

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ И ГАЗОХИМИИ (PERSPECTIVE PROCESSES OF GAS PROCESSING AND CHEMISTRY)

Карпов А.Б., Кондратенко А.Д.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

С постепенным сокращением нефтяных ресурсов на фоне быстрого роста мирового потребления энергии и продуктов нефтехимии повышается значение природного газа не только как источника энергии, но и как сырья для производства химических продуктов [1].

В настоящее время все природные углеводородные газы проходят два этапа первичной переработки:

- подготовку газа к переработке, включающую их очистку от механических примесей, от нежелательных химических соединений, в первую очередь кислого характера, и осушку;
- разделение углеводородных газов до индивидуальных углеводородов и выделения гелия, главным образом криогенным способом с последующим концентрированием и ожижением, а также стабилизация газового бензина и газового конденсата, выносимого газом из скважины [2].

Эти процессы дают возможность получить товарные продукты, отвечающие необходимым требованиям. В результате первичной переработки природных углеводородных газов получают товарный природный газ, СПГ, топлива (автомобильный бензин, дизельное и котельное топливо), стабильный газовый конденсат, сжиженные углеводородные газы, газовую серу, одоранты, техуглерод, гелий, выделяют индивидуальные углеводороды для дальнейшей переработки.

Транспортирование природного газа технологическим трубопроводом не позволяет ориентироваться под быстроменяющиеся условия рынка углеводородов. В связи с чем потребовалось развитие новых способов перевозки газа. Производство сжиженного природного газа позволило решить множество проблем, поэтому в большинстве стран мира, а также и в России, идет активное развитие этой отрасли, с применением новых и развитием существующих методик.

Сжиженный природный газ (СПГ) - один из наиболее перспективных видов энергоносителей. По оценкам аналитиков будущее - за СПГ, сегодня это одно из наиболее активно развивающихся направлений в энергетике. Сегодня как в мире, так и в России существует ряд запланированных проектов производства СПГ, основная цель которых удовлетворить будущий разрыв в поставках газа. Мировая индустрия сжиженного природного газа включает крупнотоннажное производство, основная цель которого - поставка СПГ на мировые рынки, и малотоннажное

производство, нацеленное на межрегиональную торговлю и удовлетворение спроса на внутреннем рынке.

Анализ информации по крупнотоннажным процессам сжижения газа показывает, что большинство действующих заводов СПГ используют технологию смешанного хладагента с предварительным пропановым охлаждением.

Наибольшее применение в настоящее время получили процессы, использующие в качестве хладагентов смеси, содержащие компоненты природных газов (углеводороды и азот). Эти процессы имеют два или три замкнутых холодильных цикла. Существует много модификаций процессов с двумя холодильными циклами со смешанными хладагентами [3].

Установки сжижения природного газа получают сырье из разных источников, поэтому, чтобы оставаться экономически эффективными при колебаниях состава газа, необходима оперативная оптимизация процесса сжижения. В качестве основного критерия оптимизации в процессе получения СПГ обычно используется себестоимость сжижения по данному технологическому процессу. Однако множество допустимых вариантов и большое количество переменных, влияющих на себестоимость, приводят к тому, что оптимизация технологии СПГ является весьма трудоемкой и сложной задачей [4].

Все более значительное место в структуре производства СПГ занимает малотоннажное производство сжиженного природного газа. Связано это с расширением областей применения как природного газа, так и СПГ.

Развитие малотоннажного производства СПГ в России имеет большое значение как в социальном, так и, в значительной степени, в экономическом плане. Изначально малотоннажное производство СПГ возникло в форме установок для покрытия пикового спроса на природный газ, но в наши дни их предназначение не только в этом. Применение малотоннажных установок позволяет на локальном социальном и промышленном уровне обеспечивать энергоресурсами удаленный города и поселки. Кроме того, перспективным направлением развития отрасли является применение СПГ в качестве моторного топлива.

При производстве СПГ, основное внимание должно уделяться мероприятиям по подготовке газа к ожижению, т.е. по доведению природного газа до параметров, позволяющих конденсацией получить СПГ требуемого качества, при этом данная стадия составляет значительную часть капитальных вложений и эксплуатационных расходов завода по производству СПГ.

В области современных технологических решений на стадии подготовки газа, основное внимание следует уделять адсорбентам, которые увеличивают эффективность удаления ртути и воды, что

напрямую влияет на экономию капитальных и операционных расходов. Однако, затраты на адсорбционные процессы при их неправильном расчёте могут неоправданно увеличиваться, поэтому очень важно располагать правильными исходными данными по ёмкости адсорбентов по компонентам для газа определённого состава.

