

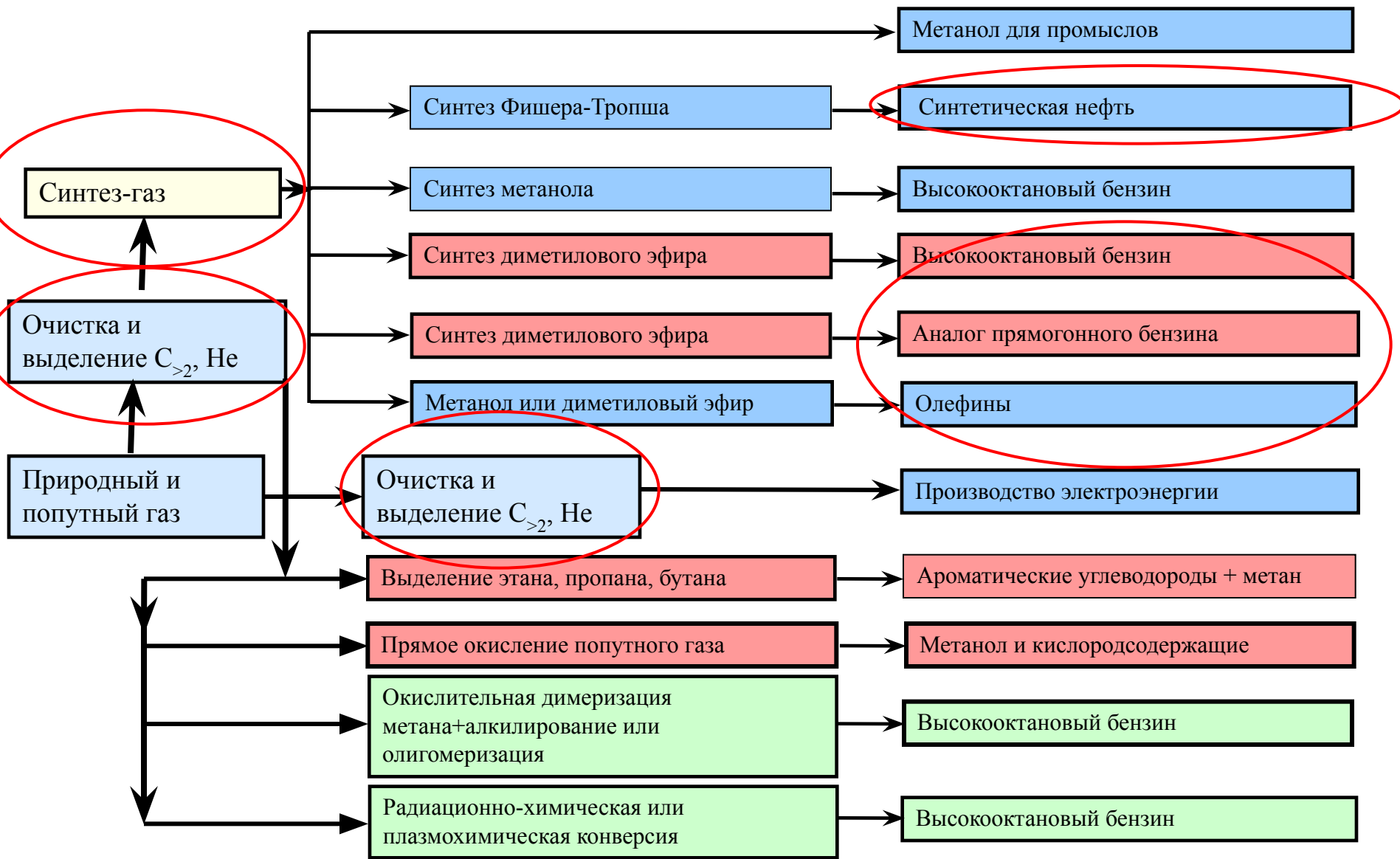
# КОМПЛЕКС ГИБКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ИНХС РАН ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО И ПРИРОДНОГО ГАЗА

*С.Н.Хаджиев, А.Л.Максимов, В.А.Махлин, И.М.  
Герзелиев, Н.В.Колесниченко, А.Ю.Крылова*

ИНХС  
РАН

25-е Всероссийское межотраслевое совещание «Проблемы  
утилизации попутного нефтяного газа и оптимальные  
направления его использования»  
Геленджик, 27 октября - 1 сентября





■ Промышленно-освоенные процессы

■ Стадия ОКР

■ Стадия НИР

❖ Новые процессы очистки и выделения  $C_{>2}$ , Не

❖ Новые процессы получения синтез газа

❖ Процессы получения из синтез-газа оксигенатов (метанола и диметилового эфира) на гетерогенных катализаторах. Превращение метанола и диметилового эфира в олефины (этилен, пропилен) в стационарном и кипящем слое.

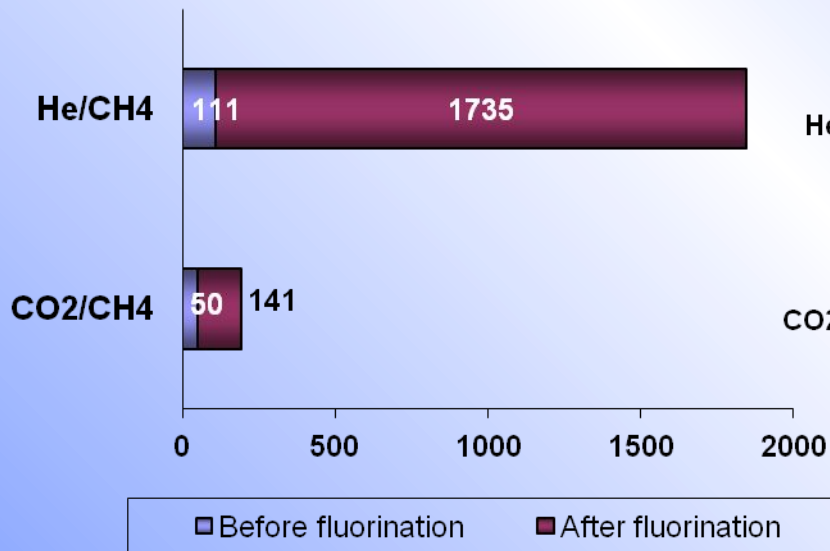
❖ Получение в зависимости от катализатора и условий процесса высокооктанового бензина или легкой синтетической нефти с низким содержанием ароматических соединений и нормальных парафинов-аналога газового конденсата.

❖ Получение синтетических углеводородов по Фишеру-Тропшу в сларри-реакторе с применением наноразмерных катализаторов

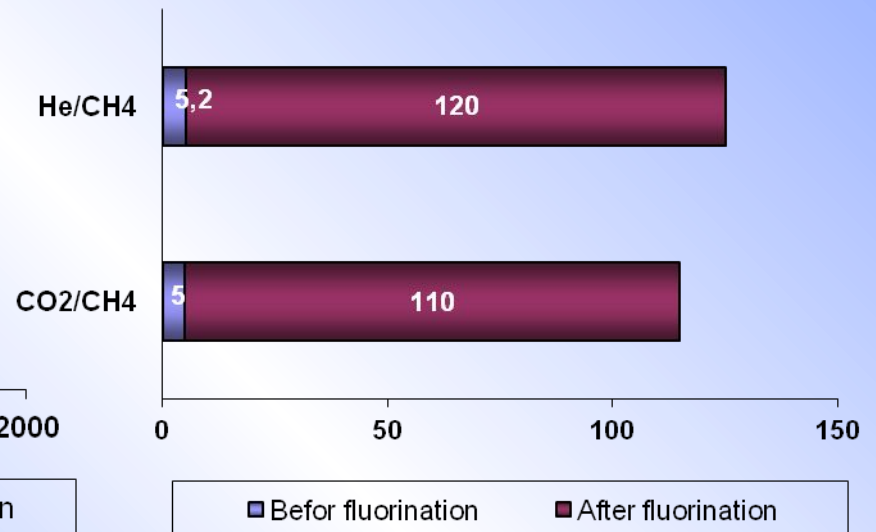
**1. Новые процессы  
очистки и выделения  
C<sub>>2</sub>, He**

# Газоразделительные свойства модифицированных мембран

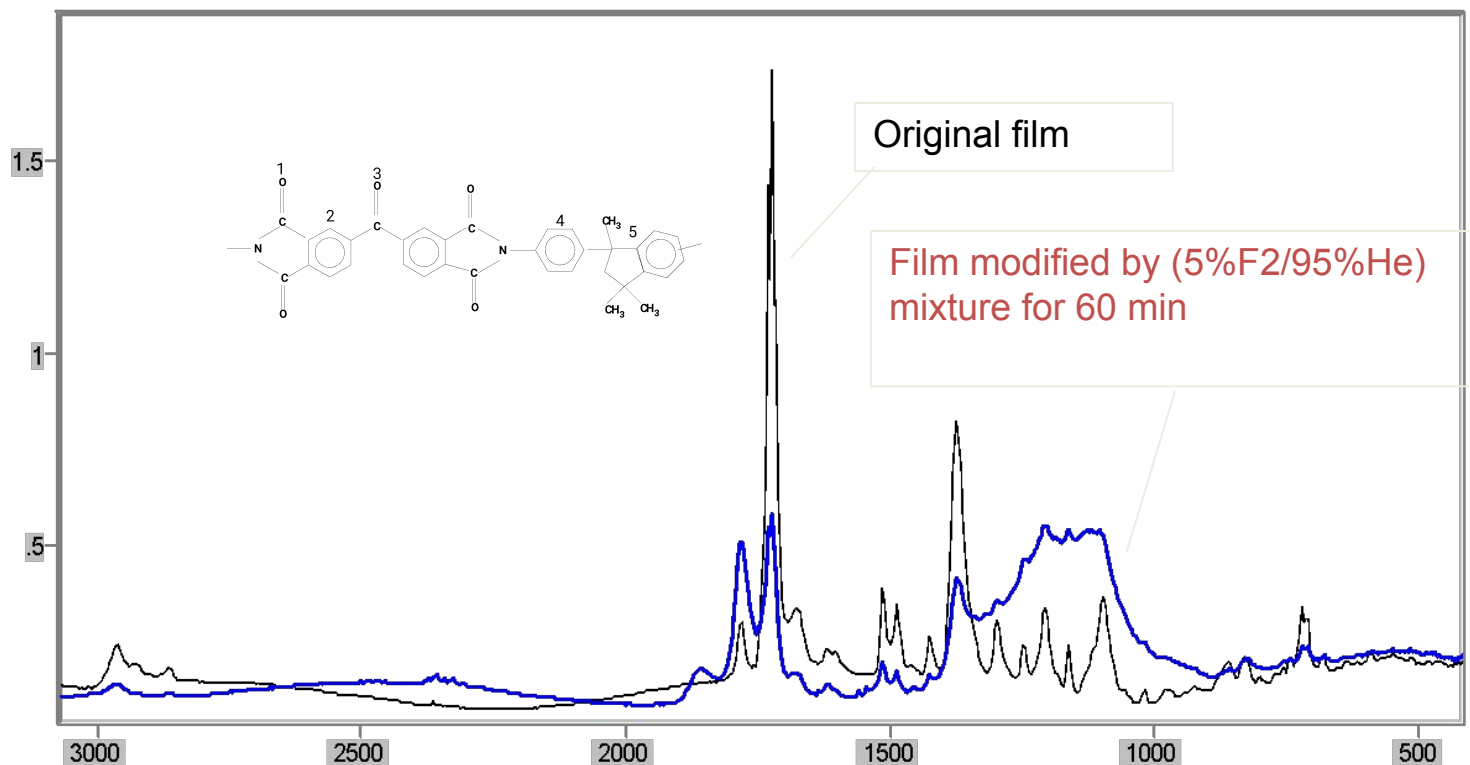
## Matrimid 5218



## PVTMS



# ИК-спектр пленок Matrimid 5218 модифицированных газовой фторированием



Absorbance / Wavenumber (cm-1)

