

Селективный оксикрекинг тяжелых компонентов попутного газа

Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю.,
Арутюнов В.С.

Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

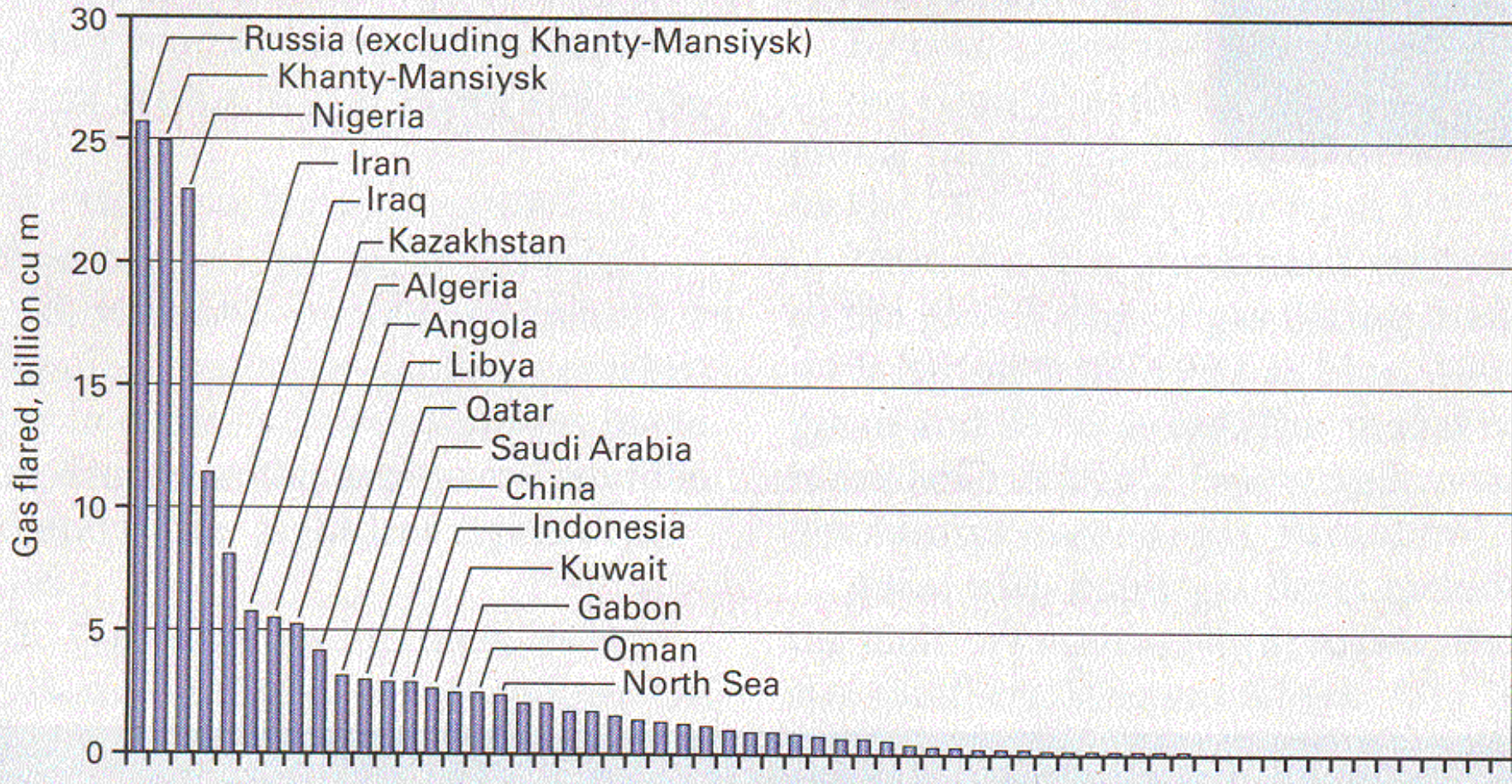


Российская Академия Наук
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
им. Н.Н. Семенова

Объем сжигаемого в России попутного газа составляет, по различным оценкам, от 20 до 50 млрд м³.

2004 GAS FLARING ESTIMATE

Fig. 5



Объем факельного сжигания в различных странах в 2004 г.

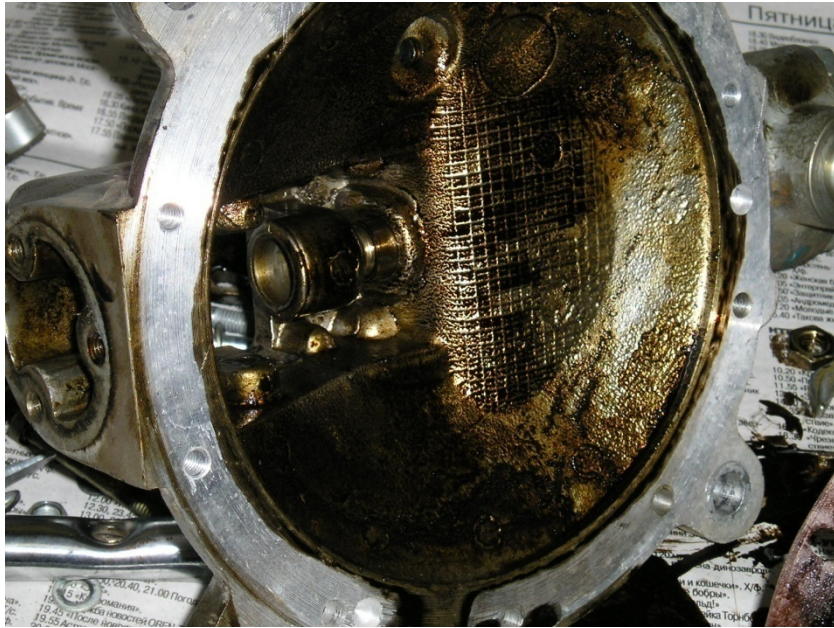
(C.D.Elvidge et al., Satellite data estimate worldwide flared gas volumes. Oil & Gas J., 2007, Nov.12. P.50-58).

- Существующие технологии подготовки и очистки газа сложны, требуют больших капиталовложений, затрат энергии и нерентабельны при объемах газа менее 20 млн м³/год.
- В настоящее время один из наиболее реальных способов безубыточной утилизации ПНГ в специфических условиях российских нефтедобывающих регионов – выработка электроэнергии и тепла для собственных нужд.
- Объем «Северного завоза» топлива (около 10 млн т/г) сопоставим с объемом сжигаемого в этих регионах ПНГ.
- Использование ПНГ, не имеющего определенного стабильного состава, в качестве энергетического топлива – нетривиальная задача. Наличие в нем широкого набора углеводородов от C₁ до C₅₊, реакционная способность которых отличается на порядки, затрудняет его эффективное использование в энергетике.
- Даже небольшая, на уровне 1-2% об. концентрация в попутных газах тяжелых компонентов C₅₊ с низкими октановыми (метановыми) числами, делает их склонными к детонации и не позволяет достигнуть номинальной мощности двигателя.

