

ПЕРЕРАБОТКА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕХНОЛОГИИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

В статье освещаются вопросы переработки попутного нефтяного газа добываемого на ВЧНГКМ, описывается технология прямого окисления метана. В статье рассмотрены недостатки существующих методов переработки попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды. Произведены расчеты необходимые для полноценного анализа инвестиционного потенциала выбранной технологии.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ; технология получения из газа жидких углеводородов.

Сегодня в ПАО «ВЧНГ» широко обсуждается проблема транспортировки дизельного топлива (далее – ДТ), так как логистические затраты являются одним из факторов ценообразования на данный вид сырья. Данная трудность зачастую вызвана отдаленным расположением Верхнечонского нефтегазоконденсатного месторождения (далее – ВЧНГКМ) от крупных транспортных узлов, что заметно сказывается на цене ДТ. Не меньше трудностей вызывает хранение попутного нефтяного газа (далее – ПНГ) из-за больших объемов и высокого давления. При превращении ПНГ в жидкость, его объем сокращается в 600 раз, но газ необходимо охладить до температуры – 162 °С. Переработка по существующим технологиям требует больших капиталовложений, так как для этого необходимы сложная дорогостоящая криогенная техника и технология, термостатированные емкости и специальный транспорт для перевозки. Кроме того, монтаж оборудования возможен лишь там, где существует уже созданная инфраструктура, т.е. вблизи больших городов.

За 2014 год добыча попутного нефтяного газа в России составила – 73,299 млрд м³. Попутный нефтяной газ является важным сырьем для энергетики и химической промышленности. Однако его использование в энергогенерации затрудняется нестабильностью состава и наличием большого количества примесей, что требует дополнительных затрат на очистку («осушку») газа. В химической промышленности попутный газ используются для производства пластических масс, каучука, ароматических углеводородов, высокооктановых топливных присадок и сжиженных углеводородных газов. Реализовать одно из таких производств на ВЧНГКМ достаточно сложно.

За 2014 год на ВЧНГКМ уровень полезного использования попутного нефтяного газа составил 10,75 %, остальной газ сжигается в факелах. Возможные способы утилизации попутного газа:

* Алешков Илья Викторович – магистрант, кафедра экономики и управления бизнеса (транспорт, связь, лесной комплекс), Байкальский государственный университет экономики и права, г. Иркутск, ialeshkov@yandex.ru

- закачка в недра для повышения пластового давления или хранения (ВПХГ);

- использование на местах для выработки электроэнергии, идущей на нужды нефтепромыслов;

- использование в качестве топлива на крупных электростанциях, при условии выделения значительных и устойчивых объемов;

- переработка на газоперерабатывающих заводах.

Наиболее эффективный способ утилизации попутного нефтяного газа – его переработка на газоперерабатывающих заводах с получением сухого отбензиненного газа, широкой фракции легких углеводородов, сжиженных газов и стабильного газового бензина. Тем не менее, на месторождениях с малым дебетом газа при отсутствии интегрированной инфраструктуры промышленная генерация остается, к сожалению, пока единственным проверенным способом полезного использования ПНГ, так как существующие технологии переработки газа слишком громоздки, чтобы их можно было широко использовать для переработки попутного нефтяного газа.

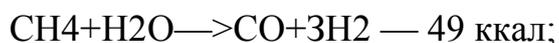
Для решения задач хранения, снижения затрат на транспортировку, наиболее эффективного использования попутного нефтяного газа рассмотрим рентабельный способ химической переработки ПНГ в жидкие углеводороды и моторные топлива.

Рассмотрим классическую технологию получения из газа жидких углеводородов проходящую в две стадии и требующую переработки газа в синтез-газ (смесь водорода, окиси углерода и двуокиси углерода), из которого, впоследствии, синтезируются жидкая углеводородная продукция. Получение из синтез-газа жидких продуктов называется процессом Фишера-Тропша [1].

1. В ходе начальной стадии из метана при неполном окислении получают синтез-газ по реакции:



Реакция идет с выделением тепла в присутствии катализаторов, в противном случае метан сгорит до углекислого газа и воды. Реакция взаимодействия метана с водяным паром проводится при повышенных температурах (800–900 °С) и давлении с катализатором (Ni-Al₂O₃):

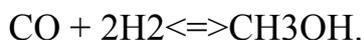


или углекислым газом:



Эти реакции протекают с поглощением тепла. [3]

2. Из синтез-газа получают метанол в присутствии катализатора при высокой температуре и давлении по реакции (процесс Фишера-Тропша):



Данная технология хорошо отработана. Примерами таких заводов по переработке газа в жидкие продукты на основе классической технологии мо-

гут служить заводы, построенные в Катаре: завод Oryx GTL («Sasol») и завод Pearl GTL («Shell») [8].