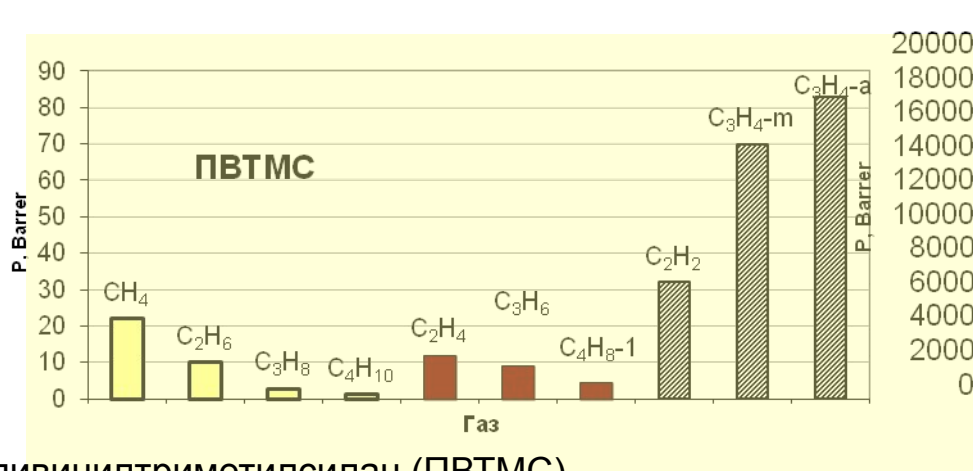
Overlay X-Zoom SCROLL

2: PIDAS1F

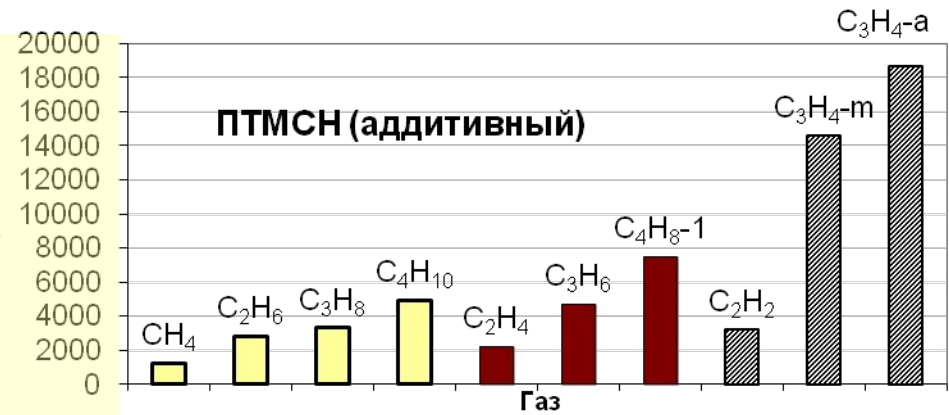
07.12.00 18:32 Res= 3.9cm-1



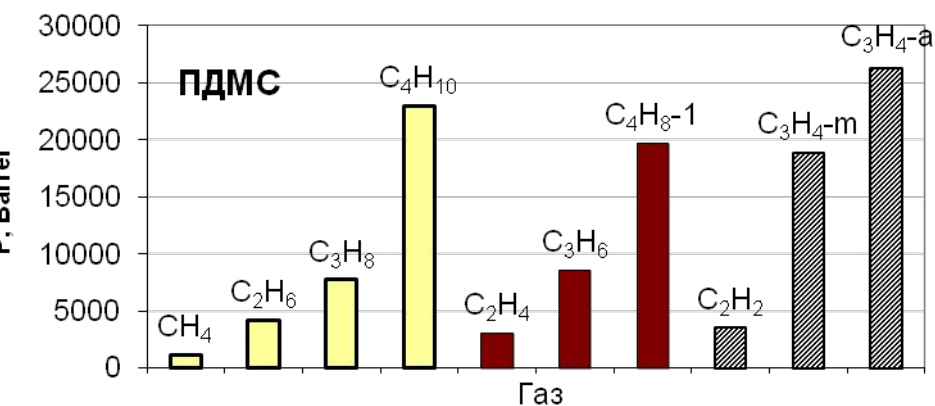
# Проницаемости низших углеводородов через различные полимеры



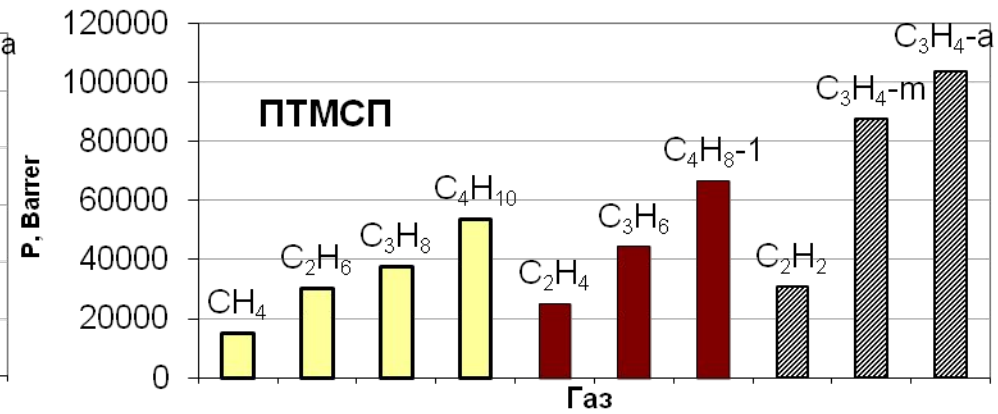
поливинилтриметилсилан (ПВТМС) –  
основа первой отечественной мембраны



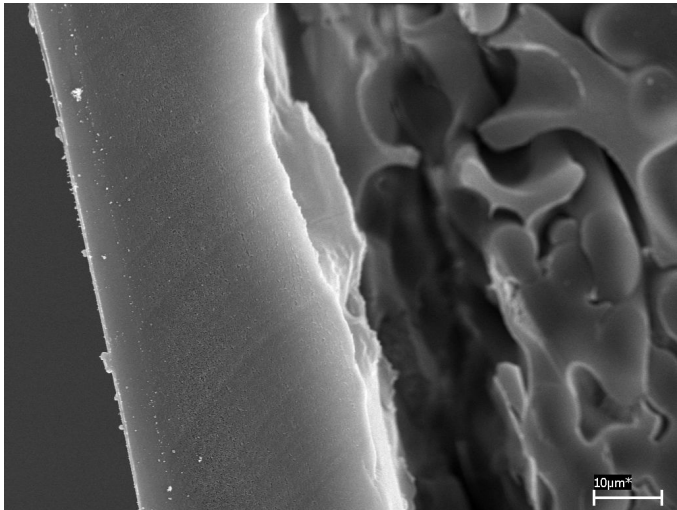
политриметилсилилпропин (ПТМСП)



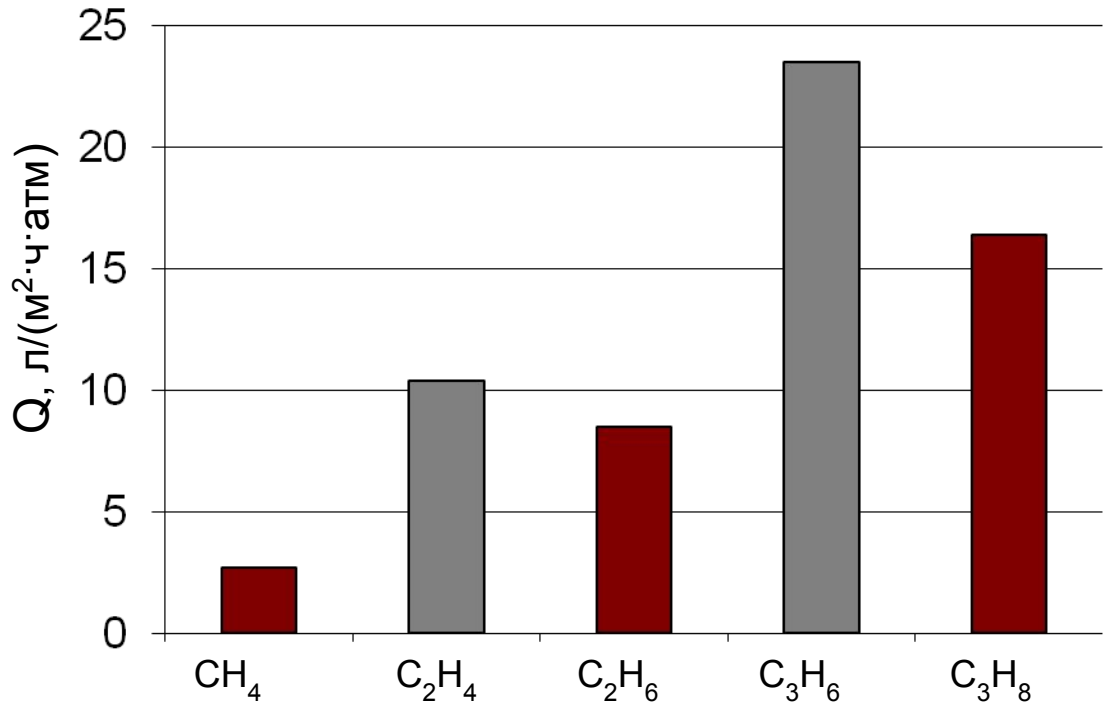
Полидиметилсилоксан (ПДМС) –  
промышленный полимер  
(непрочные пленки)



