

УДК 665.612.2:621.311.23

Использование попутного нефтяного газа в малой энергетике

В. С. Арутюнов

ВЛАДИМИР СЕРГЕЕВИЧ АРУТЮНОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окисления углеводородов Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН. Область научных интересов: кинетика газофазных реакций, окислительная конверсия углеводородных газов, экологические проблемы энергетики и транспорта.

119991 Москва, ул. Косыгина, 4, ИХФ РАН, тел. (495)939-72-87, факс (495)65-121-91,
E-mail arutyunov@center.chph.ras.ru

Зрелище газовых факелов всегда вызывает недоуменный вопрос — неужели этим ресурсам нельзя найти более достойное применение, например, для выработки электроэнергии? Однако есть две причины, серьезно ограничивающие возможность использования попутного нефтяного газа (ПНГ) для выработки электроэнергии. Первая причина тривиальна. Значительная часть нефти и, следовательно, ПНГ добывается в удаленных регионах, где практически нет крупных потребителей энергии, за исключением самих добывающих предприятий. Объем извлекаемого с нефтью попутного газа (в среднем около 100 м³ на тонну нефти) в большинстве случаев слишком мал, чтобы на базе этого сырья строить на месте крупные электростанции. А стоимость необходимых для передачи в места потенциального потребления газа или электроэнергии трубопроводных систем или электрических сетей при расстояниях в сотни километров столь высока, что часто такая транспортировка экономически нецелесообразна.

В то же время этот объем обычно слишком велик, чтобы его можно было целиком потребить на собственные нужды промысла и окружающих территорий. Обычно для этого достаточно менее 20% извлекаемого ПНГ, и остальному газу приходится искать другое применение. Тем не менее и 20% — существенный вклад в сокращение потерь. Кроме того, это реальная замена обычно используемого для собственной энергетики жидкого моторного топлива, стоимость которого с учетом транспортных расходов на доставку в районы промыслов может в несколько раз превышать стоимость топлива в центральных регионах страны.

Вторая причина в том, что использование ПНГ в энергетике — задача далеко не тривиальная. Сырые природные и особенно попутные газы непригодны для прямого использования во многих типах современных энергоустановок, особенно на базе газопоршневых двигателей, из-за присутствия в них тяжелых фракций C₅₊ углеводородов с низким октановым числом (табл. 1). Обычно попутный газ содержит в различных пропорциях углеводороды от C₁ до C₈. Наличие в газовой смеси

даже незначительной, порядка 1—2 % (об.), примеси тяжелых углеводородов приводит к появлению стука (детонации) в двигателе, что не позволяет достигать номинальной мощности. Кроме того, увеличивается образование нагара (рис. 1) и износа частей двигателя, резко снижается ресурс его работы.

В зависимости от состава природного газа его октановое число составляет 105—110 единиц по моторному методу (МОЧ) и 110—115 единиц по исследовательскому методу (ИОЧ), что позволяет использовать природный газ в двигателях внутреннего сгорания (ДВС) со степенью сжатия 12—14. Метан является наиболее детонационно стойким среди углеводородов и превосходит по этому показателю изооктан, выбранный в качестве эталона детонационной стойкости (ОЧ = 100).

Для чисто газовых модификаций поршневых ДВС с высокой степенью сжатия 12—14 трудно определить детонационную стойкость газа с достаточно высокой точностью по октановой шкале. Принятые для жидкого топлива методы оценки этой важнейшей характеристики для газового топлива неудобны. Это привело к появлению «метановой» шкалы, в которой за 100 единиц

Таблица 1

| Углеводород | Октановое число нормальных алканов | |
|----------------------|------------------------------------|-------------------------|
| | Октановое число | |
| | Моторный метод | Исследовательский метод |
| Метан | 110 | 107,5 |
| Этан | 108 | 107,1 |
| Пропан | 100 | 105,7 |
| <i>n</i> -Бутан | 91,0 | 93,6 |
| <i>n</i> -Пентан | 61,7 | 61,7 |
| <i>n</i> -Гексан | 26,0 | 24,8 |
| <i>n</i> -Гептан | 0 | 0 |
| <i>n</i> -Октан | -17* | -19* |
| Бензины прямой гонки | 41—56 | 43—58 |

* Расчет см. [1]