Однако у нее есть ряд существенных недостатков. Так, для осуществления переработки газа по данной технологии необходимы большие трубчатые паровые установки риформинга или крупные кислородные установки. Традиционные установки парового риформинга представляют собой громоздкое оборудование, требующее осуществления значительного объема строительных работ, а для достижения ожидаемого КПД этих установок необходимы выработка пара высокого давления и температуры, что создает дополнительные сложности при проектировании. Кислородные установки, также как и паровые, являются капиталоемким оборудованием, требующим проведения большого объема строительных работ и применения пара высокого давления для обеспечения эффективной работы установок. Помимо этого, так как в ходе технологического процесса образуются высокое давление и высокая температура, в сочетании с применением чистого кислорода, для эксплуатации установок требуется высококвалифицированный обслуживающий персонал.

Следовательно, в обоих случаях применение классической технологии переработки газа в жидкие углеводороды предполагает значительные инвестиционные затраты, наличие большого количества квалифицированных строителей в ходе возведения заводов, что делает данную технологию неэкономичной, если она будет использована на ВЧНГКМ с суровыми климатическими условиями и высокими трудозатратами. Использовать такую технологию могут только богатые сырьем страны при наличии уже созданной инфраструктуры. Нередко заводы, функционирующие на основе данной технологии, оказываются на грани рентабельности даже при наличии бесплатного газа в случае их строительства рядом с большими газовыми месторождениями.

В связи с тем, что технология переработки газа в жидкие углеводороды имеет ряд недостатков, о которых упоминалось выше, во всем мире ведется много научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок с целью найти рентабельные способы переработки газа в жидкие углеводороды и моторные топлива. Одной из самых заманчивых технологий в этой области является прямое окисление метана с получения спиртов по формуле:



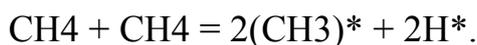
В классическом варианте данная технология изучалась, в том числе и советскими учеными на протяжении многих лет. В последующем технология была усовершенствована и запатентована одной из российских компаний.

Главным преимуществом прямого окисления является одностадийность процесса переработки газа в жидкие углеводороды. Однако в классическом варианте эта экзотермическая реакция начинается при давлении 7 МПа и температуре 450 °С, что требует стабилизировать реакцию при температуре 540–560 °С для исключения частичного распада полученных продуктов окисления. Это ограничивает производительность и степень конверсии природного газа в реакторе. Для промышленных установок с целью 100 % переработки газа необходимо создание циркуляционного цикла, что увеличивает металлоемкость и приводит

к удорожанию технологии. Вследствие этого, недостатками данного способа переработки являются необходимость поддержания высокой температуры и высокого давления для осуществления реакции, невысокая производительность, металлоемкое и дорогостоящее оборудование.

В виду несовершенства существующих технологий, а также возможности освоения газа на труднодоступных месторождениях и необходимости эффективного использования попутного нефтяного газа, российскими специалистами были инициированы исследования и разработки, направленные на поиск новых решений по переработке газа в жидкие углеводороды и усовершенствование прежних технологических процессов.

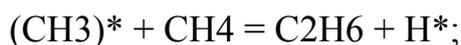
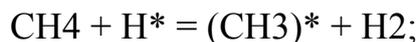
Для достижения поставленных целей необходимо было изучить причины и закономерности, которые способствуют реакции прямого окисления природного газа, и обстоятельства, которые препятствуют нужным процессам. При подробном рассмотрении существующей технологии прямого окисления газа можно выделить следующие особенности протекания реакции. Так, при хаотичном движении молекулы сталкиваются и химически активируются. При столкновении молекул образуются активные радикалы. Некоторые из них могут вступать во взаимодействие. При термическом столкновении двух молекул метана образуются два осколка (радикалы) и два атома водорода:



Если присутствует кислород, то у кислорода также образуются радикалы:



Радикалы хаотично взаимодействуют друг с другом. Возможные варианты взаимодействия радикалов:



В результате случайных столкновений могут образовываться вода, этан, метанол, водород, метан, кислород и т.д.

Тепловая энергия движения молекул выражается уравнением Больцмана:

$$E = 3/2kT,$$

где T – температура, k – константа.

