

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет
Кафедра высоковязких нефтей и природных битумов
Синтез-газ и химические продукты на его основе

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

Ключевые слова: химическая промышленность, природный газ, синтез-газ, метанол, аммиак, водород, конверсия, совместные производства

Цель работы: Получение химических продуктов на основе синтез - газ

Потенциальным сырьем для получения ценных химических продуктов является попутный нефтяной газ (ПНГ), относящийся по своему происхождению к природному углеводородному газу. Необходимость рациональной утилизации попутного газа обусловлена сжиганием его в огромных объемах на факельных установках в нефтедобывающих регионах из-за невозможности или экономической нецелесообразности транспорта на газоперерабатывающие заводы. Потери образуются в основном за счет мелких и средних удаленных месторождений, доля которых в последнее время существенно возрастает.

Наряду с попутным нефтяным газом, одним из основных источников сырья для производства органических соединений, в ближайшей перспективе может стать природный газ, при этом принципиально важным является то, что существенная часть данного сырья (13–17% от общих запасов газа) приходится на долю низконапорных скважин и месторождений. Таким образом, если технология переработки могла бы базироваться на низком исходном давлении газа, то ее применение дало бы дополнительное преимущество в виде значительного расширения ресурсной базы природного газа за счет появляющейся возможности автономного использования малодобитных месторождений и месторождений с падающей добычей. Рациональное использование природных газов требует разработки нового

поколения экологически чистых энергохимических процессов, основанных на его предварительной конверсии в синтез-газ [1].

Конверсия углеводородов (метана) в синтез-газ может протекать по следующим реакциям:

– паровая конверсия (паровой риформинг):



– углекислотная конверсия метана (сухой риформинг):



– парциальное окисление метана кислородом:



Альтернативным методом получения синтез-газа является парциальное каталитическое окисление (ПКО) или парциальное окисление природного газа кислородом воздуха. Данная реакция протекает с выделением тепла и может проводиться на блочных катализаторах в автотермическом режиме при малых временах контакта. Это позволяет:

- обеспечить высокую производительность процесса при малых размерах реактора;
- существенно снизить габариты и стоимость оборудования;
- уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии [2].

В последнее время значительный интерес проявляется к катализаторам новых геометрических форм: блочным катализаторам сотовой структуры, изготовленным непосредственно из каталитической массы, или нанесенным блочным катализаторам сотовой структуры.

Каналы в блочном катализаторе сотовой структуры сквозные и имеют по всей высоте блочного катализатора один и тот же гидравлический диаметр. Это позволяет создать однородное течение реагентов в реакторе, что благоприятно для реализации ряда химических превращений, особенно в

том случае, если процесс тормозится внешнедиффузионным сопротивлением.

Кроме этого, блочные структуры обладают высокой механической прочностью; однородностью геометрической структуры; постоянством линейной скорости потока в любой точке поперечного сечения. Блочные носители могут иметь разнообразную структуру, представленную сотовыми, пластинчатыми, трубчатыми, сетчатыми, тканевыми или вспененными материалами.

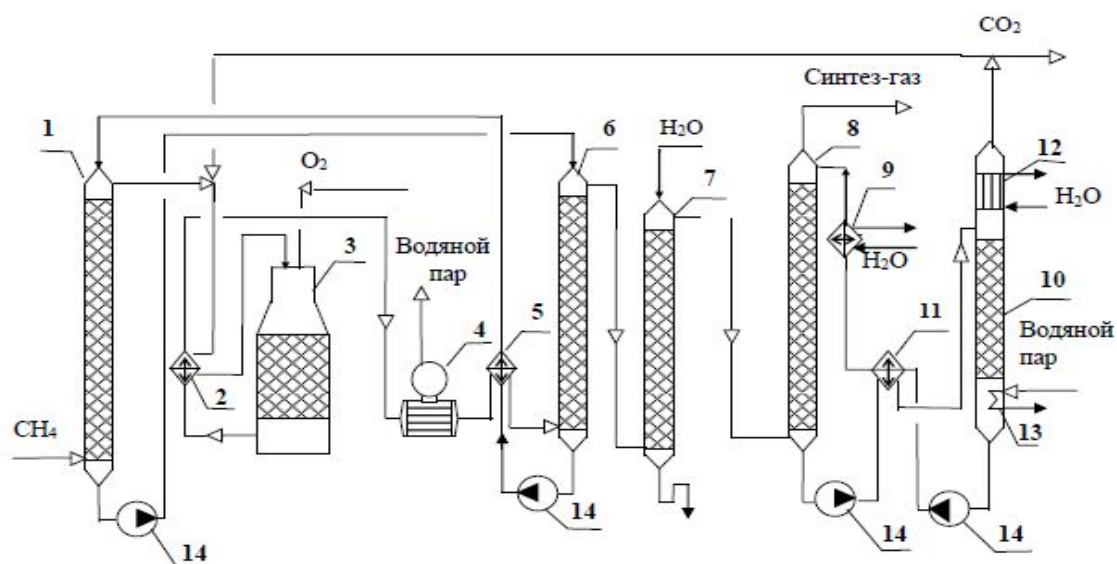
Керамические, оксидные и металлические блочные носители и катализаторы – блоки сотовой структуры – в последнее время получили достаточно широкое применение в гетерогенном катализе в процессах, связанных с решением экологических проблем, как нейтрализаторы выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, дожигатели выбросов промышленных предприятий и др.[3].

