

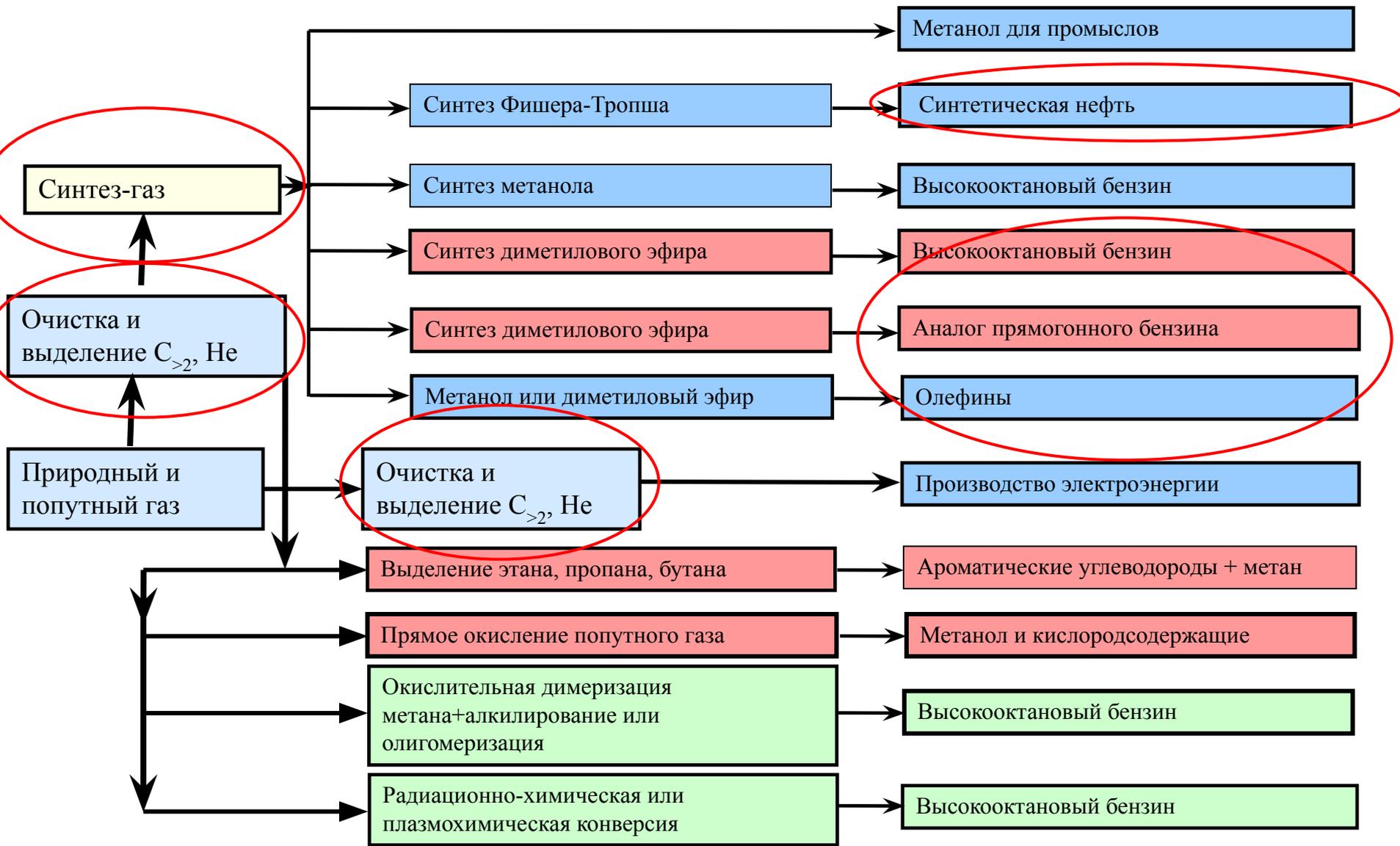
КОМПЛЕКС ГИБКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ИНХС РАН ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО И ПРИРОДНОГО ГАЗА

*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.

