процессе производства. Захоронение углерода было предложено в качестве способа уменьшения выбросов оксида углерода. Закачка CO_2 в нефтяные пласты позволит увеличить добычу нефти и увеличить срок службы месторождений на 20-25 лет, однако использование данной технологии возможно лишь при устойчивых нефтяных ценах выше 50-55 долл. за баррель. Важной проблемой при производстве синтетического топлива является и высокое потребление воды, уровень которого составляет от 5 до 7 галлонов на каждый галлон полученного топлива.

В процессе «MEGASYN» (рис.1.2) крупнотоннажное производство синтез-газа в одну линию из природного газа или других газообразных углеводородов для синтеза метанола, аммиака, для процесса Фишера-Тропша и других синтезов.

Углеводородное сырье подогревают и очищают от серы. Затем газ насыщают водяным паром, для чего в схему включен циркуляционный контур, питаемый конденсатом. При необходимости на стадию предварительной конверсии можно вводить CO_2 .

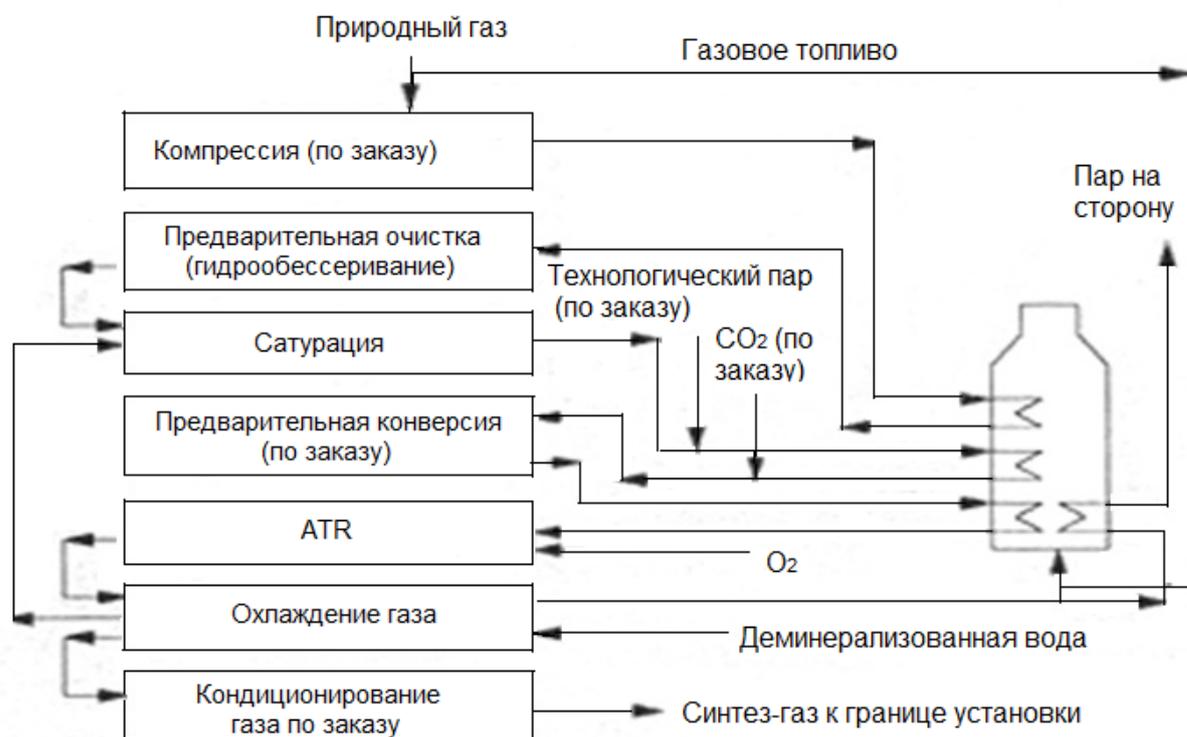


Рис. 1.2. Принципиальная схема процесса «MEGASYN»

В автотермическом конвертере (ATR) углеводородное сырье в слое никелевого катализатора превращается с участием кислорода в смесь, состоящую в основном, из CO и H₂. Ключевой узел ATR – смеситель, который способствует взаимодействию углеводородов с кислородом. В зоне пламени протекают реакции конверсии, а в слое катализатора устанавливается термодинамическое равновесие. Температура на выходе из ATR – от 900 до 1050°С. В этих условиях достигается высокая степень превращения метана. Конвертированный газ охлаждают, при этом вырабатывают пар высокого давления, подогревают сырье, питательную воду и воду циркуляционного контура.

Ниже приводятся основные расходные показатели по установке получения синтез-газа для процесса Фишера Тропша в расчете на 1 млн. м³ синтез-газа.

Природный газ (сырье + топливо), ГДж	16400
Кислород (из-за границ установки), млн. м ³	0,22
СО ₂ , млн. м ³	0,09
Деминерализованная вода, т	34,6
Охлажденная вода, т	406
Электроэнергия, кВт•ч.	792
Выдача пара на сторону, т	659
Удельные капиталовложения, млн. евро на 1 млн. м ³ /сутки синтез-газа	7,92

Самая крупная в мире установка получения синтез-газа из природного газа. Самая крупная в мире установка автотермической конверсии в одну линию. Всего 30 установок автотермической конверсии.

Получение синтез-газа (Н₂+СО) паровой конверсией углеводородного сырья..

Углеводороды от природного газа до нефти. Описание процесса

Обобщенная технологическая схема включает предварительную очистку сырья, предварительную конверсию (по заказу), паровую конверсию углеводородов (с возможной добавкой СО₂), удаление СО₂ и очистку в низкотемпературном блоке или короткоцикловой адсорбцией (КЦА). Часто схему приспособливают к конкретным требованиям заказчика.

На стадии предварительной очистки сырье освобождают от серы, хлоридов и других каталитических ядов, для чего его подогревают до заданной температуры.

Очищенное сырье и возвратный СО₂(из секции удаления СО₂) смешивают с технологическим паром, перегревают и конвертируют в трубчатой печи (перед ней, если нужно ставят аппарат предварительной конверсии). Реакции конверсии в целом сильно эндотермичны. Тепло для проведения конверсии получают сжиганием в потолочных горелках печи

отдувочного газа со стадии очистки и топливного газа. Жесткость процесса конверсии в каждом конкретном случае оптимизируют. Отходящее тепло конвертированного газа утилизируют для выработки пара. Технологический конденсат после утилизации тепла и охлаждения отделяют и, как правило, после необходимой очистки используют в системе выработки пара.

Охлажденный конвертированный газ направляют на удаление CO_2 и последующую очистку для получения синтез-газа заданного качества, система выработки пара обычно работает в режиме естественной циркуляции, что повышает ее надежность.

Фирма Technip участвовала в создании более 10 установок синтез-газа в разных странах.

Получение синтез-газа с высоким содержанием CO.

Чистые CO и водород или смеси CO и H_2 (синтез-газ), используемый для синтеза многих продуктов, в числе которых уксусная кислота, оксоспирты и изоцианаты.

Усовершенствованную паровую конверсию в трубчатой печи считают наиболее подходящим процессом для установок синтез-газа средней мощности. Трубчатый конвертер с боковыми горелками и катализатор фирмы Topsue работают при низком отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, высокой температуре на выходе газа из труб и высоких тепловых нагрузках.

Угледородным сырьем может быть природный газ (рис.1.3) сжиженный пропан-бутан или нефтя. Для более тяжелого сырья перед трубчатым конвертером необходимо ставить адиабатический предварительный конвертер. Для получения синтез-газа с высоким содержанием CO в конвертер вводят CO_2 , закупленный на стороне и/или возвращают CO_2 , выделенный из конвертированного газа.

В составе установки—обессеривание сырья, предварительная конверсия, трубчатая конверсия, рекуперация теплоты в котле-утилизаторе, выделение CO_2 и его возвращение в процесс и концевая очистка. Выбор технологии очистки синтез-газа—мембранное разделение или короткоцикловая адсорбция зависит от требований к товарным продуктам.

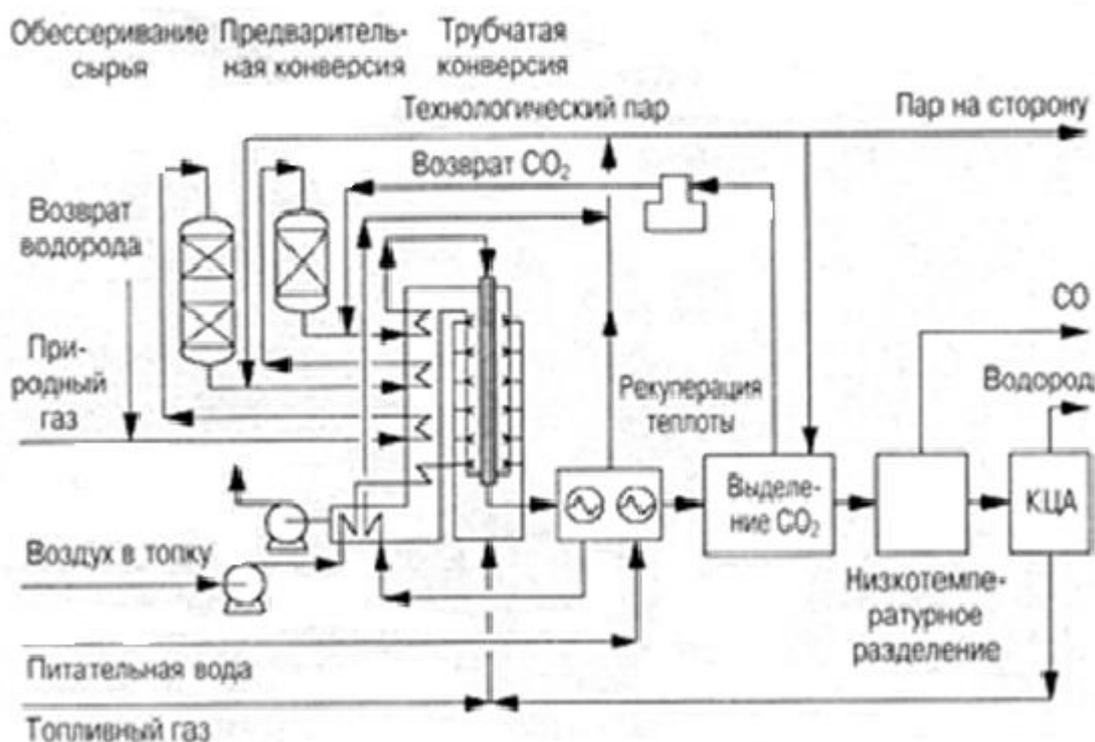


Рис. 1.3. Установка – обессеривания сырья

Условия процесса. Обычно газ с повышенным содержанием CO получают при исходном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=1,5-2,0$ и при возврате CO_2 и/или введении его со стороны. При этих условиях и при температуре на выходе из конвертера 950°C получают синтез-газ с отношением $\text{H}_2/\text{CO}=1,8$. Можно получить синтез-газ с еще меньшим отношением H_2/CO , проводя конверсию диоксидом углерода по технологии SPARG или применяя высокоактивный катализатор конверсии, содержащий благородный металл.

Экономические показатели. Получение синтез-газа с повышенным содержанием CO методом усовершенствованной паровой конверсии дает значительную экономию эксплуатационных затрат и капиталовложений.

Получение СО и водорода для нефтехимических процессов, обычно для синтеза оксоспиртов и метанола.

Синтез-газ, содержащий СО и водород.

Синтез-газ может быть использован непосредственно в синтезе или в другом варианте (рис.1.4), может быть разделен на компоненты высокой чистоты—СО и водород.

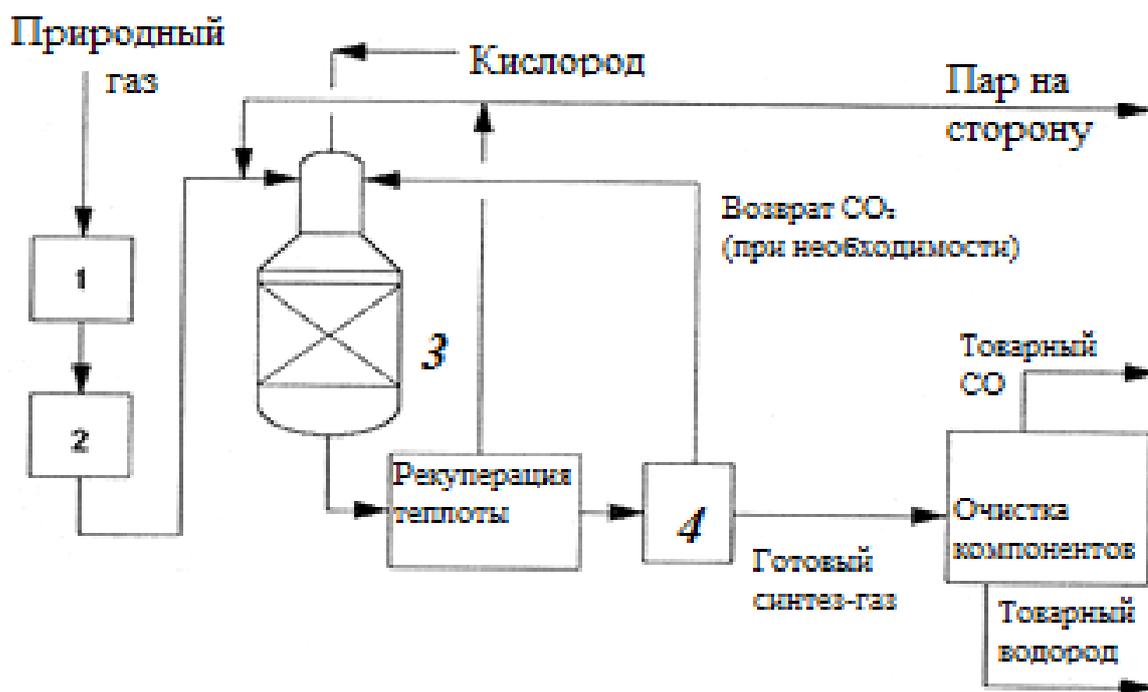


Рис. 1.4. Схема получения синтез-газа с повышенным содержанием СО

Сырье подогревают (1) и обессеривают в обычной системе «гидроочистка-поглощение оксидом цинка» (2). К очищенному сырью добавляют водяной пар и, в особом случае, возвратный СО₂. Смесь подают в горелку автотермического конвертера (3)-аппарата с внутренней жаропрочной футеровкой, в котором находится неподвижный слой катализатора. В эту же горелку, установленную в верхней части конвертера, вводят кислород. В объеме непосредственно под горелкой происходит неполное окисление, а ниже, в слое катализатора-процесс конверсии.

Температура газа на выходе из конвертера- 930-1040°C, ее устанавливают в зависимости от требований к составу конечного продукта.

Конвертированный газ охлаждают и пропускают через узел очистки от CO_2 (4). Газ после этой очистки содержит, главным образом, CO и водород и выдается как готовый синтез-газ. Области его применения включают синтез метанола и оксоспиртов. Другой вариант переработки этого газаразделение (обычно криогенное) на компоненты высокой чистоты- CO и водород.

CO_2 можно вернуть в конвертер для уменьшения отношения H_2/CO в конечном газе. При переработке природного газа это отношение находится в пределах 2,7 (без возврата CO_2)- 1,6 (при полном возврате CO_2).

Технология автотермической конверсии подобна паровоздушной конверсии в производстве аммиака, за исключением того, что в первом случае применяют кислород, а в производстве аммиака- воздух. В описываемом процессе воздух нежелателен, так как азот разбавит смесь водорода и CO .

Автотермическая конверсия экономически оправдана в тех случаях, когда кислород сравнительно дешев. При конверсии природного газа оптимальное отношение H_2/CO находится в пределах 1,6-2,7.

Получение синтез-газа для различных синтезов и/или водорода и CO . Природный газ, газы НПЗ, сжиженный пропан-бутан, нефтя и их смеси.

Синтез-газ для получения CO , водорода, аммиака, метанола, синтетического топлива по способу Фишера-Тропша и продуктов оксосинтеза.

Автотермическая конверсия (рис 1.5) может служить альтернативой обычной паровой конверсии при получении газа с повышенным содержанием CO . Сырье подогревается и очищают от серы, после чего

подают в адиабатический реактор автотермической конверсии (ATR). В верхней части ATR, в камере неполного окисления сырьевая смесь сгорает в кислороде. Ключевая особенность конструкции ATR -охлаждаемые водой кислородные сопла под крышкой реактора. Они осуществляют полное смешение компонентов в зоне горения без применения каких-либо внутренних металлических устройств, благодаря чему обеспечивается длительный срок службы горелки.

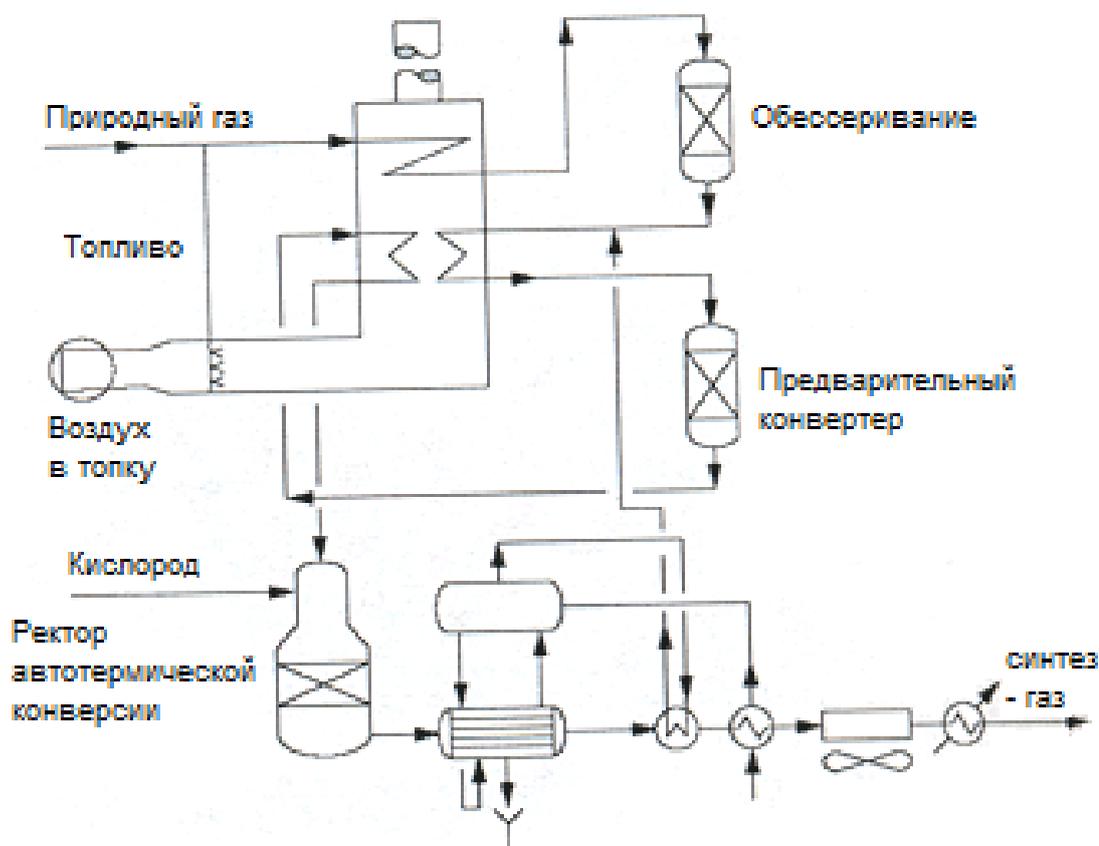


Рис. 1.5. Автотермическая конверсия

Пройдя слой никелевого катализатора, в котором протекают реакции паровой конверсии, газ выходит из ATR с температурой 1000-1100°C.. Тепло газа используется для выработки пара высокого давления. Далее газ охлаждается и направляется на очистку (например, на очистку от CO₂, мембранное или криогенное разделение и пр.). Могут быть предусмотрены добавление или возврат CO₂ в ATR для дальнейшего улучшения экономических показателей.

Технология автотермической конверсии разработана фирмой Uhde на основе паровоздушной конверсии, используемой в схеме синтеза аммиака с тем исключением, что вместо воздуха применен кислород. Конструкция горелочных сопел, охлаждаемых водой, успешно испытывалась более 10 лет на демонстрационной установке мощностью 12000 м³/ч Н₂/СО, работающей на запатентованной Uhde технологии комбинированной автотермической конверсии.

Природный газ, отбросный газ НПЗ, сжиженный пропан-бутан, нефтя или их смеси.

Первая конверсия-это высокотемпературная реакция метана или легких углеводородов с водяным паром, дающая водород, СО и СО₂. Условия процесса меняются в зависимости от его назначения; газ выходит из каталитических труб при температуре 740-950°С под давлением до 5 МПа.