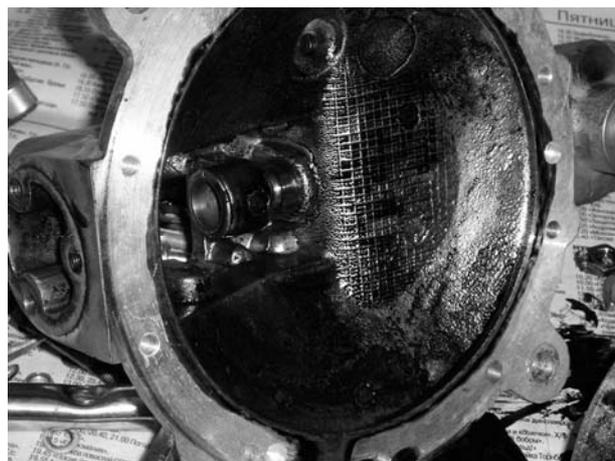


Рис. 1. Образование сажи и смолистых веществ в топливной системе газопоршневого двигателя, работающего на попутном газе

принимается детонационная стойкость метана, а за 0 — водорода [2, 3]. В этой шкале детонационная стойкость фактически определяется по соотношению Н/С в газовом топливе. Хотя мотивы выбора за нулевой репер водорода, имеющего, по некоторым данным, октановое число по исследовательскому методу от 88 до 130 [4] не совсем ясны, метановая шкала позволяет оценивать детонационную стойкость различных газовых топлив.

Более тяжелые по сравнению с метаном алканы резко снижают детонационную стойкость газового топлива (табл. 2, рис. 2), даже если они присутствуют в виде малых примесей.

Таблица 2

| Метановое число нормальных алканов | |
|------------------------------------|-----------------|
| Углеводород | Метановое число |
| Метан | 100 |
| Пропан | 35 |
| n-Бутан | 11 |
| Водород | 0 |

Определение фактических метановых чисел (метанового индекса) газовых топлив связано с необходимостью использования специальных двигателей с переменной степенью сжатия, недоступных большинству исследовательских лабораторий, а также с затратой значительных средств и времени. Поэтому за рубежом



Рис. 2. Детонационная стойкость природного газа и индивидуальных алканов по «метановой» шкале

для оценки метановых чисел газовых топлив применяются различные программы, диаграммы и эмпирические уравнения расчета в зависимости от отношения «Н/С» в газовой смеси. Одно из таких уравнений (метод CARB — California Air Resources Board) [3, 5] приведено ниже:

$$МЧ = 1,624(-406,14 + 508,04(Н/С) - 173,55(Н/С)^2 + 20,17(Н/С)^3) - 119,1$$

Для смесей с высоким содержанием метана эта формула дает значение МЧ, завышенное в среднем на 8,6% по сравнению с фактическим. Ошибка быстро нарастает с увеличением содержания тяжелых компонентов в смеси.

Другая эмпирическая формула позволяет приблизительно оценить МЧ по известному октановому числу топлива, определенному моторным методом (МОЧ) [2]:

$$МЧ = 1,445 \cdot МОЧ - 103,42$$

В настоящее время на российском рынке отечественными и зарубежными компаниями (Caterpillar, Cummins, Doitz, Willson, Jenbacher, Waukesha и др.) предлагается широкий спектр газопоршневых электростанций (ГПЭС), которые по конструкции и режимам оптимизированы для работы на сетевом природном газе с нижней теплотворной способностью до 34—36 МДж/м³. Главным препятствием для работы этих ГПЭС на попутном нефтяном газе, помимо интенсивного смоло- и сажеобразования, является его низкий метановый индекс (обычно много ниже 50) и высокая теплотворная способность, до 47 МДж/м³ и выше. Реально работа ГПЭС на попутном газе с содержанием метана ниже 70% может приводить к необходимости снижения мощности до 50% и ниже от номинальной, чтобы избежать детонации и перегрева двигателя из-за высокой теплоты сгорания топлива.

По данным различных производителей проблем с детонацией обычно не возникает при метановом индексе выше 70, что и определяет такой индекс в качестве стандартного требования к топ-

ливу для ГПЭС. Минимальная величина метанового числа, допустимая для эксплуатации стандартных энергоагрегатов, составляет обычно ~52 (условия компании Cummins). Но для гарантированного обеспечения работоспособности газопоршневых электростанций (ГПЭС) желательнее поддерживать метановое число на уровне 55—56.