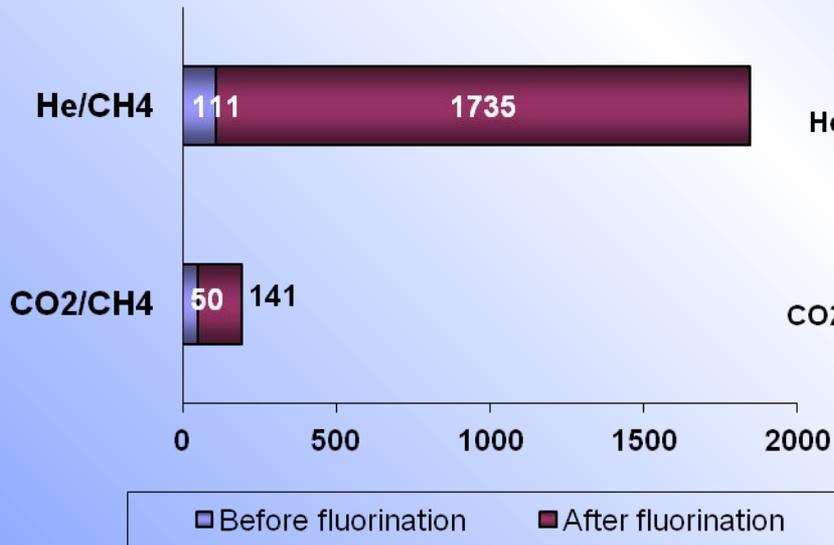
❖ Получение в зависимости от катализатора и условий процесса высокооктанового бензина или легкой синтетической нефти с низким содержанием ароматических соединений и нормальных парафинов-аналога газового конденсата.

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

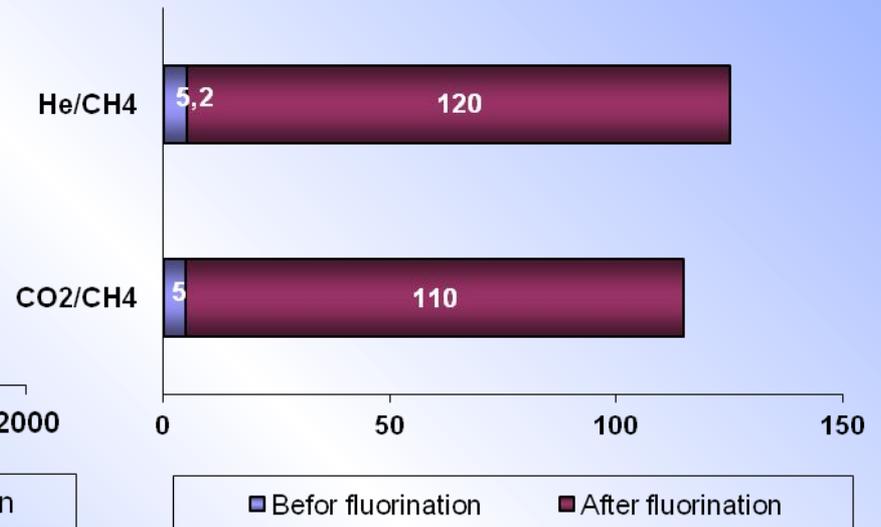
**1. Новые процессы
очистки и выделения
C_{>2}, He**