Широкий диапазон условий процесса заставляет создавать конструкцию конвертера, обладающую большой гибкостью в работе. Паровой конвертер конструкции фирмы Uhde –это печь с потолочными горелками, с трубами центробежного литья из жаропрочного сплава, заполненными никелевым катализатором и запатентованной «холодной» выходной гребенкой. Еще одной особенностью проекта водородных установок фирмы Uhde является двухсекционная система пара для экологичного полного использования технологического конденсата и выработки пара высокого давления на сторону при проверенной конструкции холодильника технологического газа.

Концепция парового конвертера (рис.1.6) фирмы Uhde также включает полностью изготовленные и испытанные на заводе, имеющие модульную конструкцию конвекционные змеевики, что дополнительно повышает качество установки и минимизирует риски. Конечные стадии процесса могут включать конверсию СО, короткоцикловую адсорбцию,

очистку от CO_2 (например, с помощью МДЭА), мембранное или криогенное разделение, в зависимости от требований к конечным продуктам.

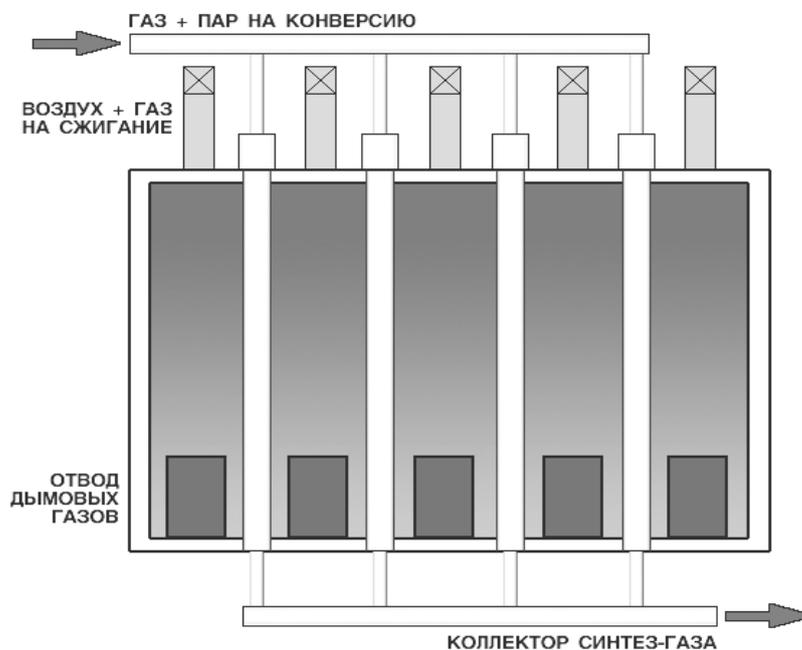


Рис. 1.6. Паровой конвертер

Варианты процесса включают испарение сырья, возврат CO_2 , адиабатический предварительный конвертер и/или высоко- и низкотемпературную конверсию CO при переработке более тяжелого сырья и/или для оптимизации расхода сырья/топлива и выработки пара. Проекты фирмы Uhde позволяют сочетать максимальную рекуперацию тепла и оптимальный КПД по энергии с эксплуатационной безопасностью и надежностью.

Конструкция конвертера, предложенная фирмой Uhde., особенно пригодна для создания надежных крупных агрегатов и прошла проверку на работоспособность в течение последних десятилетий. Фирма Uhde может разработать конвертер как по требованию заказчика, так и по собственным стандартам проектирования.

В настоящее время фирма выполняет восемь проектов конвертеров для разных стран;четыре для крупных комплексов аммиака/карбамида в Египте и Саудовской Аравии, а еще четыре – для крупных водородных установок.

1.3. Многоцелевая газификация.

Получение синтез-газа, в основном, смеси H_2 и CO из самого разнообразного сырья–от газообразных до высококипящих жидких углеводородов, а также из эмульсий и суспензий. Новая область применения–газификация химических отходов. Главное преимущество этой технологии перед сходными процессами –чрезвычайная гибкость по сырью в режиме «закалки». Существует также вариант процесса с котлом-утилизатором, характеризующийся очень высоким КПД.

Непрерывный процесс некаталитического неполного окисления.

На (рис.1.7) показана схема с узлом закалки: углеводородное сырье, модератор, т.е. добавка, смягчающая режим (H_2O , CO_2 или азот) и окислитель (чистый или разбавленный кислород или воздух) подаются через специальную горелку в реактор (1)–сосуд высокого давления с внутренней жаропрочной футеровкой. Технологический режим регулируют автоматически. Горячие газообразные продукты реакции, выйдя из нижней части реактора, проходят через закалочную зону, в которой в газ впрыскивают воду, доводя содержание водяного пара в газе до близкого к насыщению. Избыток закалочной воды вымывают из газа большую часть твердых частиц –золу и сажу.

Дальнейшая очистка происходит в скруббере Вентури (2), из которого газ поступает в котел –утилизатор (3), где за счет теплоты газа вырабатывается пар среднего давления. Затем газ проходит через концевой холодильник (4) и выдается на последующую переработку. При выработке водорода горячий влажный газ из скруббера Вентури поступает

непосредственно на конверсию CO. Суспензия сажи и золы, выводимая из процесса, содержит практически все металлы и золу, присутствовавшие в сырье.

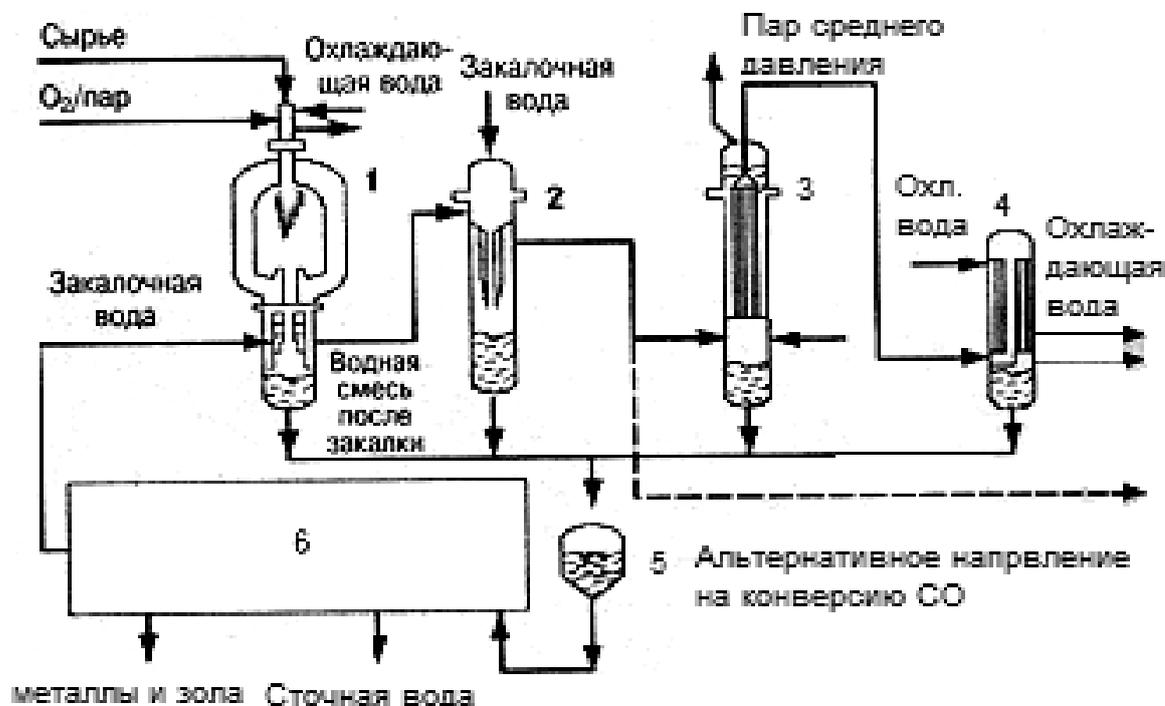


Рис. 1.7. Схема непрерывного процесса некаталитического неполного окисления

Ее выводят через сборник суспензии (5) и перерабатывают в системе извлечения металлов/золы(6). Здесь сажу и золу выделяют из суспензии фильтрацией, после чего сжигают в контролируемом режиме, получая товарный продукт – смесь металлов и золы. Воду после фильтрации возвращают на закалку. Избыток воды предварительно очищают отпаркой летучих примесей и далее направляют в обычную систему очистки сточных вод.

Температура газификации –от 1200 до 1600оС, давление –от атмосферного до 7 МПа (или выше, если это экономически оправдано).Сырье и окислитель подогреваются до температуры в широком диапазоне от 100 до

600°С в зависимости от типа сырья, выводы и состав продуктов меняются в зависимости от типа сырья и количества добавляемого модератора. Режим водной закалки выбирают с целью обеспечения максимальной гибкости по сырью. При низком содержании солей в схеме с котлом–утилизатором можно рекуперировать теплоту с выработкой пара высокого давления, что дает повышение общего КПД.

Основные расходные показатели на 1 т. тяжелого остаточного нефтяного сырья: кислород (100%)–1,0–1,1т; выдача пара на сторону–от 0,5 т. пара среднего давления до 2,2т. пара высокого давления; вырабатывается 2,2 т. неочищенного синтез-газа (в пересчете на сухой газ), что эквивалентно 2600м³ смеси СО и Н₂. Тепловой КПД (при выдаче холодного газа) 82-85 %.В схеме с котлом-утилизатором тепловой КПД, с учетом выработки пара высокого давления, приближается к 95%, если считать по высшей теплоте сгорания сырья. Такие показатели делают технологию привлекательной, когда стоит задача вырабатывать синтез-газ и электроэнергию. Суммарные капиталовложения в высокоинтегрированный и эффективный энерготехнологический комплекс составят примерно 1200 долл. на 1 кВт мощности.(2006 год).

В Германии работает крупнотоннажная промышленная установка, на которой продемонстрирована полная гибкость по сырью и продукту; установка питает комплекс по производству метанола и электроэнергии (энерготехнологический комплекс IGCC).На другой установке газифицируют асфальтеновый остаток, получая синтез-газ для аммиачного производства.

Специалисты фирмы «ЛУРГИ АГ (DE)» (Шлихтинг Хольгер, Ливнер Вальдемар ,М Райнер и др.) запатентовали способ и горелку для получения синтез-газа.

Изобретение касается способа, а также соответствующей горелки для получения синтез-газа, при этом жидкие углеводороды, например нефть или

жидкие побочные продукты химического производства, а также газообразные углеводороды, например природный газ или горючий газ, при высоких температурах разлагаются без применения катализатора на оксид углерода (CO) и водород (H₂).

Этот способ известен под названием "Многоцелевая газификация" (способ MPG) и реализуется с помощью реактора, участка утилизации тепла, газоочистки и промывной установки для CO₂ и H₂S. Ядром этой технологии является горелка, в которой смешиваются и подаются в реактор исходные вещества.

В основе изобретения лежит задача создать улучшенный способ получения синтез-газа, при котором для распыления горючего требуется не исключительно пар, но также и иные подходящие газообразные среды. Типа диоксида углерода, природного газа, горючего газа или их смесей и при котором распыление горючего в реакционной камере может происходить дешево и с незначительными аппаратными затратами.

Эта задача в соответствии с изобретением решается за счет того, что для получения синтез-газа путем частичного окисления жидких или газообразных горючих материалов в присутствии кислорода или содержащих кислород газов, горючее содержащий кислород, газ и распылительная среда подаются в горелку отдельно и распылительная среда расширяется непосредственно перед входным отверстием для топлива с помощью одного или нескольких сопел, при этом дифференциальное давление расширения распылительной среды составляет только от 2% до 50% давления в реакторе.

В результате столь низкого требуемого избыточного давления для расширения распылительной среды при поступлении в горелку достигается значительное снижение расходов на подготовку распылительной среды. Если используется распылительный пар, то нет необходимости отбирать его из отдельной сети или котла с соответственно высокой степенью давления, так как в качестве газообразующей среды может непосредственно или после

незначительного перегрева использоваться пар, так или иначе образующийся в котле-утилизаторе газификационного реактора.

Если в качестве распылительной среды используется диоксид углерода, то можно отказаться от внешнего приготовления диоксида углерода, если она может отбираться из сырого синтез-газа в последующем скруббере и подаваться затем опять в горелку. Здесь особенно выгодным является необходимое в горелке незначительное избыточное давление распылительной среды. Требуемый компрессор для сжатия отделенной в скруббере двуокиси углерода до необходимого в горелке давления может иметь малое число ступеней и требует меньше энергетических затрат для работы привода. Лучше также слегка перегревать диоксид углерода перед ее подачей в горелку.

В качестве распылительной среды подходят также другие газообразные среды, образующиеся в ходе самого процесса или присутствующие в установке, например:

- - хвостовой газ из адсорбционного процесса с переменным давлением (из установки DWA) или мембранной установки для получения водорода,
- - хвостовой газ из установки для получения оксида углерода (Cold Box),
- - газы, являющиеся побочными продуктами других процессов, которые в общем случае собираются в сети горючего газа и подлежат сжиганию,
- - природный газ.

Эти газы могут по отдельности, в виде смеси или после обогащения паром подаваться в горелку в качестве распылительной среды.

Для получения эффективного распыления скорость газообразной распылительной среды на выходе из сопла должна составлять от 20 до 300 м/с. Преимущественно работают со скоростью распылительной среды на

выходе из сопла в диапазоне от 40 м/с до 200 м/с. Величина выходной скорости зависит, среди прочего, от соотношения диаметров сопла, о чем будет сказано далее. Высокая выходная скорость обеспечивается за счет конструкции являющейся объектом настоящего изобретения горелки, в которой диаметр выходного отверстия сопла для жидкого топлива находится в определенном отношении к диаметру отверстия сопла для распылительной среды. Соотношение диаметров составляет от 1/1,1 до 1,5, преимущественно от 1/1,3 до 1/3. За счет такой конструкции полости сопла обеспечивается скорость, необходимая для смешения сред. По причине этой высокой выходной скорости можно, как показывает опыт, работать с менее значительным расширением.

На (рис.1.8) представлена технологическая схема получения оксида углерода. В реакторе (1) расположена не изображенная в данном случае горелка. В реактор (1) по трубопроводу (2) подается жидкое топливо или газ. По трубопроводу (3) поступает необходимый для сжигания кислород. Еще один трубопровод (4) предназначен для подачи распылительной среды, необходимой для распыления и охлаждения. Это может осуществляться, например, с помощью не изображенного здесь газового резервуара. В реакторе среда подвергается газификации при температуре от 1000 до 1500°C и давлении от 1 до 100 бар. При газификации образуются газы CO, H₂ и CO₂. Газы подвергаются охлаждению и очистке от пыли (5) и поступают после этого в скруббер (6). Конечные газообразные продукты CO и H₂ по трубопроводу (7) подаются на участок дальнейшей обработки. Если топливо содержит серу, то она отделяется в скруббере в виде H₂S и подается обычным образом по трубопроводу (8) в установку Клауса, в то время как выделенный из синтез-газа чистый диоксид углерода по трубопроводу (9) сначала поступает в компрессор (10), а затем по трубопроводу (4) возвращается обратно в реактор.

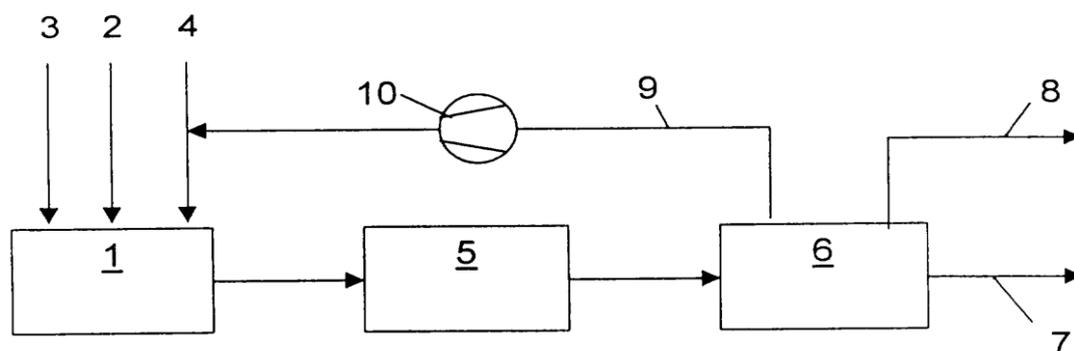


Рис 1.8. Технологическая схема получения оксида углерода

На рис. 1.9 представлена принципиальная схема горелки MPG. Жидкое топливо через сопло (11) поступает в камеру предварительного смешения (12) и расширяется в ней. Распыляющая среда подводится по кольцевой камере (15) и с высокой скоростью поступает в камеру предварительного смешения из сопла (13). Импульсный поток распылительной среды обеспечивает дополнительное распыление потока горючего на мелкие капельки. Содержащий кислород газ подается по кольцевой камере (21) и вступает в контакт со смесью горючего и распылительной среды у устья горелки, непосредственно перед входом в реакторную камеру (20), которая на чертеже не показана. Конструктивное исполнение зависит от особенностей жидкого топлива и распылительной среды и от их количественного соотношения. Осевая длина (А) смесительной камеры (12), замеренная от выходного отверстия для жидкого топлива (11а) до входа в реакторную камеру, составляет от 10 до 300 мм, преимущественно от 20 до 200 мм. Угол конуса (х) смесительной камеры, измеренный относительно параллельной оси линии (25), составляет от 2 до 20°, обычно от 5 до 15°. Максимальный внутренний диаметр смесительной камеры (12) находится у входного отверстия и составляет от 10 до 150 мм, преимущественно от 20 до 90 мм.

Решающим моментом для тонкого распыления жидкого топлива и интенсивного перемешивания с распылительной средой является

Имеет место заметное снижение производственных затрат на получение СО, так как расходуется на 18% меньше топлива и на 19% меньше кислорода. Значительно более высокое соотношение СО/Н₂ облегчает извлечение чистого СО в установке для получения оксида углерода (Cold Box) и в мембранной установке.

Пример 2.

В установке осуществляется получение чистого водорода путем газификации кубового остатка нефтеперегонного производства. Для этого оксид углерода, содержащийся в поступающем из установки МРГ газе-сырце, превращается в водород в реакторе сдвига СО с помощью водяного пара и с участием катализатора. Чистый водород извлекается из газа путем адсорбции с изменением давления в установке DWA. При этом образуются отходящий газ, Н₂ (56%), СО (28%) и СО₂ (10%). Вместо того чтобы отводить отходящий газ в сеть горючего газа для его последующего сжигания, он сжимается, смешивается с паром и используется в качестве распылительной среды. При использовании отходящего газа в качестве распылительной среды подача пара в реактор может быть снижена на 40%. Благодаря возврату отходящего газа установки DWA в реактор достигается следующее улучшение показателей производства водорода (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Распылительная среда	Пар	Хвостовой газ установки	Изменение
Расход кислорода в м ³ N-О ² /м ³ N-Н ₂	0.28	0.25	-10.1
Расход топлива в кг кубового остатка /м ³ N-Н ₂	0.36	0.30	-14.4

Экономия на кубовом остатке и кислороде получается больше, чем расход на сжатие отходящего газа, в результате чего затраты на производство водорода снижаются на 3%.

1. Способ получения синтез - газа путем частичного окисления жидких или твердых горючих материалов в присутствии кислорода или кислородсодержащих газов, причем горючее, кислородсодержащий газ и распылительную среду подают в горелку отдельно, при этом распылительную среду расширяют непосредственно перед входным отверстием для топлива с помощью одного или нескольких сопел, отличающийся тем, что используют сопло или сопла, обеспечивающее(ие) скорость распылительной среды, равную от 20-300 м/с.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют сопло или сопла, обеспечивающее(ие) скорость распылительной среды, равную от 40 до 200 м/с.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве распылительной среды используют диоксид углерода, который отбирают из последующего скруббера, сжимают и вновь подают в горелку.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что диоксид углерода подают в горелку непосредственно или после незначительного перегрева.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве распылительной среды используют хвостовой газ из установки DWA или мембранной установки, или из установки для получения оксида углерода (Cold Box).

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что хвостовой газ перед подачей в горелку сжимают.

7. Горелка для получения синтез-газа путем частичного окисления жидких или твердых горючих материалов в присутствии кислорода или содержащих кислород газов, причем горючее, содержащий кислород газ и распылительная среда подаются в горелку отдельно и распылительная среда расширяется непосредственно перед входным отверстием для топлива с помощью одного или нескольких сопел, при этом соотношение диаметра (d) выходного отверстия сопла (11a) для жидкого топлива к диаметру (D) отверстия сопла (13) для распылительной среды составляет от 1/1,1 до 1/5.