Октановые числа (ОЧ) нормальных алканов

Углеводород	ОЧ Моторный метод	ОЧ 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*

Проблемы использования неподготовленного попутного газа в энергетике



Новый способ подготовки ПНГ для использования в энергоприводах

Способ основан на селективном окислительном крекинге тяжелых C_{5+} углеводородов в более легкие и высокооктановые соединения, менее склонные к смоло- и сажеобразованию

Добавление кислорода в данном случае позволяет добиться следующих преимуществ по сравнению с чисто термическим процессом:

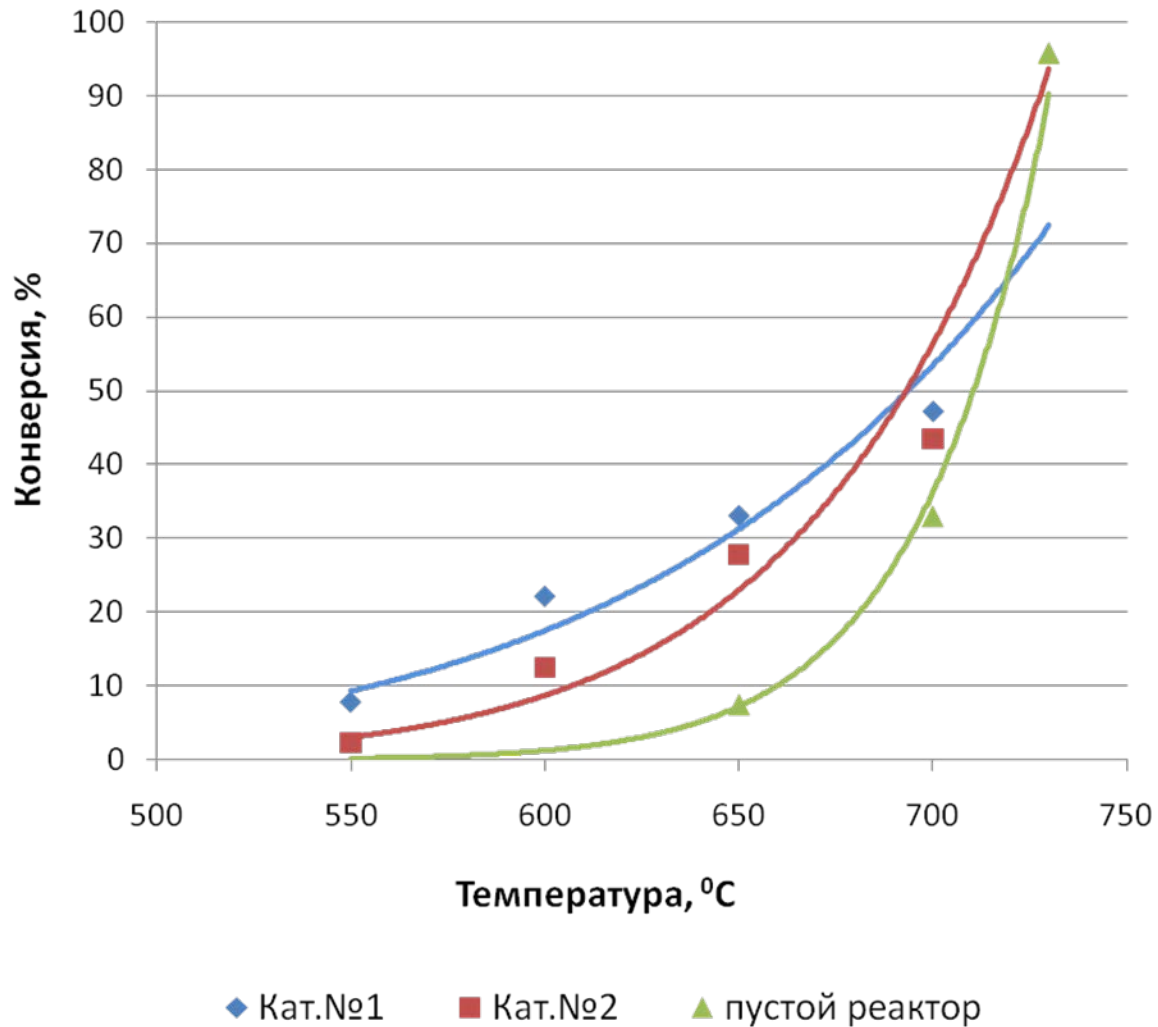
- увеличивает скорость процесса за счет снижения энергии активации стадии зарождения цепи (разрыв C-H связи) и генерации высокореакционноспособных гидроксильных радикалов OH;*
- снимает термодинамические ограничения за счет смещения равновесия в сторону продуктов реакции;*
- значительно снижает сажеобразование;*
- уменьшает теплонапряженность и жесткость процесса, что позволяет упростить конструкцию реакторного узла;*
- в результате протекания процесса практически не образуются тяжелые жидкие продукты, требующие утилизации. Как следствие, энергосодержание попутного газа изменяется незначительно*

Катализаторы

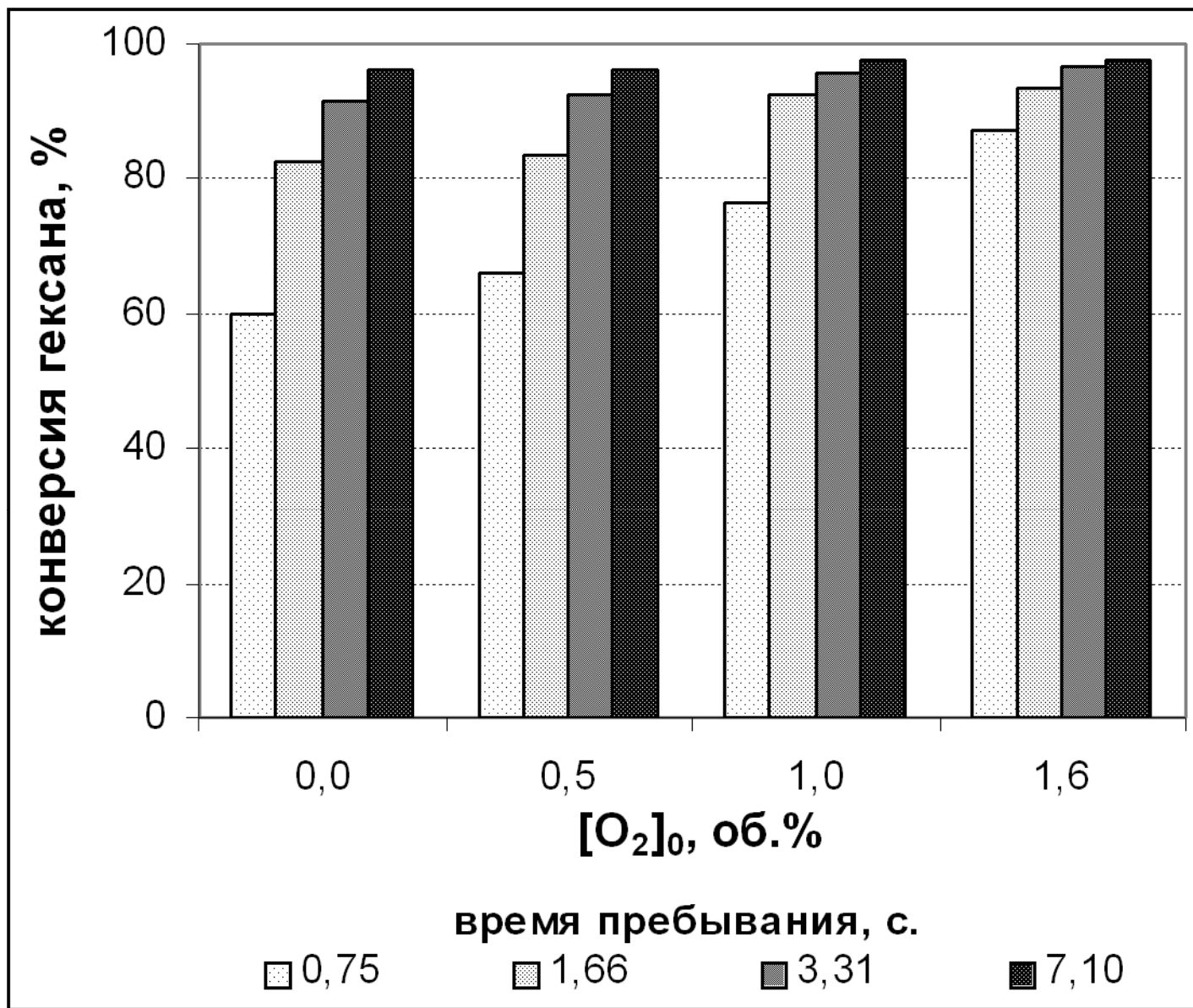
Было исследовано протекание процесса конверсии гексана в присутствии типичных катализаторов, используемых в следующих трех процессах:

- ***Окислительная конденсация метана (ОКМ)***
(катализатор №1 - 10% Nd/MgO).
- ***Углекислотная конверсия метана*** (катализатор №2 - 6%NiO/ α Al₂O₃).
- ***Окислительное дегидрирование низших алканов C2-C4***
(катализатор №3 - 14,7%V+2,7%Sb+3,0%Cr/Al₂O₃).