# Проницаемость низших углеводородов через мембраны на основе Поли(1-триметилсилил-1-пропина) [ПТМСП]



Композиционная мембрана с селективным слоем на основе ПТМСП



Проницаемость для смеси газов, моделирующих состав природного газа (1.6 мол.% н-бутан / 98.4 мол.% метан)

Полимер	Коэффициент проницаемости н-бутана [Баррер]	Селективность разделения смеси $\alpha_{C_4H_{10}/CH_4}$
ПТМСП	80000	40



# Природный газ: выделение CO<sub>2</sub> при высоких давлениях

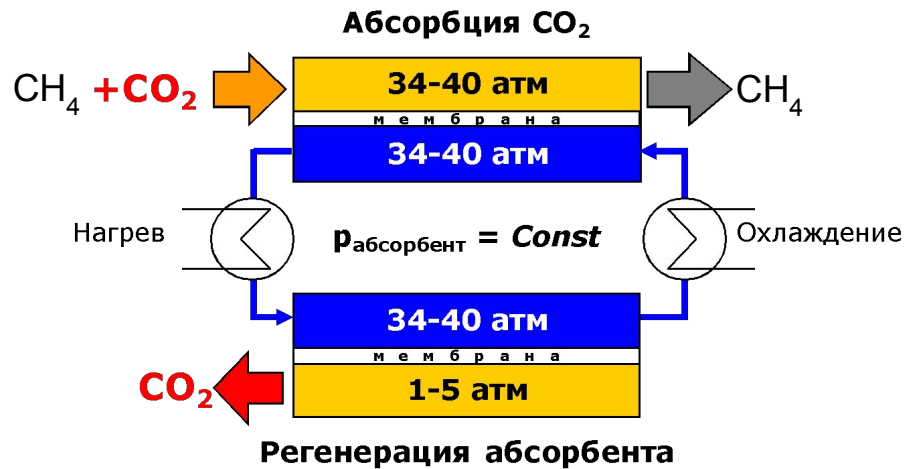
## Преимущества подхода:

- Регенерация абсорбента без его декомпрессии
- Значительное уменьшение уноса паров абсорбента при его регенерации (капельный унос отсутствует!)
- Независимое управление газовым и жидкостным потоками, компактность

## Достигнутые результаты:

- Разработана методика получения плоских композиционных мембран на базе химически стойких полимеров (ИНХС РАН) и промышленных подложек
- Композиционные мембраны: успешная регенерация промышленных абсорбентов при перепаде давления до 40 атм. (испытания больше 2 месяцев)

## Принцип удаления CO<sub>2</sub>



## Испытательный стенд

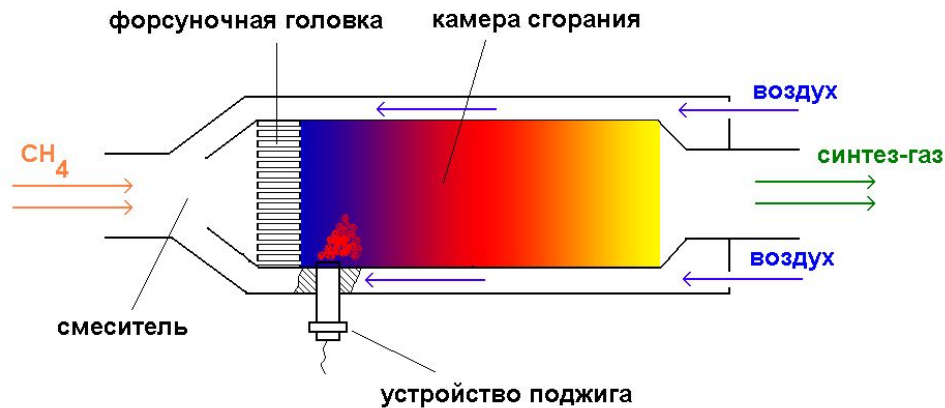


Характеристики:

- Δp ≤ 100 атм.
- T ≤ 200°C

## **2. Новые процессы получения синтез газа**

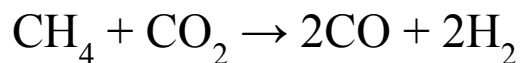
# Парциальное окисление метана в ракетных двигателях



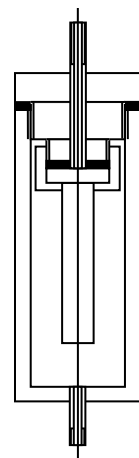
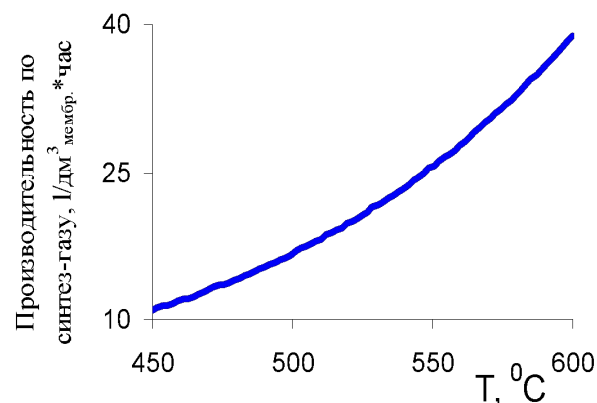
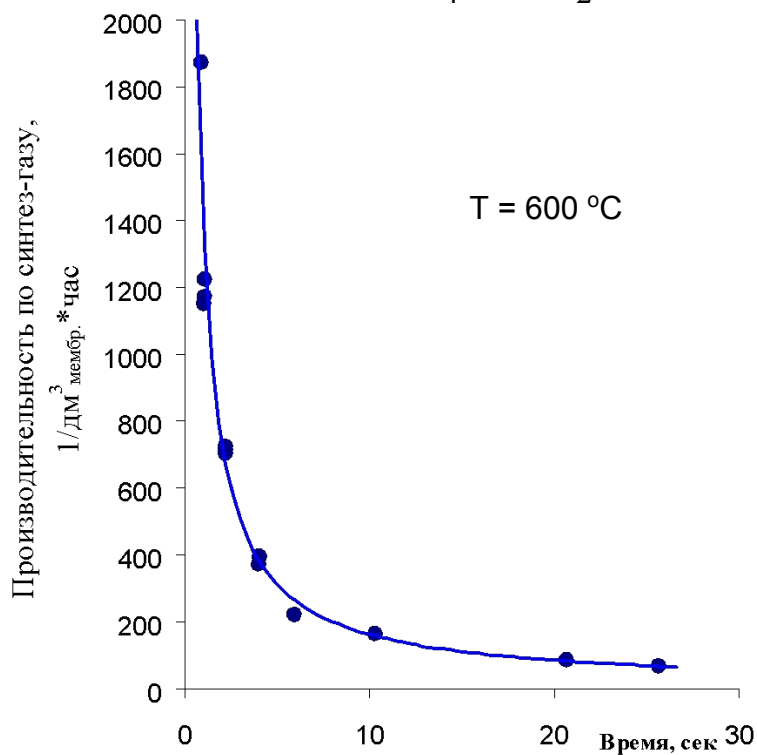
Принципиальная схема проточного химического реактора на базе ракетных технологий

Показатели	мольн. %	масс. %
<b>Расход:</b>		
Метан	53,3	37,9
Кислород	39,6	56,4
Водяной пар	7,1	5,7
<b>Производство:</b>		
Синтез-газ, в т.ч.:	72,4	59,5
Водород	48,1	7,4
Оксид углерода	24,3	52,1
Диоксид углерода	3,5	11,7
Метан	2,4	3,0
Кислород	0,35	0,85
Углеводороды C <sub>2+</sub>	1,2	2,8
Водяной пар	20,2	22,3