8. Горелка по п.7, отличающаяся тем, что соотношение диаметра (d) выходного отверстия сопла (11а) для жидкого топлива к диаметру (D) отверстия сопла (13) для распылительной среды составляет от 1/1,3 до 1/3.

9. Горелка по п.7, отличающаяся тем, что осевая длина смесительной камеры, замеренная от выходного отверстия для топлива до входа в реакционную камеру составляет от 10 до 300 мм, преимущественно от 20 до 200 мм.

10. Горелка по п.7, отличающаяся тем, что угол конуса смесительной камеры составляет от 2 до 20°, преимущественно от 5 до 15°.

11. Горелка по п.7, отличающаяся тем, что максимальный внутренний диаметр смесительной камеры у входного отверстия составляет от 10 до 150 мм, преимущественно от 20 до 90 мм.

1.4. Цели и задачи исследования

Научное обоснование и разработка технических решений для осуществления высокопроизводительного с управляемой селективностью процесса синтеза углеводородов из CO и H₂ на катализаторах.

Основные задачи заключаются в:

- изучение макрокинетических характеристик процесса синтеза углеводородов из CO и H₂, оценка их влияния на его селективность по жидким и твёрдым углеводородам;

- накопление экспериментального материала и определение закономерностей влияния условий формирования активного компонента при приготовлении кобальтовых катализаторов на синтез углеводородов из CO и H₂;

- создание методов и технологий синтеза высокопроизводительных кобальтовых катализаторов с регулируемой активностью и селективностью по жидким и твёрдым углеводородам;

- систематическое изучение процесса «разработки» (предварительной активации) кобальтовых катализаторов на ранних стадиях процесса синтеза углеводов;
- разработка математической модели процесса, учитывающей стационарный и нестационарный режимы работы катализатора;
- определение оптимальных технологических параметров селективного синтеза жидких и твердых углеводов топливного направления.

ГЛАВА II.

УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СО И Н₂ ИЗ МЕТАНА (СН₄)

Традиционные методы получения СО и Н₂ из метана (СН₄) состоят в том, что метан смешивается с водяным паром и в нагретом состоянии поступает в реактор, где к паро-метанной смеси добавляется дозированное количество кислорода. При этом происходят следующие реакции:



Как видно, некоторые реакции эндотермические-с поглощением тепла, - а некоторые экзотермические с выделением. Задача – создать такой баланс, чтобы реакции шли с контролируемым выделением тепла.

Итак, вначале требуется дозированное смешение Н₂О и СН₄. Традиционные методы ведения этого процесса сложны и громоздки.

Авторы данного метода насыщают метан водяными парами путем пропускания пузырьков этого газа через нагретую до 100°C воду, а чтобы пузырьки активно разбивались, размещают на их пути твердые ферритовые частички размером 1-2 мм. Но в этой массе рано или поздно пузырьки находят дорогу и затем, практически не разбиваясь, проходят по образовавшемуся каналу. Чтобы этого не происходило, частички из феррита и смесительную камеру ставят в соленоид с подачей переменного тока. В этом существенное отличие диспергатора. Под действием вибрации частиц феррита в пульсирующем магнитном поле пузырьки метана постоянно разбиваются, проходят сложный зигзагообразный путь и насыщаются парами воды.

Этот процесс осуществляется в диспергаторе (рис. 2.1).

К соленоиду жестких требований нет, поскольку запитывается он от ЛАТРа или от регулятора света (в продаже имеются). Регулировка напряжения на соленоиде необходима, чтобы, изменяя магнитное поле, одновременно изменять и степень насыщения метана парами воды.

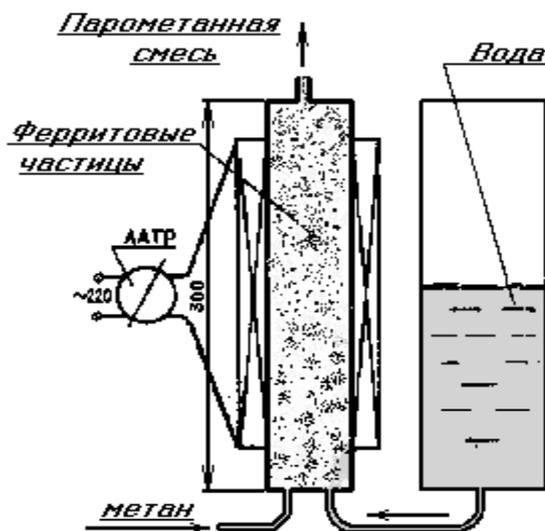


Рис.2.1. Диспергатор

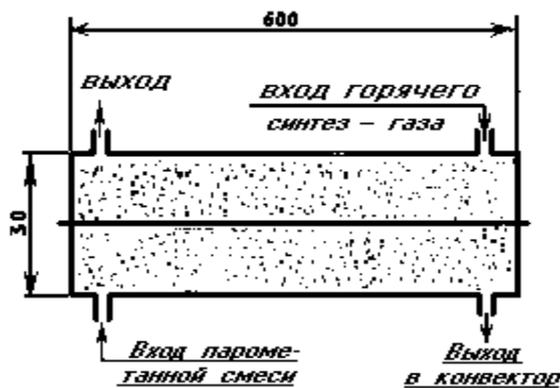


Рис.2.2. Теплообменник

О цели этих изменений будет сказано ниже. Количество витков в катушке может быть от 500 до 1000. Диаметр провода 0,1- 0,3мм. Необходим бачок воды для подпитки, поскольку вода непрерывно расходуется на образование паро-метановой смеси (см. рис. 2.1). Труба диспергатора берется из неферромагнитного металла, поэтому в переменном магнитном поле она будет разогреваться. Кроме того, и метан поступает в воду- разогретым. Поэтому специального нагревателя для воды не требуется.

Необходимо расположить бачок таким образом, чтобы уровень воды в смесителе-диспергаторе не поднимался выше 150 мм, т.е. до половины его высоты, это связано с величиной давления в газовой сети (=150 мм водного столба).

Вся система должна быть герметична и не допускать утечек.

Готовая паро-метановая смесь разогревается до температуры 550-600° в теплообменнике. Устройство теплообменника уже достаточно подробно описано (см. рис 2.2). Поэтому приводится только уточнение размеров.

Теплообменник изготавливается из нержавеющей стали, обязательно варится в среде инертного газа. Трубки из нержавеющей стали крепятся к корпусу только сваркой. Наполнитель теплообменника изготавливается из 1-2 миллиметровых частиц керамики. Это может быть, например, дробленая фарфоровая посуда. Наполнять емкость надо достаточно плотно, с

обязательным встряхиванием. Возможная ошибка: при недостаточном наполнении теплообменника частицами керамики газ "найдет себе дорогу", и потоки будут ламинарными, чем ухудшается теплообмен.

Самым сложным и ответственным узлом установки является конвертор - реактор (см. рис. 2.3), где происходит конверсия метана (превращение его в синтез-газ).

Конвертор состоит из кислород-прометанного смесителя и реакционных каталитических колонн. Вообще, реакция идет с выделением тепла. Однако в данном случае, чтобы процесс начался, на подводящих трубках проводят нагрев, поскольку осуществляется конверсию метана по реакции: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 - 206 \text{ кДж}$, с потерей тепла, а значит нужно обязательно подводить тепло в конвертор. Для этого паро-метановый газ пропускается через трубки, постоянно обогреваемые горелками "Г".

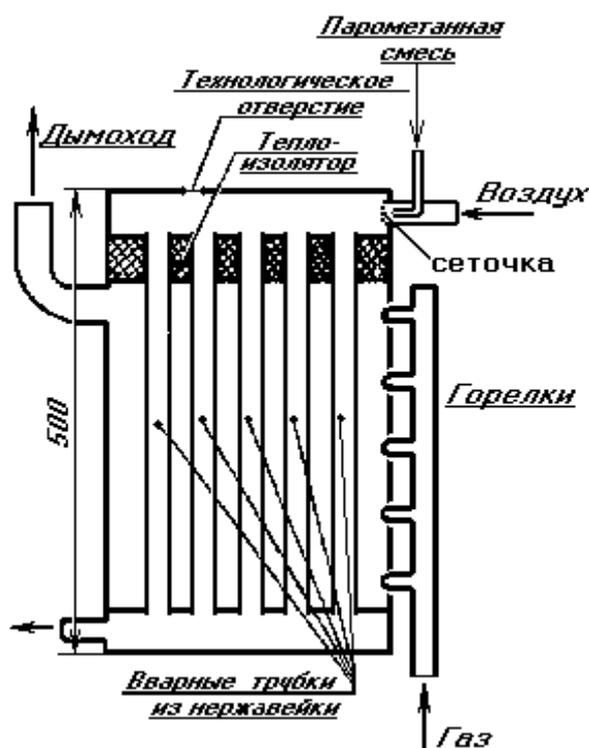


Рис.2.3. Конвертор- реактор

Паро-метанная смесь поступает в камеру, в которой вварены трубки из нержавеющей стали. Количество трубок может быть от 5 до 20 в зависимости от желательной производительности конвертора. Пространство камеры должно быть обязательно плотно набито крупнозернистым песком или дробленой керамикой или крошкой нержавеющей стали, размеры частиц 0,5-1,5 мм. Это необходимо для лучшего перемешивания газов, а самое главное - для пламягашения. При соединении воздуха с горячим метаном может произойти загорание. Поэтому в камере набивка осуществляется с обязательным встряхиванием и досылкой. Трубки и сборная камера (на рис 3.-нижняя), как раз и набиваются частицами, содержащими катализатор-окись никеля. Который смешивается в пропорции 1/3 объема порошка с 2/3 объема молотой керамики (0,5 мм) или чистого грубозернистого песка.

Промежуток между верхними частями трубок заполняются на 10 см любым высокотемпературным теплоизолятором. Это делается, чтобы не перегреть камеру. Может быть предложен способ получения такого теплоизолятора. Обычный канцелярский силикатный клей смешивают с 10-15 весовыми процентами тонкомолотого мела или талька или глины. Перемешивают тщательно. Наливают смесь тонким слоем и сразу же прижигают огнем паяльной лампы. Вскипевшая в клее вода образует пензообразную белую массу. Когда она остынет, опять наливают на нее слой клея с мелом и опять обрабатывают пламенем.

И так повторяют до тех пор, пока не получают необходимый слой теплоизолятора. После окончания сборки конвертора его помещают в стальной короб, который обязательно теплоизолируют материалом, выдерживающим температуру до 1000° например, асбестом. Горелки инжекционного типа, могут быть любые, от 5 штук до 8. Чем их больше, тем равномернее нагрев. Возможна также система, использующая одну горелку. Пламя ее имеет несколько выходов через отверстия в трубе.

Горелки должны соединяться параллельно и регулироваться стандартным газовым краном

Ещё один из ответственных узлов - это эжекторный смеситель подачи воздуха и метана (рис. 2.4.) в камеру конвертора. Эжекторный смеситель воздуха и метана состоит из двух сопел: одно подает метан, насыщенный парами воды, а другое - эжектор воздуха. Воздух поступает от компрессора, количество его регулируется клапаном давления (рис. 2.5.).

Компрессор может быть практически от любого бытового холодильника, давление регулируется от "нуля" до необходимого, которое будет не на много выше давления в газовой магистрали (т.е. $\Rightarrow 150$ мм.вод.ст.).

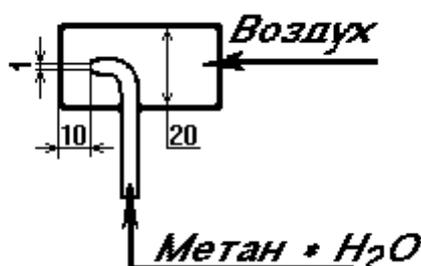


Рис.2.4.Эжекторный смеситель воздуха и метана

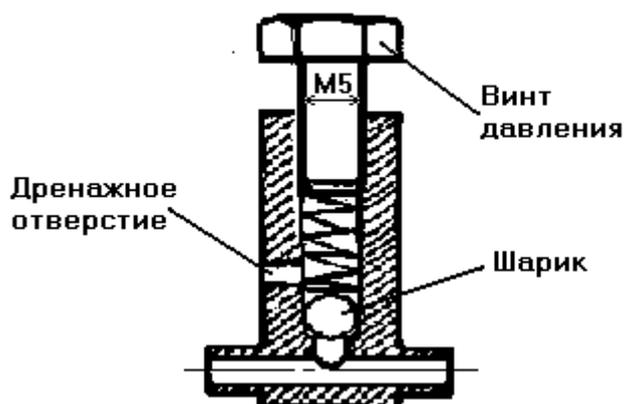


Рис.2.5. Клапан давления

Необходимость подачи воздуха (кислорода) в конвертор обусловлена тем, что по реакции часть водорода должна быть поглощена с выделением CO, тем самым увеличивается количество окиси углерода до пропорции $CO : H_2 = 1:2$, т.е. число молей (объемов) водорода должно быть в два раза большим объемов окиси углерода. Но возникновение CO_2 произойдет по реакции с выделением большого количества тепла. Поэтому вначале процесса компрессор не включается и винт держится вывернутым. Воздух не подается. И по мере разогрева камеры и включения всей системы необходимо постепенно, включив компрессор и вворачивая винт клапана давления, увеличивать подачу воздуха и одновременно уменьшать пламя на горелках, Контроль надо вести по количеству излишков водорода на выходе из конденсатора метанола через фитиль 13 (рис. 2.6), сокращая его.

Фитиль для дожига излишка синтез-газа представляет собой 8-миллиметровую трубку, длиной 100 мм, набитую медным проводом по всей длине,- чтобы пламя не пошло вниз, в канистру с метанолом.

Таким образом, рассмотрены все узлы установки получения метанола. Как ясно из вышепредложенного, вся установка состоит из двух основных узлов: конвертора для создания синтез-газа (конверсия метана) и синтезатора метанола. Синтезатор (каталитический насос) достаточно хорошо описан выше. Единственно, что следует добавить - это необходимость установки теплоизолятора между трубой и катушкой. Как изготовить теплоизолятор, сообщалось при описании изготовления конвертора (см.рис. 2.3).

Работа общей схемы. Из газовой магистрали метан поступает через вентиль 14 в теплообменник 3.1, разогревается до 250-300 градусов [в этом месте нужно бы добавить фильтр из окиси цинка - для очистки газа от примесей серы] и поступает в смеситель-диспергатор 2, где насыщается парами воды. Вода добавляется в диспергатор непрерывно из бачка 1. Вышедшая газовая смесь поступает в теплообменник 3.2, где разогревается до 500-600° и идет в конвертор 4. На NiO -катализаторе при температуре 800-

время достаточно распространены. Измерение нужно проводить на входных и выходных трубках. Если термокраски отсутствуют, можно изготовить сплав олово - свинец - цинк. При определенных, найденных экспериментально, пропорциях смешения они будут иметь необходимую температуру плавления. Нанося полученные сплавы на трубки, и следя за их плавлением, можно с некоторой погрешностью контролировать температуру. Если не допущены образования газовых карманов (т.е. полностью заполнены все полости соответствующей крошкой), если устранены утечки и, самое главное,- своевременно зажжен и постоянно горит фитиль (11), то установка будет абсолютно безопасна. Подбирая катализаторы, можно повышать тепловой КПД, увеличить процент выхода метанола. Для достижения оптимума здесь требуются эксперименты. Они проводятся во многих институтах разных стран. В России к числу таких НИИ относится, например, ГИАП (Государственный институт азотной промышленности). Следует иметь в виду, что получение метанола из природного газа в компактных установках -новое дело, и многие процессы еще недостаточно изучены. В то же время метанол - одно из самых экологически чистых и практически идеальных топлив. И, самое главное, получение его основано на безграничных и возобновляемых ресурсах – метане.

2.1. Получение технологических газов

Получение синтез-газа из жидких углеводородов распространено в странах, бедных запасами природных газов. Так, например, в 1974 г. в Японии 67%, а в ФРГ 59% всего аммиака получено на базе переработки жидкого топлива. Очевидно, и в производстве метанола в аналогичных условиях жидкие топлива имеют такое же значение.

По технологическим схемам переработки в синтез-газ жидкие топлива можно разделить на две группы.

Первая группа включает топлива, перерабатываемые высокотемпературной кислородной конверсией. Сюда относят тяжелые жидкие топлива-мазут, крекинг-остатки и т. п.

Вторая группа—легкие прямоточные дистилляты (нафта), имеющие конечную температуру кипения не выше 200—220°C; она включает бензины, лигроины, смеси светлых дистиллятов. Вторая группа жидких топлив перерабатывается в синтез-газ каталитической конверсией водяным паром в трубчатых печах.

Высокотемпературная кислородная конверсия жидких топлив за рубежом осуществлена в процессах, в которых жидкое топливо под давлением проходит через подогреватель, откуда при 400—600°C поступает в газогенератор. Туда же подают и подогретый кислород, и перегретый водяной пар.

В газогенераторе при температурах 1350–1450°C образуется синтез-газ, однако при этом выделяется также некоторое количество сажи. Газ очищают от сажи, а затем направляют на очистку от сернистых соединений. После этого газ, в состав которого входит 3—5% CO₂, 45—48% CO, 40—45% H₂, а также определенные количества метана, азота и аргона, проходит конверсию CO и очистку от CO₂. Процесс протекает под давлением, которое может достигать 15 МПа. Агрегаты имеют производительность 30 тыс. м³/ч (H₂+CO) и более. Недостатками процесса являются высокий расход кислорода, выделение сажи, а также сложность технологической схемы.

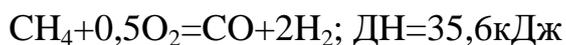
Переработка в синтез-газ легко выкипающих жидких топлив каталитической конверсией водяным паром в трубчатых печах предусматривает в качестве первых технологических операций испарение жидкого топлива и его тщательную очистку от примесей. Содержание сернистых соединений для последующей переработки не должно превышать 1 мг/кг углеводородного сырья. Далее пары углеводородов смешивают с перегретым водяным паром и подают в реакционные трубы трубчатой печи,

заполненные никелевым катализатором. Процесс разработан в начале 60-х годов и широко используется в настоящее время за рубежом. Достоинствами его являются возможность получения синтез-газа под давлением, легкость регулирования состава синтез-газа, малый расход электроэнергии. К недостаткам можно отнести высокие требования к углеводородному составу исходного сырья по содержанию в нем непредельных и циклических углеводородов, серы и других примесей, большой удельный расход углеводородов.

Синтез-газ из углеводородных газов (природного, попутного, газов переработки других топлив) в настоящее время является основным источником получения аммиака и метанола. По используемому окислителю и технологическому оформлению можно выделить следующие варианты процесса получения водород-содержащих газов:

- высокотемпературная кислородная конверсия,
- каталитическая парокислородная конверсия в шахтных реакторах,
- каталитическая пароуглекислотная конверсия в трубчатых печах.

Окисление метана (основного компонента углеводородных газов) при получении синтез-газа протекает по следующим основным суммарным реакциям:



Аналогичным образом осуществляются реакции окисления гомологов метана. В реальных условиях ведения процесса реакции обратимы. Константа равновесия реакции в рабочем интервале температур весьма велика, т. е. можно считать, что реакция идет вправо до конца (кислород реагирует полностью).

Реакции протекают с увеличением объема. Так как следующие за конверсией метана процессы (очистку конвертированного газа, синтез)

целесообразно вести при повышенном давлении, то для снижения затрат на сжатие предпочтительно конверсию метана проводить также под давлением.

Состав конвертированного газа должен удовлетворять определенным требованиям. Он характеризуется стехиометрическим показателем конверсии, который различен для разных производств и составляет:

Продукты

Аммиак.....	(H ₂ +CO): N ₂	3,05—3,10
Метанол.....	(H ₂ +CO): (CO ₂ +H ₂ O)	2,0—2,2
Высшие спирты.....	H ₂ :CO	0,7—1,0 ,

Несмотря на различные требования к конвертированному газу, все его разновидности могут быть получены каталитической конверсией углеводородов с водяным паром, диоксидом углерода, кислородом и воздухом.

На рис. 2.7 показаны схемы, иллюстрирующие взаимосвязь различных технологических стадий в современных установках получения синтез-газа в азотной промышленности.