Зависимость конверсии гексана в азоте ($[C_6H_{14}] = 6\%$, $[O_2] = 3\%$) от температуры в присутствии катализаторов №1 и №2 ($t_k=0,4$ с) и в пустом реакторе ($t_p=1,9$ с)



Зависимость конверсии гексана в метане в пустом реакторе диаметром 6 мм при температуре 730°C от содержания кислорода при различном времени пребывания реагентов



Зависимость конверсии гексана ($[C_6H_{14}] = 6\%$) от времени пребывания реагентов в пустом реакторе в смеси с азотом при $[O_2] = 3,4\%$ и диаметре реактора 3 мм (●) и 6 мм (▲), и в смеси с метаном при $[O_2] = 1,6\%$ и диаметре реактора 6 мм (■). $T = 730^\circ C$

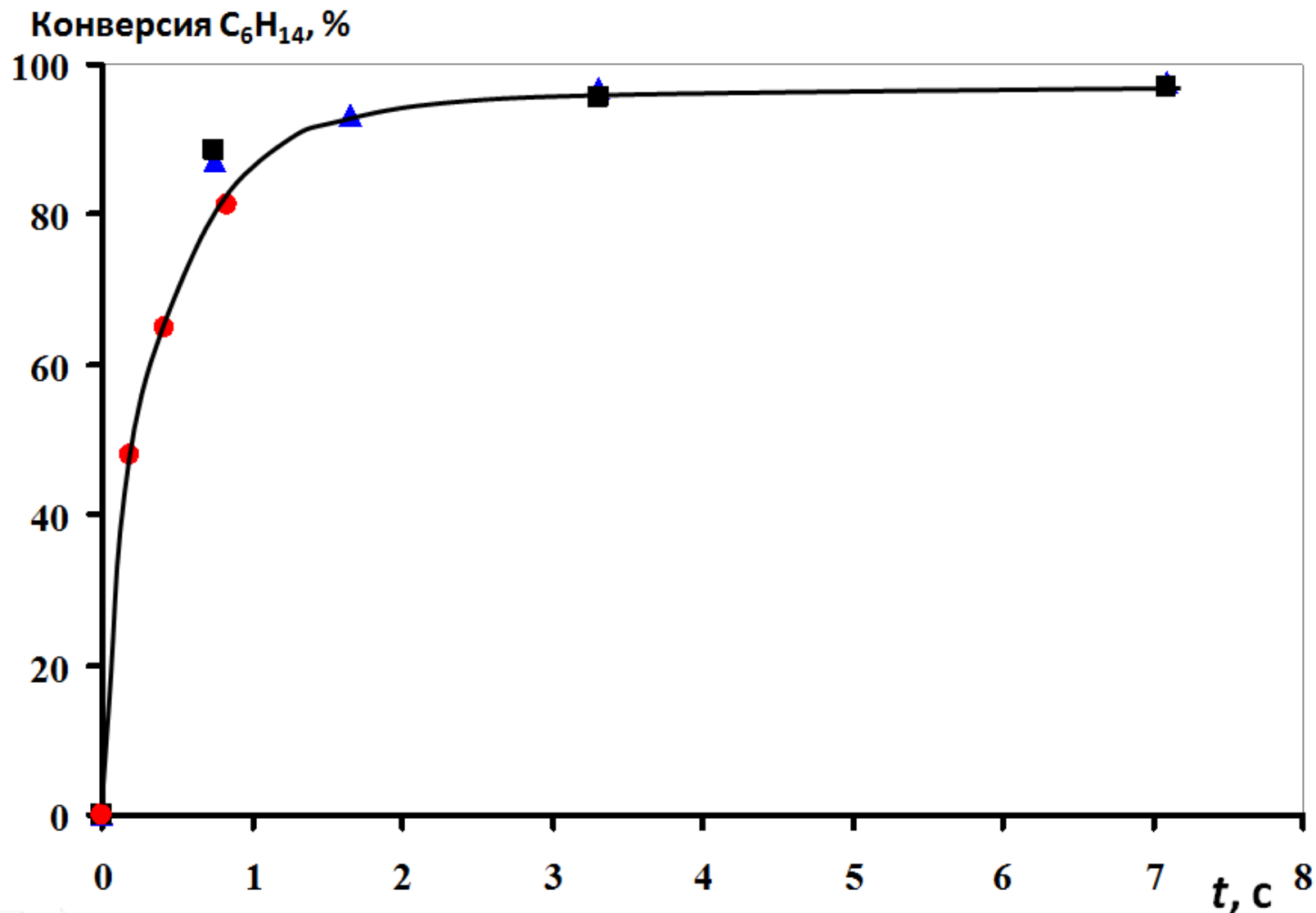
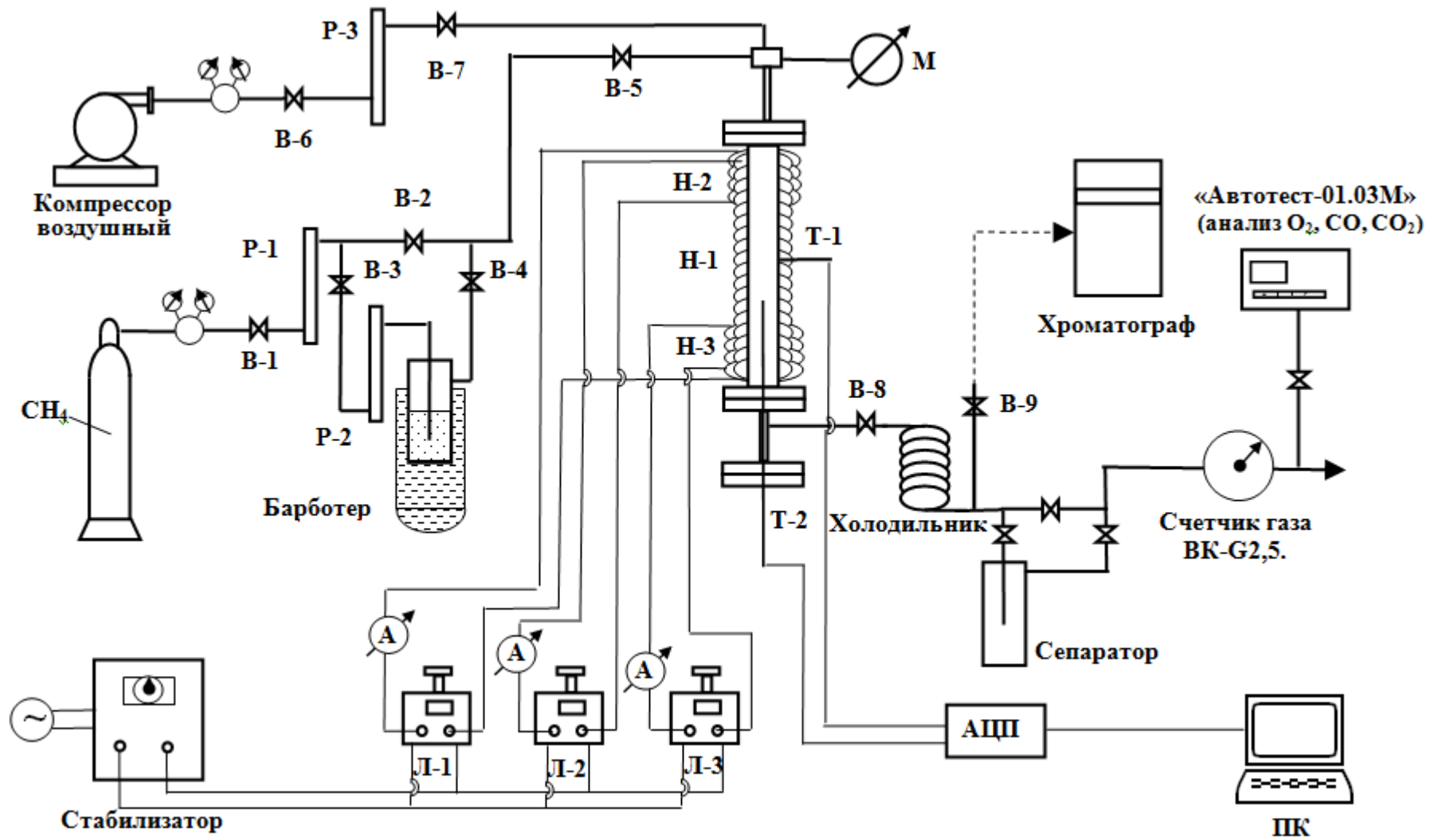
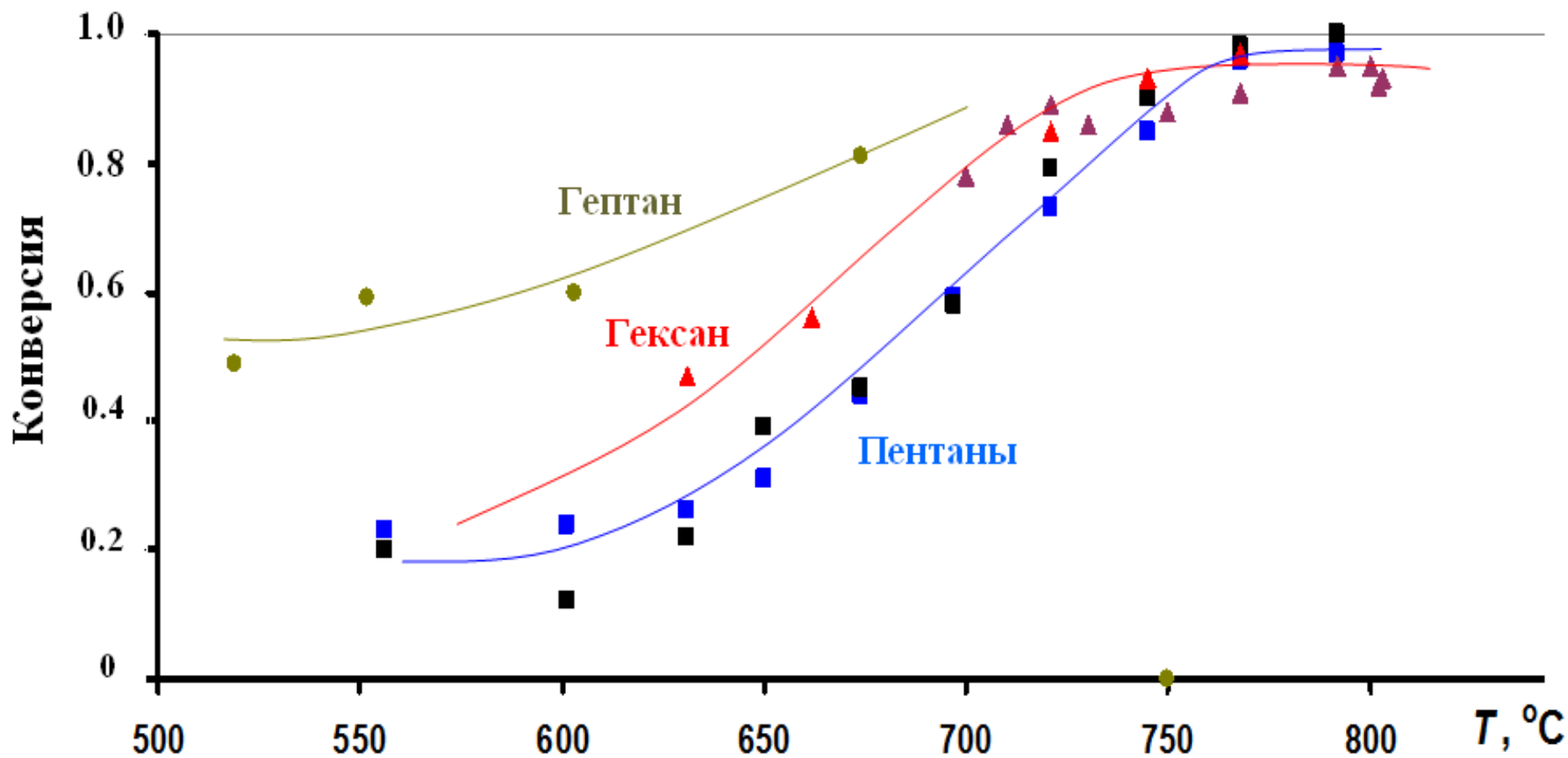