Газоразделительные свойства модифицированных мембран

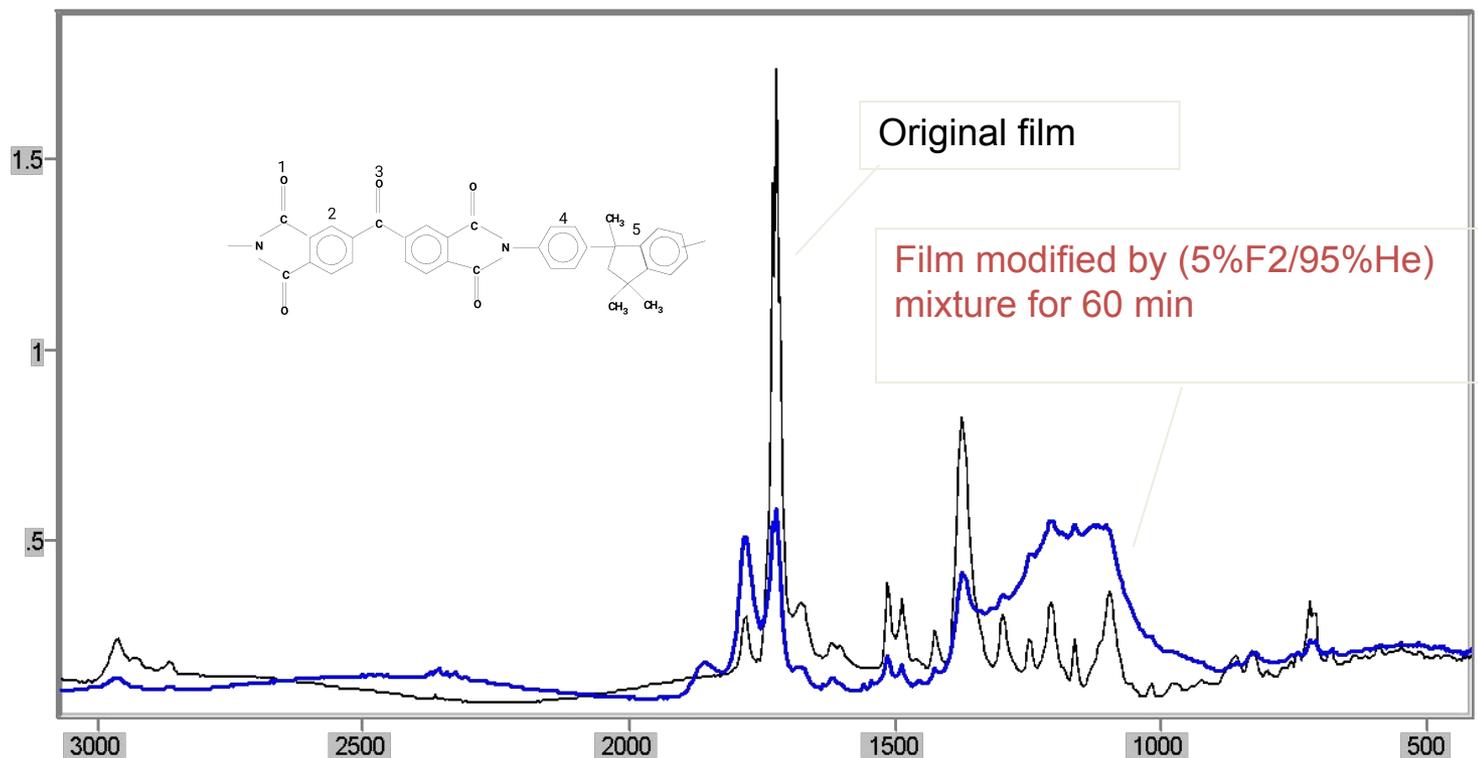
Matrimid 5218



PVTMS



ИК-спектр пленок Matrimid 5218 модифицированных газовой фторированием



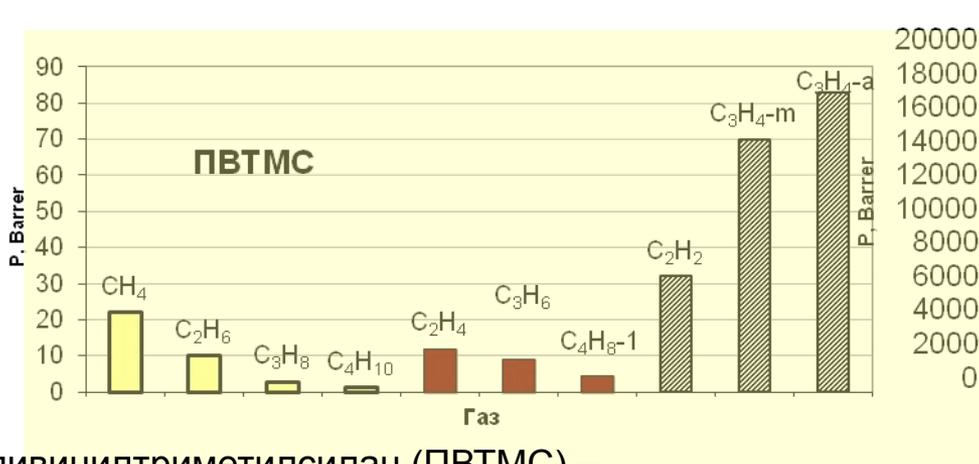
Absorbance / Wavenumber (cm-1)