# Углекислотная конверсия метана с использованием пористых мембранно-каталитических систем

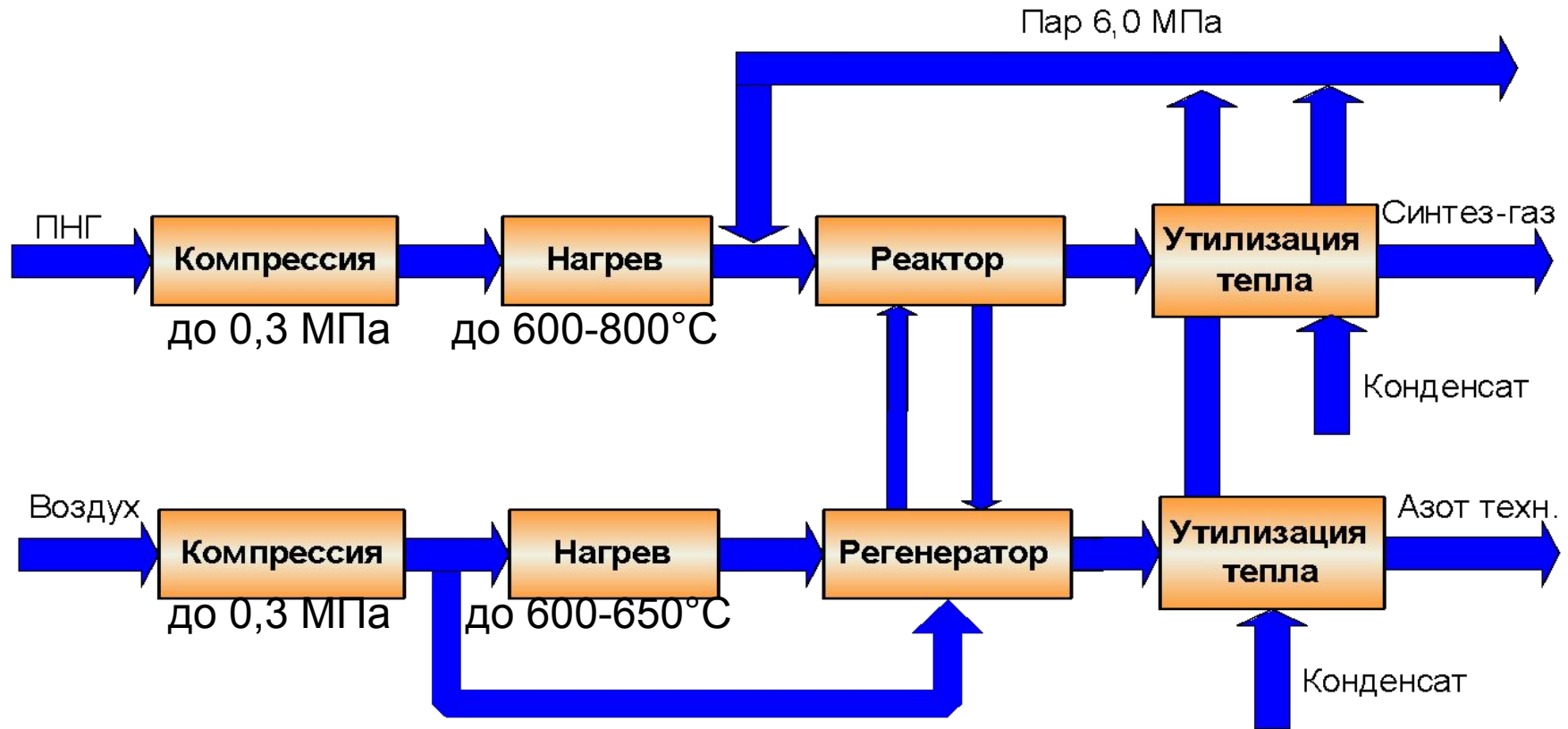


$$\Delta H = +247 \text{ кДж/мол}$$



28800  $\text{м}^3$   
синтез-газ/год

# Парциальное окисление природного и попутного газа



**Характеристика синтез-газа:  $CO/H_2$ -1,9-2,1**

**Расходные коэффициенты, тыс.  $нм^3$  / тыс.  $нм^3$  синтез-газа**

Газ	0.33
Воздух	0.82

# Конверсия метана в «кипящем» слое микросферических частиц оксидно-металлического контакта

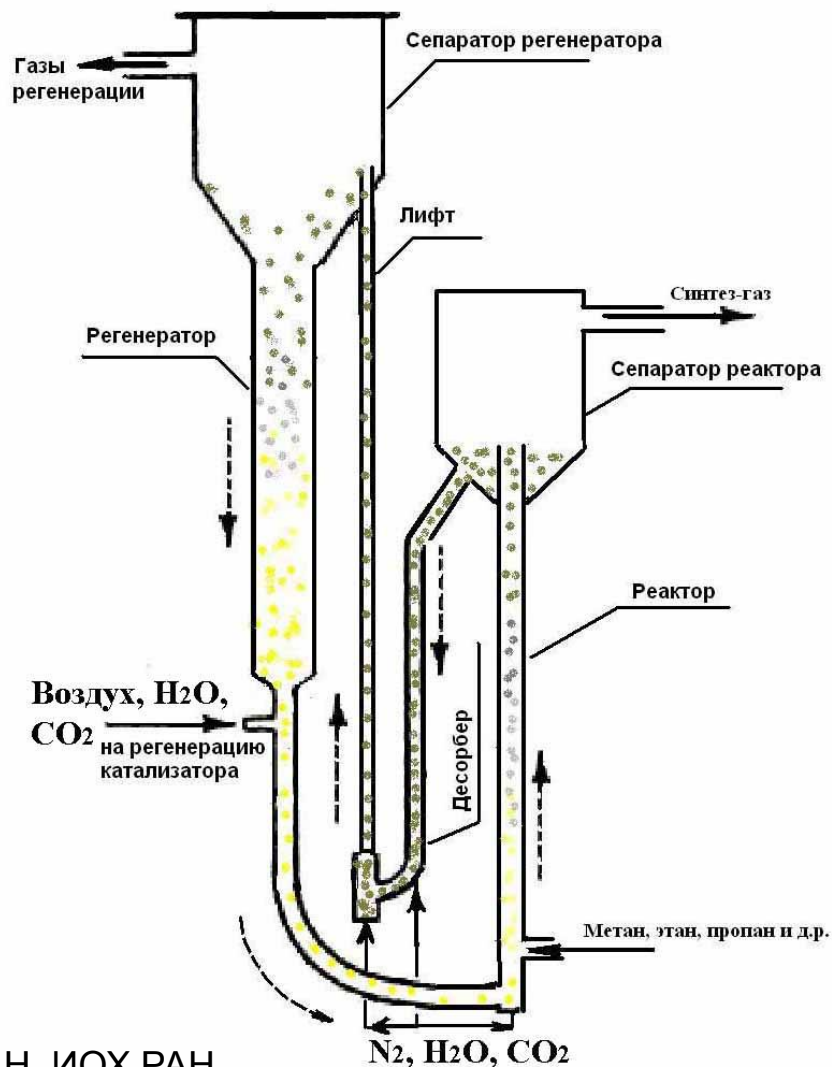


Схема пилотной установки  
получения синтез-газа

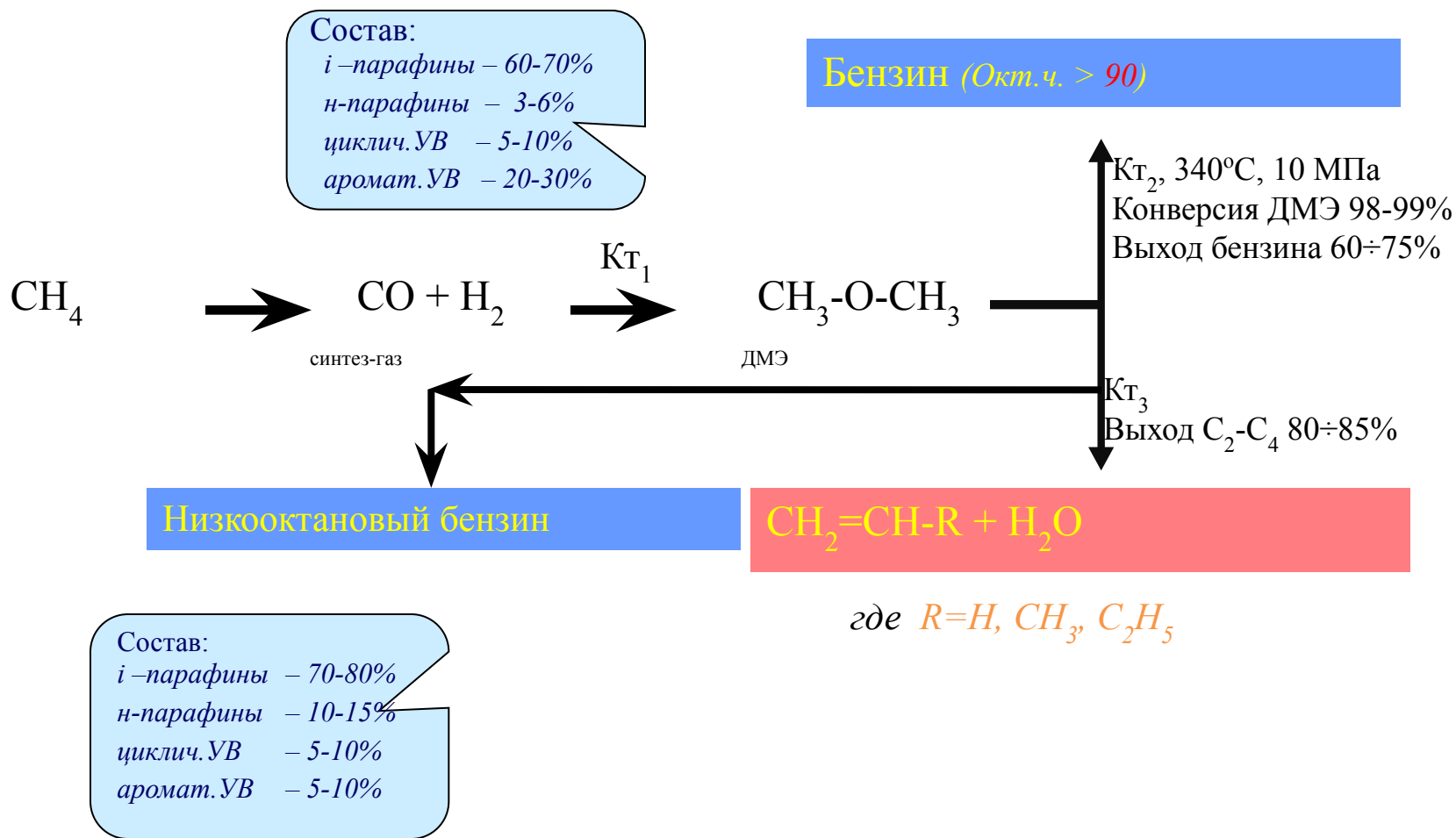
## Достоинства процесса

- Система исключает образование взрывоопасных смесей и не требует блока получения кислорода;
- Система позволяет проводить конверсию  $C_{2+}$  без предриформинга;
- Возможно привлечение в состав сырья значительного количества двуокиси углерода;
- Оборудование реакторного блока изготавливается без применения высоколегированных сталей;
- Побочный продукт реакции – технический азот;
- Вырабатывается пар высоких параметров.

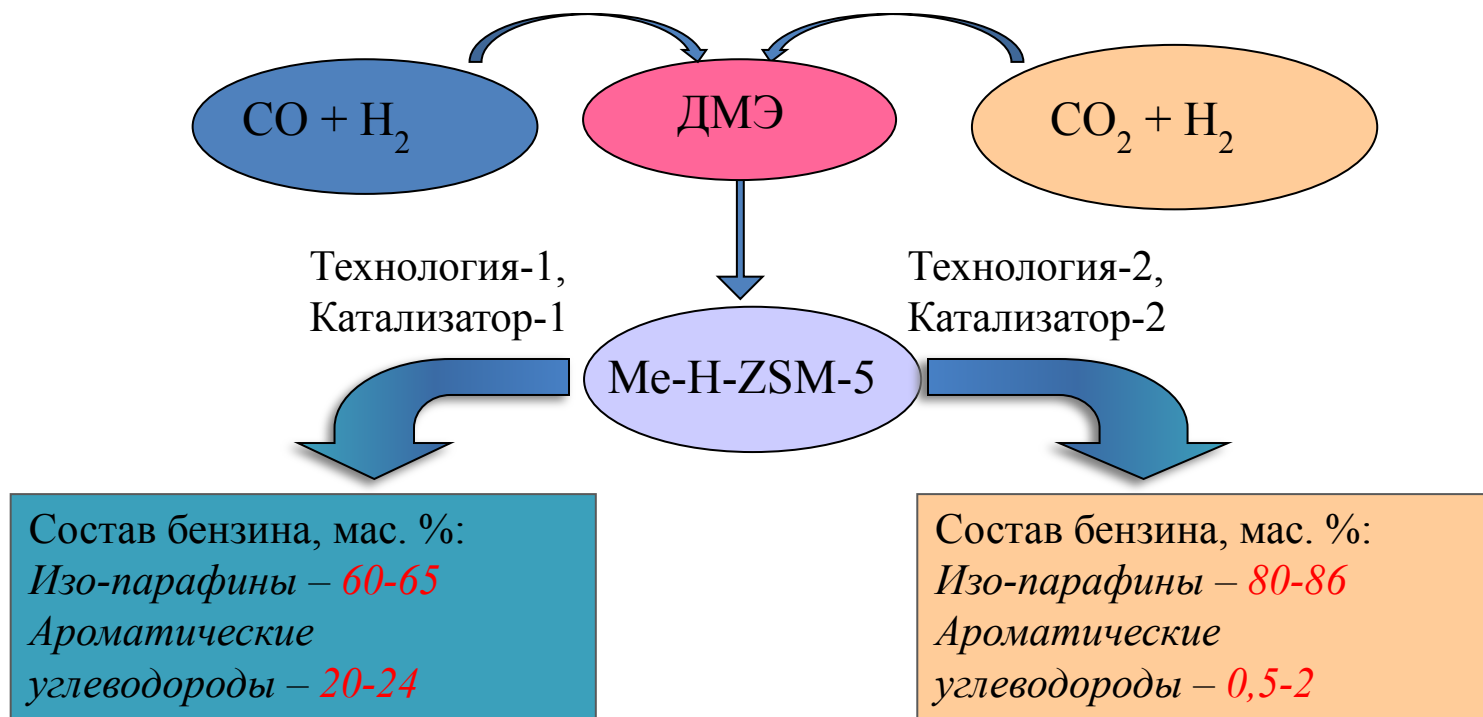
**3. Процессы получения из синтез-газа  
оксигенатов. Превращение метанола  
и диметилового эфира в бензин,  
аналог легкого газового конденсата,  
олефины (этилен, пропилен) .**