Схема лабораторной установки

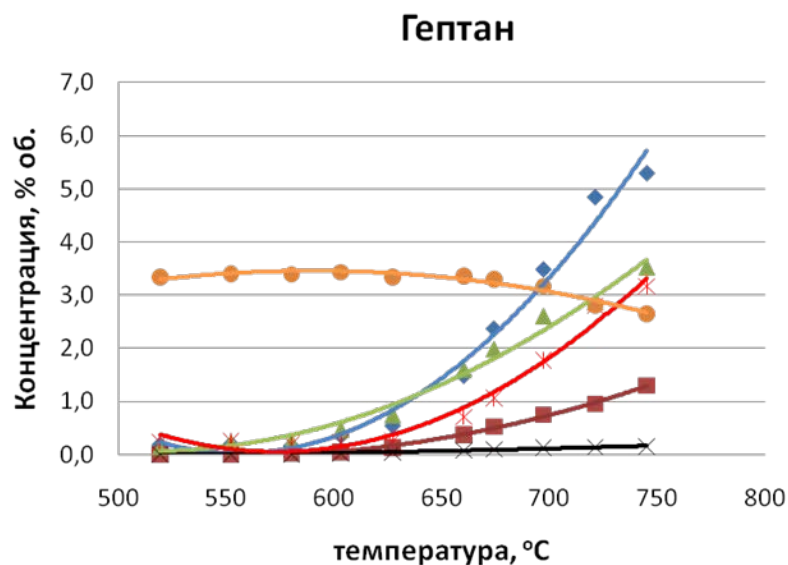
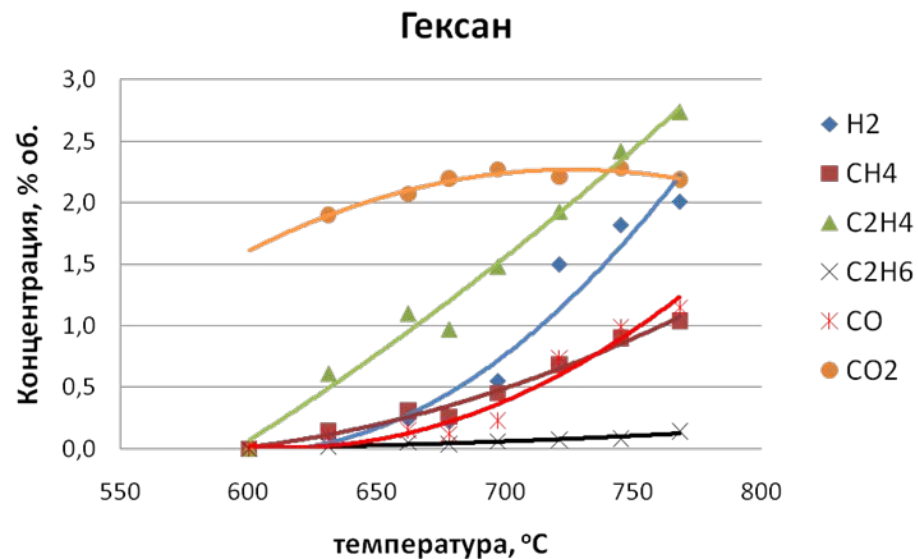
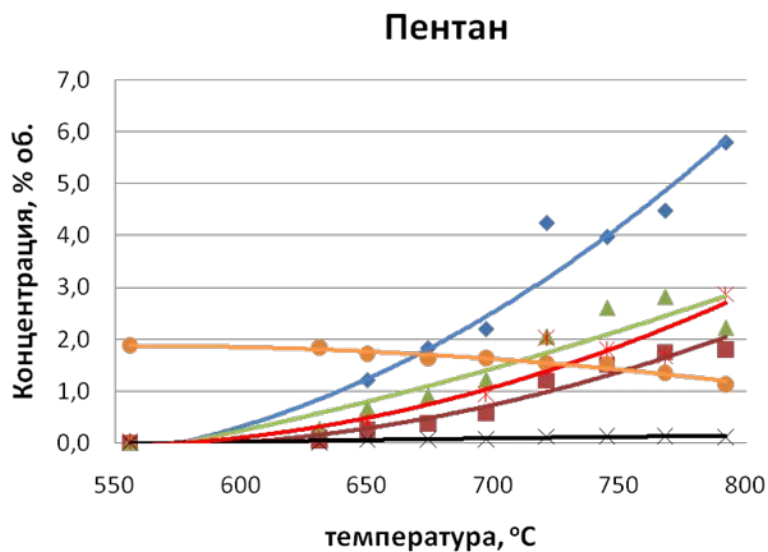