Для того чтобы продекларировать возможность работы своих агрегатов на попутном газе, некоторые производители применяют модификации газопоршневых двигателей с пониженными степенями сжатия, т.е. идут на снижение заявленной мощности по сравнению с фактической на 25—30% и более. Например, для двигателя типа VHP9500GSI компании Waukesha с номинальной мощностью 1250 кВт снижение степени сжатия с 10,5 для стандартного топлива до 8,0 позволяет снизить требование к метановому индексу топлива до 36. Но при этом мощность двигателя падает до 1050 кВт.

Стандартный способ повышения метанового числа газового топлива — очистка его от тяжелых компонентов. Способы фракционирования смесей газообразных углеводородов достаточно хорошо разработаны, однако все они сложны и требуют дорогостоящего оборудования и больших энергозатрат на компримирование или охлаждение газа. Использование сложных газодиффузионных установок небольшой мощности, основанных на низкотемпературной сепарации газа, для переработки малых объемов газов (0,2—20 млн м³/год), потребляемых энергоустановками мощностью от десятков киловатт до нескольких мегаватт, нерентабельно и лишь в редких случаях может быть экономически оправданным.

К основным недостаткам применения компрессионных и низкотемпературных методов сепарации газовых смесей для повышения их метанового числа следует отнести: потерю значительной части топлива (выделенные тяжелые фракции); необходимость использования дорогостоящего криогенного, теплообменного и компрессорного оборудования и постоянного высококвалифицированного техобслуживания. Все это делает указанные выше методы экономически неоправданными для малой энергетики при переработке небольших объемов попутного газа.

В последнее время активно развиваются адсорбционные и мембранные методы очистки от тяжелых углеводородов C₅₊. Помимо тех же проблем с потерей значительной части топлива, необходимостью замены или регенерации абсорбентов и большим объемом оборудования, они требуют повышенных давлений. В случае мультифазной системы, каковой является ПНГ, это технологически непростая задача, требующая к тому же значительных затрат энергии.

Ниже рассмотрены два альтернативных подхода к использованию ПНГ в качестве топлива для энергоагрегатов. Первый основан на селективной окислительной конверсии тяжелых углеводородных компонентов смеси в более легкие и высокооктановые соединения, пригодные в качестве моторного топлива. Второй подход —

предварительная конверсия ПНГ в синтез-газ, который является эффективным топливом, практически для всех типов энергоприводов. Этот подход является универсальным способом полной утилизации ПНГ, т.к. избыток синтез-газа, не используемый в энергетике, относительно легко может быть конвертирован в синтетические жидкие углеводороды (процесс Фишера—Тропша) или другие химические продукты.

Селективный окискрекинг тяжелых углеводородных компонентов ПНГ

Одним из вариантов решения проблемы использования ПНГ в качестве моторного топлива для энергоагрегатов может стать проводимый в мягких условиях селективный окискрекинг (селективная окислительная конверсия) тяжелых углеводородных компонентов в более легкие и высокооктановые соединения. Подобный термоокислительный крекинг жидких углеводородов был предложен еще в 30-е годы прошлого века [6] с целью повышения октанового числа моторных топлив. В настоящее время интерес к этим процессам возрос, прежде всего, в связи с необходимостью повышения эффективности использования углеводородного сырья в нефтепереработке и нефтехимии. Так, в [7] показана возможность окислительной активации термокрекинга тяжелых углеводородов (гудрона): введение всего 1% кислорода в 2 раза увеличивает выход легких фракций.

Окислительная конверсия (оксипиролиз, окискрекинг) алканов C₃₊ привлекает в последнее время большое внимание как потенциальный метод получения низших олефинов [8—13]. Показано, что этот процесс эффективно идет в присутствии катализаторов, аналогичных катализаторам окислительной конденсации метана (ОКМ), которая протекает через образование и последовательное превращение свободных радикалов (см., например, [14] и цитируемую там литературу). Это дает возможность описывать процессы окискрекинга в рамках подходов и кинетических схем, ранее разработанных для описания процесса ОКМ [15]. Однако при определенных условиях конверсия углеводорода при окискрекинге достаточно эффективно протекает и в отсутствие катализатора [10], иногда даже с лучшими показателями, чем в каталитическом реакторе [9].