# Переработка природного и попутного газа через диметиловый эфир



# Получение бензинов на цеолитсодержащих катализаторах



Катализатор – модифицированный H-ZSM-5 (размер пор 0,56-0,58 нм)

Температура 340°C

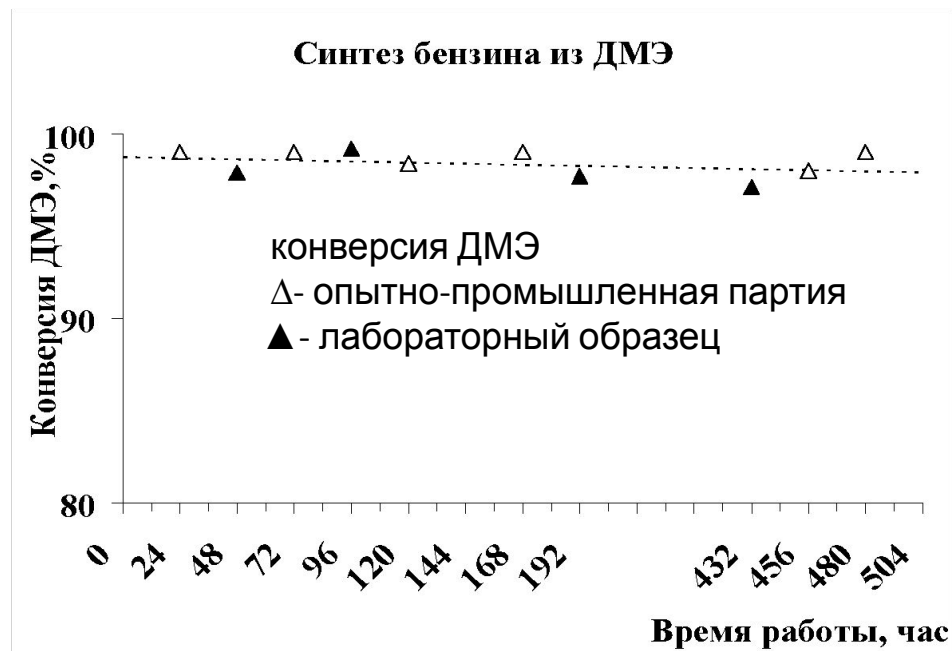
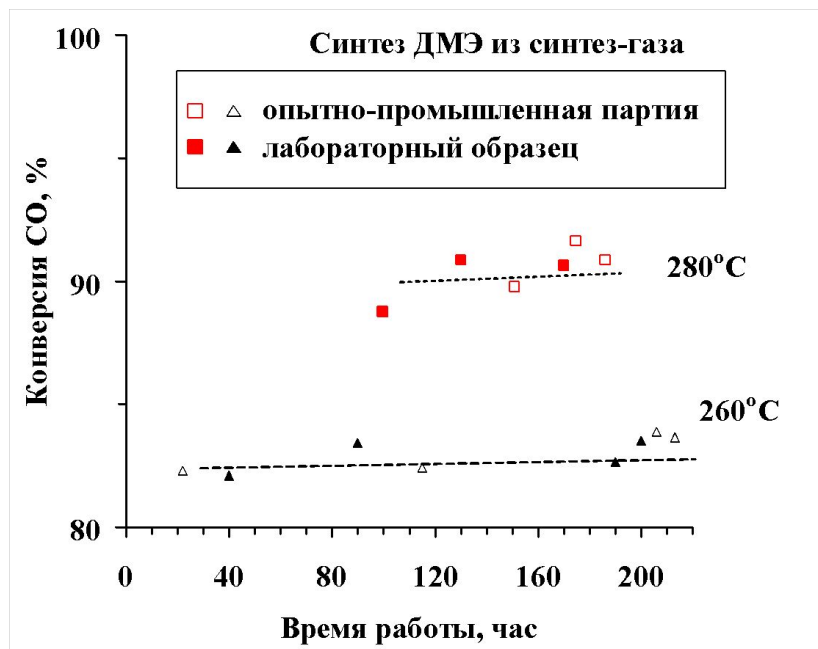
Давление 10 МПа

Время стабильной работы катализатора не менее 600 часов

**Производство высокооктанового бензина и аналога прямогонного бензина на молекулярных ситах из синтез-газа через метанол или ДМЭ (конверсия=95-99% мас.)**

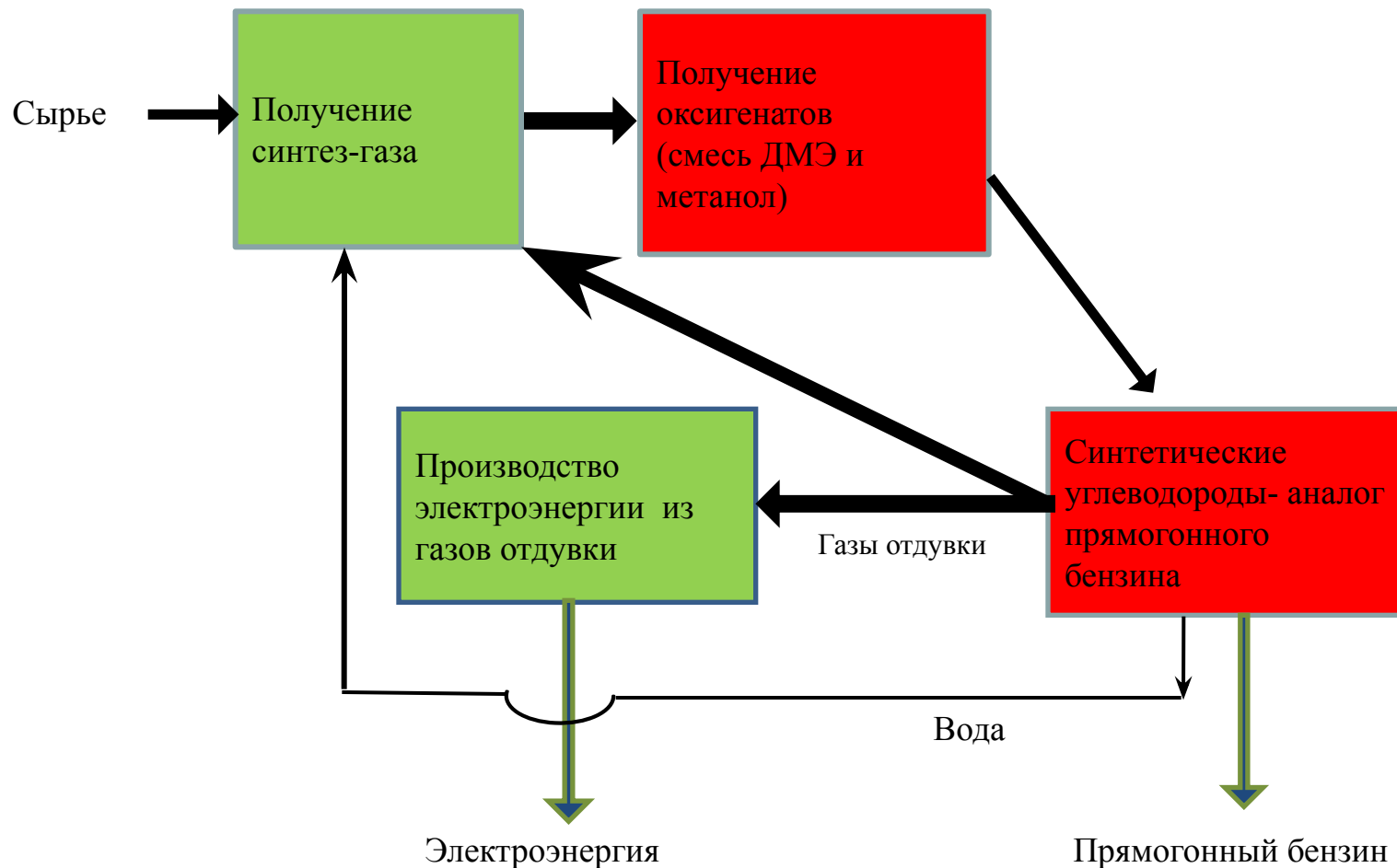
	<b>MOBIL Кат: H-ZSM-5 Высокооктановый бензин</b>	<b>ИНХС РАН Кат: H-ZSM-5 Высокооктановый бензин</b>	<b>ИНХС РАН Кат: Модифиц. H-ZSM-5 Аналог прямогонного бензина</b>
<b>н-парафины C<sub>5+</sub></b>	<b>72,9</b>	<b>8,5</b>	<b>14,0</b>
<b>изо-парафины C<sub>5+</sub></b>		<b>65,0</b>	<b>76,5</b>
<b>цикло-парафины C<sub>6+</sub></b>	<b>-</b>	<b>9,1</b>	<b>5,5</b>
<b>бензол</b>	<b>0,7</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>ароматика C<sub>7+</sub></b>	<b>25,3</b>	<b>16,8</b>	<b>4,0</b>
<b>дурол</b>	<b>1,1</b>	<b>0,6</b>	<b>-</b>
<b>прочие C<sub>5+</sub></b>			

# ИСПЫТАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ ПАРТИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА ЧЕРЕЗ ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР (ДМЭ)



Состав синтез-газа: 34% СО, 2,7% СО<sub>2</sub>, 58% Н<sub>2</sub>, ост. N<sub>2</sub>.  
10 МПа, проточно-циркуляционный режим.