В – вентиль; **Р** – ротаметр; **Н** – нагреватель; **Л** – ЛАТР; **Т** – термопара; **М** – манометр

Зависимость конверсии алканов C₅-C₇ от температуры ([C_n]₀ = 4,4%, [O₂]₀ = 3,4%, t_r ~ 2 с)

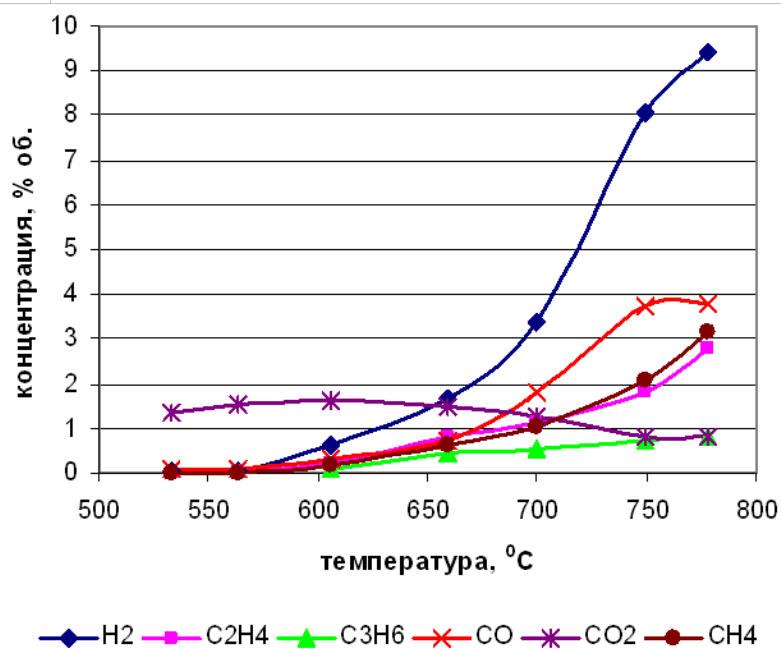
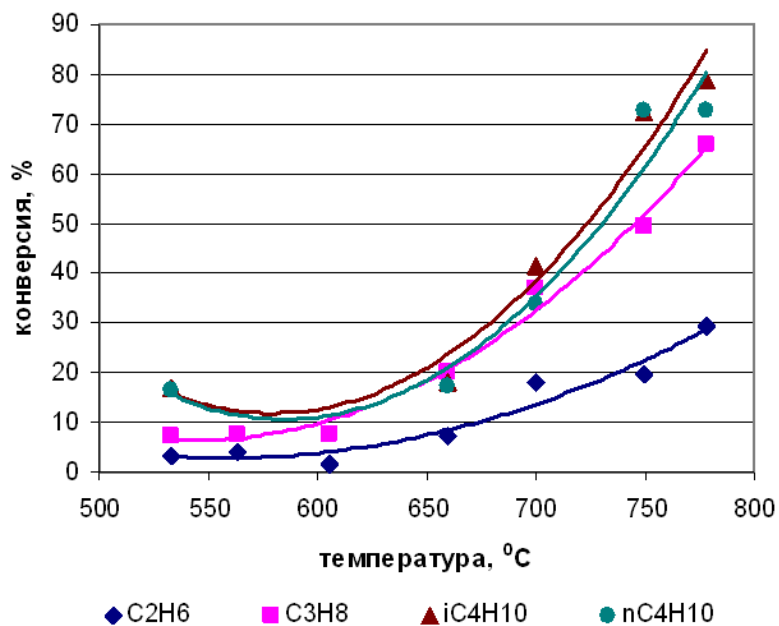


Зависимость состава основных продуктов оксикрекинга тяжелых углеводородов в металлическом реакторе от температуры

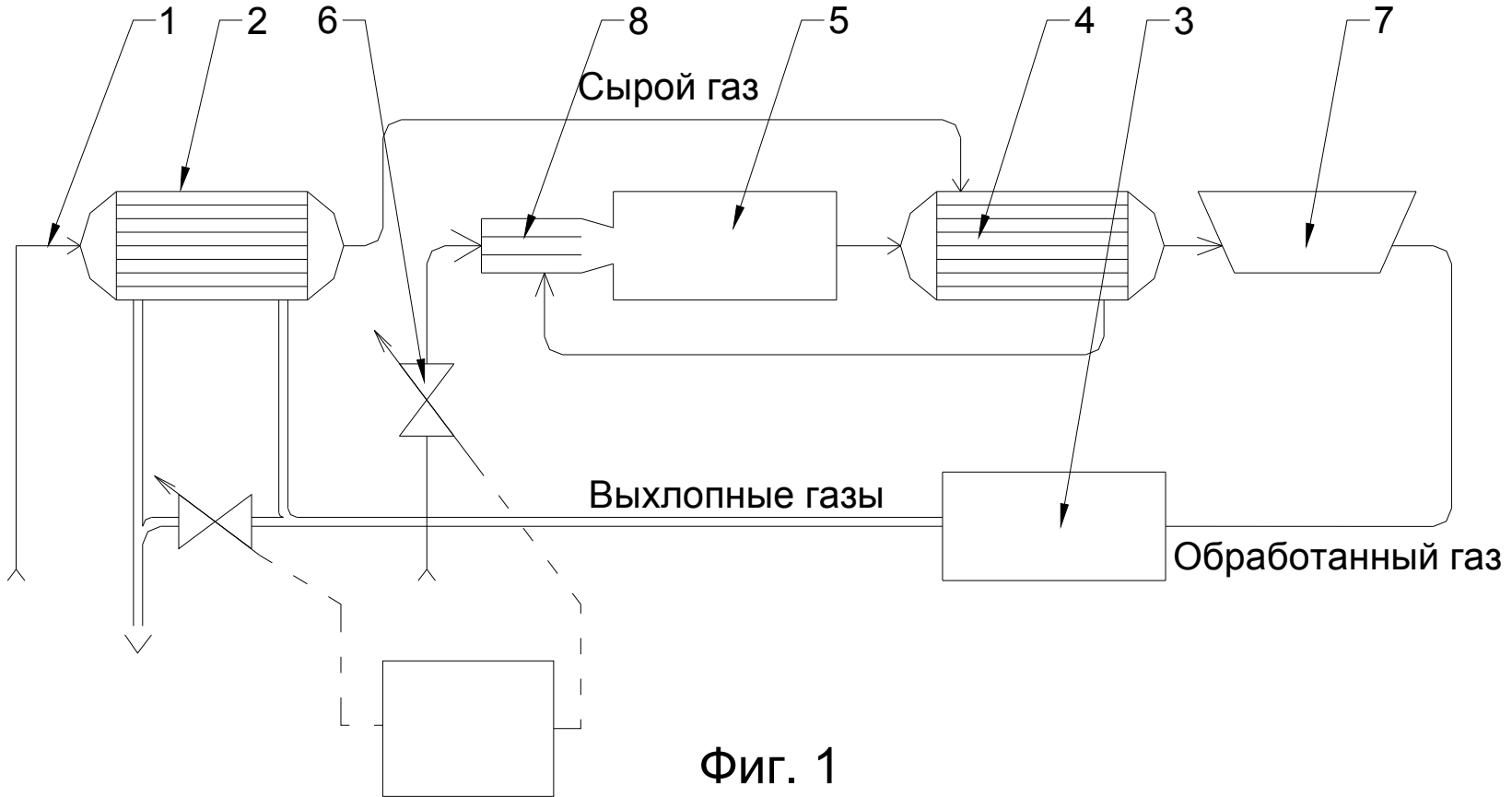


Зависимость конверсии углеводородов пропан-бутановой смеси и состава продуктов их окислительного крекинга от температуры