Следует отметить, что качество СПГ определяется не только нормативными документами на поставку газа, определённые требования накладывает сам процесс сжижения. Например, для предотвращения эксплуатационных проблем в криогенных установках (обмерзание теплообменников из-за высокого содержания воды и углекислого газа, образования амальгам на алюминиевых частях оборудования, коррозия оборудования), концентрация этих веществ ограничивается [5].

Таким образом для снижения рисков финансовых издержек и графиков реализации, отрасль должна внедрять эффективные решения, современные достижения в области технологий и новые подходы к выполнению проектов подготовки газа: повышение эффективности удаления ртути, кислых газов, воды и тяжёлых углеводородов; поставку и реализацию модульного оборудования для сокращения графиков реализации и перерасхода средств [6].

Помимо способа подготовки, на качество СПГ значительно влияет процесс сжижения. В настоящее время энергоэффективных малотоннажных установок получения СПГ высокого качества, находящихся в эксплуатации в России, не существует. Для получения требуемого по углеводородному составу СПГ высокого качества на малотоннажных установках необходима разработка новых схемно-технологических решений [7].

Выделяемые из газа углеводороды являются ценным сырьём для производства различных химических продуктов. Химическая переработка природных газов даёт возможность получить широкий круг ценных продуктов: моторных топлив, медицинских и сельскохозяйственных препаратов, полимерных материалов, продуктов крупнотоннажного производства, таких как метанол, аммиак, ацетилен, галогенпроизводные.

В свою очередь, на базе аммиака, метанола, ацетилена производятся десятки химических соединений: карбамид, формальдегид, карбамидно-формальдегидные смолы, высокооктановые компоненты бензинов; метилтретбутиловый эфир, меламина и смолы на его основе, азотные удобрения [8].

Концепция переработки газового сырья принципиальным образом пересматривается с учетом возможных направлений его химической переработки на основе анализа состояния эксплуатации и загрузки действующих мощностей по переработке газовых ресурсов и газоконденсатного сырья в России.

Низшие олефины – этилен и пропилен занимают ведущее место в сырьевой базе отечественной и зарубежной нефтехимии. Основным процессом их производства является термический пиролиз углеводородов в трубчатых печах, обеспечивающий практически предельный выход целевой продукции. Этому способствовало непрерывное совершенствование основных узлов технологических установок. В конструкциях печных блоков пиролиза оно было направлено на ужесточение режима процесса с целью достижения максимального выхода целевых продуктов. Одно из перспективных направлений интенсификации пиролиза - проведение его в присутствии гетерогенных катализаторов с целью повышения выхода низших олефинов из различных видов сырья [9].

При каталитическом пиролизе по сравнению с термическим состав продуктов пиролиза существенно изменяется. Так, выход этилена при использовании ванадиевых катализаторов значительно (почти в 1,5 раза) увеличивается, при этом сумма непредельных углеводородов C_2-C_4 увеличивается в 1,35 раза. Настолько же увеличивается и выход газообразных продуктов.

Каталитическим пиролизом пропан-бутановой фракции на никелевых катализаторах возможно получение многослойных углеродных нанотрубок (преимущественно двухслойных). Углеродные нанотрубки (УНТ) – достаточно новый и уникальный материал. УНТ имеют высокую удельную поверхность и реакционную активность, обладают уникальными физико-химическими свойствами. Они используются в различных областях науки и техники от производства бытовых вещей до деталей авиа- и космической промышленности, также имеется широкий спектр их возможного практического применения.

Использование гранулированных МУНТ для получения нанокompозитов позволяет по сравнительно простой технологии получать материалы с высокими механическими характеристиками [10].

Высокотемпературное каталитическое разложение углеводородов как способ получения УНТ имеет ряд достоинств (большее количество модификаций по выбору сырья, по способам реализации процессов, более четкое управление процессом, подходит для крупномасштабных производств), но несмотря на это этот процесс нуждается в совершенствовании с целью применения его в промышленных масштабах.

Развитие крупнотоннажных процессов получения ароматических углеводородов – каталитического риформинга, пиролиза определяет состояние и экономическую эффективность нефтепереработки и нефтехимии, что связано с широким использованием этих углеводородов и прежде всего бензола в качестве сырья для химической промышленности.

В то же время уменьшение жесткости режима пиролиза для повышения выхода пропилена и нестабильность цен на нефть отрицательно влияют на масштабы производства ароматических

углеводородов. По этим причинам понятно то внимание, которое уделяют ведущие исследовательские компании поискам новых технологий производства этих углеводородов из альтернативного сырья, прежде всего из природного, попутных нефтяных и нефтезаводских газов, в состав которых входят парафиновые углеводороды C_2 - C_5 и широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) [11].