Overlay X-Zoom SCROLL

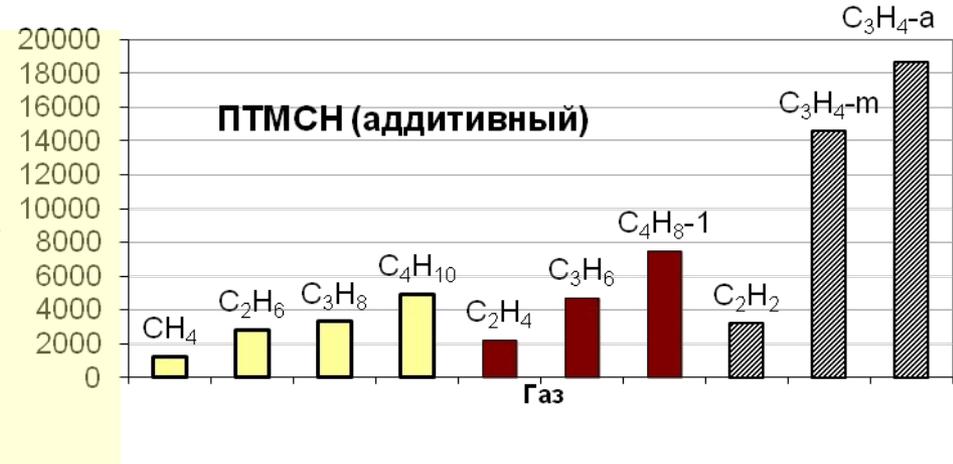
2: PIDAS1F

07.12.00 18:32 Res= 3.9cm-1

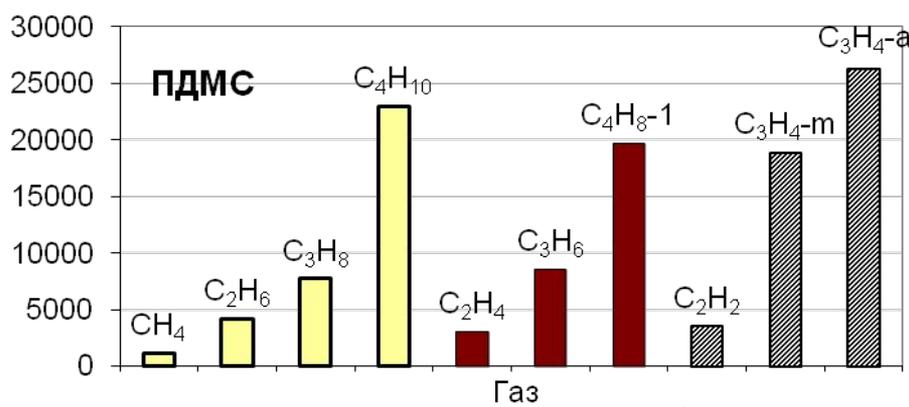
Проницаемости низших углеводородов через различные полимеры



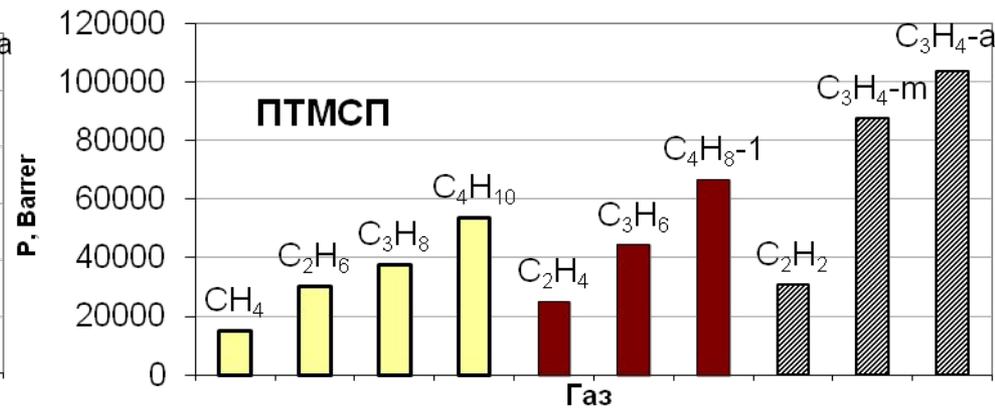
поливинилтриметилсилан (ПВТМС) – основа первой отечественной мембраны