($t \sim 1\text{с}$, $C(\text{O}_2)=3,2\%$, $C(\text{C}_2\text{H}_6)=1,5\%$, $C(\text{C}_3\text{H}_8)=6,2\%$, $C(\text{iC}_4\text{H}_{10})=0,9\%$, $C(\text{nC}_4\text{H}_{10})=1,2\%$)



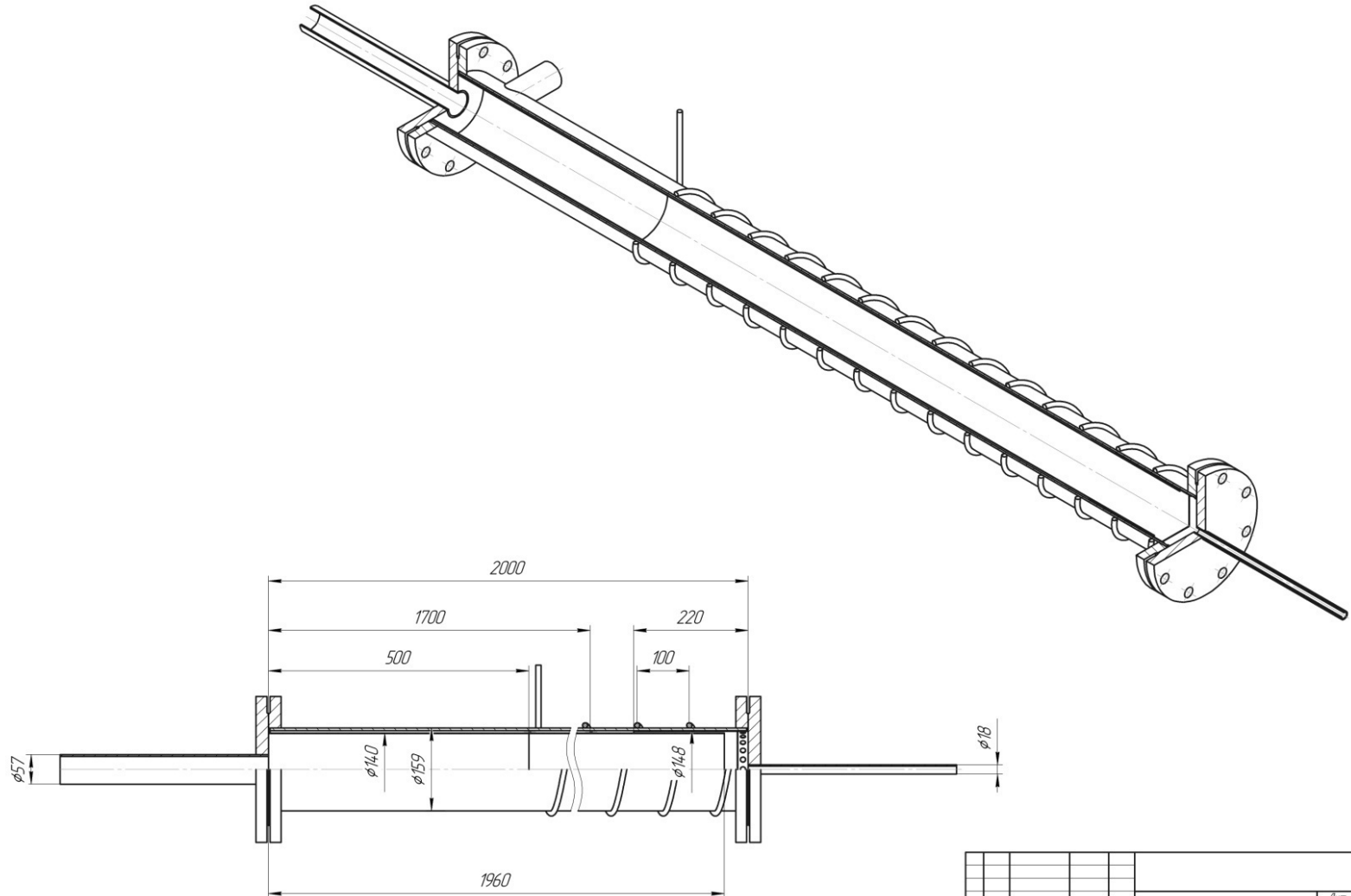
Блок конверсии газовых смесей для газопоршневых энергоустановок



Фиг. 1

1 – газопровод; 2 – теплообменник; 3 - газопоршневая энергоустановка; 4 – рекуперативный теплообменник; 5 – реактор; 6 – вентиль регулировки подачи воздуха; 7 – воздушный холодильник; 8 – эжектор для подачи воздуха; 9 – вентиль регулировки байпасной линии; 10 – автоматический блок управления.

Реактор производительностью до 30 м³/ч по ПНГ для работы с двигателем мощностью до 100 кВт

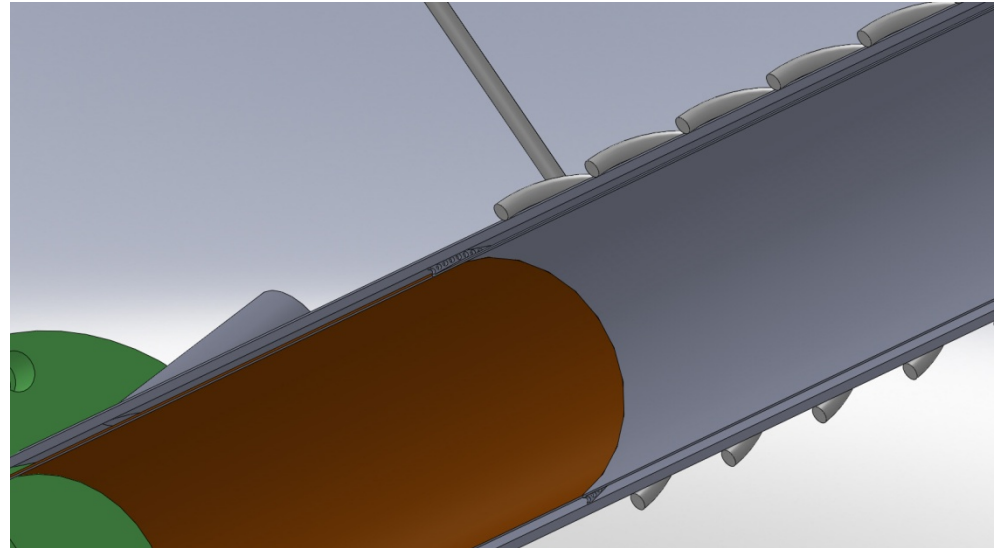


Лист 1 из 1

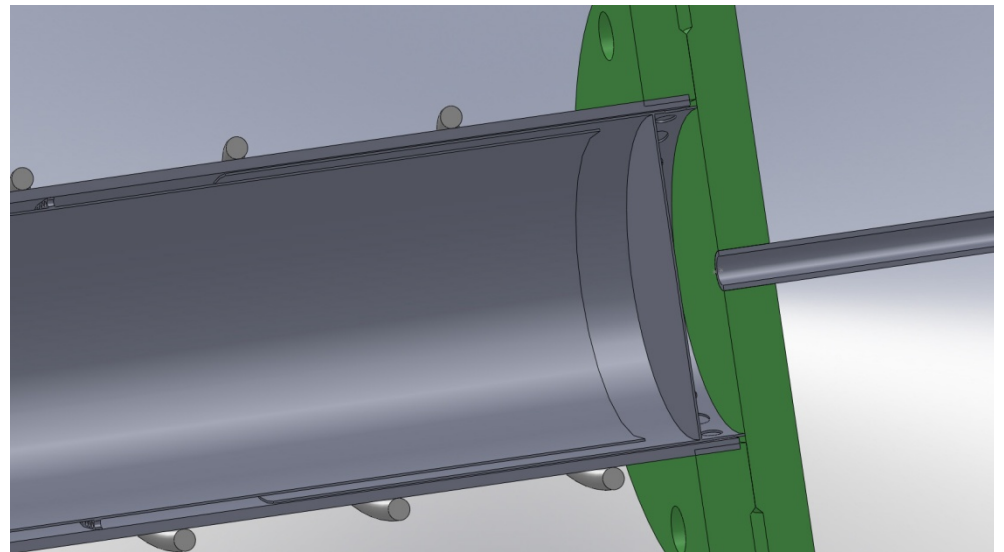
Изм. № 1

Изм.	Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лит.	Масса	Масштаб
							1:5
Разработ					Лист	Листов	1
Проект							
Т.контр.							
Н.контр.							
Утв.							