С другой стороны, кинетическая энергия выражается уравнением:

$$E = mv^2/2,$$

где m – масса молекулы;

v – скорость движения молекулы.

Если приравнять два уравнения, очевидно, что скорость движения молекул зависит от температуры:

$$mv^2/2 = 3/2kT,$$

т.е. чем выше температура, тем выше скорость движения молекул [8].

Следовательно, для получения продуктов реакции необходимо повышать температуру для появления радикалов, в противном случае, выход продукции будет невысоким. Тем не менее, любое повышение температуры приводит к излишним энергетическим затратам. При этом увеличение температуры после равновесного состояния уменьшает выход продукта [1].

Для решения этой проблемы можно увеличить давление, так как в соответствии с уравнением Клайперона-Менделеева повышение давления увеличивает температуру и, наоборот, при этом объем остаётся постоянным (R -константа), и на процесс не оказывают влияния. Объем реактора синтеза углеводородов (V) остается постоянным:

$$pV=RT.$$

Увеличение давления приводит к концентрированию молекул, и вероятность их химической реакции увеличивается. Однако изменение температуры и давления имеет свои пределы воздействия на реагирующие вещества. Образование нужных продуктов реакции определяется состоянием равновесия. В итоге устанавливаются равновесные температура и давление, при этом получается выход равновесного продукта. Подняться выше этого порога и получить больше объема равновесного продукта невозможно, если изменять только температуру и давление. Не прореагировавшее исходное вещество необходимо направить в начало процесса [2].

Российские исследователи сошлись во мнении, что установлением равновесия можно было бы управлять, тем самым увеличить выход продукта, если удалить образовавшуюся молекулу с поверхности катализатора или «заморозить» образующийся продукт в момент установления равновесия. Это возможно сделать, если управлять скоростью движения газа в реакторе. Скорость энергозатрат можно быстро изменять при помощи электрического поля.

Результатом исследований стало создание промышленной установки по переработке газа в жидкие энергоносители. Базовый вариант установки, рассчитан на переработку метаносодержащего газа объемом от 10 000 до 50 000 тыс. м³ в год. Установка относительно легко может быть масштабируема для больших объемов переработки. Транспортировка базового варианта установки может осуществляться в 6 универсальных контейнерах по железной дороге, на автомобильном транспорте, или с использованием водного транспорта. Общая площадь, требующаяся для установки не превышает 1000 м² [5].

Схема переработки метаносодержащего газа в жидкие углеводороды с использованием установки выглядит следующим образом:

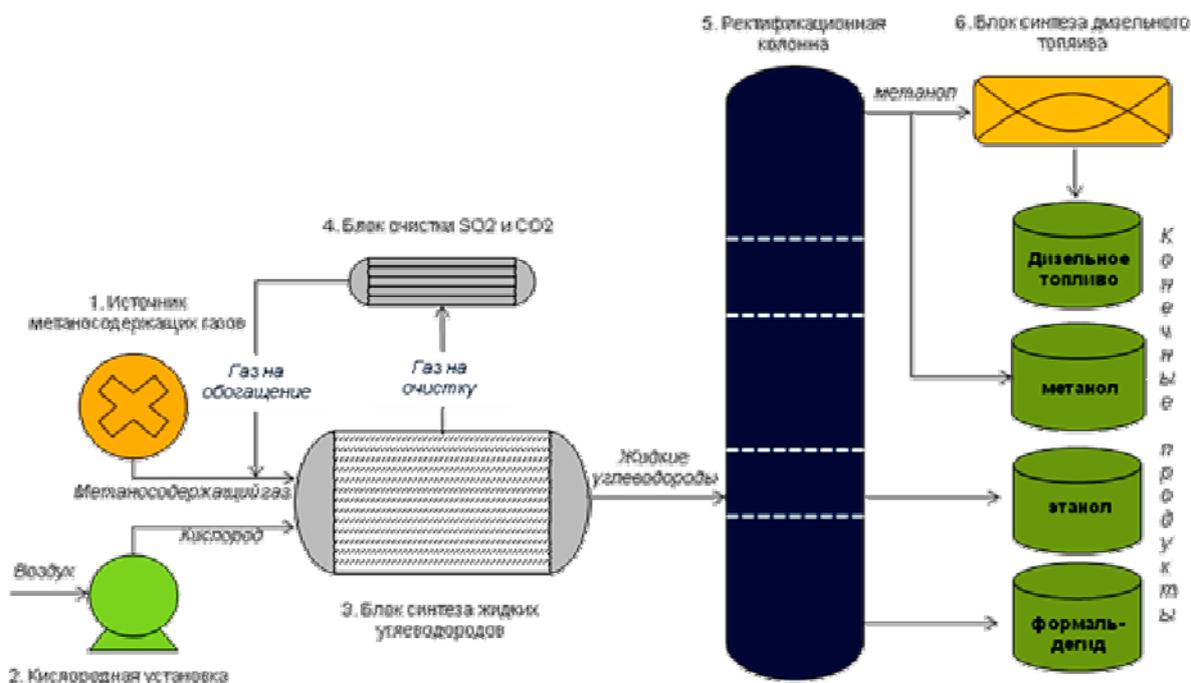


Рис. 1. Схема переработки метаносодержащих газов

1. Источник метаносодержащих газов. В качестве метаносодержащих газов могут быть использованы попутный нефтяной газ, природный газ, метан угольных пластов или иное первичное сырье с массовым содержанием метана не менее 25 %.

2. Кислородная установка. В технологии GTL для окисления 1 м³ метаносодержащего газа требуется примерно 0,7 м³ кислорода, который производится из атмосферного воздуха при помощи кислородной установки входящий в комплекс.

Использование кислорода для окисления позволяет уменьшить объемы реактора в 4 раза, а самой установки в 3 раза – по сравнению с технологиями, где для окисления используется атмосферный воздух.

3. Блок синтеза метанола. Для производства жидких углеводородов в блок синтеза подаются метаносодержащий газ и кислород с оптимальными параметрами температуры и давления для начала реакции окисления. В реакционном блоке протекает последовательно и параллельно несколько десятков химических реакций с образованием следующих основных продуктов: метанол, этанол, формальдегид, вода, углекислый газ [7].

Время протекания непосредственно самих реакций чрезвычайно мало, что позволяет добиться высокой производительности реактора. В зависимости от регулируемых температуры и давления в реакторе, а также от концентрации в реакторе метана, кислорода, азота, инертных газов, оксидов углерода и оксидов серы, маршруты реакций могут быть разными и приводить к разной концентрации метанола, этанола и формальдегида в жидкой фазе.

Все реакции, протекающие в реакторе обратимы и поэтому, термический распад продуктов реакции происходит очень быстро. Для остановки распада

образовавшихся продуктов в реакторе осуществляется мгновенная закалка – охлаждение продуктов, за счет впрыска и испарения воды, до температуры, близкой к начальной входной температуре метаносодержащих газов.

Далее продукты реакции и непрореагировавший метаносодержащий газ выводятся из реактора через выходную камеру в теплообменник для охлаждения и конденсации продуктов окисления. Сконденсированные продукты поступают на ректификацию, а оставшийся после процесса конденсации циркуляционный газ поступает в абсорберы, в которых очищается от оксидов серы, углерода и иных примесей.

Для достижения максимально эффективной работы реактора ФКП «НИЦ РКП» создала систему автоматизированного контроля и управления условиями протекания реакций. Использование такой системы в конструкции установки позволяет активно управлять физическими условиями в реакторе и химическим составом смеси, что позволяет максимизировать выход требуемой полезной продукции.



Рис. 2. Реактор гомогенного окисления

4. Блок очистки циркуляционного газа. В составе большинства месторождений природного газа присутствует сероводород. Содержание серы является существенным препятствием для переработки природного газа и попутных нефтяных газов. Сера снижает эффективность работы катализаторов, а также является экологически вредным продуктом. В реакторах гомогенного окисления не используются катализаторы, но для снижения нагрузки на катализаторы на этапе превращения метанола в ДТ и уменьшения экологической нагрузки в установке предусмотрен блок очистки циркуляционного газа от серы и ее окси-

дов. Также в конструкции предусмотрена очистка циркуляционного газа от оксидов углерода, частичная продувка для вывода и утилизации азота и инертных газов.

5. Ректификационная колонна. Смесь жидких углеводородов, синтезированная в реакторе гомогенного окисления, разделяется в ректификационной колонне на метанол, этанол, формалин, углекислый газ, воду и другие продукты. Метанол высокой чистоты (Марки А с чистотой 99,95%) может быть реализован как самостоятельный продукт, использован в газотранспортной системе для избежания гидратообразования, закачан обратно в скважину для извлечения тяжелой нефти – или отправлен на дальнейшую переработку для получения бензина и дизельного топлива. Этанол и формалин являются конечными продуктами и обладают собственной коммерческой ценностью.