Однако процесс производства ароматических углеводородов из газового сырья до сих пор не реализован в промышленном масштабе из-за низкой селективности катализаторов и их быстрой дезактивации, поэтому исследования каталитических превращений низкомолекулярных парафиновых углеводородов является весьма перспективной задачей.

В настоящее время большое внимание уделяется окислительному дегидрированию легких алканов при малых временах их контакта с высокоактивным катализатором, который в результате протекающих на нем реакций глубокого окисления разогревается до 800–1100 °С. Поскольку газофазный окислительный крекинг этана протекает по радикально-цепному механизму, лимитирующей стадией которого является за рождение цепей, важно исследовать возможность ускорения газофазной реакции в присутствии высокоактивного катализатора.

Исследования [12] показывают, что при температурах до 650 °С большой избыток метана ускоряет окислительный крекинг этана по сравнению с процессом, проводимым в среде азота или гелия, но сильно замедляет его при более высоких температурах.

Для практической реализации процессов, основанных на газофазном парциальном окислении алканов C_{2+} , входящих в состав природных и попутных газов, принципиальное значение имеет изучение их окислительного крекинга в присутствии большого избытка метана.

Окислительные превращения низших парафиновых углеводородов с учетом сложности и невысокой селективности их прямого окисления, направлены на получение ценных химических продуктов на основе синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода в различных пропорциях), получаемого конверсией метана.

В настоящее время синтез-газ играет ключевую роль не только в производстве компонентов моторных топлив (синтез Фишера-Тропша), но, прежде всего, в процессах органического синтеза, с целью получения метанола, диметилового эфира, бутиловых спиртов, формальдегида, метилтретбутилового эфира и многих других ценных продуктов.

В промышленности для получения синтез-газа используют процесс паровой конверсии метана, однако этот вид конверсии имеет ряд существенных недостатков, таких как необходимость недостаточно высоких объемных скоростей, высокое соотношение H_2/CO в получаемом синтез-газе; самый существенный недостаток данного процесса - высокие экономические затраты при его проведении, в результате чего стоимость

синтез-газа, получаемого по этой технологии, составляет примерно две трети от стоимости конечных продуктов (метанола или диметилового эфира) [13].

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ – одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (СЖТ) и других технически ценных продуктов.

Процесс углекислотной конверсии метана имеет большую потенциальную экономическую выгоду и экологическое преимущество. Но главное препятствие промышленному использованию углекислотной конверсии метана состоит в том, что в настоящее время почти нет селективных катализаторов, которые могут работать, не подвергаясь дезактивации из-за коксообразования.

Синтез углеводородов из СО и Н₂ на гетерогенных катализаторах (синтез Фишера-Тропша) в настоящее время рассматривается как реальная альтернатива их получению из нефти. Нефть является единственным глобальным сырьем для производства моторных топлив и важнейшим — для химического синтеза. Однако постепенно ситуация изменяется. Исчерпание мировых запасов нефти вынуждает обратиться к другим источникам углеводородного сырья, наиболее значительными из которых являются уголь и природный газ.

В настоящее время большое внимание уделяется осуществлению селективного синтеза Фишера-Тропша, в частности, синтезу линейных алканов C₁₁-C₁₈, изоалканов C₅-C₁₀, твердых линейных парафинов. В связи с этим одной из основных задач развития синтеза Фишера-Тропша является разработка катализаторов, обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но и высокой селективностью в отношении образования определенных углеводородных продуктов.

Особое место занимает диметиловый эфир (ДМЭ), получаемый из природного газа либо совместно с метанолом, либо из метанола. Этот простейший эфир является великолепным дизельным топливом, поэтому разработка коммерческой технологии превращения природного газа в диметиловый эфир является перспективной задачей [14].

Уголь находит широкое применение, в частности используется в качестве бытового и энергетического топлива. В этом он мог бы являться достойной альтернативой природному газу и мазуту. Однако сжигание угля в чистом виде сопряжено с некоторыми трудностями (образование угольной пыли и угроза ее самовоспламенения, большое количество вредных газообразных и твердых выбросов при сжигании).

Указанные выше трудности устраняются при использовании водоугольного топлива (ВУТ), представляющего собой смесь угля мелких фракций, воды и пластификаторов. ВУТ имеют ряд экологических и экономических преимуществ.

В работе [15] рассмотрены виды и свойства углей, способы их предварительной подготовки, приведены различные композиционные топлива на базе бурых и каменных углей, а также способы повышения качества ВУТ путем введения химических добавок.

К недостаткам ВУТ можно отнести невозможность их использования при температурах ниже 0°C и низкую теплоту сгорания вследствие высокого содержания в них воды (до 60%).