Хотя известные катализаторы таких процессов и увеличивают скорость конверсии типичного представителя тяжелых компонентов ПНГ — гексана, они не обеспечивают его полной конверсии [16]. В то же время при температурах выше 700 °С в газофазном процессе в пустом реакторе за время ~2 с обеспечивается практически полная конверсия примеси гексана (~6%) к азоту или метану (рис. 3). Присутствие небольших добавок кислорода (1—1,5%) не только ускоряет конверсию, но и устраняет сажеобразование, наблюдаемое в отсутствие кислорода.

Основными продуктами конверсии гексана являются низшие олефины C₂—C₃ (в основном этилен), низшие алканы C₁—C₂ (в основном метан), водород и СО. В отсутствие катализатора практически не наблюдается

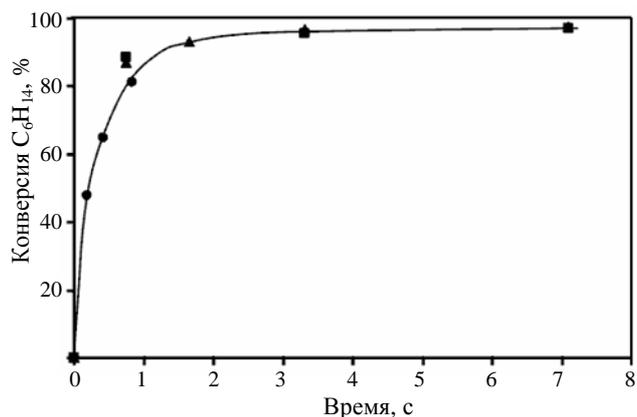


Рис. 3. Кинетика конверсии гексана при 730 °C в пустом реакторе:

в смеси с азотом при $[O_2] = 3,4\%$; диаметр реактора 3 мм (□) и 6 мм (▲); в смеси с метаном при $[O_2] = 1,6\%$; диаметр реактора 6 мм (■) [16]

образование CO_2 . Все указанные соединения имеют высокую стойкость к детонации и, соответственно, высокие октановые числа и допустимы в качестве горючих газов для энергоустановок любого типа. Присутствие олефинов в моторном топливе ограничено (например, в бензине — 18 (об.%) по техническому регламенту 2008 г.). Но, во-первых, эта концентрация в несколько раз выше, чем при конверсии C_{6+} углеводородов. Во-вторых, в регламенте речь идет о более тяжелых жидких олефинах. И, в-третьих, главной целью этого ограничения является стабильность бензина при хранении. При окискрекинге гексана образуются исключительно легкие олефины $C_2—C_3$, содержание которых в газомоторном топливе не регламентируется. Они значительно менее склонны к сажеобразованию и более стабильны в термических реакциях окисления по сравнению с алканами C_{6+} , что приводит к их накоплению в системе. Это позволяет надеяться, что их присутствие в газовом топливе не будет вызывать каких-либо проблем.

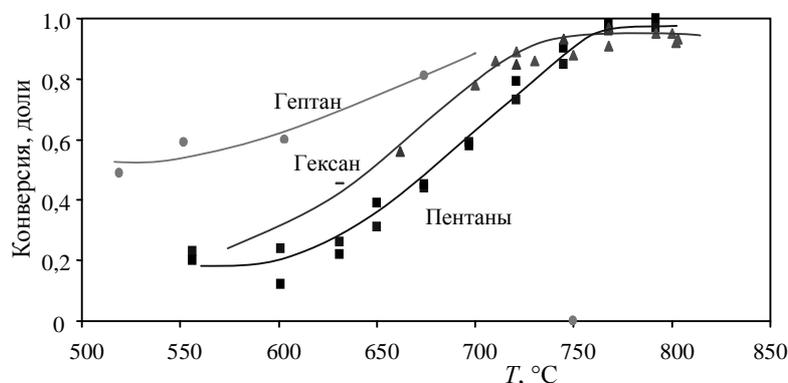


Рис. 4. Зависимость конверсии примеси алканов $C_5—C_7$ в азоте от температуры:

$[C_n]_0 = 4,4\%$, $[O_2]_0 = 3,4\%$, время пребывания в реакторе ~2 с

Аналогичные результаты с образованием тех же продуктов были получены при конверсии всех углеводородов $C_5—C_7$, составляющих основу низкооктановой части ПНГ (рис. 4).

Таким образом, селективный некаталитический окискрекинг тяжелых алканов ПНГ в интервале температур до 750 °C позволяет эффективно решить проблему их негативного влияния на работу газопоршневых электростанций [17].