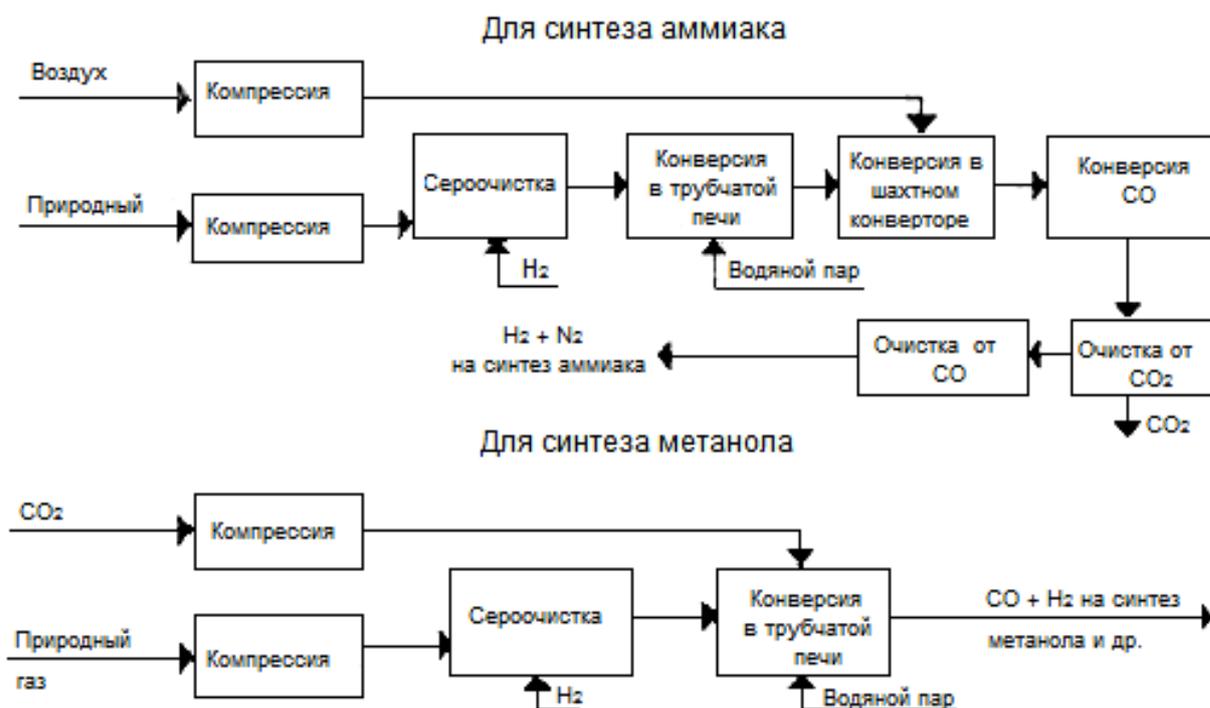


Рис. 2.7. Взаимосвязь различных технологических стадий

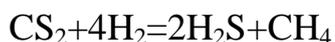
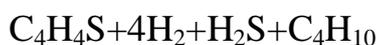
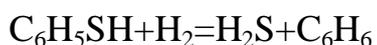
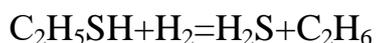
Присутствие сернистых соединений в технологических газах нежелательно. Во-первых, они являются сильнодействующими каталитическими ядами, во-вторых, наличие сернистых соединений вызывает коррозию аппаратуры.

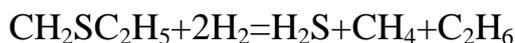
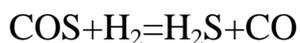
Природный газ ряда месторождений содержит значительное количество соединений серо-неорганических и органических. Из неорганических соединений в природном газе содержится только сероводород. Органические сернистые соединения, содержащиеся в природном газе весьма разнообразны. К ним принадлежат сульфидоксид углерода COS, сероуглерод CS₂, тиофен C₄H₄S, сульфиды R₂S, дисульфиды R₂S₂, меркаптаны RSH (метилмеркаптан CH₃SH, этил-меркаптан C₂H₅SH, тяжелые меркаптаны, например C₆H₅SH).

На основании многочисленных исследований установлено, что чем больше молекулярная масса соединения, тем труднее оно удаляется из газа. Самым трудноудаляемым сераорганическим соединением является тиофен. Плохо удаляются также сульфиды, дисульфиды и тяжелые меркаптаны.

В связи с тем, что содержание в природном газе тяжелых меркаптанов, сульфидов и дисульфидов в несколько раз превышает допустимое содержание серы в газе перед трубчатой конверсией (1 мг/м³), в современных высокопроизводительных агрегатах синтеза аммиака применяют двухстадийную сероочистку.

На первой стадии - сероорганические соединения гидрируются с использованием алюмо-кобальт-молибденового или алюмо-никель-молибденового катализатора при температуре 350–400⁰С и давлении 2-4 МПа. При гидрировании протекают следующие реакции:





В условиях проведения процесса, приведенные выше реакции, можно считать необратимыми, т. е. практически достигается полное гидрирование.

На второй стадии - образовавшийся сероводород при температуре 390—410⁰С поглощается поглотителем на основе оксида цинка (ГИАП-10):

$\text{H}_2\text{S} + \text{ZnO} = \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$ реакция практически необратима и можно обеспечить высокую степень очистки газа.

При повышенном содержании сернистых соединений в природном газе применяется очистка адсорбционным методом с использованием синтетических цеолитов (молекулярных сит). Наиболее подходящим для сероочистки является цеолит марки NaX, в состав которого входят оксиды NaO, Al₂O₃, SiO₂. Сорбция осуществляется при температуре, близкой к комнатной; регенерируют цеолиты при 300—400⁰С. Регенерация производится либо азотом, либо очищенным газом при постепенном увеличении температуры, причем основная масса серы (65%) выделяется при 120—200⁰С.

Аппараты, применяемые для сероочистки, могут быть как радиального, так и полочного или шахтного типа.

На рис. 2.8 приведена схема двухступенчатой сероочистки природного газа с использованием полочных адсорберов.

Равновесный состав газовой смеси определяется такими параметрами процесса, как температура и давление в системе, а также соотношением реагирующих компонентов.

Паровая конверсия, как уже указывалось, может быть описана уравнением (V). При атмосферном давлении и стехиометрическом соотношении исходных компонентов достаточно полная конверсия метана достигается при температурах около 800⁰С. При увеличении расхода

водяного пара такой же степени разложения метана можно достичь при более низких температурах.

Применение давления существенно снижает полноту конверсии. Так, при давлении 3 МПа достаточно полная конверсия наблюдается лишь при температуре около 1100°C.

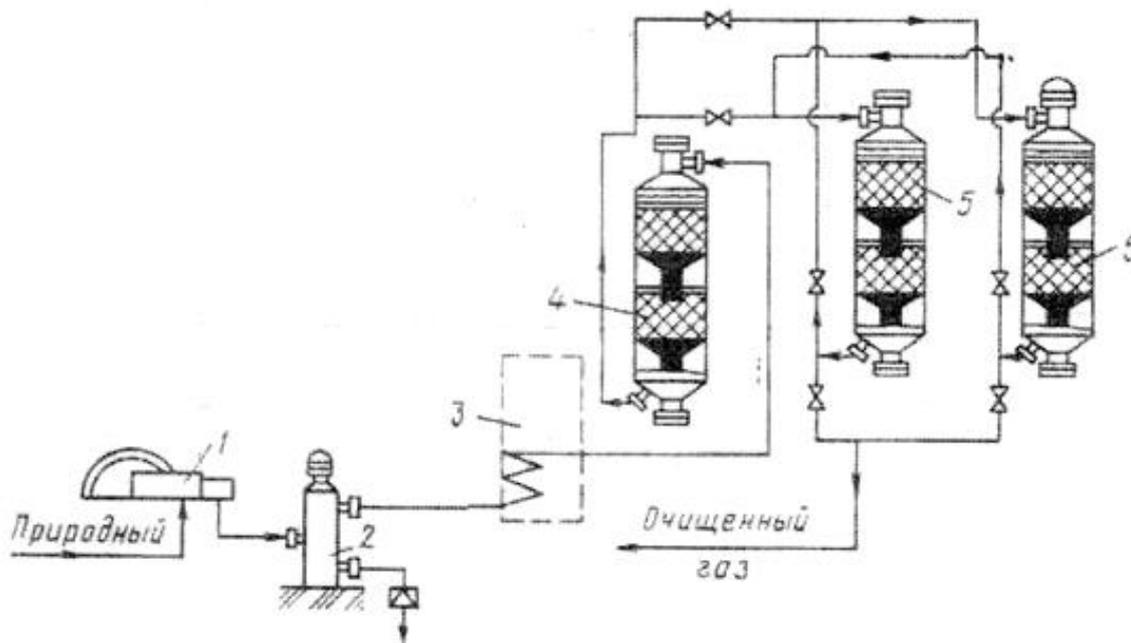
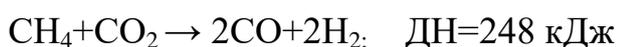


Рис. 2.8. Схема двухступенчатой очистки природного газа :
1-газовый компрессор; 2- сепаратор; 3-подогреватель; 4- аппарат гидрирования; 5- адсорбер с цинковым поглотителем.

В современных установках при давлении 2 МПа и выше при соотношении $(\text{CH}_4:\text{H}_2)=1:4$ остаточное содержание метана после паровой конверсии составляет 8—10%. Для достижения остаточного содержания CH_4 около 0,5% конверсию ведут в две стадии: паровая конверсия под давлением (первая стадия) и паровоздушная конверсия с использованием кислорода воздуха (вторая стадия). При этом получается синтез-газ стехиометрического состава и отпадает необходимость в разделении воздуха для получения технологического кислорода и азота.

Для получения водорода конверсией метана кислородом необходимо провести процесс по реакции неполного окисления метана. Реакция протекает в две стадии;



Значения констант равновесия реакций первой стадии настолько велики, что эти реакции можно считать практически необратимыми. В связи с этим повышение концентрации кислорода в газовой смеси сверх стехиометрического не приводит к увеличению выхода продуктов.

Повышение давления при конверсии кислородом, как и при конверсии водяным паром, термодинамически нецелесообразно; чтобы при повышенных давлениях добиться высокой степени превращения метана необходимо проводить процесс при более высоких температурах.

Рассмотренные процессы конверсии метана водяным паром и кислородом протекают с различным тепловым эффектом: реакции паровой конверсии эндотермические, требуют подвода теплоты; реакции кислородной конверсии экзотермические, причем выделяющейся теплоты достаточно не только для автотермического осуществления собственно кислородной конверсии, но и для покрытия расхода теплоты на эндотермические реакции паровой конверсии. Поэтому конверсию метана целесообразно проводить со смесью окислителей.

Автотермический процесс (без подвода теплоты извне) может быть осуществлен путем сочетания конверсии метана в соответствии с экзотермической реакцией и эндотермической. Процесс называется парокислородной конверсией, если в качестве окислителей используют

водяной пар и кислород, и парокислородовоздушной, если в качестве окислителей используют водяной пар, кислород и воздух.

Как тот, так и другой процесс нашли применение в промышленной практике. При проведении парокислородной конверсии получают безазотистый конвертированный газ, при проведении парокислородовоздушной конверсии—конвертированный газ, содержащий азот в таком количестве, которое необходимо для получения стехиометрической азотоводородной смеси для синтеза аммиака, т. е. 75% водорода и 25% азота.

Скорость взаимодействия метана с водяным паром и диоксидом углерода без катализатора чрезвычайно мала. В промышленных условиях процесс ведут в присутствии катализаторов, которые позволяют не только значительно ускорить реакции конверсии, но и при соответствующем избытке окислителей позволяют исключить протекание реакции:



Катализаторы отличаются друг от друга не только содержанием активного компонента, но также видом и содержанием других составляющих—носителей и промоторов. Наибольшей каталитической активностью в данном процессе обладают никелевые катализаторы на носителе—глиноземе (Al_2O_3).

Никелевые катализаторы процесса конверсии метана выпускают в виде таблетированных и экструдированных колец Рашига. Так, катализатор ГИАП-16 имеет следующий состав: 25% NiO, 57% Al_2O_3 , 10% CaO, 8% MgO.

Срок службы катализаторов конверсии при правильной эксплуатации достигает трех лет и более. Их активность снижается при действии различных каталитических ядов. Никелевые катализаторы наиболее чувствительны к действию сернистых соединений. Отравление происходит

вследствие образования на поверхности катализатора сульфидов никеля, совершенно неактивных по отношению к реакции конверсии метана и его гомологов. Отравленный серой катализатор удается почти полностью регенерировать в определенных температурных условиях при подаче в реактор чистого газа.

Активность зауглероженного катализатора можно восстановить, обрабатывая его водяным паром.

2.2. Термодинамика процесса $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$

Большие трудности в практическом осуществлении всех методов конверсии метана связаны со значительным тепловым эффектом: как эндотермичность реакций и, так и экзотермичность реакции создают проблему подвода или отвода тепла. В углекислотной конверсии метана при 700 - 800 °С на многих никелевых и платиновых катализаторах достигается равновесная конверсия в синтез-газ $\text{CO} + \text{H}_2$. В этих условиях одновременно осуществляется взаимодействие монооксида углерода с водяным паром. Протекание реакции приводит к тому, что в равновесии отношение $\text{CO}:\text{H}_2$ оказывается меньше 1, а конверсия CO_2 больше конверсии CH_4 . Лишь при 900°С и атмосферном давлении выход H_2 и CO приближается к 100%, а отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ к нулю.

На рис.2.9 и рис 2.10 показана зависимость равновесного выхода H_2 и CO в исходной системе $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ от температуры и давления.

Как видно из рис. 2.9. и 2.10., с повышением температуры выход водорода и CO возрастает, достигая предела вблизи 900°С. С ростом давления равновесная конверсия уменьшается.

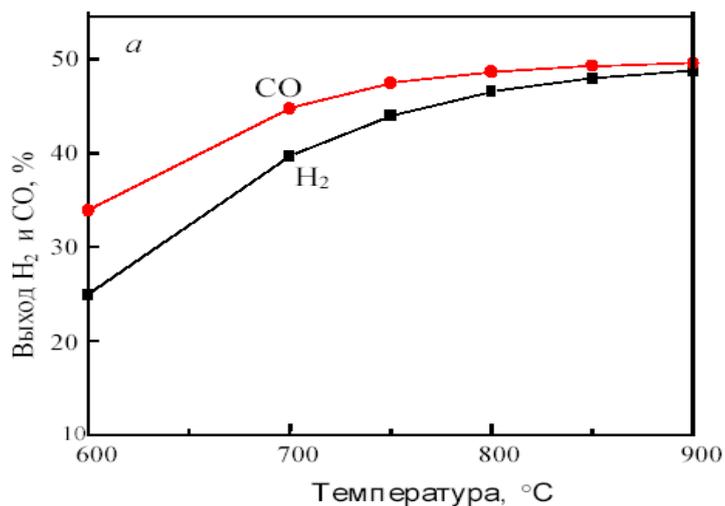


Рис. 2.9. Зависимость равновесного выхода H₂ и CO от температуры при 0,1 МПа в исходной смеси 1CH₄:1CO₂

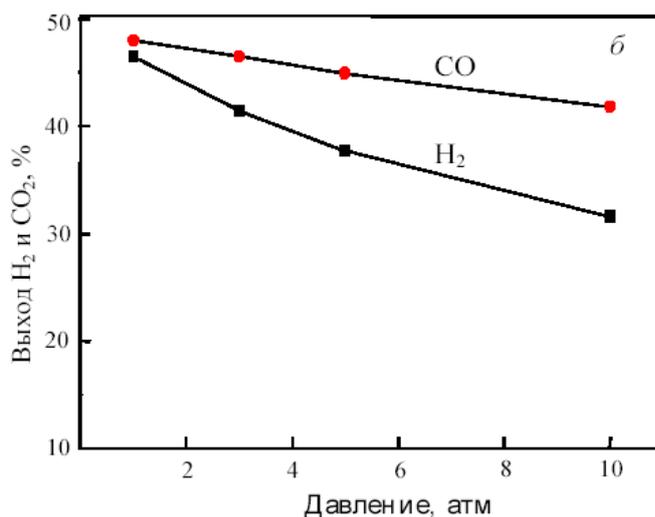


Рис. 2.10. Зависимость равновесного выхода H₂ и CO от давления при 800°C в исходной смеси 1CH₄:1CO₂

Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов - отравляемость коксом. Возможны два пути образования кокса при разложении метана:

- диссоциация метана



- реакция Будуара



Первая из них — эндотермическая, вторая — экзотермическая. Обе реакции могут быть представлены как стадии суммарной реакции. Однако в реальности они протекают при разных температурах: одна реакция — преимущественно при высоких температурах, другая — при низких температурах, и в реальных условиях кокс почти всегда образуется. Согласно термодинамическим соображениям суммарное углеотложение должно снижаться с повышением температуры. Часто углерод, диффундируя в металл, образуется на выходе из катализатора в виде нитей.

Одним из путей решения проблемы, связанной с подводом и отводом тепла при получении синтез-газа, является разработка процесса комбинированной конверсии смеси $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, в котором бы без дополнительного подогрева сочетались все реакции. Такую термонеutralную (автотермическую) конверсию можно осуществить, комбинируя углекислотную и кислородную конверсию метана в системе $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$. Термодинамический расчет процесса комбинированной конверсии, включающей все реакции, показывает, что в смеси 50% $\text{CH}_4 + (50 - x)\% \text{CO}_2 + x\% \text{O}_2$ при 800°C термонеutralность достигается при $x = 23\%$ (рис. 2.11).

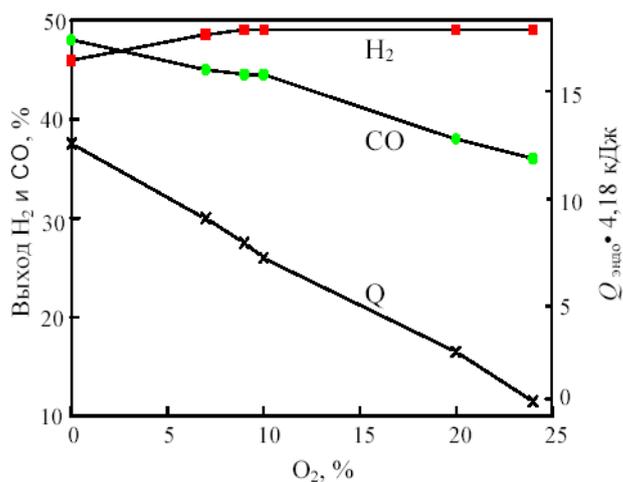


Рис. 2.11. Зависимость равновесного выхода H_2 и CO и теплового эффекта реакции (теплопоглощения) $Q_{\text{эндо}}$ при 800 °C и 0,1 МПа от содержания кислорода (x) в смеси 50% $\text{CH}_4 + (50-x)\% \text{CO}_2 + x\% \text{O}_2$

В реакции смеси 50% CH₄ + 27% CO₂ + 23% O₂ при 800 °С и 1 атм. равновесные выходы составляют: 49,3% H₂ и 36,5% CO, т.е. соотношение CO:H₂ сильно отличается от единицы.

Изменение соотношения исходных компонентов позволяет получить газ состава 1CO:1H₂ с одновременным сохранением термонеutrальности. Например, исходная смесь, содержащая 38% CH₄, 43% CO₂ и 19% O₂, при 800 °С и 1 атм. дает продукт состава 36,0% H₂ и 36,4% CO при нулевом тепловом эффекте. При повышении температуры получается избыток CO: при 900 °С — 34,6% H₂ и 38,0% CO, а при снижении температуры — избыток H₂: при 700 °С — 36,4% H₂ и 33,6% CO. В качестве примера на рис. 2.12 и 2.13 показаны зависимости равновесного выхода CO и H₂ от температуры и давления для исходной смеси 38 % CH₄ + 43% CO₂ + 19% O₂.

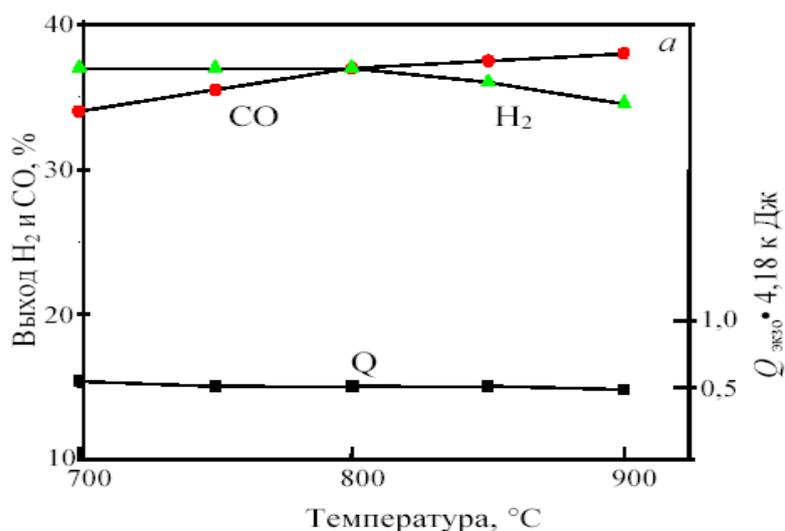


Рис. 2.12. Зависимость равновесного выхода CO и H₂ от температуры и давления для исходной смеси 38 % CH₄ + 43% CO₂ + 19% O₂.