Переработка попутного газа, сжигаемого на промыслах (=20 млрд. куб. м. в год), позволит получить дополнительно 10 млн. тонн прямогонного бензина



Новые технологии



Освоенные в промышленности

**Конверсия ДМЭ и метанола**



**SAPO-34**

**ЦВМ**

**Недостатки**

**Преимущества**

**Преимущества**

**Недостатки**



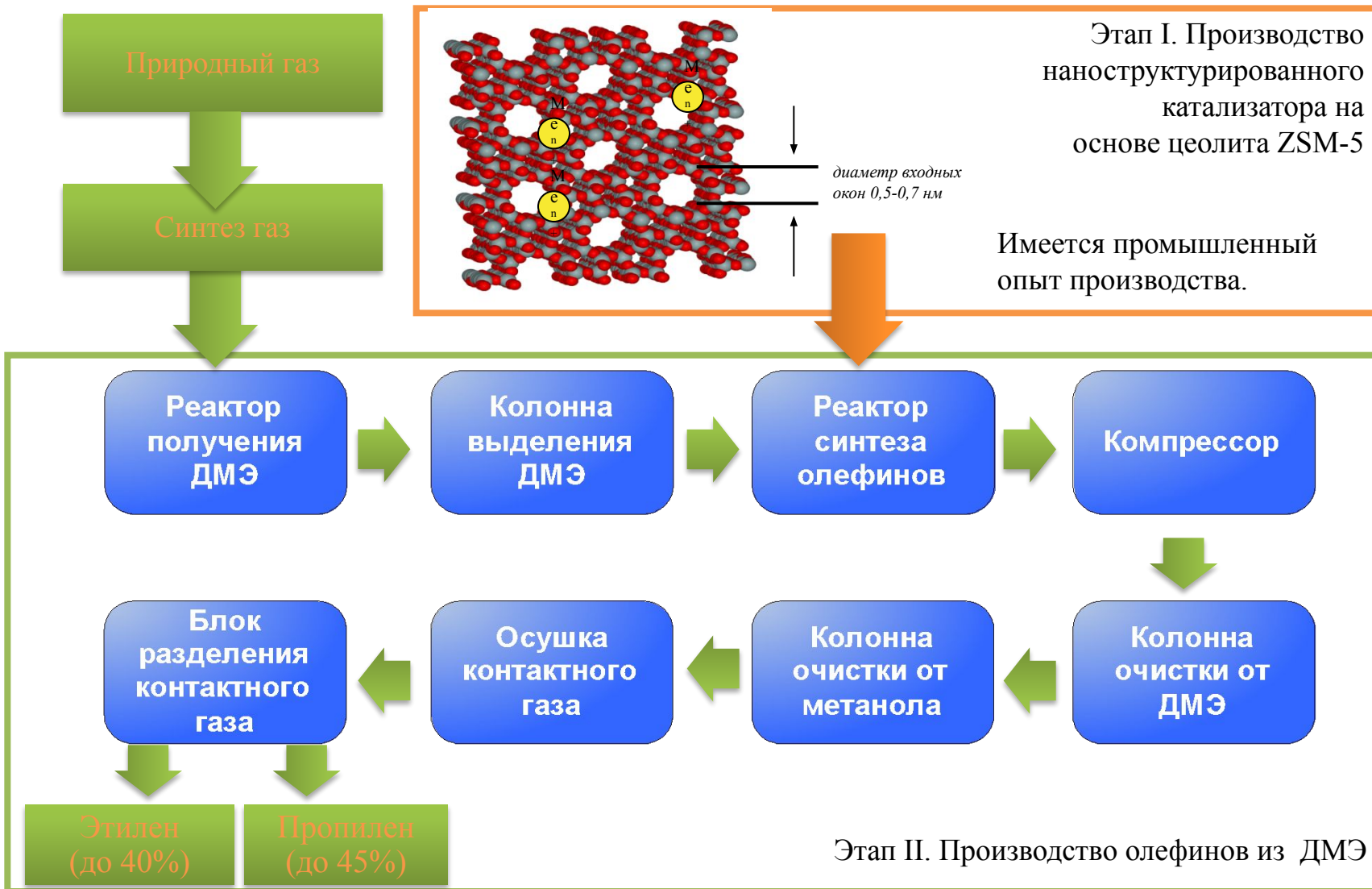
**Быстрая дезактивация**

**Высокий выход низших олефинов**

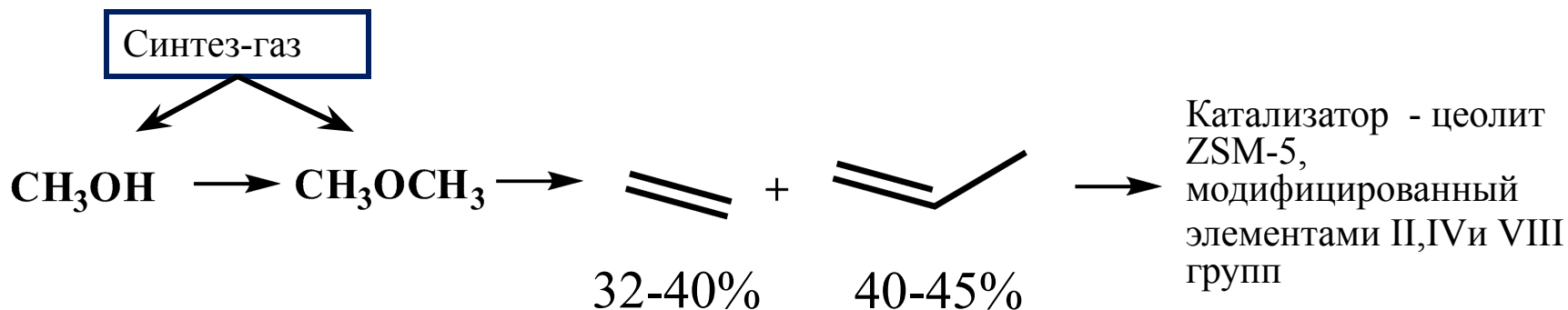
**Стабильность**

**Широкий спектр Продуктов C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>**

# Процесс получения низших олефинов из диметилового эфира (ДМЭ) основан на использовании наноструктурированного катализатора типа ZSM-5



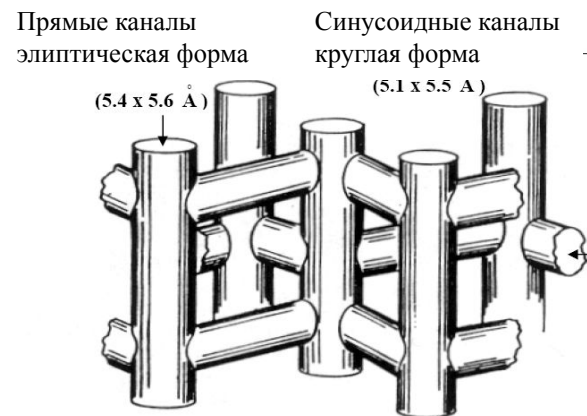
# Синтез олефинов из метанола и диметилового эфира



Конверсия 96-100% мас.

Выход  $\text{C}_2^=$ - $\text{C}_4^=$  90% мас.

340-360 °С, 1.0 МПа, время работы 100 ч.

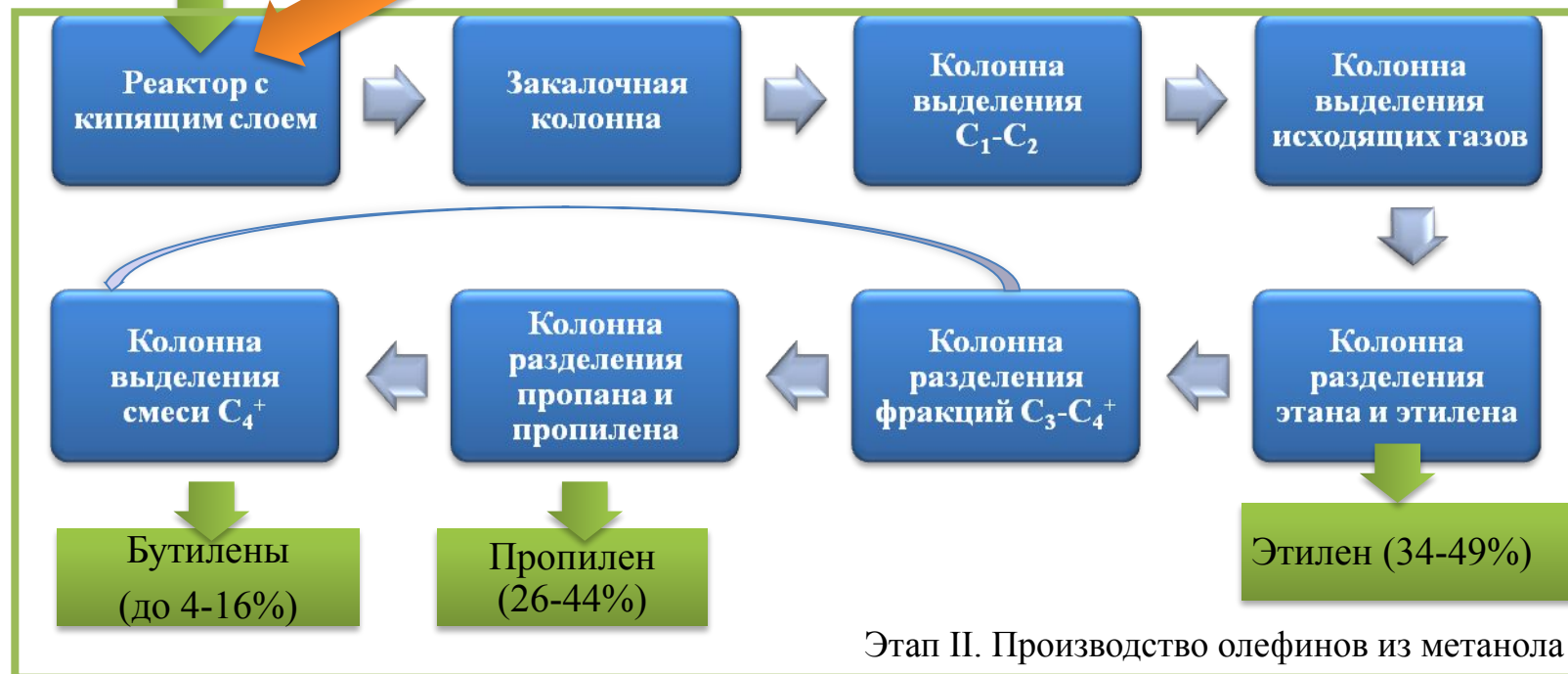
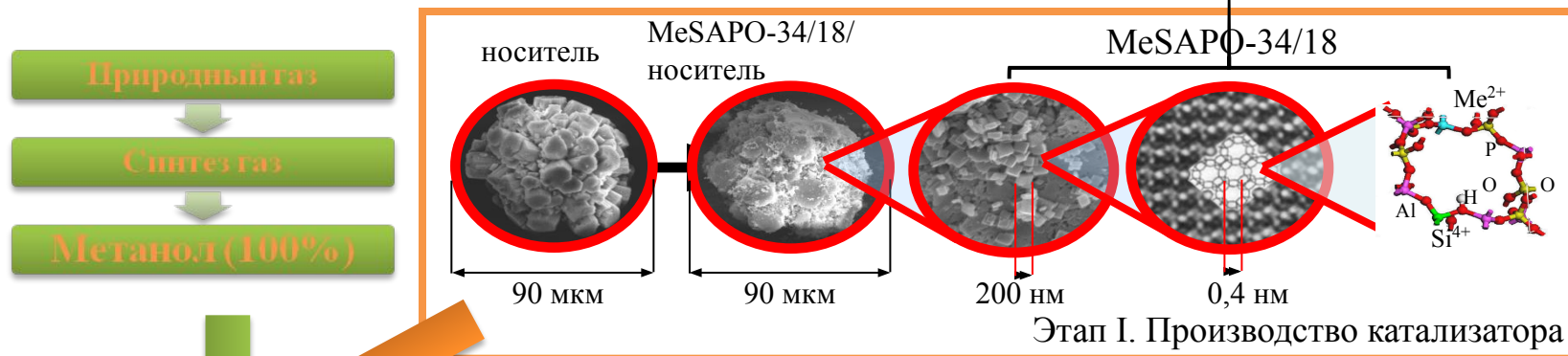


