

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов

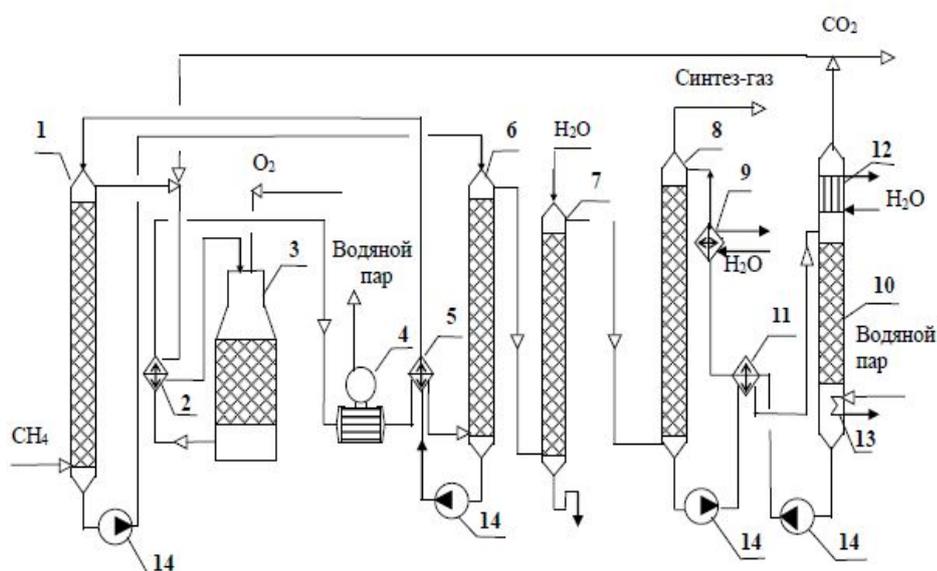
Производство компонентов моторных топлив из природного газа

Галиев Р.Н., Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.

Цель работы: Добыча компонентов моторных топлив из природного газа

Назначение процесса: Получение жидких синтетических моторных топлив и продукции углеводородного синтеза из природного газа.

Принципиальная технологическая схема получения синтез-газа:



1 – сатурационная башня; 2, 5, 11 – теплообменники; 3 – конвертор; 4 – котел-утилизатор;
6 – водонагревательная башня; 7 – холодильник прямого смешения; 8 – абсорбер;
9 – холодильник; 10 – десорбер; 12 – дефлегматор; 13 – кипятыльник; 14 – насос

Рисунок 1 – Принципиальная технологическая схема производства синтез – газа конверсий природного газа

Описание схемы:

Природный газ, очищенный от сернистых соединений, поступает в сатурационную башню 1, орошаемую горячей водой. В ней он насыщается водяными парами, после чего смешивается с CO₂, поступающим со стадии очистки синтез-газа. Степень насыщения природного газа водяными парами и количество добавляемого CO₂ зависит от заданного соотношения CO и H₂ в синтез – газе. Затем газопаровая смесь подогревается в теплообменнике 2

горячими реакционными газами до 500 0С и поступает в конвертор 3. Из конвертора реакционные газы с температурой 800 0С проходят теплообменник 2, в котором нагревают исходную смесь, направляемую в конвертор. После этого реакционные газы отдают тепло в котле-утилизаторе 4, в котором вырабатывается водяной пар, в теплообменнике 5, где нагревают воду, поступающую в сатурационную башню 1 и направляют на охлаждение в водонагревательную башню 6 и холодильник прямого смешения 7.

Вода из водонагревательной башни 6 насосом 14 закачивается в сатурационную башню 1 через теплообменник 5, а с низа сатурационной башни вода насосом 14 закачивается на верх водонагревательной башни 6.

В абсорбере 8 происходит очистка синтез-газа от CO₂ водным раствором алканолamina. Регенерация насыщенного раствора алканолamina происходит в десорбере 10, который оборудован дефлегматором 12 и кипятильником 13.

Технологическая схема характеризуется высокой степенью утилизации тепла реакционных газов, что повышает технико-экономические показатели процесса.

Данная технологическая схема, характеризуется высокой мобильностью. Меняя соотношения сырья, водяного пара, диоксида углерода и кислорода, поступающих в конвертор, можно получить синтез-газ с любым соотношением CO и H₂. На основе синтез – газа в настоящее время можно синтезировать практически все крупнотоннажные продукты нефтехимии.

Теоретическая часть процесса

Производство жидких синтетических топлив на основе синтез-газа.

Синтезы на основе CO и H₂ развиваются уже более 80 лет. В 1924 году Фишер и Тропш разработали метод получения смеси углеводородов и кислородсодержащих соединений. Этот синтез осуществляется при давлении

10 – 15 мПа и температуре 360 – 420 0С в присутствии железного катализатора, промотированного КОН. В присутствии же кобальта при давлении 3 мПа и температуре 200 0С преимущественно образуются углеводороды.