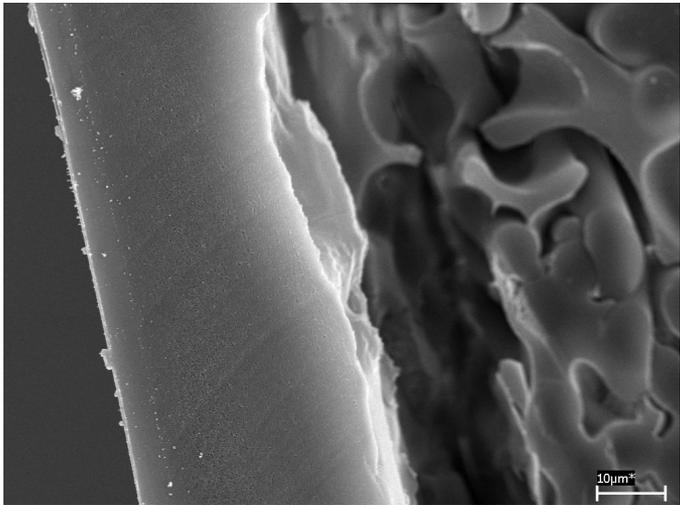
политриметилсилилпропин (ПТМСН)



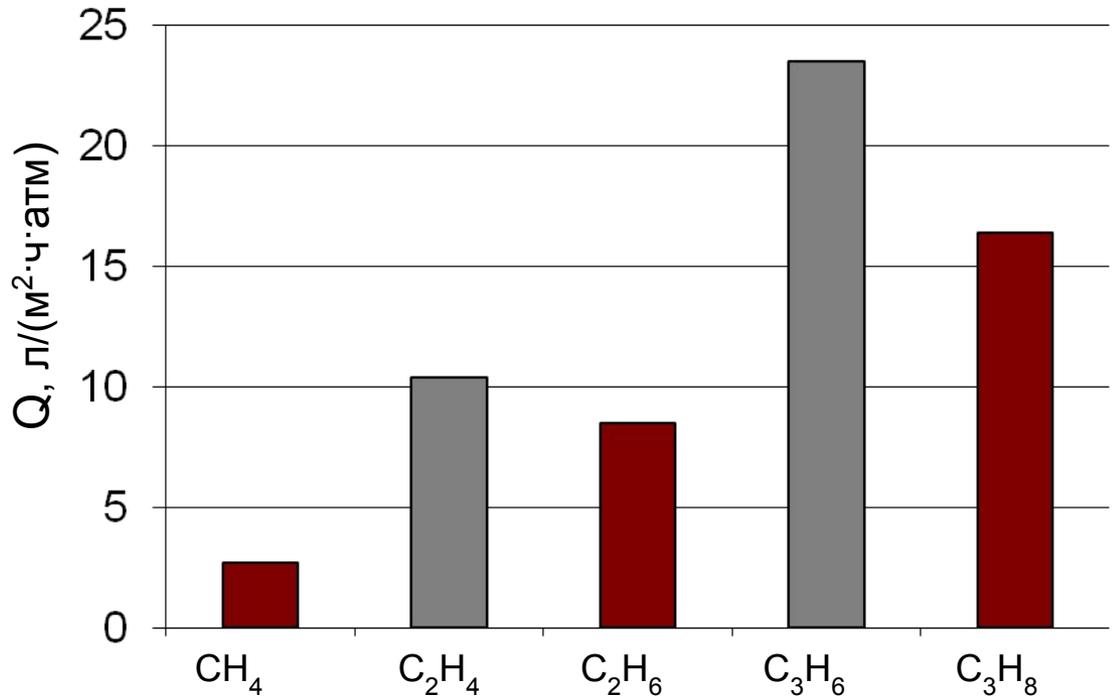
Полидиметилсилоксан (ПДМС) – промышленный полимер (непрочные пленки)