Решение этой проблемы может быть замена части дисперсионной среды на спирты или смеси спиртов и углеводородов, которые, в свою очередь, можно получить синтезом Фишера-Тропша из продуктов газификации углей. Таким образом, используя полученные после газификации угля и предварительно очищенные CO и H_2 , можно синтезировать алифатические спирты $\text{C}_1\text{-C}_4$ и углеводороды C_{5+} на кобальто- и железосодержащих катализаторах и заменить ими часть воды в ВУТ. Такое спиртоводоугольное топливо (СВУТ) имеет низкую температуру замерзания, достаточную для ее использования в районах Крайнего Севера и Дальнего Востока, и теплоту сгорания выше чем у традиционного ВУТ [16].

Для дальнейшего повышения калорийности спиртоводоугольного топлива можно заменить всю дисперсионную среду на спиртоуглеводородную смесь или спиртоуглеводородную смесь с мазутом, а также подвергнуть такую модифицированную топливную смесь баротермической обработке. Для выяснения эффективности подобной замены целесообразно провести дополнительные лабораторные и экономические исследования.

Уже сейчас на ряде газоперерабатывающих заводов рассматриваются перспективные направления химической переработки газового и газоконденсатного сырья с получением ценных продуктов. Развитие газохимических производств позволяет получить разнообразную химическую продукцию, находящую широкое применение в ряде отраслей промышленности: машиностроении и автомобилестроении, строительстве, электронике, а также медицине, сельскохозяйственных комплексах, производстве бытовых товаров.

Таким образом, проблема комплексной переработки природного газа, предусматривающая квалифицированное использование всех его компонентов, весьма актуальна.

Список литературы:

1. Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Худяков Д.С., Козлов А.М. Химическая переработка природного газа и газового конденсата // Химия и технология топлив и масел №2, 2010. – С. 52-56

2. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г. Комплексная переработка природного газа в химические продукты и моторные топлива // Газовая промышленность № 13, 2010. – С. 112-115
3. Мещерин И.В., Журавлев Д.В., Барсук С.Д. Сравнительный анализ процессов сжижения природного газа // Газовая промышленность. № 1. 2008. - С. 90-93
4. Мещерин И.В. Оптимизация технологий сжижения природного газа с целью повышения экономической эффективности процесса // Территория Нефтегаз. № 3. 2016. – С. 146-153
5. Кондратенко А.Д., Карпов А.Б., Козлов А.М. Разработка комбинированного способа предварительной подготовки природного газа перед сжижением // Материалы конференции "Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке". Санкт-Петербург. 2017. С. 132-134.
6. Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б., Григорьева Н.А. Инновационные технологии при подготовке природного газа в проектах производства сжиженного природного газа // Технологии нефти и газа №6, 2017 - С. 14-18
7. Карпов А.Б., Козлов А.М., Кондратенко А.Д. СПГ на топливо. Технология малотоннажного получения СПГ с двумя контурами охлаждения // Деловой журнал Neftegaz.RU №2, 2018 – С. 50-55
8. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г. Основные направления переработки природного газа в химические продукты // Технологии нефти и газа. 2009. № 5 (64). - С. 3-6.
9. Жагфаров Ф.Г., Григорьева Н.А., Лapidус А.Л. Новые катализаторы процесса пиролиза углеводородов // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. – С. 41-43.
10. Крючков В.А., Крючков М.В., Выморков Н.В., Портнова Я.М., Бушанский Н.В., Бушанский С.Н. Получение полимерных нанокомпозитов с использованием гранулированных многослойных углеродных нанотрубок // Композиты и наноструктуры. Т.6. № 4. 2014. – С. 223-229
11. Козлов А.М. Получение ароматических углеводородов из пропан-бутановой фракции. Дисс. на соиск. уч. степени канд. техн. наук / Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина. Москва, 2011
12. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газофазный окислительный крекинг этана // Кинетика и катализ. Т. 54. № 4. 2013. – С. 413
13. Лapidус А.Л., Жагфаров Ф.Г., Сосна М.Х., Мельников А.П., Елкин А.Б., Зыонг Ч. Изучение каталитического процесса углекислотной конверсии природного газа // Газохимия. № 7. 2009. – С. 14-26
14. Кессель И.Б., Шурупов С.В., Гриценко А.И., Кисленко Н.Н., Сосна М. Х., Лapidус А. Л. Разработка коммерческой технологии

превращения природного газа в диметиловый эфир - высококачественное дизельное топливо // Нефтегазовая вертикаль. № 9. 2000. – С. 96

15. Худяков Д.С. Композиционные водоугольные топлива на базе бурых углей Канско-Ачинского бассейна: дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2003. – 195 с.

16. Gorlov E.G., Khudyakov D.S. Preparation of coal alcohol-water suspension (caws) on the base of coals of the Kansk-Achinsk field // Химия твердого топлива. 2002. № 5. С. 22-44.