При производстве бензина и низших олефинов в синтол-процессе используется реактор с циркулирующим взвешенном в газовом потоке катализатором. В настоящее время находится в эксплуатации 16 таких реакторов. Трудности в эксплуатации этих реакторов привели к разработке аппарата со стационарным (не циркуляционным) слоем взвешенного катализатора. Такой реактор характеризуется повышенной гибкостью и меньшими эксплуатационными затратами. В нем катализатор суспензирован в жидкой фазе. Продуктами процесса являются парафиновые углеводороды, используемые как топливо.

Сейчас в России природный газ в качестве моторного топлива используется крайне малым числом людей и организаций. Но, учитывая значительное количество газовых месторождений в России и преимущества газомоторного топлива над топливом традиционным, было бы неправильно игнорировать данное направление. Для его развития необходимо скоординировать действия всех участников рынка. В прошлом году Газпром принял решение консолидировать все свои газомоторные активы, и в декабре с этой целью было учреждено ООО «Газпром газомоторное топливо», которое и занимается в настоящий момент развитием рынка газомоторного топлива в России.

В первую очередь, это итог инновационных процессов и результат технического прогресса. Использование

природного газа в качестве моторного топлива стало эффективным, экономически целесообразным и попросту возможным. Любые попытки массово использовать природный газ на автотранспорте ранее сталкивались с технологическими и экономическими ограничениями. Например, не были так развиты технологии производства газобаллонного оборудования и

двигателей, работающих на метане. Многие из существовавших раньше ограничений в настоящее время сняты [1].

Альтернативные топлива

В качестве альтернативных топлив сегодня признаются следующие:

- природные газы,
- электроэнергия,
- этанол,
- биодизель,
- водород.

Среди альтернативных топлив биотоплива (этанол, биодизель) имеют высокий потенциал для коммерциализации и широкого применения на транспорте [2].

Общие сведения о газомоторных топливах

Для быстрого и качественного сгорания в двигателях с внешним смесеобразованием необходимо топливо, легко образующее с воздухом гомогенные (однородные) смеси, обладающие высокими антидетонационными свойствами. Это обеспечивает полное сгорание топлива, особенно на режимах холостого хода и частичных нагрузок и экологическую чистоту продуктов сгорания, что является чрезвычайно важным для автомобилей, работающих в условиях любого современного российского города. При использовании газомоторного топлива (ГМТ) отработавшие газы практически не содержат твердых веществ (сажи и пыли), а также окислов серы, гораздо меньше содержат оксида углерода (угарного газа) и несгоревших углеводородов (СН). Поэтому ГМТ – один из наиболее совершенных видов топлив, с экологической точки зрения.

Основными компонентами углеводородных газообразных топлив – природного газа, нефтяного газа, сжиженного газа, коксового газа – являются метан, пропан, бутан, этан, а также примеси углеводородов парафинового ряда [2].

В табл.1 приведены характеристики дизельного топлива, получаемого из традиционных нефтей и из природного газа по технологии GTL. Как видно, моторные топлива при этом обладают значительно более высокими потребительскими и экологическими свойствами. При использовании дизельного топлива по технологии GTL выбросы сернистых соединений полностью отсутствуют, а углеводородов – снижаются на 35%, окиси углерода на 49%, окислов азота на 8%, твердых частиц на 31% [3].

Таблица 1

Сравнительные характеристики дизельного топлива, получаемого из нефти и природного газа

Характеристика	Низкосернистое дизельное топливо из нефти	Дизельное топливо из природного газа
Содержание серы, ppm	10	<5
Цетановое число	min 48	~75
Удельная плотность, г/куб. см.	0,82-0,86	~0,78
Содержание ароматических соединений, %	<11*	<5

* Спецификация для европейских НПЗ.

Помимо дизельного топлива, по технологии GTL получают смазочные масла, воски, высокомолекулярные парафины, которые имеют широкое применение. Обычно выход полезных продуктов включает около 70% дизельного топлива и 30% нафты и парафинов [3].

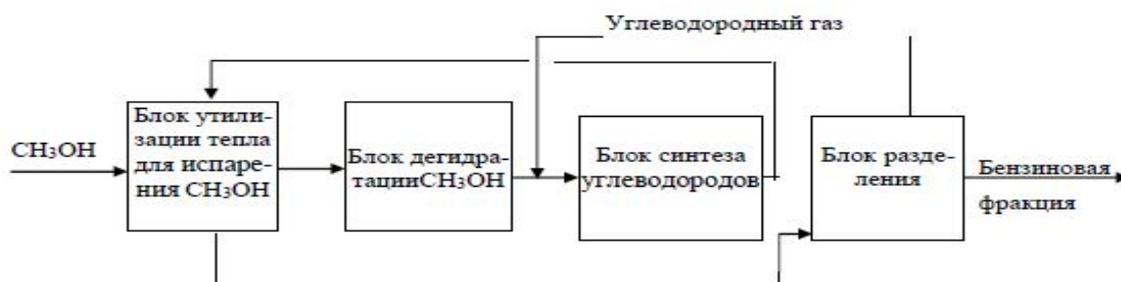


Рисунок 5 – Блок – схема установки GTG.