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_2 при высоких давлениях

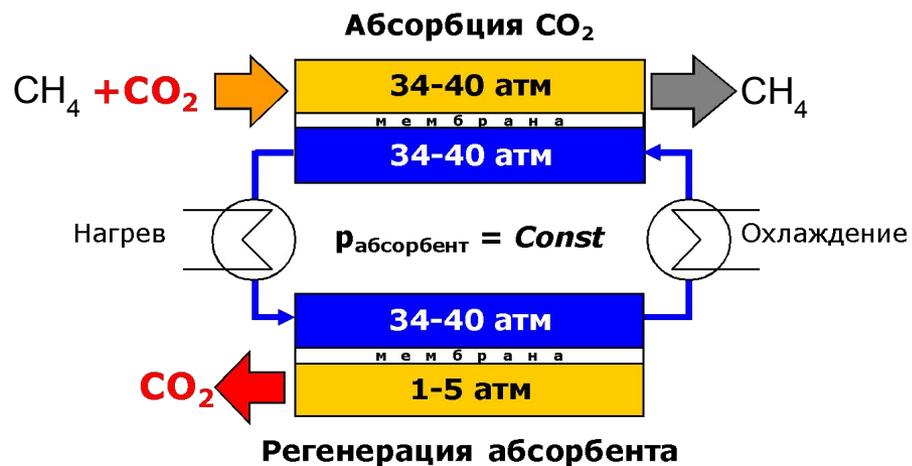
Преимущества подхода:

- 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_2



Испытательный стенд



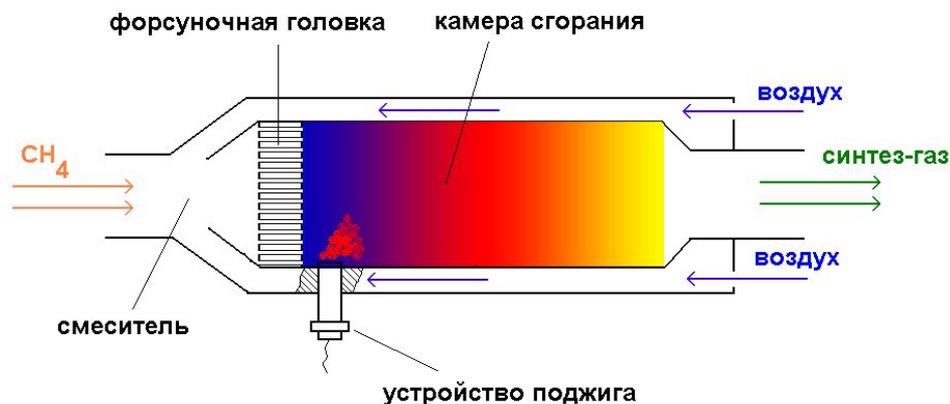
Характеристики:

$\Delta p \leq 100$ атм.

$T \leq 200^\circ\text{C}$

2. Новые процессы получения синтез газа

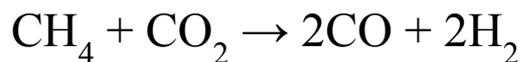
Парциальное окисление метана в ракетных двигателях