Использование объемных радиационных горелок для малотоннажной конверсии ПНГ в синтез-газ

Другим перспективным направлением использования ПНГ в малой энергетике могла бы стать его конверсия в синтез-газ или водород. Однако существующие промышленные методы получения синтез-газа на базе паровой или парокислородной конверсии углеводородных газов из-за технологической сложности и высокой капиталоемкости и энергоемкости вряд ли смогут претендовать на значительную роль в малотоннажных процессах утилизации ПНГ. В технологических процессах на базе водорода и синтез-газа их доля в стоимости конечной продукции превышает 60% всех затрат, а приемлемый уровень рентабельности достигается только при очень больших масштабах производства. Кроме того, конверсия попутного газа в синтез-газ — более сложная задача, чем конверсия природного газа, из-за большого различия в реакционной способности и, соответственно, условиях конверсии входящих в него углеводородов.

В качестве более простой и компактной альтернативы существующим методам показана возможность устойчивой конверсии в синтез-газ очень богатых углеводородовоздушных смесей в режиме поверхностного горения в объемной проницаемой матрице в условиях запертого ИК излучения [18, 19]. Беспламенное горение вблизи внутренней поверхности проницаемой объемной матрицы (рис. 5) из-за интенсивного конвекционного и радиационного теплообмена с поверхностью протекает при значительно более низкой температуре. При этом

частичное запыление в объеме матрицы ИК излучения фронта пламени, на которое приходится значительная доля химической энергии углеводородного газа (до 40% при беспламенном горении вблизи поверхности плоских ИК горелок), позволяет значительно расширить пределы горения в область богатых смесей, вплоть до значений коэффициента избытка окислителя $a = [O_2]_0 / 2[CH_4]_0 = 0,36$. В этих условиях осуществлено окислительное превращение смесей, горение которых в нормальных условиях практически невозможно, что позволяет получать в некаталитическом процессе выход синтез-газа, близкий к термодинамически равновесному (рис. 6).

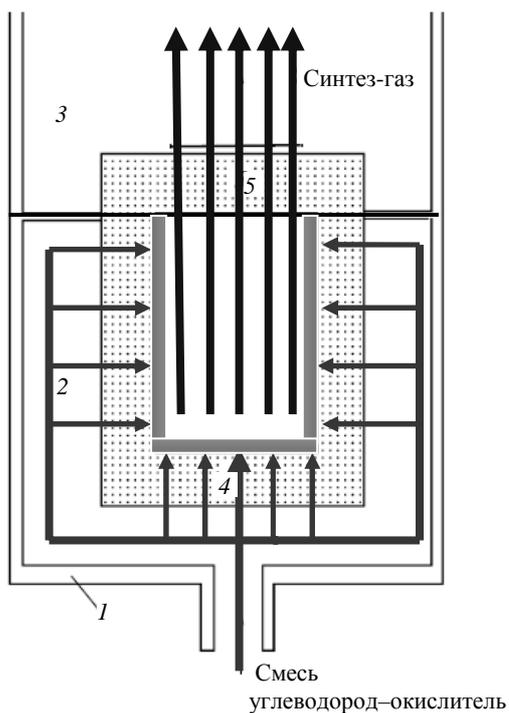


Рис. 5. Радиационная горелка с глубокой объемной матрицей:

1 — внешний кожух; 2 — объем с газовой смесью; 3 — выход газов; 4 — боковые стенки и дно полости горелки из перфорированной керамики; 5 — крышка полости матрицы из перфорированной керамики

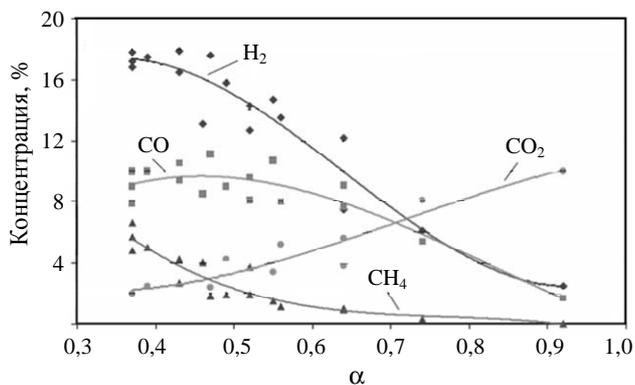


Рис. 6. Зависимость концентрации продуктов метановоздушной смеси в полости проницаемой объемной матрицы от коэффициента избытка окислителя α [18, 19]

При оптимальных условиях конверсии и низких значениях коэффициента избытка окислителя отношение H_2/CO практически достигает идеального для последующего технологического использования синтез-газа значения 2 (рис. 7).