Разработана технология для высокоэффективной ректификации жидкой смеси углеводородов. Ректификационная колонна осуществляет разделение жидкой фазы на отдельные вещества с использованием изобретения – пакетной вихревой насадки [4], [6].



Рис. 3. Пакетная вихревая насадка

Ректификационная колонна с такой насадкой в несколько раз меньше традиционной колонны, используемой в химической промышленности. Благодаря небольшим размерам такой колонны можно значительно снизить стоимость установки и, как следствие, сделать экономически прибыльным переработку низкодебетных источников метаносодержащих газов.



Рис. 4. Ректификационная колонна

Пакетная вихревая насадка может использоваться в производстве компактных энергосберегающих абсорберов, десорберов, ректификационных колонн, смесителей, установок пылеулавливания и конденсации (массообменное оборудование).

6. Блок синтеза ДТ. В блоке синтеза ДТ протекает цепочка каталитических реакций с участием высококремнистых цеолитных катализаторов, в результате которых из метанола и этанола получают синтетическое ДТ стандарта евро-5. ДТ является конечным товарным продуктом высокой степени рентабельности [9].

В ходе рассмотрения вопросов переработки попутного нефтяного газа, добываемого на ВЧНГКМ, был выработан новый подход, который позволяет решить ряд поставленных целей, при этом сочетая такие качества как простота, надежность и высокая энергоэффективность. В результате исследования выбрана установка по переработке газа с использованием новых материалов и инновационного оборудования.

Выбранная технологическая схема отличается рядом характеристик, которые делают ее очень привлекательной для ВЧНГКМ:

- реакция проходит при невысокой температуре;
- не требуется наличие громоздкого оборудования;
- при переработке любого объема газов процесс рентабельный;
- можно создавать установки любой производительности, в частности мобильные;
- возможно полное превращение метана в дизельное топливо за одну стадию;
- селективное производство конечного продукта.

Готовый продукт, получаемый в результате синтеза ПНГ, представляет собой синтетическое дизельное топливо стандарта ЕВРО 5. Данное ДТ может

быть использовано на месторождении в качестве основного вида топлива, в т.ч. при температуре окружающей среды до минус 45 °С. Это существенно увеличивает период его ежегодного использования на ВЧНГКМ.

Список использованной литературы

1. Патент 2175961 РФ Способ получения жидкого топлива [Электронный ресурс] / С. В. Алафинов, А. П. Скотников. – Режим доступа: <http://www.findpatent.ru/patent/217/2175961.html> (27.03.2015).

2. Анализ методов получения синтетического жидкого топлива из природного и попутного нефтяного газов [Электронный ресурс] / НП Инновационный центр, «Промышленные нанотехнологии». – Воронеж, 2011. – Режим доступа: http://www.b2bsky.ru/companies/promyshlennye_nanotehnologii_np_innovacionnyu_centr_2791317 (31.03.2015).

3. Арутюнов В. С. Окислительные превращения метана / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов. – М. : Наука, 1998. – 361 с.

4. Елисеев О. Л. Технологии «газ в жидкость» / О. Л. Елисеев // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52, № 6. – С. 53–62.

5. Перспективные направления применения метанола [Электронный ресурс] // Новые химические технологии : аналит. портал химической промышленности. – М., 2012. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=3597 (30.03.2015).

6. Патентно-информационный поиск и прединвестиционное исследование GTL – процессов производства синтетического моторного топлива конверсией метана [Электронный ресурс] / ООО Управляющая компания «Резон». – Воронеж, 2011. – Режим доступа: <http://pandia.org/text/77/28/95346.php> (27.03.2015).

7. Создание научно-технического задела по разработке современной высокоэффективной конкурентоспособной технологии переработки попутных газов нефтедобычи в метанол и другие ценные продукты нефтехимии, включая моторные топлива [Электронный ресурс] // Экспир / рук. проекта С. Н. Хаджиев ; Томский государственный ун-т. – Томск, 2012. – Режим доступа: <http://xpir.fcntp.ru/project/02-515-11-5041> (26.03.2015).

8. Физико-химическая технология переработки природного и попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды [Электронный ресурс] // Новые технологии GTL / ОАО «GTL». – М., 2013. – Режим доступа: <http://www.gtl-rus.com/component/content/article/365> (30.03.2015).

9. Шулёв М. С. Малая комплексная энергетика Свердловской области: программа, инвестиционные проекты, механизмы реализации [Электронный ресурс] / М. С. Шулёв. – Екатеринбург, 2012. – Режим доступа: <http://gigabaza.ru/doc/21946.html> (20.03.2015).