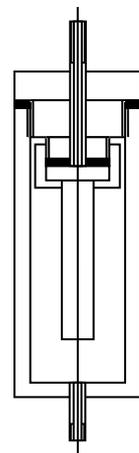
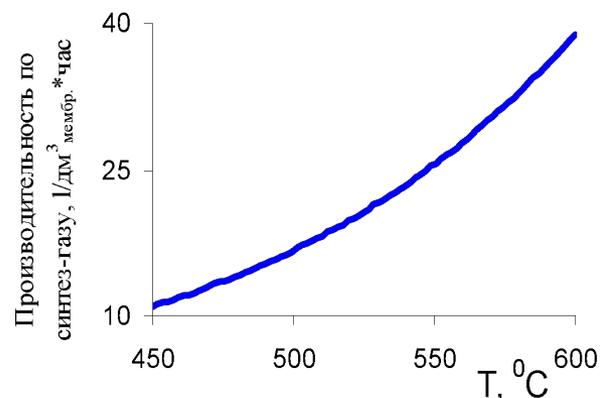
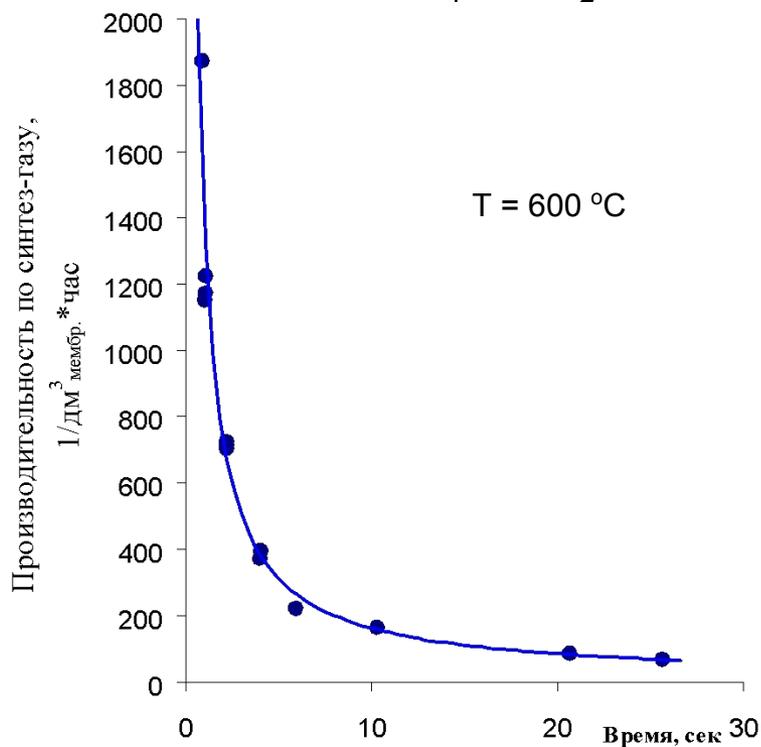
Принципиальная схема проточного химического реактора на базе ракетных технологий

Показатели	мольн. %	масс. %
Расход:		
Метан	53,3	37,9
Кислород	39,6	56,4
Водяной пар	7,1	5,7
Производство:		
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 ₂₊	1,2	2,8
Водяной пар	20,2	22,3

Углекислотная конверсия метана с использованием пористых мембранно-каталитических систем