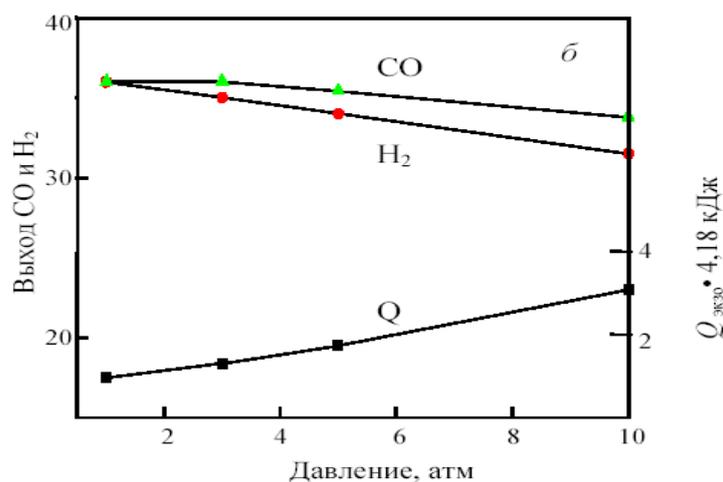


Рис. 13. Зависимость равновесного выхода H_2 и CO и теплового эффекта реакции (тепловыделения) $Q_{\text{эндо}}$ при 0,1 МПа от температуры (а) и при 800 °С от давления (б) в смеси 38% CH_4 + 43% CO_2 + 19% O_2

Важно отметить, что для этой смеси, в отличие от смеси 1 CO :1 H_2 , с ростом давления от 1 до 10 атм. равновесный выход продуктов уменьшается не намного, всего на 2—3%. Это позволяет интенсифицировать процесс путем увеличения давления без изменения соотношения продуктов и термонейтральности.

2.3. Получение синтез-газа методом прямого гомогенного окисления углеводородов кислородом.

Наиболее привлекательным из всех перечисленных методов получения синтез-газа является метод прямого гомогенного окисления углеводородов кислородом. Но за кажущейся простотой скрыты сложные разветвленно-цепные реакции.

Научная основа метода прямого гомогенного окисления - кинетика разветвлено-цепных процессов, созданная и успешно развиваемая учеными школы академика Н.Н.Семенова. Многие выдающиеся представители этой школы академики В.Н.Кондратьев, В.В.Воеводский, Н.М.Эмануэль, Н.С.Эниколопов внесли большой вклад в изучение процессов окисления углеводородов.

Процесс состоит из трёх основных стадий.

- Короткая начальная стадия является разветвленной цепной реакцией с явно выраженной S-образной кинетической зависимостью роста концентрации радикалов от времени.
- Вторая стадия представляет собой квазистационарную разветвлено-цепную реакцию с квадратичным обрывом цепей, медленным накоплением промежуточных продуктов и медленным разогревом.
- На третьей стадии происходит быстрое самоускорение за счет разветвления на продуктах реакции и теплового разогрева.

При выполнении комплекса экспериментальных исследований неполного фазного окисления метана, этана и их смесей при высоких давлениях работы проводились на установках различного масштаба с расходом газа от нескольких литров до 1000 м³/ч и реакторами диаметром от 5 до 30 мм. Изучали влияние материала поверхности реактора, в частности, покрывали стенки из коррозионно-стойкой стали кварцевыми вставками. Работали как с заранее перемешанными газами, так и при смешении их только в самом реакторе. В качестве окислителя применяли как кислород, так и воздух. Полученные результаты хорошо согласуются между собой и с результатами кинетического моделирования процесса. Это дает надежду на отсутствие проблем при масштабировании процесса и практически полной воспроизводимости результатов при сопоставимых условиях, что было подтверждено при испытаниях опытно-промышленной установки на Шебелинском газоконденсатном месторождении.

Таким образом, в настоящее время при давлении не более 7,0 МПа даже при однократном проходе через реактор можно с уверенностью получать метанол с суммарным выходом более 20кг на 1000м³ углеводородного природного газа.

Присутствие даже небольших добавок более тяжелых углеводородов, начиная с этана, не только значительно снижает температуру и рабочее давление процесса, но и заметно повышает выход целевых продуктов, что является положительным фактором при переработке попутного нефтяного газа, т.к. в его составе в довольно значительных количествах содержатся тяжёлые углеводороды.

Метод прямого окисления компонентов природного или попутного нефтяного газа кислородом воздуха может решить ряд проблем:

- " утилизацию низконапорных газов газовых месторождений;
- " утилизацию попутных нефтяных газов;
- " очистка атмосферы за счет удаления тяжелых углеводородов;
- " получение метанола для собственных нужд нефтегазовых компаний.

Развитие малотоннажного производства метилового спирта и других ценных кислородосодержащих продуктов стало возможным после разработки теоретических основ процесса прямого окисления Северодонецким филиалом ГИАП, Институтом Химической Физики им. Н.Н. Семенова, Донецким институтом "ЮЖНИИГипрогаз", проведения серий лабораторных экспериментов и отработки в 1984–1995гг технологии на опытно-промышленной установке по производству метанола производительностью 100 т/год на Шебелинском газоконденсатном месторождении, реально подтвердивших теорию и показавших возможность масштабирования.

Технология получения метанола из природного или попутного нефтяного газа путем прямого окисления может быть адаптирована к углеводородам любого состава, не требует подвоза большого количества расходных материалов, не использует катализаторы и поэтому нечувствительна к примесям, обычно отравляющим катализаторы.

На основании проведенных исследований можно сказать, что процесс прямого окисления метана в метанол имеет следующие принципиальные преимущества:

- "возможность создания модульных, автоматизированных установок, обслуживание которых не требует высококвалифицированного персонала, а слабая зависимость себестоимости продукции от масштабов производства делает возможным их рентабельную эксплуатацию;
- "отсутствие дополнительных затрат тепла на превращение углеводов, что позволяет считать процесс энергосберегающим;
- "побочные кислородосодержащие продукты (фенол, формальдегид) образуются в небольшом количестве и могут быть использованы как товар для повышения эффективности производства, что позволяет сделать его экологически чистым и безотходным;
- "большая гибкость относительно состава сырья позволяет перерабатывать углеводородные газы различного состава, в том числе попутные нефтяные газы, ШФЛУ и др.;
- "газофазный характер реакций обуславливает нечувствительность процесса к небольшим примесям соединений (например, серы), являющихся ядом для катализаторов;
- " возможность использовать для окисления атмосферный воздух;
- "отсутствие принципиальных ограничений на дальнейшее совершенствование процесса и повышение мощности единичных агрегатов, в зависимости от конкретных условий, параметров газа и имеющейся инфраструктуры процесс может быть реализован в различных вариантах, включая каскадное расположение реакторов, рециркуляцию окисляемых газов или комбинацию этих схем.

Поэтому при создании малотоннажного производства метанола из углеводородных газов некаталитическим методом привлекательным является метод прямого окисления метана и его высших гомологов на основе достаточно простой технологии, позволяющей в одну стадию получить продукты, имеющие спрос и являющиеся исходным сырьём для многих химических процессов.

Установка по производству метанола из низконапорного или попутного нефтяного газа путем прямого окисления (в дальнейшем УПМпо) выполнена в блочно-комплектном исполнении в виде модулей заводского изготовления, перевозимых к месту предполагаемого строительства железнодорожным и автомобильным транспортом.

Главным достоинством установки по производству метанола методом прямого окисления является ее способность перерабатывать "жирный" нефтяной газ, что является крайне важным для данного проекта.

Местом привязки подобной установки может быть выбран любой комплекс нефтяного или газового месторождения, на котором имеются: газопровод высокого давления; инженерные сооружения; система энергообеспечения; газопровод среднего давления.

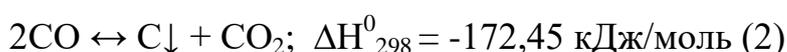
Таким образом, сегодня реально на роль промышленных малотоннажных установок могут претендовать установки прямого гомогенного окисления углеводородных газов кислородом воздуха и установки, использующие в качестве генератора синтез-газа газодизели.

В перспективе список претендентов может пополниться установками конверсии углеводородных газов на основе плазмохимических реакций, установками, работающими на основе термоядерных реакторов, установками на основе высокоэффективных катализаторов.

2.4. Получение синтез газа паровой конверсией природного газа аэрозольным нанокатализом

В настоящее время наиболее распространённым методом получения синтез-газа является паровая конверсия природного газа аэрозольным нанокатализом, состоящего, в основном, из метана. Синтез-газ применяется в производстве аммиака, метанола, уксусной кислоты и др.

При паровой конверсии метана протекают реакции:



Технология аэрозольного нанокатализа позволяет улучшить показатели проведения процесса паровой конверсии метана.

В ходе исследовательской работы были исследованы эксперименты для определения оптимальных условий процесса паровой конверсии метана аэрозольным катализом в виброожиженном слое. При этом изменялись следующие параметры: температура в интервале 600 – 700 °С; время пребывания; катализатор (Fe₂O₃ и NiO); концентрация катализатора; объём инертного носителя; концентрация исходных реагентов.

В таблице представлены первые результаты экспериментальных работ, проведённых в реакторе объёмом 80 см³ при концентрации никелевого катализатора примерно 1 г/м³ реакционного объёма.

Технология аэрозольного катализа позволит уменьшить себестоимость получаемого продукта за счёт снижения температуры процесса, количества и цены катализатора, металлоёмкости.

Таблица 2.1

Т	Расход воды	Расход CH ₄	CH ₄ :H ₂ O (мол.)	V _ш	τ	Концентрация, %об.			
	мл/мин	л/час		см ³	с	CO ₂	CH ₄	CO	H ₂
590	0,04	7,2	1:1,25	20	4,8	0,24	73,50	0,39	13,60
600	0,04	2,0	1:4,50	20	7,0	0,12	72,65	0,19	1,92
600	0,04	1,7	1:5,30	30	6,5	1,79	61,54	0,39	31,57
695	0,04	1,47	1:6,80	40	5,0	1,55	76,07	0,19	8,03

2.5. Выводы к главе II

Получение метанола из природного газа в компактных установках - новое направление, и многие процессы еще недостаточно изучены. В то же время метанол - одно из самых экологически чистых и практически идеальных топлив. И, самое главное, получение его основано на безграничных и возобновляемых ресурсах – метане.

Главным достоинством установки по производству метанола методом прямого окисления является ее способность перерабатывать "жирный" нефтяной газ, что является крайне важным методом для получения синтез-газа.

Местом привязки подобной установки может быть выбран любой комплекс нефтяного или газового месторождения, на котором имеются: газопровод высокого давления; инженерные сооружения; система энергообеспечения; газопровод среднего давления.

Таким образом, сегодня реально на роль промышленных малотоннажных установок могут претендовать установки прямого гомогенного окисления

углеводородных газов кислородом воздуха и установки, использующие в качестве генератора синтез-газа газодизели.

ГЛАВА III.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В ФГУП ВИМИ создан демонстрационный стенд для испытания технологии получения синтез-газа из углеводородного топлива при атмосферном и повышенном давлениях, разработана конструкция генератора синтез-газа. Разработана также и освоена в укрупненном масштабе технология приготовления блочных катализаторов на металлическом и керметовом носителях, устойчивых к работе в условиях больших тепловых нагрузок, для процессов селективного окисления и автотермического риформинга углеводородов; наработаны опытные партии катализаторов.

Катализаторы с уникальными термомеханическими и каталитическими свойствами не имеют мировых аналогов, позволяют эффективно и стабильно генерировать синтез-газ из газового и жидкого топлива в компактных реакторах.

Испытания, проведенные на НПО "Сатурн" по совместной работе генератора получения синтез-газа путем окисления природного газа под давлением и опытной камеры сгорания газовой турбины, показали стабильность работы генератора. Это открывает обширные перспективы применения данных разработок в таких областях как генерирование синтез-газа в топливных процессорах на борту автомобилей, осуществление высокоэкономичного и экологически чистого сжигания смеси синтез-газа в тепловых двигателях разного типа (ДВС, дизели, газовые и жидкостные турбины).

3.1. Совершенствование процесса газификации углеводородного сырья. Повышение надежности процесса получения синтез-газа.

Специалисты фирмы «Sud-Chemie AG» (Вайсхаупт Р., Германия) исследовали процесс получения синтез-газа, повышение его надежности и пришли к выводу, что совершенствование очистки и конверсии СО повышает надежность процесса получения синтез-газа.

В настоящее время газификация представляет собой сложную технологию, обеспечивающую решение двух важнейших проблем энергетики будущего.

1. Газификация позволяет заменить нефть в качестве единственного источника энергии.

2. Газификация позволяет превращать тяжелые нефтяные остатки на НПЗ в ценные продукты.

Это особенно важно теперь, когда наблюдается тенденция к утяжелению перерабатываемых нефтей, и нефтепереработчики стремятся к углублению переработки. Такая переработка приводит к образованию больших объемов тяжелых остатков.

Кроме того, разработка технологий, направленных на снижение выбросов CO_2 , также является движущей силой газификации.

В технической литературе часто рассматривают в качестве положительного примера интегрированный газификационный комбинированный цикл, который интегрирует газификацию в электростанцию с комбинированным циклом. Электростанция, построенная с применением дтакой технологии, может быть более эффективной в генерировании электроэнергии, чем стандартная ТЭЦ благодаря использованию отходящего тепла для выработки электричества.

В промышленности за рубежом успешно применяются несколько процессов газификации. Большинство процессов пригодны для переработки широкого диапазона углеводородов - сырье, включая природный газ, уголь, нефтяной кокс, тяжелые нефтяные остатки, бункерное топливо, а также биомассу, древесину, пластики и/или отходы.

Газификация – это некаталитический процесс, который иногда называют частичным окислением. С химической точки зрения это смесь нескольких эндотермических и экзотермических реакций, термического крекинга и паровой конверсии.

Независимо от процесса газификации, сырья и планируемого применения полученного газообразного продукта синтез-газ нуждается в очистке. К числу часто встречающихся примесей, которые могут осложнить дальнейшую переработку синтез-газа, относятся CO_2 , H_2O , H_2S , COS , HCN , N_2 , Ar , CH_4 и NH_3 . Кроме удаления примесей, по мнению немецких специалистов, в зависимости от назначения газа - необходимо отрегулировать стехиометрию синтез-газа или полностью превратить CO в CO_2 и водород.

Рассмотрим аспекты очистки синтез-газа, а также разные стратегии окисления CO , предлагаемые немецкими специалистами.

Многие типичные виды сырья имеют повышенные уровни серы и металлов в виде тяжелых остатков. В процессе конверсии углеводородов в синтез-газ эти примеси превращаются в H_2S , COS и другие серосодержащие соединения. Железо и никель превращаются в карбонилы металлов. Сернистые соединения обычно удаляют на разных ступенях промывки. Некоторые способы промывки позволяют удалять сернистые соединения до определенного уровня, включая COS , но некоторые не достигают цели. В этом случае обязательна отдельная ступень гидролиза

COS с последующей ступенью удаления H₂S, потому что он является ядом для катализаторов, применяемых в последующих процессах.

Карбонилы металлов должны разлагаться в контролируемых условиях. Обе цели могут быть достигнуты в одной операции, например, в реакторе с двумя слоями катализатора, катализатором деметализации наверху и катализатором гидролиза COS в нижнем слое.

Карбонилы железа и никеля разлагаются при температурах около 180°C на металлы и CO. Реакция протекает на горячей поверхности высокосернистого инертного материала, ожидаемая поглощающая способность для Fe и Ni составляет около 5-10% (по массе). Объемная доля карбониллов металлов, выводимых из синтез-газа, составляет менее 1 млн⁻¹

Слой катализатора часто называют защитным слоем для катализатора гидролиза COS, который утрачивает активность вследствие отложения Fe и Ni. В некоторых конструкциях защитную операцию выполняют в отдельном реакторе. COS может гидролизироваться до H₂S: $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$

Катализатор промотирует реакцию гидролиза даже в тех случаях, когда содержание CO, H₂ и H₂S в газе высоко, во избежание нежелательного расхода водорода вследствие гидрирования COS. Кроме того, не должны протекать нежелательные побочные реакции, например, окисление вода-газ и/или метанизация. Типичные рабочие условия следующие.

Температура, оС	150-250
Давление, кгс/см ² (10 ⁴ Па)	8-60
Отношение пар/газ, моль/моль	>0,1

После процесса газификации содержание COS, как правило, составляет 100-4000 млн⁻¹ (по объему). После гидролиза COS его объемная доля снижается до <10 млн⁻¹ (по объему). Промышленные катализаторы гидролиза COS успешно применяются на многих заводах Германии и других стран.

Однако бывают и неудачи. Например, на одном итальянском НПЗ с установкой (интегрированный газификационный комбинированный цикл) в схеме произошел резкий подскок температуры во время пуска.

Катализатор COS промотирован хромом-оксидом алюминия. Во время пуска синтез-газ сразу после газификации поступает в слой катализатора. Этот газ с высоким содержанием водорода (45-50%) инициирует восстановление гексавалентного хрома до тривалентного хрома в экзотермическом процессе. Из-за высокой концентрации водорода отвод тепла осуществлялся медленно, что привело к неконтролируемому температурному режиму со всеми вытекающими последствиями.

В зависимости от назначения сырого очищенного синтез-газа отношение $\text{CO} : \text{H}_2$ необходимо регулировать. Для производства водорода или синтеза аммиака целью прогресса является максимальный выход H_2 .

Для синтеза метанола требуется отношение $\text{H}_2 : \text{CO}$, равное 2:1. Для регулирования этого отношения используют реакцию окисления «вода-газ», в которой увеличивается доля H_2 за счет CO : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \Delta\text{H}$

Почти любое стехиометрическое отношение может быть достигнуто путем разделения общего потока газа и окисления только части этого потока.

В принципе существуют две различные концепции реакции окисления CO после газификации. Это реакция очищенного от серы газа и реакция газа с высоким содержанием серы.

Основное различие между этими двумя методами заключается в том, что сырье для этой реакции не должно содержать серу, так как сера является ядом для катализаторов. Это может быть достигнуто с помощью стандартных систем обессеривания. Чаще всего применяют ступень промывки. Однако возможны и другие способы очистки. Процесс обессеривания газификации состоит из высокотемпературной (HTS) и низкотемпературной (LTS)

реакции, протекающих последовательно. Число и характер этих ступеней реакции зависят от количества CO, который должен быть конвертирован, а также от приемлемого уровня утечки CO. Типовая установка состоит из двух HTS и одной LTS ступеней конверсии с системой охлаждения между реакторами.

В реакции обессеривания - газификации конверсии подвергаются потоки, содержащие серу (сернистый газ). Типовая установка состоит из трех конвертированных ступеней с теплообменниками, а иногда вводят водяной пар по мере необходимости. В таблице 3.1 приведены характеристики катализаторов как для систем с реакцией окисления CO, так и для стандартных условий эксплуатации.

Таблица 3.1

Показатель	Конверсия сернистого газа		Конверсия обессеренного газа
	HTS	LTS	
Тип	Fe-Cr-Cu	Cu-Zn	Co-Mo
Температурные процессы, С ⁰	280-540	175-28	270-480
Рабочее давление, кгс/см ²	Вплоть до 45	До 45	До 70.
Содержание CO на входе, моль%, в сухом виде	Вплоть до 50	1,5-5	Вплоть до 50
Содержание CO на выходе, моль% в сухом виде	1-10	0,75-0,5	1-5

Наиболее наглядным способом иллюстрации различий, т.е. преимуществ и недостатков обеих концепций, является сравнение характеристик катализаторов на конкретном примере ниже будут подробно рассмотрены только аспекты получения синтез-газа.

В таблице 3.2 приведен типичный состав газа на выходе с установки газификации тяжелых нефтяных остатков с последующим гидролизом COS и обессериванием для процесса обессеривания-газификации.

Таблица 3.2

Состав сырья	Моль %, в сухом виде
CH ₄	0,12
CO	44,58
CO ₂	9,26
H ₂	44,93
N ₂	0,19
Ar	0,95

Поскольку вода является одним из реагентов в реакции превращения CO, количество водяного пара оказывает большое влияние на уровень утечки CO. По экономическим соображениям стремятся вести процесс с небольшим количеством водяного пара. Поэтому подбор соответствующего катализатора подчинен особенностям этой технологии. Учитывая упомянутый состав газа, процессы конверсии малосернистого и сернистого газа можно вычислить.

Таким образом, процесс конверсии малосернистого газа может протекать с меньшим количеством водяного пара. В двухступенчатом процессе содержание CO может быть снижено с 44,6 до 2,2% в условиях конца пробега (EOR). Без дополнительного водяного пара остаточный CO может далее конвертироваться до менее, чем 0,5% на LTS –ступени.