Таблица 1

Химический состав катализаторов и конверсия метана в реакции ПКО, об. %

№ п/п	Катализатор	Химический состав, мас. %	Конверсия метана, об. %
1	Ni 47	Ni (47,8) Al ₂ O ₃ (20,2) MgO (17,64) SiO ₂ (4)	95,64
2	Ni 36	Ni (36,27) NiO (6,8) Al ₂ O ₃ (50,93) MgO (6)	94,04
3	Ni 63	Ni (63,1) Al ₂ O ₃ (17,9) Zr (7,25) MgO (6) CaO (4,48)	88,40
4	Ni 52,9 ZrO ₂ 9,5	Ni (52,9) Al ₂ O ₃ (14,7) ZrO ₂ (9,5) MgO (21,4) CaO (1,5)	100,00
5	Ni 81,07	Ni (81,07) Al (17,21) CaO (1,7)	47,99
6	Ni 55,13	Ni (55,13) Al ₂ O ₃ (20,95) MgO (24)	80,89
7	Ni (губч)	Ni	65,35
8	Ni 37,9 NiO 13,9	Ni (37,9) NiO (13,9) Al ₂ O ₃ (26,9) MgO (20,2) CaO (1,1)	86,72
9	Ni 37,4 Cr 2,6	Ni (37,4) Cr (2,6) Al ₂ O ₃ (23,9) Cr ₂ O ₃ (9,2) MgO (25,2) CaO (1,7)	39,67
10	Ni 36,8 Mo 8	Ni (36,8) Al ₂ O ₃ (21,2) Mo (8) MgO (34)	79,88
11	Ni 38,5 TiO ₂ 12,2	Ni (38,5) Al ₂ O ₃ (23,9) TiO ₂ (12,2) TiC (1,4) MgO (22,3) CaCO ₃ (1,7)	94,48

Принципиальная технологическая схема



- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 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 – кипятильник; | 14 – насос |

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

Технологическое оформление процесса конверсии природного газа

Для проведения процесса могут быть использованы реакторы *со стационарным слоем* катализатора. В этом случае можно применять сотовые катализаторы для организации больших скоростей потока и сохранения горячего участка внутри слоя.

Преимуществом реакторов с *псевдооживленным слоем* катализатора является хороший теплоперенос, а также малый перепад давления. Типичные

условия синтеза: температура 750 - 800°C, конверсия CO 90 %, селективность 90 %. В случае применения никелевых катализаторов продукт следует быстро охлаждать, чтобы избежать нежелательного метанирования.

В мембранных катализаторах различают мембраны, проницаемые для кислорода и водорода. Мембраны, проницаемые для водорода, используют для удаления водорода из реакционной зоны, что способствует увеличению конверсии метана и снижению температуры реакции.

Использование мембран, проницаемых для кислорода, позволяет разделить потоки метана и кислорода. Например, пропускать метан по внешней, а кислород – по внутренней стороне трубчатой мембраны, окруженной слоем катализатора. Этот тип реакторов позволяет использовать высокие объемные скорости. Одна из основных проблем мембранных реакторов - их механическая нестойкость.