## Преимущества технологии ИНХС РАН, ИПХФ РАН

- снижение теплового напряжения на стадии синтеза олефинов из ДМЭ
- более глубокая конверсия  $\text{CO}/\text{H}_2$  за один проход
- более высокая производительность процесса, реализуемого через стадию синтеза ДМЭ из  $\text{CO}/\text{H}_2$
- получение экологически чистого дизельного топлива (ДМЭ)



Процесс селективного получения низших олефинов из метанола основан на использовании нового наноструктурированного катализатора на основе металлосиликоалюмофосфатных молекулярных сит (MeSAPO)



Лифт-реактор

Реактор

Регенератор

Закалочная колонна

Скруббер

Щелочная промывка

Колонна выделения  $C_1-C_2$

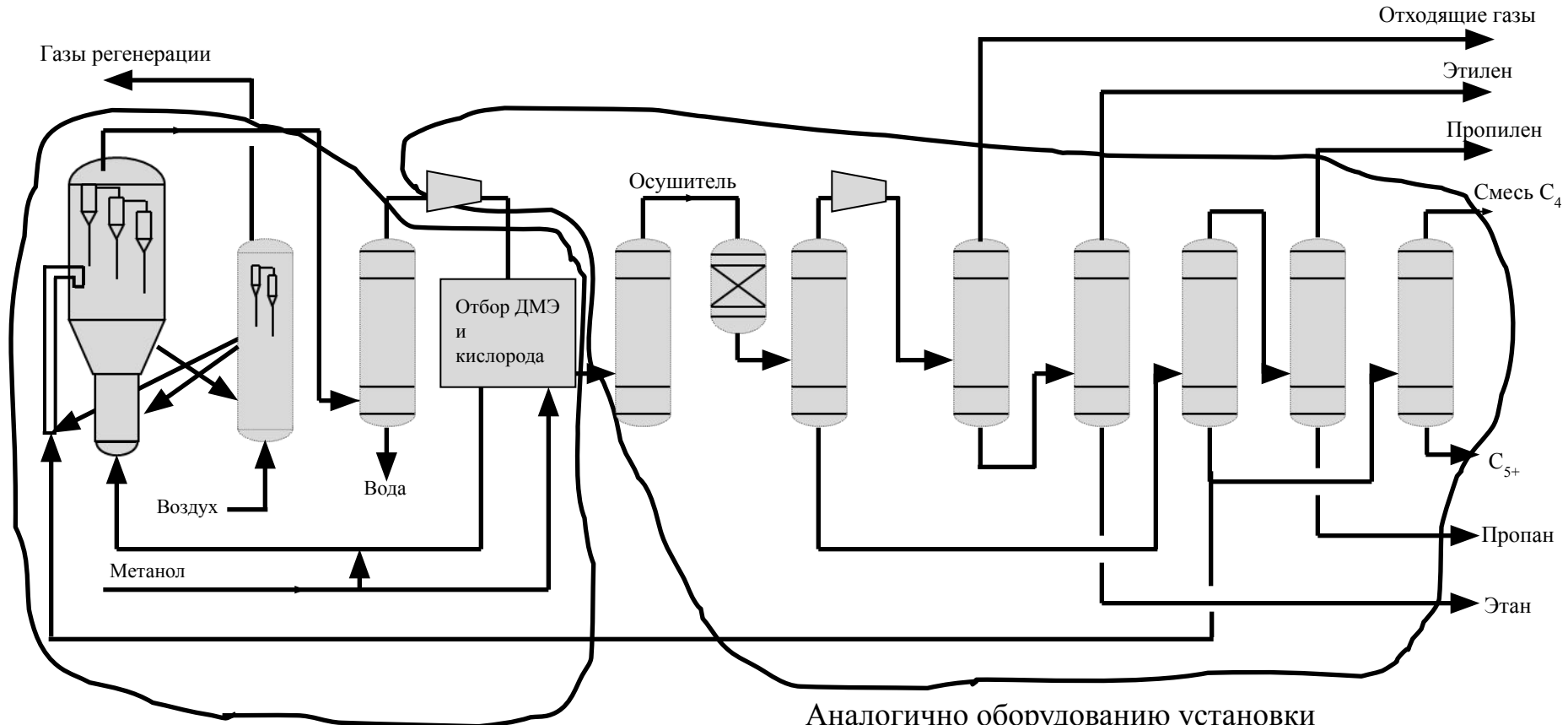
Колонна выделения отходящих газов

Колонна разделения этана и этилена

Колонна разделения фракций  $C_3$  и  $C_{4+}$

Колонна разделения пропана и пропилена

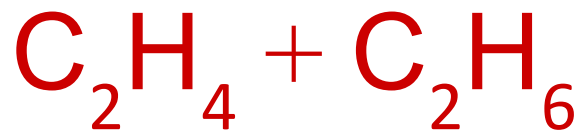
Колонна выделения смеси  $C_4$



Аналогично оборудованию установки каталитического крекинга типа Г-43-107

Аналогично оборудованию установки пиролиза прямогонного бензина

□ Окислительная Конденсация Метана  
прямой путь от метана к этилену:



целевые продукты

$\text{H}_2$ ;  $\text{CO}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{O}$  – побочные продукты

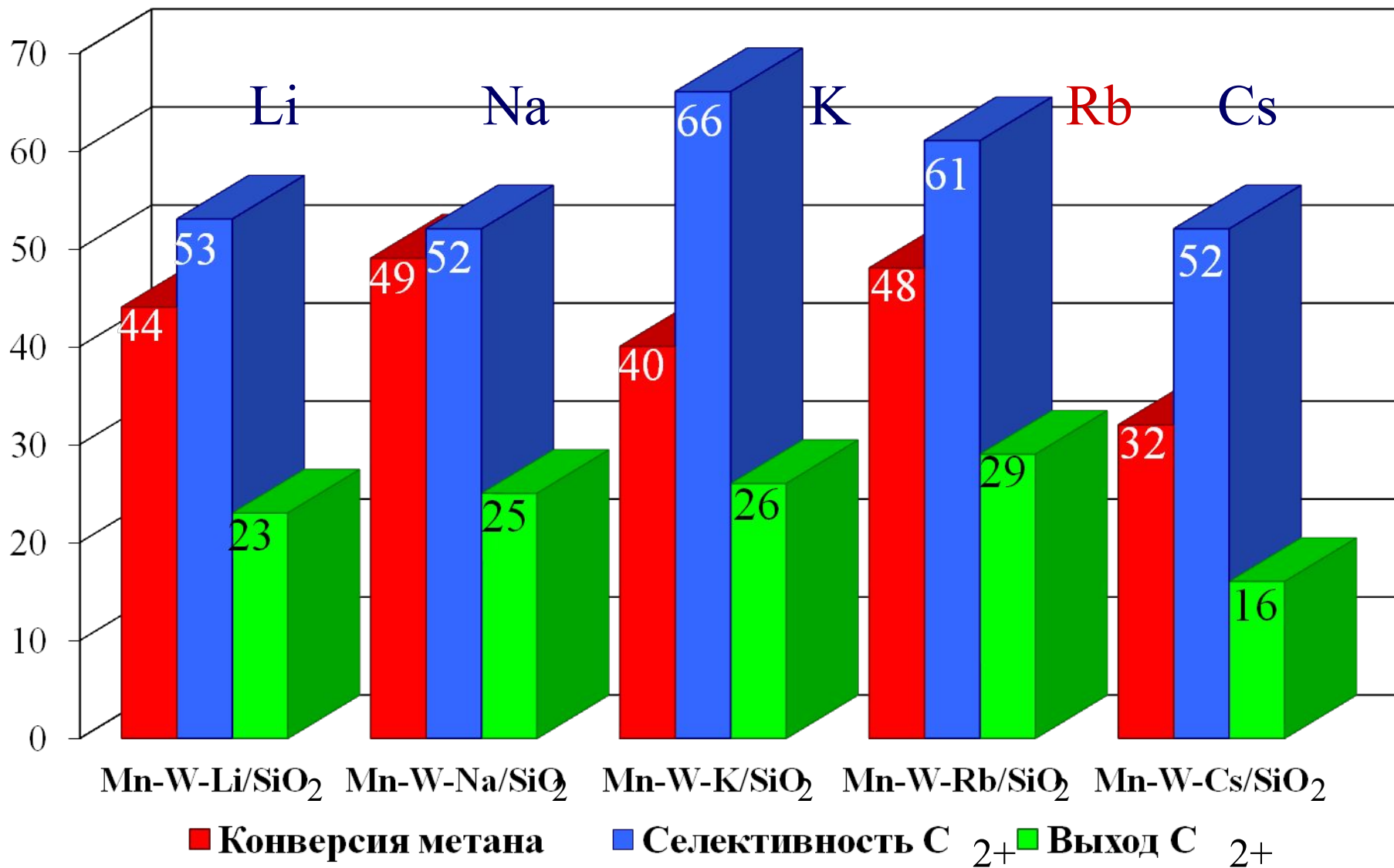
Сырье- природный газ, попутный нефтяной газ, газы деструктивной переработки нефти.

## Сравнение показателей ОКМ на разработанных катализаторах с известными аналогами.

Показатели превращения метана	В мире	Проект**
Конверсия метана, %	20-37	50
Выход продуктов $C_{2+}$ , %	16 (26*)	30

\*/ при очень сильном разбавлении гелием.

\*\*/ А.Г.Дедов, И.И.Моисеев, А.С.Локтев и др., Патент РФ, 2008г.