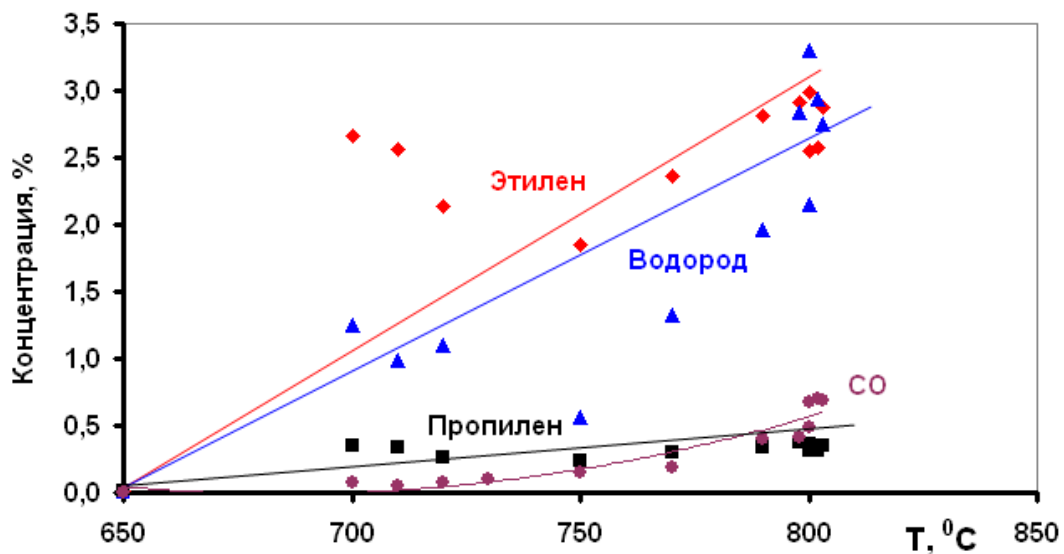
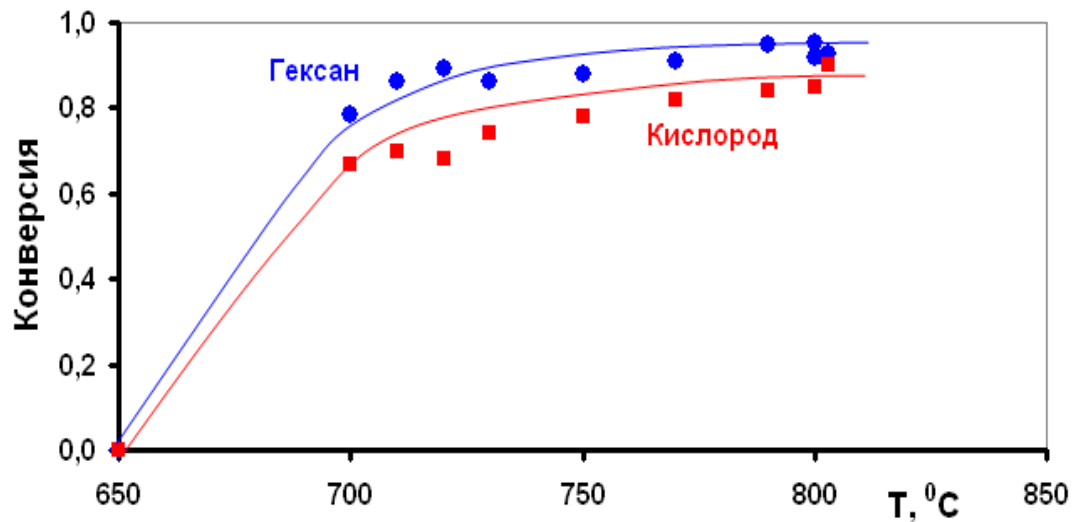
Теплообменная часть



Узел смешения ПНГ и воздуха



Зависимость конверсии реагентов и состава продуктов в пилотной установке от температуры реактора при времени реакции 2 с



Испытательный стенд, совмещенный с газопоршневым двигателем компании Wilson мощностью 15 кВт



Выводы

- Разработана и запатентована принципиально новая технология подготовки ПНГ для последующего использования в качестве топлива энергоагрегатов современного типа
- Технология основана на селективном оксикрекинге тяжелых C_{5+} компонентов ПНГ
- Показана принципиальная возможность селективного оксикрекинга углеводородов C_5-C_7 в более легкие и высокооктановые соединения (H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_6 , CO) при достаточно мягких условиях ($T = 700-750^{\circ}C$, $t = 1-2$ с, $C(O_2) = 2-5\%$)
- Разработан, изготовлен и испытан блок подготовки ПНГ с расходом газа до 30 м³/ч (для работы с двигателями мощностью до 100 кВт).

Спасибо за внимание!