В процесс с применением газа с высоким содержанием серы CO можно конвертировать с 44,6 до 1,8% (EOR) в две ступени при использовании несколько большего количества водяного пара по сравнению с концепцией, основанной на применении обессеренного газа. Для достижения уровня CO ниже 1% необходимо ввести дополнительное количество водяного пара перед проведением реакции в третьем реакторе. Поэтому уровень конверсии, достигнутый в условиях EOR, оказывает большое влияние на выбор между

двумя концепциями. Сравнительное исследование помогает найти оптимальное решение с учетом всех ограничений и условий в каждом конкретном случае.

Для каждой из возможных трех ступеней реакции катализаторный слой меньше для варианта с применением малосернистого газа. Однако, считая на единицу продукции, катализатор в этом варианте стоит значительно дороже. В рассматриваемом примере затраты на катализатор для всех трех концепций реакторов суммарно приблизительно одинаковы.

Как упоминалось выше, в варианте с обессеренным газом требуется газ, не содержащий серы. Поэтому объемная доля серы должна быть снижена, по меньшей мере, до $0,1 \text{ млн}^{-1}$. В варианте с сернистым газом требуется удаление серы после ступени конверсии CO. Кроме того, катализаторы в варианте с газом, не содержащим серы, подвергаются более сложной обработке перед загрузкой в реакторы и более чувствительными к ядам и сбоям в режиме эксплуатации.

Если учитывать термодинамику реакции превращения CO, то более низкий уровень утечки CO достигается при более низких температурах. Однако более высокие температуры позволяют рекуперировать теплоту реакции в степени, достаточной для генерирования пара высокого давления. Следовательно, пар высокого давления может быть использован для нужд завода, а это может влиять на принятие окончательного решения в пользу той или иной концепции.

Значительный опыт промышленного применения катализаторов конверсии CO показывает, что случавшиеся неудачи способствовали более глубокому изучению материалов для производства катализаторов и совершенствованию их свойств.

Известной проблемой в конверсии CO в HTS-режиме является нежелательное увеличение перепада давления.

Немецкими специалистами выявлены следующие причины повышения перепада давления.

- Высокая степень конверсии приводит к экзотермической реакции с резким повышением температуры.
- Низкое отношение S/G может благоприятствовать образованию C по механизму реакции Бодуарда.
- Высокое давление может вызвать капиллярную конденсацию.
- Унос воды может ослабить материал катализатора и вызвать утечку его частиц.

Высокую экзотермичность, а также образование углерода в реакции Бодуарда можно подавить путем увеличения подачи водяного пара. Это благоприятно отражается на равновесии. Однако кинетика реакции замедляется. Во время запуска катализатора рекомендуется поддерживать давление на уровне ниже 30 бар ($1\text{бар}=1\times 10^5\text{Па}$) во избежание капиллярной конденсации во время влажного восстановления катализатора. Кроме того каждый сброс давления при запуске или в процессе конверсии следует производить медленно.

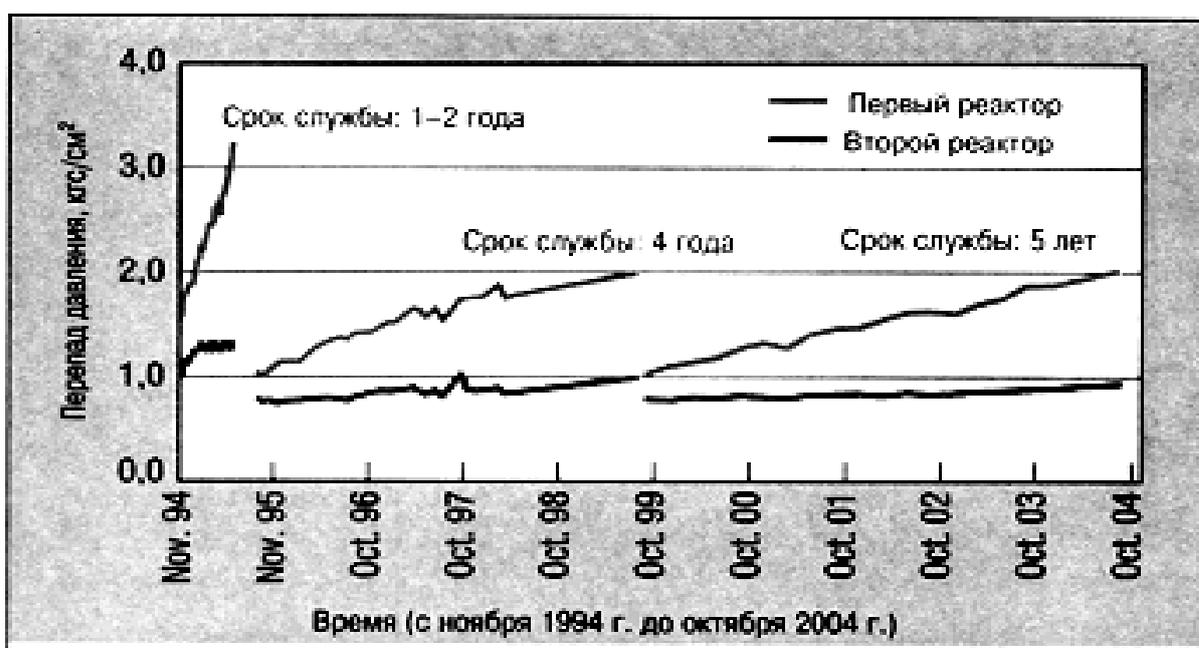


Рис. 3.1.Повышение стойкости катализатора к боковому раздавливанию

Влияние прочности катализатора к боковому раздавливанию на перепад давления можно показать на примере установки газификации, работающей в Германии. Установка состоит из системы конверсии обессеренного газа с двумя HTS-реакциями. После пуска реакторов конверсии в течение одного года перепад давления увеличился с 1,5 до >3 кгс/см². Анализ работавшего катализатора показал, что его стойкость к боковому раздавливанию составляет 130Н. Благодаря оптимизации производства стойкость катализатора к раздавливанию была повышена до 150 Н, а на второй ступени до 170 Н в среднем (таблетированный катализатор 6X6 мм). Результаты этого усовершенствования наглядно показаны на рисунке, иллюстрирующем динамику перепада давления в стандартных условиях процесса.

3.2. Процесс пиролиза для выработки синтетического газа

Ученые из Университета Миннесоты под руководством профессора Лэнни Шмидта разработали процесс пиролиза, позволяющий вырабатывать синтетический газ - смесь водорода и угарного газа. Еще одним продуктом реакции является аммиак.

По сообщению, разработан катализатор, позволяющий осуществлять пиролиз любой органики со скоростью, в 100 раз превышающей показатели существующих установок, и при в 10 раз меньшем объеме реактора.

Новая технология позволяет обойтись без метанола и превращать углеводное или углеводородное сырье непосредственно в синтез-газ путем нагревания до 800–1000°C. При этом в угарный газ конвертируется до 70% содержащегося в сырье углерода.

Сложность переработки растительного сырья в этанол заключается в необходимости разрушения химических связей целлюлозы—материала, обеспечивающего жесткость растительных клеток. Разрушение связей приводит к высвобождению молекул простых сахаров, которые с помощью

ферментации перерабатываются в этанол или другие виды топлива. Для этого требуется гидролиз целлюлозы под воздействием высокой температуры и давления и длительная обработка специальными ферментами.

Масло или сахарный сироп распыляются с помощью автомобильного инжектора на пористый керамический диск, покрытый катализатором из родия и церия. Нагревание катализатора необходимо только для запуска процесса, а после начала химической реакции высвобождается достаточно энергии для разложения следующей порции молекул масла или углевода.

Суть новой технологии заключается в исключительно быстром испарении исходного материала и смешении его с воздухом до взаимодействия с катализатором, что исключает вероятность его обугливания и загрязнения реакционной поверхности. Пиролиз протекает менее чем за 50 миллисекунд; теплоотдача процесса составляет около одного мегаватта на квадратный метр.

3.3. Парниковые газы – сырье для производства синтез-газа: новые подходы в создании каталитических систем.

В докладе президента РАН академика Юрия Осипова на Общем собрании Российской академии наук, проходившей в конце марта 2007 г., одним из важнейших научных достижений РАН в 2006 отмечено получение синтез-газа из метана и углекислоты.

В рамках Программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы энергетики: Теоретические основы технологии моторных топлив и базовых нефтепродуктов из не нефтяного сырья» учеными Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения обнаружено новое явление: кардинальное изменение селективности катализатора при размещении его в наноразмерных каналах керамической мембраны.

На основе этого явления созданы каталитические системы.

С помощью которых осуществлена важная реакция, в которой два парниковых газа—метан и углекислота превращаются в синтез-газ, являющийся сырьем для получения моторных топлив и ряда продуктов тяжелого органического синтеза, масштаб производства которых измеряется миллионами тонн в год. Выполнен цикл работ по созданию принципиально новой технологии получения углеводородов из оксидов углерода и водорода.

3.4. Выводы по главе III

Когда типовой стандартный катализатор COS поставляют в восстановленном виде, хром уже находится в трехвалентном положении. Восстановление протекает безопасным и контролируемым способом, выделенным в дополнительную производственную ступень. Кроме того настойчиво рекомендуется начинать процесс введением только N_2 и небольшого количества технологического газа. После того, как подскок температуры начинает снижаться, можно постепенно увеличить подачу технологического газа.

Таким образом, в процессе газификации применяют разные технологии с использованием различных видов сырья. Условия процесса, разумеется, изменяются в зависимости от избранной технологии и состава сырья. Область применения получаемого сырого (неочищенного) газа является определяющим фактором для определения глубины на ступенях очистки и конверсии. Кроме того важно понимать, что желаемый результат может быть на основе альтернативных компенсаций.

ГЛАВА IV.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА

4.1. Промышленные установки для переработки попутных и природных газов

Работы по созданию установки СИНТОП-300 проводились в Экспериментальном комплексе «Новые энергетические технологии» Института высоких температур РАН (ИВТ РАН) с участием ЗАО «Новые Каталитические Технологии» (Москва) в 2002-2005 г.

На установке СИНТОП-300 реализованы следующие технологические стадии:

- парциальное окисление метана кислородом воздуха в синтез-газ с одновременной выработкой электроэнергии,
- очистка синтез-газа от основных каталитических ядов, его компримирование до $P = 5,0-7,0$ МПа,
- синтез метанола из синтез-газа по однопроходной схеме без рециркуляции,
- конверсия метанола-сырца в диметиловый эфир (ДМЭ),
- конверсия метанола-сырца в высокооктановый компонент бензина.

Основная задача при создании «Синтоп-300»-определение влияния масштабных факторов на работу всех элементов комплексной установки.

Масштабирование химического реактора сжатия (ХРС) осуществлено переходом с двухцилиндрового дизельного двигателя на серийный четырехцилиндровый дизельный агрегат Д245 Минского моторного завода. Производительность генератора синтез-газа выросла с $24 \text{ м}^3/\text{час}$ до $240 \text{ м}^3/\text{час}$, состав получаемого синтез-газа не изменился (% об.): H_2 $22 \div 23$, CO –

12÷14, CO₂–1,5÷2,2, метан–1,5÷1,7, O₂<0,5%, остальное–азот. На валу дизеля установлен обратимый асинхронный мотор-генератор, который при запуске служит стартером, а при подаче газа вырабатывает электроэнергию.

На рис. 4.1 представлена принципиальная схема химико-технологической части установки “Синтоп-300”.

После очистки и компримирования синтез-газ поступает в каскад реакторов получения метанола, после которых собранный метанол сырец конвертируется в высокооктановые компоненты моторных топлив (бензин) или ДМЭ. Производительность СИНТОП-300 составила: по метанолу - 1000 л/сутки, по высокооктановым компонентам моторных топлив (бензину) – 300 кг/сутки.

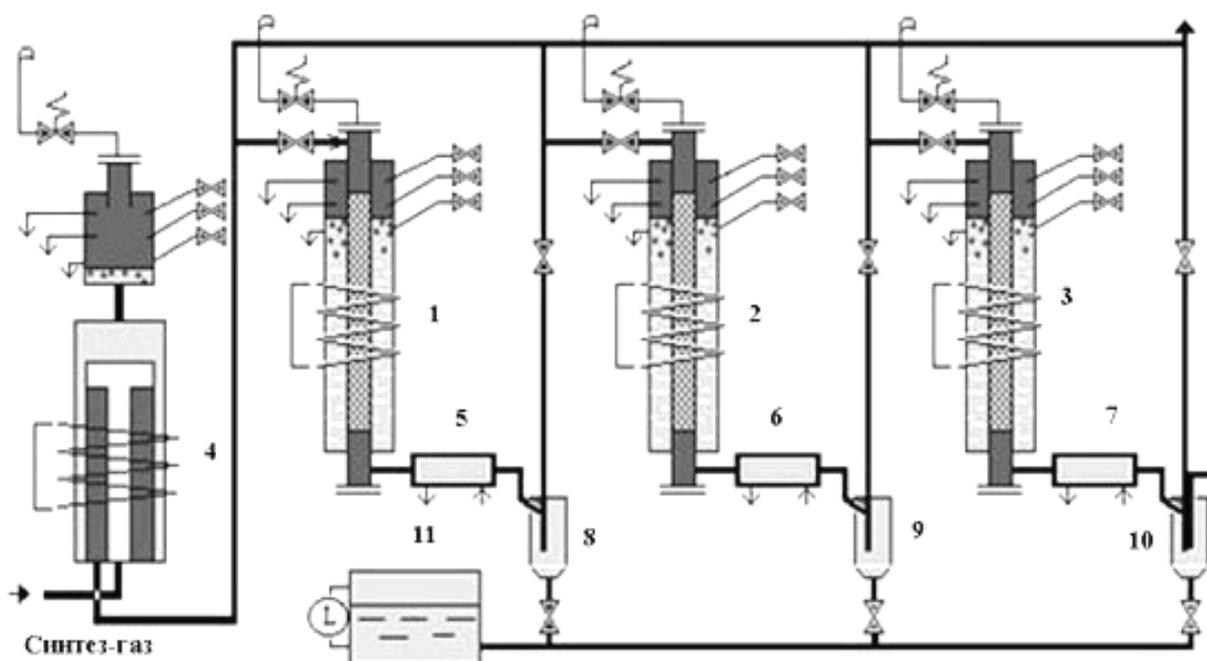


Рис. 4.1 Схема химико-технологической части по производству метанола. 1, 2, 3–реакторы метанольные, 4–реактор кислородный, 5,6, 7–холодильники, 8, 9, 10–сепараторы, 11–бак метанола.

Основные результаты научно-исследовательских работ на СИНТОП-300:

- Осуществлено 8-10-кратное масштабирование всех элементов технологии.
- Нарботаны опытные партии метанола и бензина.
- Подтверждены энергетические и технологические характеристики, массовые балансы для дальнейшего масштабирования технологии на установку «Энергосинтоп-10000».

В рамках собственной производственной программы по созданию установок для переработки газового и углеводородного сырья компания «Энергосинтоп - Инжиниринг» изготовила первую промышленную установку «Энергосинтоп-10000».

ООО «Энергосинтоп - Инжиниринг» проектирует и производит модульные установки для утилизации непосредственно в местах добычи всего объема сжигаемого попутного нефтяного газа, низконапорного газа, шахтного метана или излишков природного газа. Указанное газовое сырье, а при необходимости и излишки прямогонного бензина или газового конденсата в рамках единой технологии перерабатываются в высоколиквидные продукты - метанол, ПБФ, высокооктановый бензин и др.

Создание «Энергосинтоп-10000» проходило в рамках широкой международной кооперации. Поставщики основного оборудования и катализаторов –ведущие российские, украинские и европейские предприятия химического и общего машиностроения, производители катализаторов.

Уже в декабре 2006 года на ОАО «Коломенский завод» завершилось изготовление одного из ключевых элементов установки «Энергосинтоп-10000» - генератора синтез-газа на базе модифицированного дизельного двигателя. Агрегат прошел заводские испытания и принят специалистами компании. В июне 2007 года завершены поставки катализаторов получения метанола и высокооктановых компонентов моторных топлив (бензина).

В отличие от всех существующих разработок, конверсия углеводородных газов в синтез-газ реализована с использованием модифицированного дизельного двигателя, вырабатывающего кроме синтез-газа электроэнергию. Получаемой в процессе работы дизельного двигателя энергии достаточно для последующего компримирования синтез-газа и каталитического преобразования в товарные продукты. Эта особенность обеспечивает компактность и энергонезависимость установок, а также низкую себестоимость продукции.

Сырьем для первой промышленной установки служит природный газ. Целевой продукт переработки - метанол. Годовое потребление газа –около 20 млн. куб. м, проектная производительность установки–12 400 тонн/год метанола.

Установки такого типа представляют интерес для утилизации попутного нефтяного газа, переработки низконапорного или природного газа малых месторождений с получением метанола и/или высокооктановых компонентов моторных топлив (бензина).

С помощью установок и технологий обеспечивается:

1. Переработка газа и другого сырья в местах добычи. Переработка природного газа, попутного газа, газов забалансных, низконапорных и малых месторождений, другого сырья с получением товарных продуктов (*производство бензина, метанола и др.*).
2. Решение экологических проблем, выполнение условий лицензионных соглашений: устраняется сжигание газа на факелах.
3. Независимость от объектов энергообеспечения, существующей инфраструктуры и транспортных схем. Установки энерго- и теплообеспечены, пригодны к использованию в удаленных районах.
4. Экономия капитальных вложений и издержек производства.

К проектированию и изготовлению оборудования привлечены ведущие организации России и Украины, имеющие многолетний опыт создания агрегатов и промышленных производств. Начало пуско-наладочных работ намечено на июль 2007 года.

На установке «Энергосинтоп-10000» реализованы следующие технологические стадии:

- парциальное окисление «сухого газа» кислородом воздуха в синтез-газ с одновременной выработкой электроэнергии (покрытие более 90% потребностей установки в электроэнергии),
- очистка синтез-газа от основных каталитических ядов, его компримирование до $P = 5,0$ МПа,
- синтез товарного технического метанола из синтез-газа по схеме с рециркуляцией,
- конверсия части технического метанола в высокооктановый компонент бензина и другие продукты.

Основная задача опытно-промышленной установки «Энергосинтоп-10000» -промышленная апробация принятых технических решений, определение влияния масштабного фактора, подтверждение технико-экономических показателей.

Масштабирование химического реактора сжатия (ХРС) осуществлено переходом с четырехтактного дизельного агрегата Д245 Минского моторного завода на многоцилиндровый агрегат производства ОАО "Коломенский Завод".

Производительность генератора синтез-газа выросла с $240 \text{ м}^3/\text{час}$ до $12500 \text{ м}^3/\text{час}$, состав получаемого синтез-газа (% об.):

H ₂	26÷27,
CO –	14÷15,
CO ₂ –	2,5÷3,1
метан –	0,5÷0,7
O ₂	<0,5,
остальное–	азот.

На валу дизеля установлен синхронный генератор, который при подаче газа вырабатывает электроэнергию.

После очистки и компримирования синтез-газ поступает в реактор получения метанола, после которого полученный технический метанол (содержание основного вещества более 97% мас.) отправляется на склад. Для демонстрации технологии получения бензина 1000 т/г технического метанола конвертируется в высокооктановые компоненты моторных топлив (бензин).

Производительность «Энергосинтоп-10000»: по метанолу-37,2 т/сутки, по высокооктановым компонентам моторных топлив (бензину)–1,1 т/сутки.

- Осуществлено 20-40-кратное масштабирование всех элементов технологии до промышленного масштаба.
- Подтверждены энергетические и технологические характеристики, массовые балансы.

4.1.1 Новая технология получения синтез-газа.

Предлагается процесс преобразования углеводородных газов (природных, попутных, шахтных и т.д.) в метанол, бензин или другие углеводородные жидкости в зависимости от потребностей рынка.

Установка, на которой осуществляются преобразования, с инженерной и технологической точки зрения уникальна.

Во-первых, в отличие от всех существующих разработок, конверсия углеводородных газов в синтез-газ реализована с использованием модифицированного дизельного двигателя, вырабатывающего кроме синтез-газа электроэнергию. Получаемой в процессе работы дизельного двигателя энергии достаточно для последующего компримирования синтез-газа и каталитического преобразования в полезный продукт. Эта особенность обеспечивает компактность и энергонезависимость установки.

Во-вторых, технология позволяет вовлечь в производство не только газы, но и имеющие ограниченный сбыт или невысокую стоимость углеводородные жидкости (прямогонный бензин, легкие фракции газоконденсата) с получением из этого сырья высокооктановых бензинов. Это позволяет организовать непосредственно в месте добычи высокорентабельное производство с комплексной утилизацией всего углеводородного сырья.