## **4. Получение синтетических углеводородов по Фишеру-Тропшу в сларри-реакторе с применением наноразмерных катализаторов**

# Синтез Фишера-Тропша в присутствии наноразмерных гетерогенных катализаторов

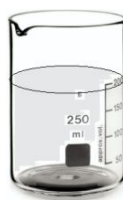
Особенность процесса – использование катализатора с размером частиц менее 100 нм, распределенного в парафине.



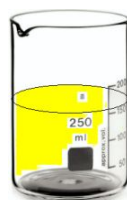
T

H<sub>2</sub>O

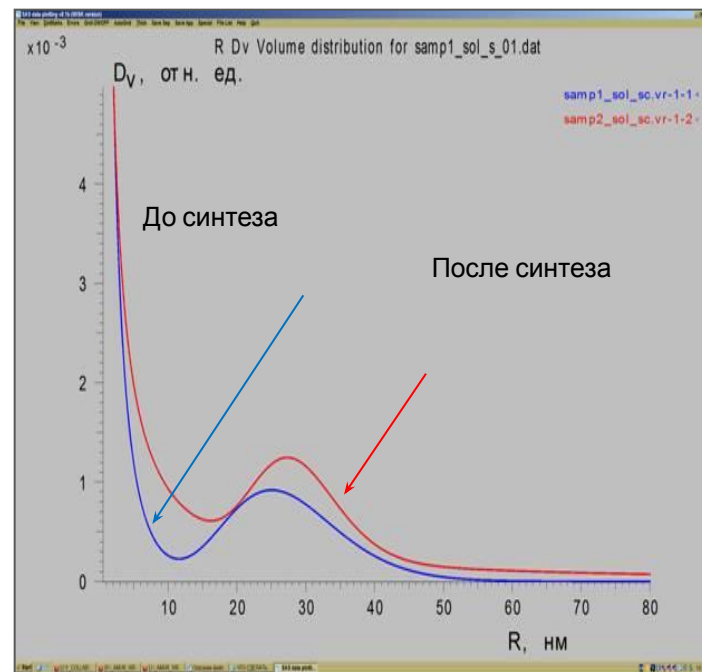
Растворение



+

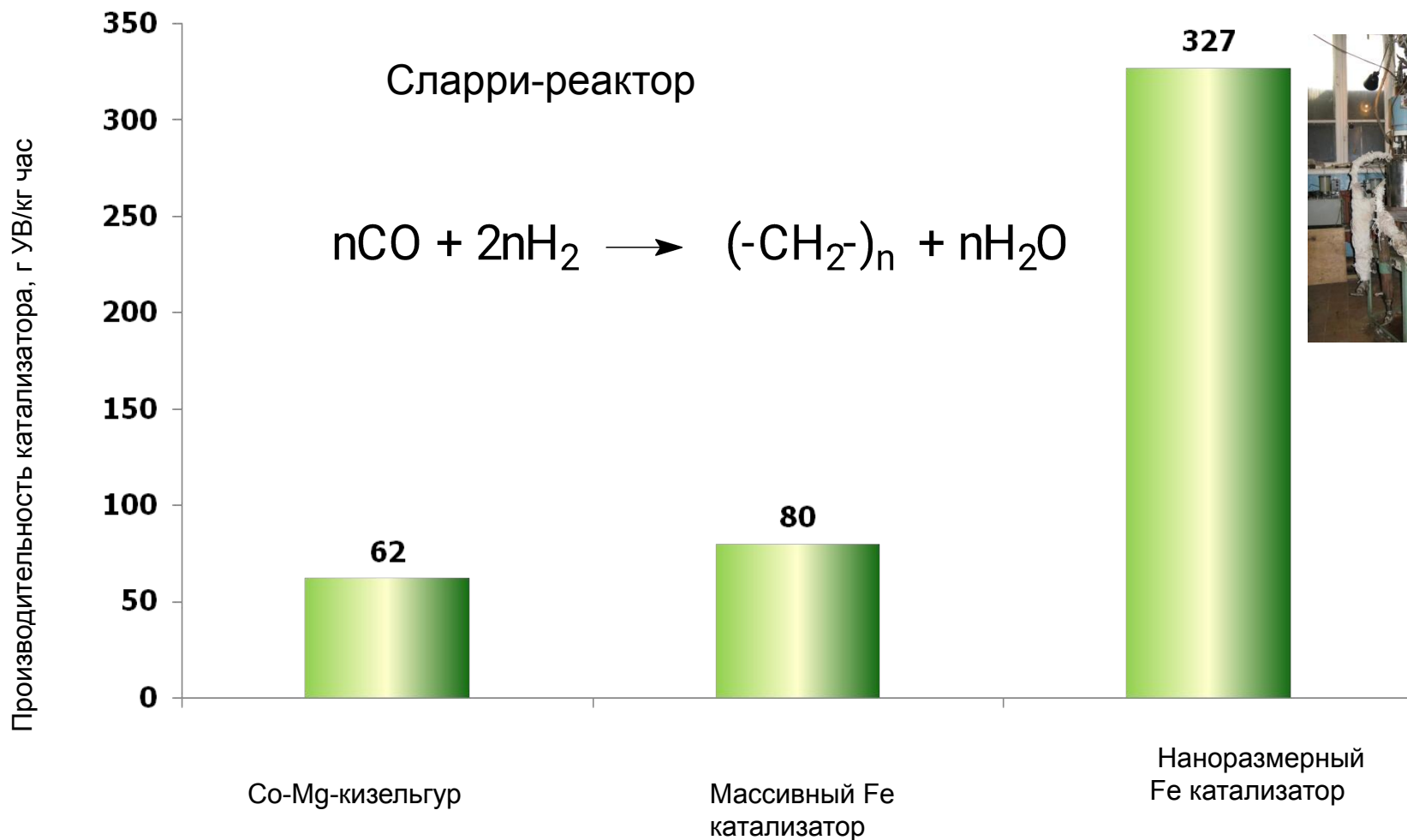


=



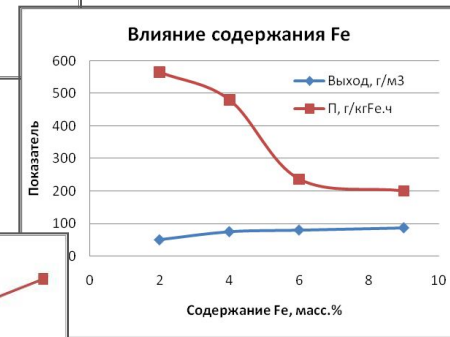
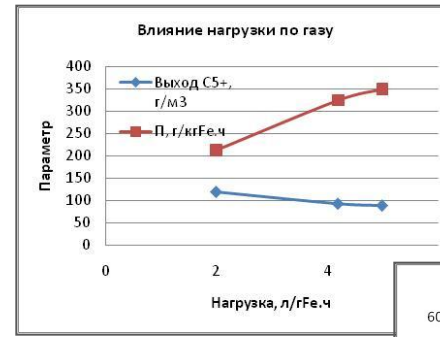
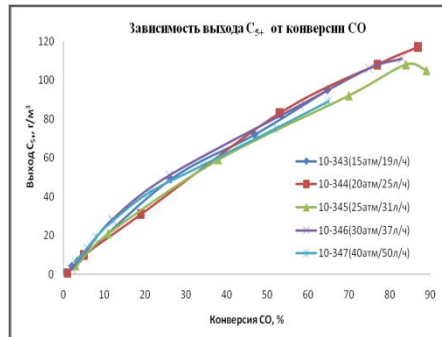
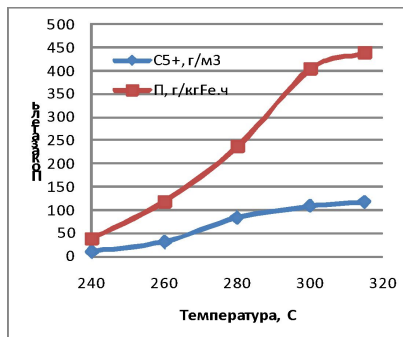
Метод малоуглового рентгеновского рассеяния

# Результаты испытания стандартных (d=30-63 мкм) и наноразмерного катализаторов Фишера-Тропша (CO/H<sub>2</sub>=1:1)

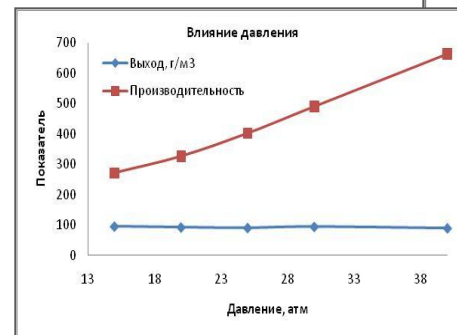




# Влияние условий синтеза Катализатор 100 Fe:3K<sub>2</sub>O:8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (мас.ч)

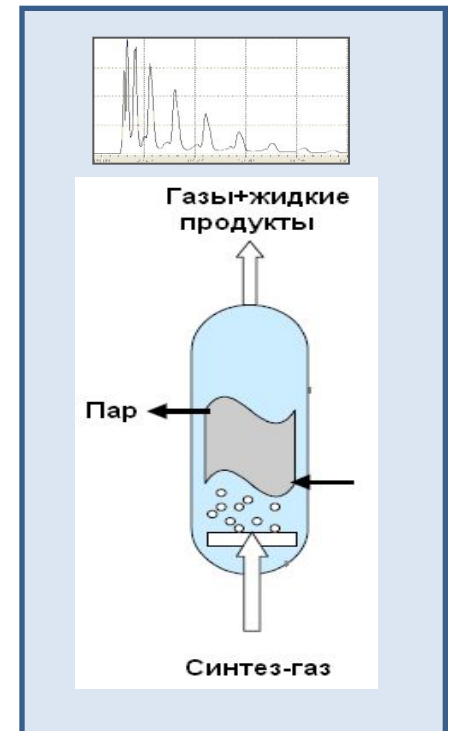


Температура, °С	300
Давление, атм	20
Конверсия CO, %	87
Выход C <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>	117
Селективность по C <sub>5+</sub> , %С	50
Селективность по C <sub>5+</sub> (без CO <sub>2</sub> ), %С	81
Производительность, гC <sub>5+</sub> /кгFe.ч	438
Фракционный состав C <sub>5+</sub> , масс. %	
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	81
C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	19
ШФ-альфа	0,63



# Особенности синтеза Фишера-Тропша на наноразмерных гетерогенных катализаторах

- ❖ Высокая активность и производительность.
- ❖ Легкий способ приготовления катализатора.
  - ❖ Возможность приготовления катализатора «на площадке».
  - ❖ Возможность приготовления *in situ* (в реакторе синтеза).
- ❖ Мягкие условия восстановления ( $300^{\circ}\text{C}$ ).
  - ❖ Возможность восстановления катализатора *in situ*.
- ❖ Высокая температура синтеза (выше  $250^{\circ}\text{C}$ ).
  - ❖ Высокое содержание олефинов (выше 40%).



THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