**Существующие и проектируемые заводы в мире
по технологии GTL (по состоянию на 2011 г.)**

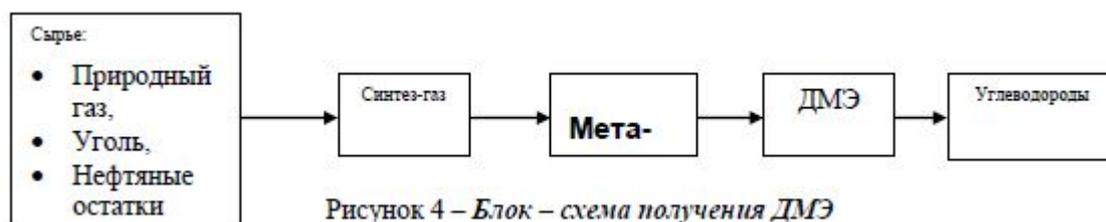
Место расположения завода	Компания, технология	Мощность, млн. т СМТ в год	Статус проекта
Существующие и строящиеся заводы			
Mossei Bay, S. Africa	PetroSA	2,25	Работает с 1991 г.
Bintula, Malaysia	Shell	0,72	Работает с 1993 г.
Ras Laffan, Qatar	Sasol/Qatar Oryx I	1,7	Работает с 2007 г.
Escrevos, Nigeria	Sasol/Chevron	1,7	Работает с 2009 г.
Ras Laffan, Qatar	Shell/Pearl GTL I & II	8,5	I очередь в 2010 г.
Ras Laffan, Qatar	ExxonMobil	7,7	Строительство заморожено
Tinhert, Algeria	?	1,8	Строится
Australia	Sasol/Chevron	3,3	Строится
Ras Laffan, Qatar	Sasol/Oryx GTL expansion	3,2	Строится
Итого	–	более 30	–
Проектируемые и планируемые заводы			
Африка	–	13	–
Азия	–	13,5	–
Австралия	–	7,7	–
Ближний Восток	–	20,7	–
Северная Америка	–	3	–
Южная Америка	–	10	–
Итого	–	около 70	–

Моторное топливо на основе диметилового эфира

На Международном конгрессе и выставке в Детройте в 1995 г. группой фирм, специализирующихся по нефти – и газопереработке, по катализу, по двигателям и транспорту, анонсировано новое экологически чистое дизельное топливо – диметиловый эфир (ДМЭ), которое считается дизельным топливом 21 века [4].

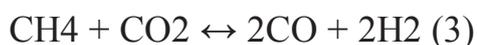
ДМЭ – простой эфир имеет следующие физико-химические свойства:

- молекулярная масса 46,07;
- температура плавления – 138,5 0С;
- температура кипения – 24,9 0С;
- критическая температура 127 0С;
- критическое давление 53,7 бар;
- теплота парообразования при – 20 0С равна 410 кДж/кг.



Химизм процесса

Различают следующие виды конверсии природного газа: паровая, кислородная и углекислотная. При этих конверсиях протекают следующие реакции:



Таблица

Достоинства и недостатки конверсий природного газа

Вид конверсии	Достоинства	Недостатки
Паровая	Высокий выход водорода $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1 : 2 + 3$	1. Дымовые газы 2. Большие размеры трубчатого конвертора
Парокислородная	Отсутствие дымовых газов Автотермичность	1. Потребность в чистом кислороде 2. Соотношение $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1 : 2$

Выводы

1. Газомоторные топлива являются проверенными практикой энергоносителями, имеющими высокий потенциал экологической чистоты.

2. Из них, в настоящее время и в краткосрочной перспективе, приоритетными можно считать пропан-бутановые смеси (автогаз), которые по энергетическим показателям приближаются к традиционным нефтяным топливам (бензину).

3. Проблемы, которые еще встречаются при применении газового топлива, вполне решаемы некоторыми изменениями конструкции ДВС.

4. Спрос на газовые топлива будет определяться разрывом между ценой на газообразные и жидкие виды топлив.

5. В перспективе можно ожидать более активное применение сжиженного природного газа, запасы которого значительно превосходят запасы любого другого газового топлива.

6. Расширение применения газомоторных топлив повышает энергобезопасность и диверсификацию энергоносителей для транспорта.

Список использованных источников:

1) Астахова Анастасия/ Экологичное топливо: перспективы использования в России/Журнал Прямые инвестиции/ Выпуск№ 9 (137) / 2013

2) Беляев С. В., Давыдков Г. А./ Проблемы и перспективы применения газомоторных топлив на транспорте / Журнал Resources and Technology / Выпуском 8 / 2010

3) Синяк Ю. В., Колпаков А. Ю. / Эффективность производства синтетических моторных топлив из природного газа / Журнал Проблемы прогнозирования /Выпуск№ 1 / 2012

4) Косова Н. И. / Получение диметилового эфира из синтез-газа/ Журнал Успехи в химии и химической технологии Выпуск№ 1 (106) / том 24 / 2010

5) Мещеряков Г. В., Клочков А. Н., Кишкинская М. А./Конверсия природного газа в условиях ограниченности запасов углеводородного сырья / Журнал Башкирский химический журнал / Выпуск№ 4 / том 16 / 2009