Классификации реакций на основе синтез-газа:

1. Реакции H₂ с органическими соединениями (гидрирование):



1. Реакции CO с органическими соединениями (карбонилирование):



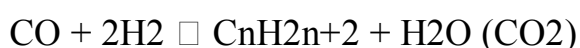
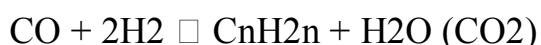
2. Реакции CO с органическими соединениями с участием третьего компонента (гидрокарбонилирование):



или



3. Прямое взаимодействие CO и H₂ с образованием углеводов или кислородсодержащих соединений (спиртов, эфиров, кислот, гликолей):

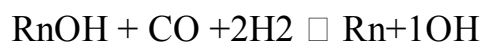


4. Реакции синтез-газа с органическими субстратами:

гидроформилирование



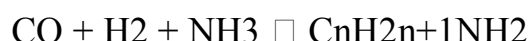
гомологизация спиртов



гомологизация нитрилов



синтез аминов



и другие реакции.

Интегрированный синтез бензина

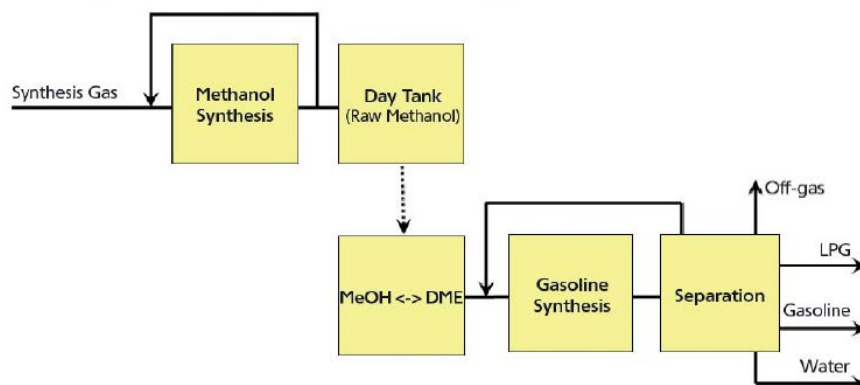
Процесс превращения синтеза в бензин известен с семидесятых годов прошлого века, когда исследователи компании «Мобил» обнаружили, что метанол, производимый в больших количествах и с высокой эффективностью из синтез газа, превращается в бензин с высокой селективностью на цеолите H

ZSM5. Технология получила известность под названием «метанол в бензин», или процесс MTG (рис. 2)

и практиковалась в промышленных масштабах в Новой Зеландии с середины восьмидесятых годов до того момента, когда снижение цен на нефть в девяностых сделало производство нерентабельным. В восьмидесятых годах компания Топсе разработала интегрированный процесс для превращения синтез газа в бензин путем совмещения синтезов метанола и MTG в одном цикле через промежуточный продукт, представляющий собой метанол и диметиловый эфир [4].

Рис.2

Схема процесса «метанол в бензин» (MTG)



Заключение

Использование попутного нефтяного газа через производство синтез газа является очень эффективным с

точки зрения выхода углеводородов, поскольку и метан, содержащийся в этом газе, используется для производства химических продуктов. Установки производства метанола, аммиака/карбамида или полиолефинов удовлетворяют требованиям простоты цикла производства и транспортировки продукции, приобретающим особую важность для отдаленных регионов, в которых имеются ресурсы попутного нефтяного газа. Кроме того, в России и странах СНГ имеется перспективный растущий рынок сбыта этих продуктов, особенно для метанола и олефин производных продуктов. В зависимости от имеющихся ресурсов газа и расположения площадки конфигурация таких установок может быть оптимизирована и спроектирована с учетом нескольких возможных вариантов.

Список использованных источников

- 1) Галанов С. И., Косырева К. А., Литвак Е. А./ Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез газ/ Журнал Вестник Томского государственного университета/ Выпуск № 364 / 2012
- 2) Карасев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. /Технология синтетического метанола. М. : Химия, 1984. 240 с.

3) Садыков В.А., Кузнецова Т.Г., Бунина Р.В. и др. Удаление оксидов азота из отходящих газов дизельных двигателей: проблемы и перспективы их решения / Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13, № 6.

4) Йонсен Финн/ Производство бензина из синтез газа/ Журнал Газохимия /Выпуск№ 1 (11) / 2010

5) Феррера Андреа конверсия природного газа в химические продукты через синтез-газ: альтернативные варианты и возможности/ Журнал Газохимия/ Выпуск№ 3 (7) / 2009