Себестоимость производства при цене газа \$10/1000 м³ и фракции газоконденсата (н.к.–140°С) \$188/тонна (средне Западно-Сибирская):

- 1 т метанола – \$55
- 1 т бензина (типа Аи-92) из газа – \$155
- 1 т бензина (типа Аи-95) из газа и газоконденсата – \$180

Насколько нам известно, ни одна из предлагаемых на рынке технологий или установок не обеспечивает таких показателей в нише малых производств, размещаемых в местах добычи.

Большое внимание было уделено созданию генератора синтез-газа, поскольку в существующих сегодня в мире технологиях эта первая стадия процесса получения жидких целевых продуктов является наиболее сложной, энергоемкой и дорогой (50–60% от стоимости всего производства).

Разработка, масштабирование и освоение технологии проводилось в Экспериментальном комплексе “Новые энергетические технологии” Института высоких температур РАН (ИВТ РАН) с участием ЗАО “Новые каталитические технологии”.

В качестве базового агрегата для получения синтез-газа из метана был выбран химический реактор сжатия (ХРС), который представляет собой модифицированный дизельный двигатель. Следует отметить, что именно факт использования практически готового промышленного изделия сыграл решающую роль в этом выборе.

В теоретическом плане основной проблемой является обеспечение цепной реакции воспламенения газовой смеси при низких коэффициентах избытка (недостаток) окислителя α , значения которого лежат в диапазоне 0,4–0,5. Как известно, эта область характеризуется процессом медленного горения в отличие от области с более высокими значениями α , где сгорание носит взрывообразный характер.

В инженерном плане наиболее сложной проблемой, кроме выбора и реализации способа воспламенения смеси, является управление совместно работающими цилиндрами модифицированного промышленного дизеля.

Принцип работы химического реактора сжатия (ХРС)

Поскольку в качестве базового агрегата используется серийный четырехтактный дизельный двигатель, при изменении его функционального назначения основные циклы его работы сохраняются.

Подготовленная газовоздушная смесь компримируется в турбокомпрессоре самого агрегата (если он имеет дополнительный привод от вала двигателя) или в отдельном нагнетателе и подается в цилиндры. В такте сжатия происходит дополнительный подогрев топливного заряда, и в конце такта смесь воспламеняется с помощью электрической искры в случае

применения газового мотора, или происходит самовоспламенение, если используется двигатель компрессионного типа. Момент воспламенения газовой смеси является ключевым, и при кажущейся простоте именно в нем заключаются основные проблемы. Для получения синтез-газа с составом компонентов, приемлемым для последующей переработки в метанол или ДМЭ, необходимо воспламенить смесь в объеме, чтобы обеспечить необходимые параметры для полного прохождения процесса парциального окисления за время, которое определяется несколькими угловыми градусами поворота коленчатого вала двигателя в зоне верхней мертвой точки (ВМТ).

Другими словами, смесь должна воспламениться, и при последующем дожигании температура должна достигнуть значений 1900–2100К. Затягивание воспламенения выводит процесс в зону за ВМТ, где наблюдается резкий спад температуры, что сопровождается замедлением скорости реакции, повышенным сажеобразованием, снижением содержания водорода, ухудшением соотношения H_2/CO , химическим недожогом метана и повышением концентрации кислорода. На рисунке 1 приведена индикаторная диаграмма процесса воспламенения газовой смеси в цилиндре ХРС при коэффициентах избытка (недостатка) окислителя $\alpha = 0,4$.

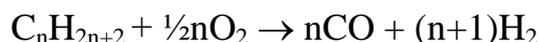
Так как вышеописанный процесс носит циклический характер, то для повышения производительности агрегата, снижения его веса и улучшения удельных характеристик необходимо использовать в качестве базового высокооборотные дизельные двигатели. С числом оборотов 1100–1500 об/мин, достаточно высокой степенью сжатия 13,5–17 и максимально допустимым давлением в цилиндрах в зоне ВМТ 14,0–16,0 МПа. Следует отметить, что энергия, необходимая для поджига богатой газовой смеси, достаточно высока, и для обеспечения цепной реакции в объеме цилиндра она должна превышать потери тепла в стенки, что достигается

намного более сложными средствами, чем в обычном газовом моторе или компрессионном двигателе.

Таким образом, в конце такта сжатия – начале расширения при правильно выбранных параметрах и мерах, обеспечивающих прохождение реакции в заданное число оборотов время, получается практически термодинамически равновесный состав синтез-газа, который немедленно “замораживается” в пределах такта расширения и совершения механической работы. Температура при этом падает до 600–700К.

Существует ряд способов корректировки состава синтез-газа, снижения сажеобразования, понижения “жесткости” процесса, каждый из которых может быть применен с учетом поставленной задачи. Например, известный способ впрыска пара в цилиндры двигателя или в топливный заряд на входе позволяет несколько изменить соотношение H_2/CO , но приводит к снижению электрической мощности, что в отдельных случаях может оказаться экономически не выгодным. Следующие за рабочим ходом такты всасывания смеси и сжатия отличаются от обычных для четырехтактного двигателя тем, что в случае работы в режиме ХРС имеет место внешнее смесеобразование, при котором концентрация метана в воздухе лежит вне зоны взрываемости. Однако сжатие такой смеси в цилиндре за счет изменения показателя политропы дает существенно более низкую температуру, чем традиционное сжатие воздуха, что необходимо учитывать при выборе величины предварительного подогрева. Наддув воздуха с помощью штатного турбокомпрессора или отдельного агрегата практически обеспечивает необходимую температуру, а величина этого наддува определяет производительность ХРС по синтез-газу. Ограничениями являются допустимая для данного дизеля величина наибольшего давления P_z и технико-экономические соображения, поскольку для наддува необходимы дополнительные энергозатраты.

При соблюдении всех выше изложенных соображений и использовании модифицированного дизельного двигателя вполне реальной задачей является создание генератора синтез-газа, в котором реализуется классический процесс неполного термического окисления углеводородов:



Преимущества новой технологии получения синтез-газа

Данный тип генератора синтез-газа имеет очевидные преимущества:

- - в одном агрегате удастся совместить компрессор для сжатия рабочей смеси, камеру сгорания и реактор, в котором осуществляется конверсия метана, охладитель получившегося синтез-газа от температуры 2200К до 620–750К с одновременной выработкой электроэнергии электрогенератором, находящимся на валу дизеля. Высокие параметры процесса: давление до 10,0–15,0МПа и температура свыше 2000К обеспечивают скорость прохождения парциального окисления метана за 10^{-2} – 10^{-3} сек. В этом плане рабочий цилиндр двигателя получается совершенно уникальным элементом по своей универсальности, так как в нем происходят все выше перечисленные процессы;
- - модельный ряд (типоразмеры) производимых в мире дизельных двигателей настолько велик, что на их базе можно создавать ХРС с производительностью по синтез-газу от $10\text{нм}^3/\text{час}$ до 10–20тыс. $\text{нм}^3/\text{час}$, не создавая новых специальных агрегатов;
- - использование тепла экзотермической химической реакции парциального окисления осуществляется в самой удобной форме – выработке электроэнергии. Таким образом, за вычетом механических потерь, потерь тепла в систему охлаждения и затрат энергии на сжатие вся энергия газа идет на совершение полезной работы и выработку целевого продукта – синтез-газа. Поскольку все это происходит в

одном агрегате, потери минимальны. Весь процесс от подачи топливовоздушной смеси до выхлопа готового синтез-газа происходит при числе оборотов 1500об/мин и даже более, поэтому он близок к адиабатическому;

- -дизель может в режиме ХРС работать как с наддувом, так и без него; это дает возможность использовать газ любого давления от 0,1–0,5 МПа до 10 МПа;
- - даже самые крупные транспортные дизельные агрегаты достаточно компактны по сравнению с традиционными установками по получению синтез-газа.

4.2. Высокотемпературные прямоточные реакторы (ВТР) для получения синтез-газа.

Реакторы ВТР являются прямоточными камерами сгорания с уникальными возможностями управления, осуществляемыми в них технологическими процессами. ВТР работают при температурах до 3500К (при разбросе температур по сечению реактора не выше 20 градусов), причем скорость изменения температуры реакционной смеси, проходящей через реактор, может достигать 10000° в секунду. Реактор обычно работает под давлением 4-50 атмосфер, однако при необходимости давление в нем может достигать сотни атмосфер. Особенностью реакторов ВТР является также их высокая производительность при малых размерах. ВТР могут быть использованы для любых высокотемпературных процессов химических технологий, в частности, для получения синтез-газа из природных и попутных газов, тяжелых продуктов нефтеперегонки (мазутов), каменных углей, сланцев, древесных опилок, торфа, и др.

Надо отметить, что получение синтез-газа с помощью ВТР не только рентабельно, но и в большинстве случаев выгоднее, чем его производство другим способом. А так как синтез-газ в химической и нефтехимической

промышленности является полупродуктом для получения метанола, дизельного топлива, бензина, автомобильных масел, а также для синтеза аммиака и стоимость его производства составляет существенную долю стоимости всей технологической цепочки получения вышеуказанных продуктов (до 50%), то создание технологий на базе ВТР будет существенным прорывом. Кроме синтез-газа, в этом процессе можно получать ацетилен и водород.

При переработке в ВТР мазутов, древесных опилок, торфа можно получать бензин, дизельное топливо, масла (минуя получение синтез-газа) и кокс.

Высокий КПД превращения химической энергии в тепловую, сравнительно малые габариты, высокая степень управляемости, безынерционность (выход на рабочий режим менее минуты), а также возможность использования практически любого жидкого или газообразного топлива обуславливают высокую перспективность использования ВТР в энергетических установках малой и средней энергетики.

Установки с использованием ВТР позволяют разрабатывать разнообразные технологии уничтожения токсичных отходов.

4.3. Автоматизированный топливный процессор получения синтез-газа

Для проведения реакции паровой конверсии природного газа в синтез-газ разработан эффективный теплопроводный катализатор на сетчатом носителе регулярной структуры. С использованием этого катализатора изготовлен и испытан интегрированный по теплу блок риформера с удельной производительностью по синтез - газу до 0,13 м³/ч.

Проведены исследования по разработке компактных и надежных топливных процессоров - устройств получения из углеводородного топлива водородсодержащего газа для питания топливных элементов. В основе

действия топливного процессора для энергоустановок на основе ТОТЭ лежат каталитические процессы селективного окисления, паровой и автотермической конверсии углеводородного топлива в синтез-газ.

Для осуществления реакции паровой конверсии природного газа разработан новый теплопроводный катализатор на сетчатом носителе регулярной структуры. С использованием катализатора изготовлен и испытан интегрированный по теплу блок риформера для проведения реакции паровой конверсии природного газа в синтез-газ. Риформер включает: нагревательное устройство (двухступенчатое сжигание природного газа) для разогрева конструкции и поддержания тепловых режимов, узел с сопряженными по теплу экзотермическими и эндотермическими каналами с высокотеплопроводным катализатором, рекуперативный теплообменник-испаритель.

На основе блока риформера создан первый в России автоматизированный топливный процессор получения синтез-газа, необходимого для питания энергоустановок на базе ТОТЭ.

Топливный процессор включает: блок сероочистки природного газа, интегрированный блок риформера, систему подачи природного газа, воды, воздуха, контрольно-измерительные датчики температуры, давления, расходов реагентов, систему автоматизированного управления и регулирования работой топливного процессора (измерение и регистрация температур, давлений, расходов, а также управление расходами реагентов, запорными и переключающими клапанами, пусковым устройством риформера). Результаты испытаний топливного процессора показали следующие результаты:

- устойчивая работа при изменении расхода природного газа от 0,15 до 1,3 м³/час;
- производительность по синтез-газу - до 5 м³/час;
- содержание Н₂ в синтез-газе - 75% об.;

4.4. Малотоннажные промышленные установки для глубокой переработки природных и попутных нефтяных газов

Одна из важнейших задач современной науки и промышленности – создание технологических процессов, которые позволят сохранить невозобновляемое энергетическое углеводородное сырьё: газ, нефть и конденсат. Между тем, в мире менее 10% нефти идёт на химическую переработку, остальные 90% перерабатываются на топливо и сжигаются. Ещё более пессимистичные цифры по природному газу.

Попутный нефтяной газ – ценнейшее углеводородное сырьё, из-за отсутствия экономически эффективных технологий переработки просто сжигается на в нефтедобывающих регионах. По оценкам экспертов, ежегодно в мире сжигается 100 млрд. кубометров попутного нефтяного газа.

Более 50% углеводородного сырья добывается на малых и средних нефтяных и нефтегазовых месторождениях. Время создания больших агрегатов прошло, и возникла потребность в малотоннажных установках по утилизации попутного нефтяного газа. На основе анализа этапов «жизни» нефтяного месторождения можно рассчитать мощности единичного технологического модуля для утилизации нефтяного газа на каждом из этапов. В отсутствие потребителя нефтяного газа вблизи месторождения, реальных вариантов использования газа на месте добычи не так много:

- малая газовая энергетика;
- переработка в моторное топливо или метанол на основе GTL-технологий;
- выделение пропан - бутановых фракций и транспорт их до потребителей в контейнерах-цистернах или баллонах.

В отличие от газов природных горючих, состоящих, в основном, из метана, нефтяные попутные газы содержат значительные количества этана, пропана, бутана и др. предельных углеводородов. Кроме того, присутствуют

пары воды, а иногда и азот, углекислый газ, сероводород и редкие газы - гелий и аргон.

Количество попутных газов, приходящееся на 1 тонну добытой нефти, зависит от условий формирования и залегания нефтяных пластов и может колебаться от нескольких десятков до нескольких сотен кубометров. ПНГ в отличие от природных, состоящих, в основном, из метана, содержат значительные количества этана, пропана, бутана и других предельных углеводородов. Кроме того, присутствуют пары воды, иногда азот, углекислый газ, сероводород и редкие газы, такие как гелий и аргон.

При сжигании попутного нефтяного газа, горит не только метан - основной компонент углеводородного газа, но и широкая фракция углеводородов: пропан, бутан, гексан и прочие. За год в атмосферу выбрасывается около сотни тысяч тонн вредных веществ - оксидов и диоксидов углерода, азота, углеводородов, сажи. При этом исходные продукты менее вредны для окружающей среды, чем продукты их горения. Сжигание ПНГ, за счёт большого потребления кислорода и теплового излучения, способствует усилению парникового эффекта.

Таким образом, проблема рационального использования ПНГ-комплексная: техническая, экологическая, экономическая.

Во всём мире не одно десятилетие ведутся поиски альтернативных источников энергии. Водород, биотопливо, этанол, метанол, смесь бензина с этанолом или метанолом по ряду технических и экономических причин сегодня не могут решить проблему в целом.

На ближайшее десятилетие реальным ключом к решению проблемы утилизации попутного нефтяного газа могут стать GTL-технологии ("Газ-в Жидкость"), которые позволяют не только кардинально решить проблему экологического загрязнения атмосферы, но и получить альтернативные источники энергии и сырья для газохимии.

Классические процессы получения синтез-газа, метанола и синтетических моторных топлив каталитическим методом паровой или паро-углекислотной конверсии углеводородных газов за последние 100 лет доведены до высокой степени совершенства. Но технико-экономические расчёты показывают, что создание таких производств экономически обосновано только при производительности 400–500 тысяч тонн метанола в год. При сегодняшних ценах на сырьё, оборудование и энергоносители, а также учитывая тенденцию к непрерывному росту потребности в товарной продукции, граница эта может сместиться к 250-300 тысячам тонн в год.

Назвать такое производство "малотоннажным" вряд ли уместно, представить такое производство на нефтепромысле - тем более. Запроектировать, изготовить и построить такую установку в России под силу только крупным компаниям. Учитывая, что сегодня экономическая ситуация в Европе и в США вынуждает нефтехимические компании продавать заводы по производству метанола из природного газа, появляется возможность приобрести часть установок этих заводов, провести их реконструкцию и, адаптировав к условиям конкретного региона России, построить их вблизи магистрального газопровода. Расчёты показывают, что такая схема значительно дешевле, чем инвестирование в новое строительство.

Сегодня более половины углеводородного сырья в мире добывается на малых и средних нефтегазовых месторождениях, и потребность в блочных, мобильных малотоннажных установках по переработке природного и попутного нефтяного газа многократно возросла.

В мировом энергобалансе наибольшая доля приходится на нефть (39%), вторым по значимости в структуре энергопотребления является природный газ (21%). Далее следует каменный уголь (13%), бурый уголь (10%), ядерная энергия (13%), прочие энергоносители (4%)

Концепция создания малотоннажных промышленных установок в принципе отличается от крупнотоннажных процессов и базируется на блочно-модульном исполнении, при котором завод-изготовитель выпускает отдельные модули в виде законченных изделий высокой заводской готовности. Это позволяет свести монтажные работы на месте строительства в основном к монтажу блоков и прокладке внешних коммуникаций. Необходимы также принципиально новые технологические решения, позволяющие сделать процесс получения метанола более простым и рентабельным в условиях малотоннажного производства.

Можно выделить два основных направления в разработке малотоннажных газохимических процессов:

- двухстадийные технологии на основе предварительной конверсии углеводородов в синтез-газ и
- одностадийные технологии на основе прямого окисления углеводородных газов.

В первом случае усилия сводятся, в основном, к созданию более компактных и менее энергозатратных процессов получения синтез-газа.

Среди разрабатываемых новых российских малотоннажных технологий можно отметить следующие основные подходы к получению синтез-газа:

- традиционные методы получения синтез-газа путем паровой или парокислородной конверсии (ВНИИГАЗ, ООО "ОМЗ-Нефтегазовые проекты", "Метапроцесс", Центр ЮКОС, ООО "Фастинжиниринг");
- получение синтез-газа на базе энергохимических технологий с использованием газодизельных двигателей (ИНХС РАН, ИВТАН, "Энергосинтоп");
- получение синтез - газа на базе ракетных технологий (ИНХС РАН, НПО "Энергомаш", ФГУП "Исследовательский центр им. М.В. Келдыша");

- использование высокотемпературных ядерных реакторов

Известны работы по использованию для получения синтез-газа газовых турбин. Одностадийная технология на основе прямого окисления углеводородных газов в метанол разрабатывается в ИХФ РАН и ИПХФ РАН совместно с ООО "АМТЕК инжиниринг". Кроме того, в ИХФ РАН совместно с ВНИИОС разрабатывается процесс окислительной конденсации метана в этилен.

Работы по созданию генератора синтез-газа (ГСГ) на основе модифицированного газодизеля проводились на протяжении последних лет в ряде организаций. Принципиальная возможность такого метода была предложена в пятидесятые годы прошлого века. Исследования проводились как в России, так и в Украине.

В Институте высоких температур (ИВТ АН) была создана опытно-промышленная установка, в которой синтез-газ получают в газодизеле, а затем в каталитических реакторах получают метанол, высокооктановый бензин или диметиловый эфир. Научно-исследовательские работы, выполненные в Экспериментальном комплексе "Новые энергетические технологии" ИВТ АН позволили создать базу для разработки промышленной установки, в которой в качестве ГСГ применён модифицированный тепловозный газодизель Д-49 (рис. 4.2).

Преимуществами такого ГСГ является его компактность и многофункциональность. Газодизель одновременно является приводом электрогенератора, что делает установку привлекательной в качестве промысловой установки, утилизирующей природный или попутный нефтяной газ и генерирующей тепловую и электрическую энергию.

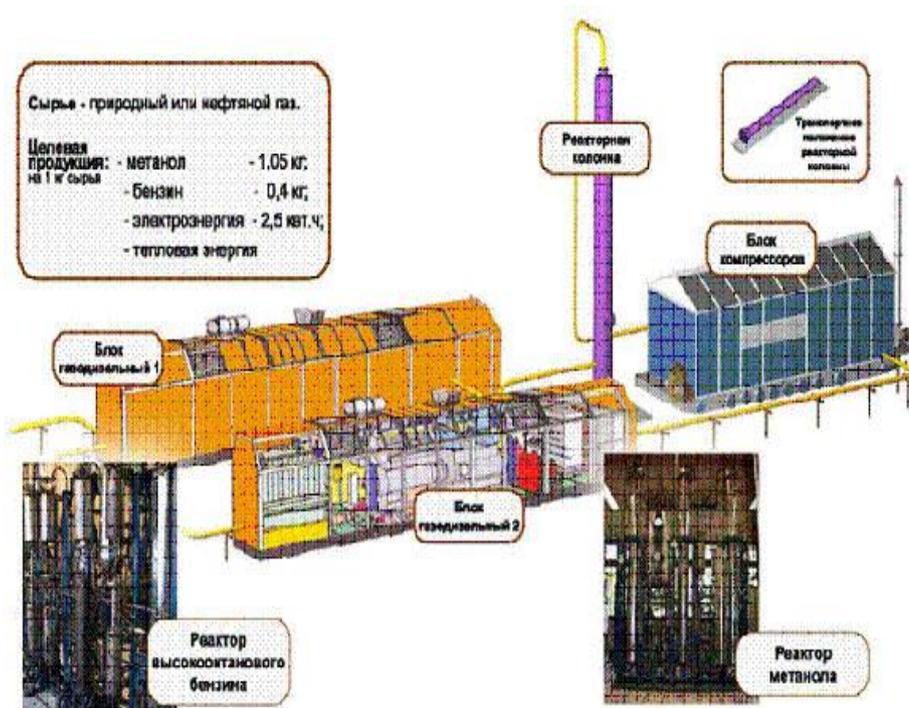


Рис.4.2 Блочно-модульная энергетическая установка "Энергосинтоп"

ООО "АМТЕК инжиниринг" совместно с ЗАО "Энергосинтоп инжиниринг" и рядом проектных и исследовательских организаций является Генеральным проектировщиком установки. Для организации промышленного выпуска предстоит решить ряд научных и организационных проблем.