На этой базе разработано компактное устройство для получения синтез-газа из углеводородных газов практически любого состава [20]. На рис. 8 показан внешний

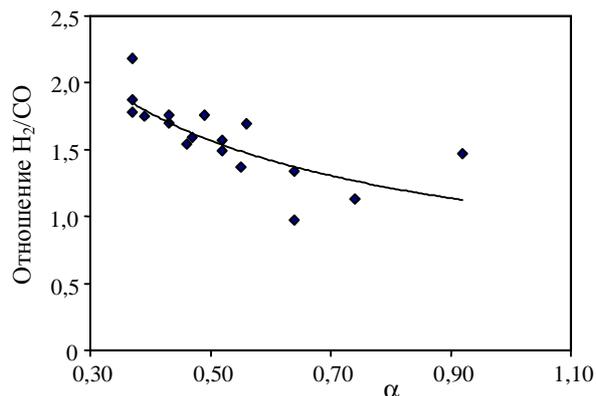


Рис. 7. Зависимость отношения H_2/CO от коэффициента избытка окислителя α [18, 19]

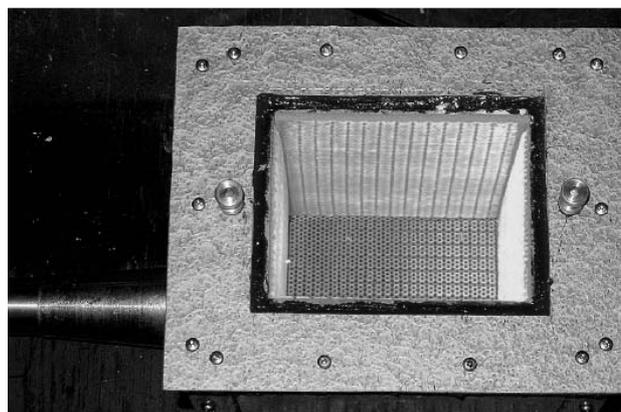
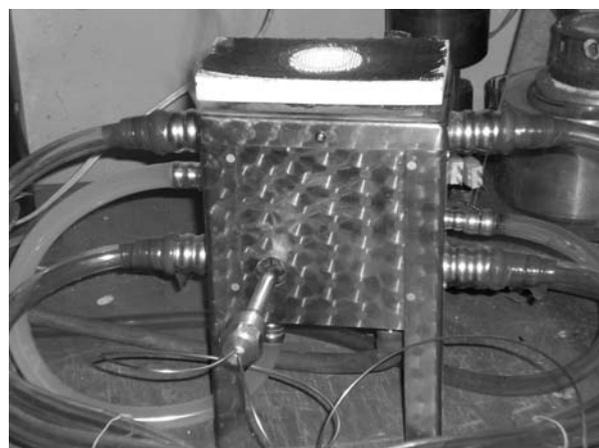


Рис. 8. Внешний вид конвертора на основе объемной матричной горелки мощностью 5 кВт

вид лабораторного образца такого генератора синтез-газа и внутренней полости объемной матрицы из перфорированной керамики в процессе работы (при снятой проницаемой крышке полости матрицы).

Предложенное горелочное устройство значительно проще известных реакторов получения синтез-газа, в частности, каталитического риформинга, и при этом способно стабильно обеспечивать близкие к известным

процессам показатели конверсии метана и выхода водорода и оксида углерода. Его производительность, в зависимости от расхода горючей смеси, может изменяться в широких пределах. А с учетом возможности широкого варьирования мощности и модульной компоновки горелочных устройств подобные генераторы водорода и синтез-газа способны перекрыть весь диапазон практически интересных для конверсии ПНГ мощностей.