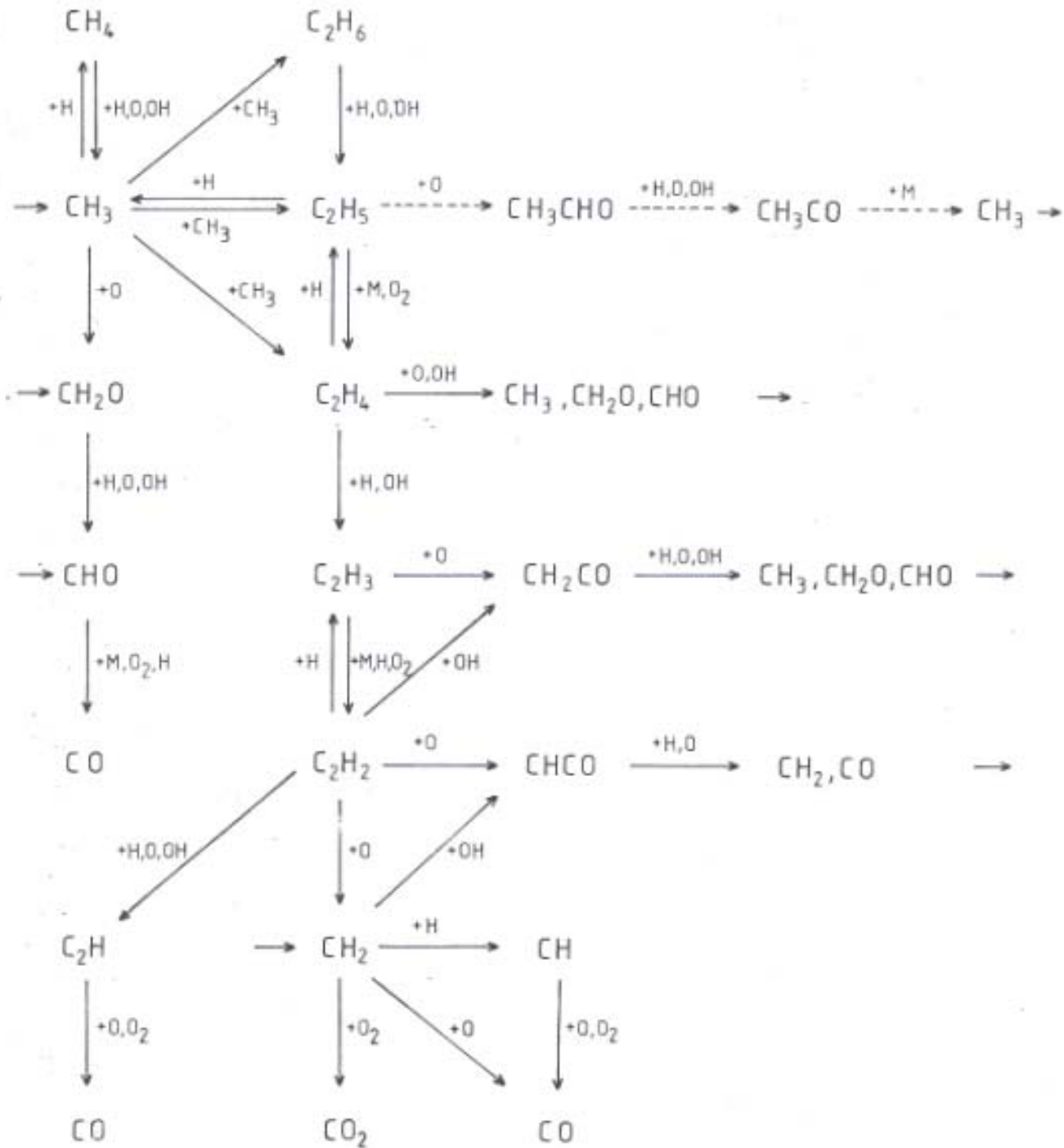
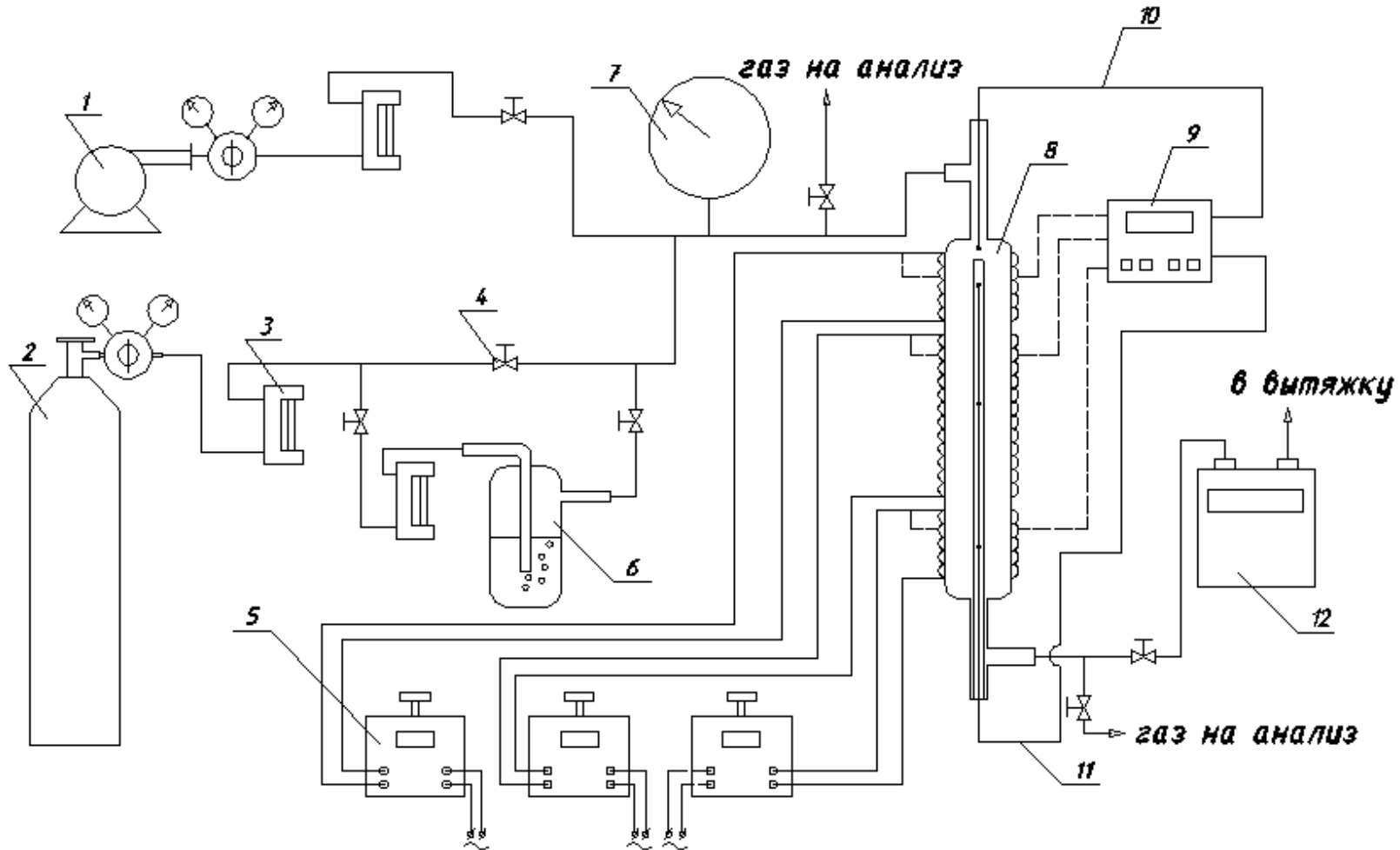


Схема лабораторной установки



1 – воздушный компрессор; 2 – баллон с азотом или смесью углеводорода в азоте; 3 – ротаметр; 4 – вентиль; 5 – ЛАТР; 6 – барботёр с жидким углеводородом; 7 – образцовый манометр; 8 – кварцевый реактор; 9 – четырехканальный ПИД-измеритель-регулятор температуры; 10 – термопара типа КТХА; 11 – трехзонная термопара типа КТХА; 12 – газовый счетчик

Попутный нефтяной газ: ценность без отдачи

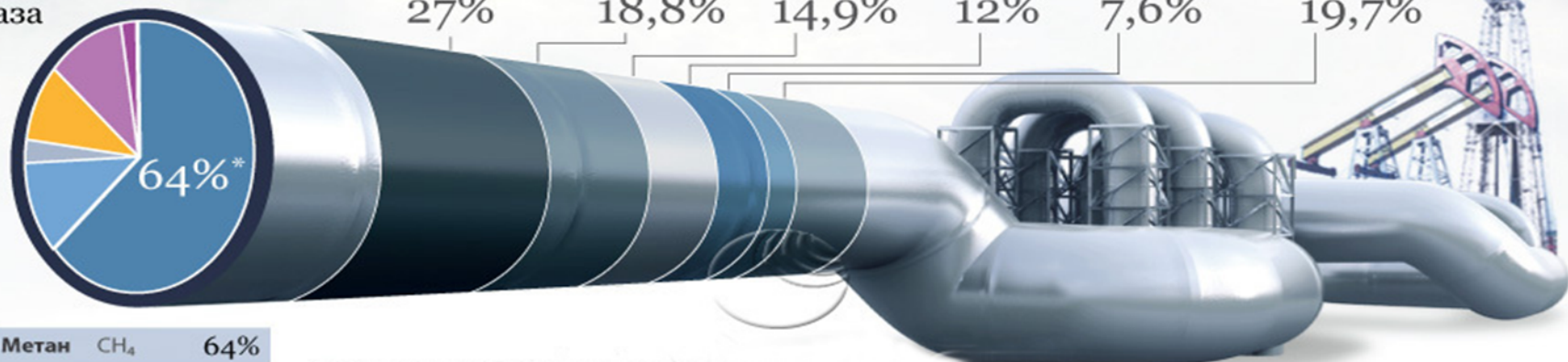
Значительная часть добываемого в России попутного газа сжигается на факельных установках, нанося ущерб экологии

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – природный углеводородный газ, растворенный в нефти или находящийся в «шапках» нефтяных и газоконденсатных месторождений

Примерный состав попутного нефтяного газа

Доли компаний в добыче ПНГ в России** (% от общего объема)

Сургутнефтегаз	ТНК ВР	Роснефть	ЛУКОЙЛ	Газпром нефть	Другие
27%	18,8%	14,9%	12%	7,6%	19,7%



Метан	CH ₄	64%
Этан	C ₂ H ₆	11%
Бутан	C ₄ H ₁₀	3%
Азот	N ₂	9%
Пропан	C ₃ H ₈	11%
Пентан	C ₅ H ₁₂	2%

* Метан – доля ПНГ, которая может быть использована для работы электростанций

В России ежегодно добывается 55-60 млрд куб. м ПНГ*

26%
14 млрд куб. м направляется в переработку



47%
26 млрд куб. м идет на нужды промыслов либо списывается на технологические потери



27%
15 млрд куб. м сжигается в факелах

** – По данным 2006 г.

Сжигание ПНГ приводит к ежегодному выбросу в атмосферу

100 МЛН Т диоксида углерода
0,5 МЛН Т сажи

Утилизация ПНГ позволит ежегодно производить

5-6 МЛН ТОНН жидких углеводородов
3-4 млрд куб. м этана
15-20 млрд куб. м сухого газа

Пути утилизации ПНГ