Ведутся теоретические и опытно-исследовательские работы по изучению возможности использования в качестве генератора синтез-газа ракетного двигателя с последующим получением метанола, диметилового эфира и высокооктанового топлива. На экспериментальной установке Приморского НТЦ были получены многообещающие результаты. По мнению специалистов, этот метод имеет большие перспективы.

Аналогичные работы ведутся в Исследовательском центре им. М.В. Келдыша. Создана установка на основе трехкомпонентного генератора синтез-газа, использующая опыт создания жидкостных ракетных двигателей

(рис.4.3). Это позволяет спроектировать весьма перспективную промышленную малотоннажную установку получения метанола.

Создание малотоннажной газохимии на основе попутного газа или низконапорного природного газа из собственных источников сырья открывает возможность удовлетворить местные потребности в метаноле, моторном топливе, сухом газе.

Малотоннажные промышленные установки требуют принципиально - иного подхода к концепции построения, например блочно-модульное исполнение, позволяющее заводу-изготовителю выпускать отдельные модули в виде законченных изделий высокой заводской готовности. Монтажные работы на месте строительства, в основном, сводятся к монтажу блоков, прокладке внешних коммуникаций и к соединению разъёмов.

Всёвозрастающий интерес в России и во всём мире к децентрализованному производству ценных жидких продуктов из природного или попутного нефтяного газа, а также ужесточение экологических требований при добыче нефти дало толчок для разработки новых высокоэффективных технологий, связанных с модернизацией первой, наиболее энергозатратной и дорогой, стадией получения синтез-газа.

Во многих странах ведутся работы по осуществлению одностадийного процесса синтеза метанола непосредственно из метана, минуя стадию получения синтез-газа или совмещая с ней.

Существует ряд разработок, где в отличие от традиционной, рассмотренной выше энергопотребляющей технологии, предлагается использовать реакцию частичного окисления метана при высокой температуре и недостатке кислорода, что сопровождается большим тепловыделением, а процесс может быть некаталитическим, что значительно удешевляет и упрощает его. Инженерное воплощение этих идей предлагается совершенно различным. Например, в качестве исходных агрегатов для

создания генераторов синтез-газа используется энергетические агрегаты, в которых могут быть получены высокие температуры. К ним относятся ядерные реакторы, ракетные двигатели, газовые турбины, модифицированные дизельные двигатели и др.

На протяжении последних десятилетий во многих организациях проводились теоретические и опытно-исследовательские работы по возможности использования ракетного двигателя (плазмохимические реакции) в качестве генератора синтез-газа, далее получения из него диметилового эфира и высокооктанового топлива. На экспериментальной установке Приморского НТЦ были получены, по мнению специалистов, замечательные результаты, этот метод имеет большие перспективы, но до промышленного внедрения пока далеко. Ведутся разработки плавучих энерго-технологических комплексов, в которых в качестве генератора синтез-газа используется охлаждающий контур ядерного реактора четвертого поколения

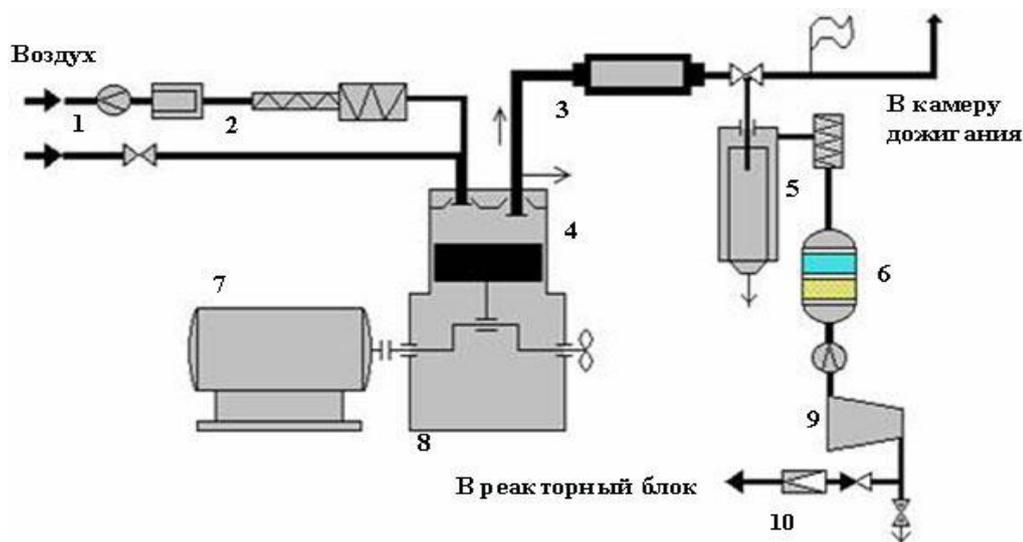


Рис. 4.3 Схема генератора синтез-газа.

- 1, 4, 10 – фильтры, 2 – теплообменник, 3 – охладитель воздушный,
 5 – охладитель водяной, 6 – влагоуловитель, 7 – мотор-генератор,
 8 – модифицированный дизель, 9 – компрессор.

4.5. Получение синтез-газ (H_2+CO) из метана и метанола в микрореакторах

Разработан способ получения синтез-газа (H_2+CO) из метана и метанола в микрореакторах разборных и неразборных с внешним и с внутренним обогревом и с различного типа микроканальными пластинами. Массовые доли водорода 32 % и оксида углерода до 17 % при температуре реакции 850°C.

Микрореактор парциального окисления метана ($36\times36\times24$ мм³, 10 микропластин) обеспечивает производительность по водороду до 430 л/ч, что соответствует тепловой мощности около 1000 Вт. Микрореактор паровой конверсии метанола ($42\times42\times34$ мм³) обеспечивает производительность по водороду до 140 л/час, что соответствует тепловой мощности около 400 Вт.

Бортовой генератор синтез-газа (табл.4.1) позволяет получать на борту автомобиля синтез-газ, используемый в качестве водородсодержащей добавки к углеводородному топливу, улучшающей показатели работы двигателя внутреннего сгорания (ДВС). Добавка синтез-газа (6-10 % об.) обеспечивает устойчивую работу двигателя на обедненных топливных смесях.

Обеспечивает получение синтез-газа из углеводородного топлива на борту автомобиля во время работы двигателя.

Может использоваться как топливный процессор автономных энергоустановок малой и средней мощности.

Бортовой генератор состоит из каталитического реактора для воздушной конверсии углеводородного топлива в синтез-газ, систем дозирования топлива и воздуха, устройства для запуска генератора, системы охлаждения генератора и микропроцессорного блока управления.

Использование топливных смесей обеспечивает:

- Уменьшение расхода топлива в условиях городского цикла на 20-25 %.
- Снижение содержания CO и NOx в выходящих газах до норм Евро-4.
- Уменьшение расхода топлива на холостом ходу на 40%.

Таблица 4.1
Технические характеристики генератора

Топливо	Природный газ, сжиженный газ, бензин, попутный нефтяной газ
Производительность по синтез-газу, м ³ /ч	от 5 до 25
Состав синтез-газа, об. %	H ₂ - до 32; CO - до 15; CO ₂ - до 3; CH ₄ - до 1; N ₂ - остальное,
Мощность, потребляемая блоком управления, Вт	до 200
Напряжение, В	12; 24
Температура эксплуатации, °С	от -40 до +45
Ресурс работы генератора, ч	до 20000

4.6. Получение водорода и синтез-газа в одном реакторе

По словам исследователей из Китая, две ключевых для получения топлива будущего реакции могут быть весьма эффективно осуществлены в одном реакторе, важным конструкционным элементом которого является разделительная мембрана.

Группа исследователей под руководством Ханхуя Ванга (Haihui Wang) из Института Технологии Южного Китая создала экспериментальную установку, комбинирующую расщепление воды и получение водорода с получением синтез-газа (смеси монооксида углерода и водорода) из метана.

Синтез-газ может быть превращен в топливо из жидких углеводородов с помощью процесса Фишера-Тропша.

Предыдущие исследования показали, что реакцию разложения воды можно инициировать, нагревая ее в трубке, созданной из проницаемой для кислорода мембраны МІЕСМ (кислородопроницаемая и обладающая электронной проводимостью мембрана–*mixed oxygen ion and electron conducting membrane*). Разложение воды на водород и кислород–процесс равновесный, но равновесие смещается в сторону продуктов разложения при покидании кислородом сферы реакции через мембрану.

Ванг продемонстрировал, что кислород, проходящий через мембрану, может реагировать с метаном с образованием синтез-газа. Реакция, приводящая к образованию синтез-газа, поддерживает низкую концентрацию кислорода снаружи мембраны низкой, что позволяет создавать требуемый градиент концентрации. Градиент способствует тому, что кислород продолжает проходить через мембрану, ускоряя разложение воды.

4.7. Выводы по главе IV

1. Изучены технологические схемы установок для паровой и пароуглекислотной конверсии метана в синтез-газ на основании принципиально новых конструкции реактора со встроенным в него прямоточным парогенератором.
2. Установлено, что разработанные методы позволяют:
 - получать синтез-газ с диапазоном мольных соотношения $H_2 : CO$ от 1,6 до 4,6 при температуре конверсии 800 – 900°C и давлении 5 атм;
 - достигать производительность по синтез-газу от 200 - 400 л/час, а при масштабировании до 100 000 л/час;

- получать синтез-газ с суммарным содержанием CO_2 и CH_4 менее 8,5%, что позволяет использовать синтез-газ в процессах GTL без дополнительной корректировки его состава;
 - стабильно работать в непрерывном режиме в течение 300 часов.
3. Показано, что разработанные методы конверсии метана позволяют получить синтез-газ с мольным соотношением $\text{H}_2 : \text{CO}$, необходимым для процессов синтеза жидких углеводородов.
 4. Рассмотрено влияние состава исходной смеси и температурного режима на состав получаемого синтез-газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время для получения синтез-газа используются, в основном, два способа - конверсия с водяным паром легких углеводородов, первичного природного газа, тяжелого бензина и очищенных отходящих газов и частичное окисление углеродсодержащего сырья, от природного газа до жидких с высоким молекулярным весом или твердых карбонатных материалов.

Автотермический риформинг является альтернативным способом, использующим в качестве сырья легкие углеводороды. Этот способ объединяет особенности частичного окисления и конверсии с водяным паром в одном реакторе. В различных вариантах этого способа исходный газ частично окисляется в специальной печи и образующиеся в результате горячие газы проходят через слой катализатора, где происходит конверсия с водяным паром.

Кроме того, в последние годы появились новые разработки, а также усовершенствованные традиционные способы получения синтез-газа из углеводородного сырья, а также оборудования для осуществления данного процесса.

В настоящее время в связи с ограниченными запасами нефти большое внимание уделяется поискам альтернативных источников углеводородного сырья. Наиболее перспективное направление—эффективное использование природного газа. Селективное каталитическое окисление метана кислородом (далее СКО) является многообещающим процессом для получения синтез-газа, который широко используют в синтезе метанола, а также высших углеводородов, спиртов и альдегидов, например, в процессе Фишера-Тропша.

Некоторые новые нетрадиционные методы получения синтез-газа из метана, такие, как электрохимическое окисление или конверсия с углекислым газом в термодиффузионном реакторе, находятся в стадии исследовательской проработки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Способ получения синтез-газа/ Кубиков В.Б., Майдунов Н.П., Розовский А.Я
2. Переработки угля в синтез-газ / Готфрид В.Э.; Кустов Б.А.; Кореньков В.И.; Шкобаль М.Р.; Ноздренко Г.В.; Попов Ю.С. – Оpubл. 10.11.1995 г. 6. Патент 2052492 РФ. Способ получения синтез-газа и газификатор вертикального типа / С. Р. Исламов, С. Г. Степанов, А. Б. Морозов, О. С.
3. М.: Недрa, 1976. – 280 с. 4. Козюков Е.А Крылова А.Ю. Искусственные горючие газы и жидкие топлива. М.:
4. Геращенко И.О., Лapidус А.Л. Лабораторный реактор парoуглекислотной конверсии природного газа. // Газохимия. № 4-5 (14-15) октябрь - ноябрь 2010 года.
5. Геращенко И.О., Лapidус А.Л. О влиянии промышленных выбросов углекислого газа на климатические изменения.// Вестник Самарского государственного технического университета. № 1, 2011 года. <http://elibrary.ru/item.asp?id=16346259>
6. Геращенко И.О., Лapidус А.Л. Расчет процесса теплоотдачи при синтезе Фишера-Тропша. // Технологии нефти и газа. № 5 октябрь 2011 года.
7. И.О.Геращенко. // Лабораторный реактор парoуглекислотной конверсии природного газа// Тезисы докладов. Научный семинар по газохимии в Российском Государственном Университете нефти и газа им. И.М. Губкина, 11 июня 2010г.
8. И.О.Геращенко. // Реактор паровой и парoуглекислотной конверсии легких углеводородов для получения газа, содержащего водород и окись углерода (синтез-газа)//. Патент на изобретение. Заявка № 2010134600/05(049120). Решение о выдаче патента на изобретение 06.12.2011г.

9. Бекаев Л. С., Марченко О. В., Пинегин С. П. и др. Мировая энергетика и переход к устойчивому развитию – Новосибирск: Наука, 2000. – 300с.
10. Шиллинг Г.-Д., Бонн Б., Краус У. Газификация угля / Пер. с нем. и ред. С. Р. Исламова – МЖ Недрa, 1986 – 175 с.
11. Караханов Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 6. С.69.
12. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа: Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
13. Н. И. Курбатов, А. К. Зайцев – Конверсия природного газа в жидкое топливо // журнал «Потенциал», 1996. № 11. С. 44–52.
14. Krylov O.V., Mamedov A.Kh., Mirzabekova S.R. Catal. Today, 2000 г. v. 32, № 4, p. 173–189.
15. Назарбеков М.Н., Каюмов Ш.А., Бабаханов Х.С., Арифджанов А.А., Сафаев М.М. Технология получения широких легких углеводородных фракций из горючих сланцев. Сборник тезисов республиканской научно-технической конференции. «Кимё ва озик овқат саноатлари ҳамда нефт газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари». - Ташкент 2011.
16. Эргашева Д.К., Мукольянц А.А., Бабаханов Х.С. Некоторые особенности получения жидких углеводородов из природного газа. Сборник тезисов республиканской научно-технической конференции. «Кимё ва озик овқат саноатлари ҳамда нефт газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари». -Ташкент 2011.
17. Эргашева Д.К., Кузиев Ф Б Мукольянц А.А., Бабаханов Х.С. Совершенствование процесса газификации углеводородного сырья. Региональная центрально-Азиатская международная конференция ХТ-12 Ташкент.2012.
18. <http://www.oil-gas.ru>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Микрореактор

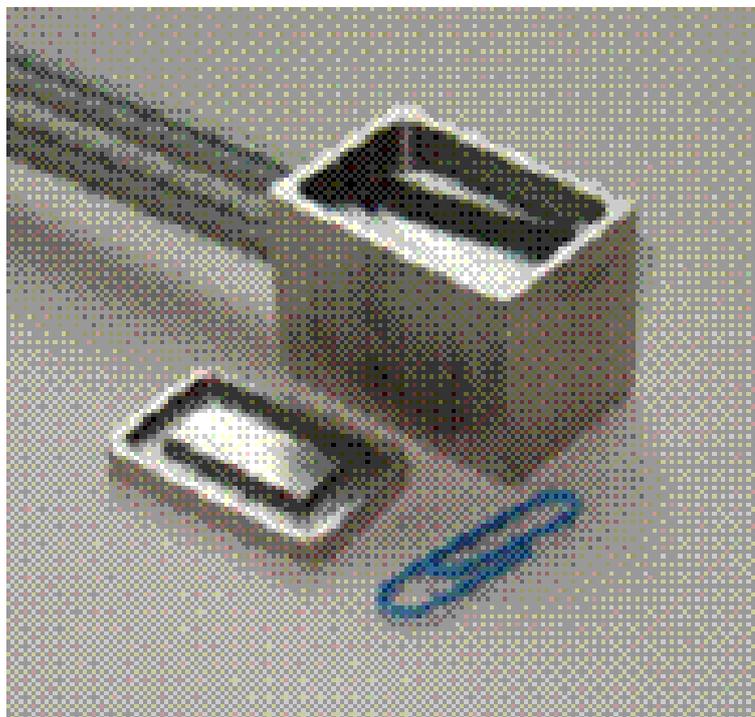
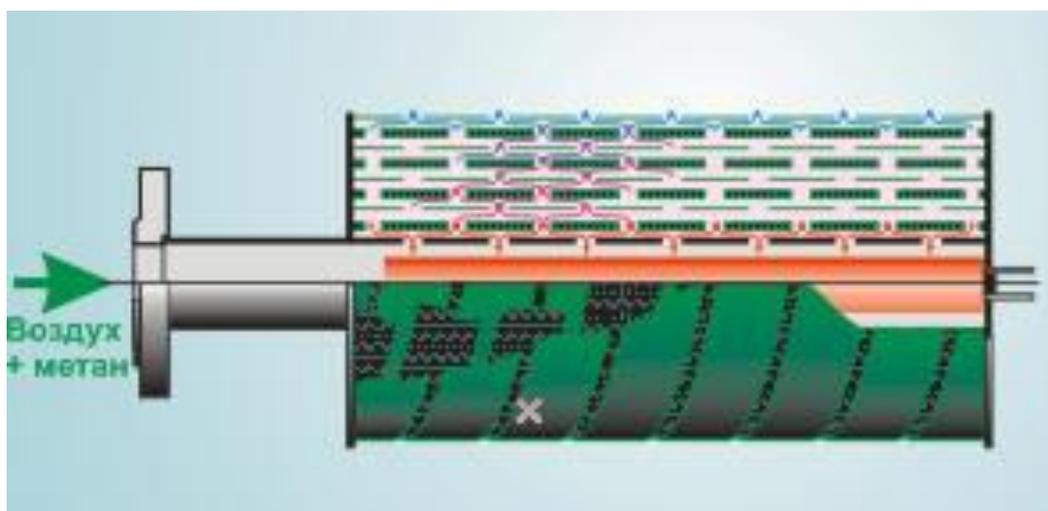
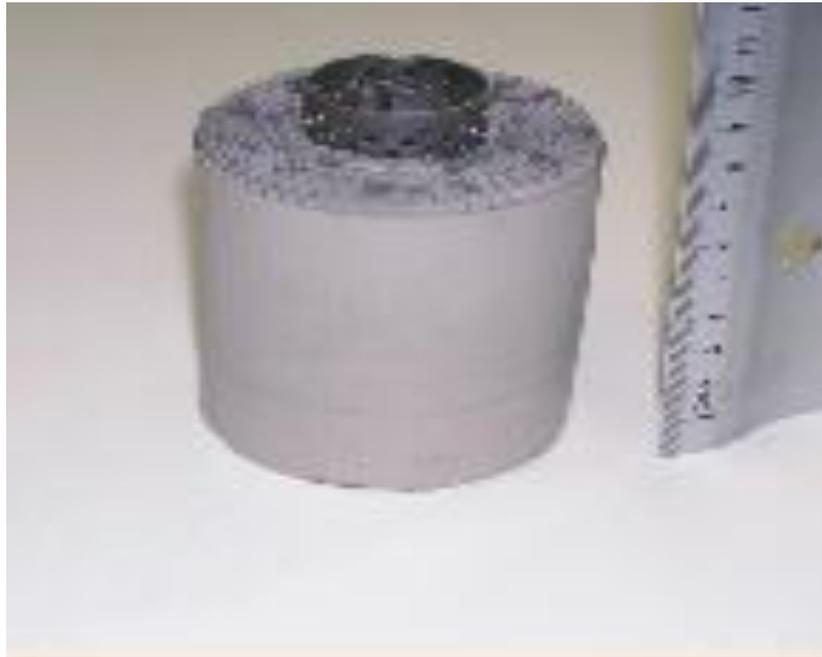


Схема генератора синтез -газа



Катализаторный блок



Блок управления бортовым генератором