Помимо автотермичности процесса к достоинствам генератора синтез-газа на основе радиационной горелки с объемной матрицей следует отнести большой диапазон производительности, компактность (удельная термическая мощность до 30 Вт/см²), простоту конструкции и обслуживания, отсутствие катализатора и сажеобразования в полости реактора, отсутствие особых требований к конструкционным материалам. Важным достоинством является возможность конвертирования углеводородных газов практически любого состава, в т.ч. ПНГ (и, возможно, более тяжелых углеводородов), а также отсутствие проблемы загрязнения рабочей поверхности матрицы продуктами горения. Отметим, что процесс конверсии в радиационной горелке с объемной матрицей можно осуществлять и при повышенных давлениях. Это делает его привлекательным в качестве источника синтез-газа для промышленных процессов, требующих высокого давления синтез-газа. В качестве окислителя, в зависимости от требований, предъявляемых к синтез-газу, могут использоваться воздух, обогащенный воздух или кислород.

Генератор синтез-газа может быть дополнен каталитическим конвертором оксида углерода в водород в реакции с водяным паром, что позволит в полтора раза повысить выход водорода. Такие генераторы водорода могли бы обеспечивать питание автономных установок небольшой мощности, например, рассредоточенных источников энергоснабжения на базе электрохимических генераторов (топливных элементов). В настоящее время именно отсутствие компактных автономных источников является одним из основных факторов, сдерживающих развитие водородной энергетики.

Важным преимуществом подхода, основанного на конверсии ПНГ в синтез-газ, является его универсальность и гибкость, позволяющая не только конвертировать углеводородные газы любого состава, но и обеспечить их полную утилизацию, поскольку избыток синтез-газа относительно легко можно конвертировать в легко транспортируемые жидкие синтетические углеводороды (СЖУ) и другие продукты (метанол, диметилловый

эфир). А возникающие перепады в потреблении энергии могли бы компенсироваться за счет изменения объема синтез-газа, поступающего на дальнейшую химическую конверсию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Емельянов В.Е., Скворцов В.Н.* Моторные топлива. Антидетонационные свойства и воспламеняемость. Техника. Москва, 2006, 192 с.
2. Российская газовая энциклопедия. Гл. ред. Р.И. Вяхирев. М.: Большая российская энциклопедия, 2004, с. 102—104.
3. *Липидус А.Л., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г., Емельянов В.Е.* Альтернативные моторные топлива. Учебное пособие. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008, 288 с.
4. *Verhelst S., Wallner T.* Prog. Eng. Comb. Sci., 2009, v. 35, p. 490—527.
5. Paper study on the effect of varying fuel composition on Cummins gas engines. Southern California Gas Company, 555, West Fifth street, Los Angeles, C.A. 90013, May 4, 2005, <http://www.socalgas.com>
6. *Дубовой К.К., Шейнман А.Б.* Окислительный крекинг, ОНТИ НКТП СССР. М.-Л.: Главная редакция горнотопливной литературы, 1936.
7. *Галиев Р.Г., Луганский А.И., Мороз И.В., Ермаков А.Н.* Мир нефтепродуктов, 2008, № 7, с. 16.
8. *Leveles L.* Oxidative conversion of lower alkanes to olefins. PhD Thesis. Universiteit Twente, Enschede, The Netherlands, 2002.
9. *Leveles L., Seshan K., Lercher J. A., Lefferts L. J.* Catal., 2003, v. 218, p. 296.
10. *Huynh L.K., al Shoaibi A., Carstensen H.-H., Dean A.M.* Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2009, v. 54(1), p. 56.
11. *Liu X., Li W., Zhu H., Ge Q., Chen Y., Xu H.* Catal. Lett., 2004, v. 94, p. 31.
12. *Liu X., Li W., Xu H., Chen Y.* React. Kinet. Catal. Lett., 2004, v. 81, p. 203.
13. *Boydjian C., Lefferts L., Seshan K.* Appl. Catal. A: General, 2010, v. 372, p. 167.
14. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 361 с.
15. *Kondratenko E.V., Sinev M.Yu.* Appl. Catal. A: General, 2007, v. 325, p. 353.
16. *Арутюнов В.С., Быховский М.Я., Синева М.Ю., Корчак В.Н.* Изв. РАН., Сер. хим., 2010, № 8, с. 1493—1496.
17. *Арутюнов В.С., Быховский М.Я., Синева М.Ю., Корчак В.Н.* Патент РФ № 2385897 от 10.04.2010 г.
18. *Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г.* Теор. основы хим. технол., 2010, т. 44, № 1, с. 21—30.
19. *Арутюнов В.С., Синева М.Ю., Шмелев В.М., Киришин А.А.* Газохимия, 2010, № 1 (11), с. 16—20.
20. *Арутюнов В.С., Шмелев В.М.* Патент РФ № 2374173 от 27.11.2009.