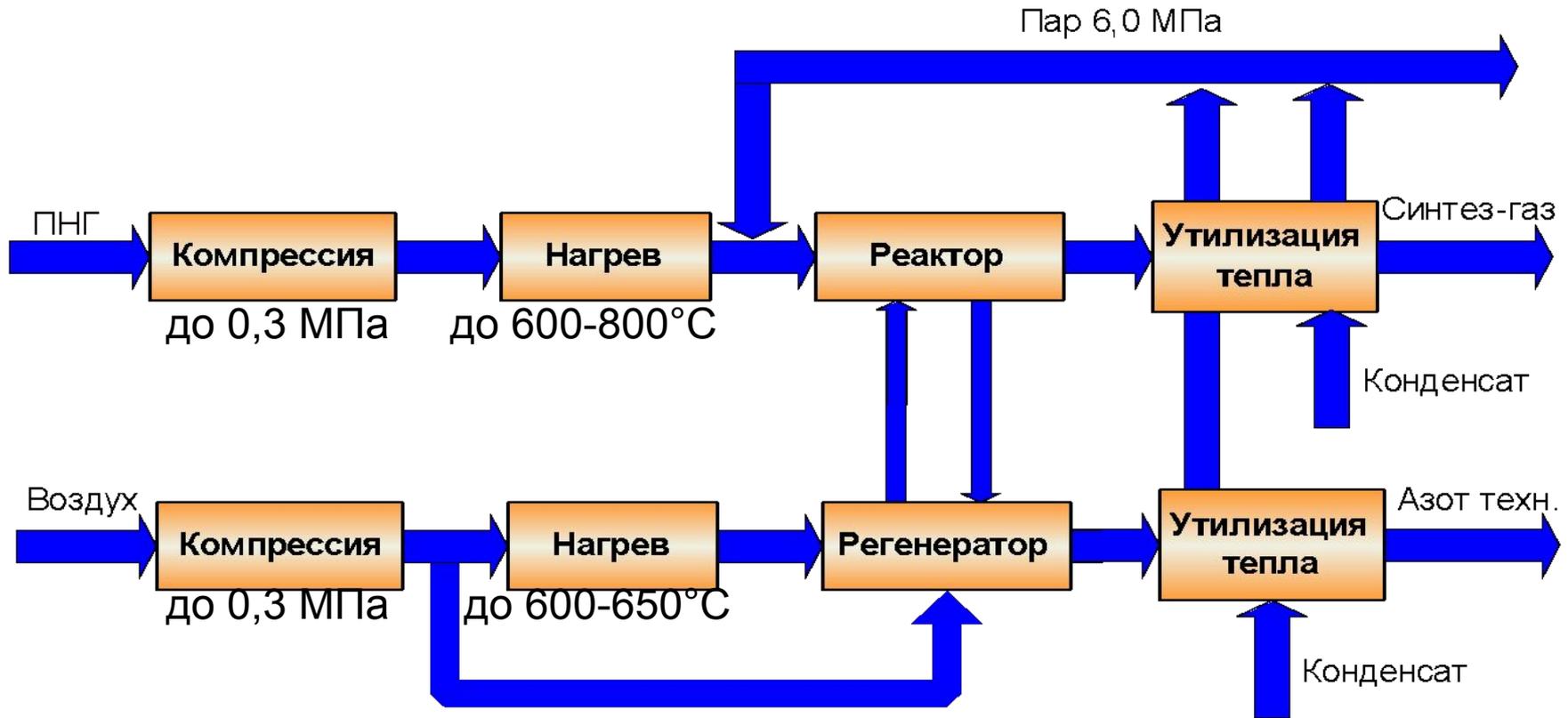


$$\Delta H = +247 \text{ кДж/мол}$$



28800 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

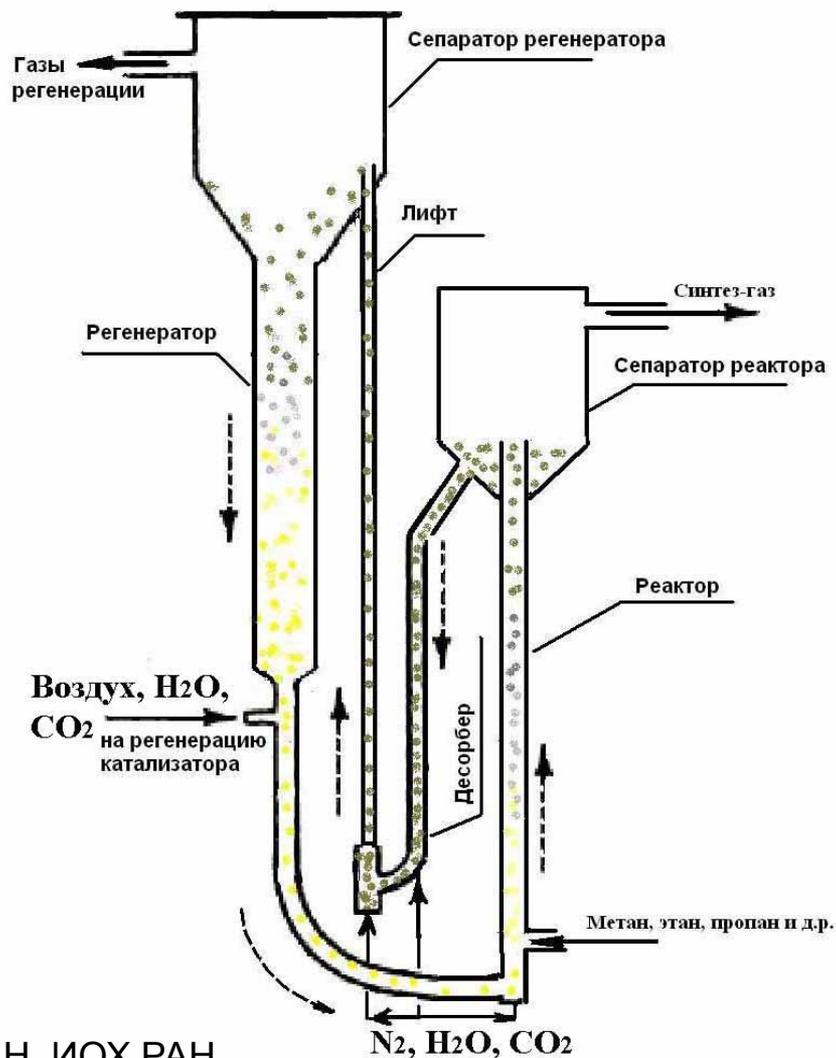


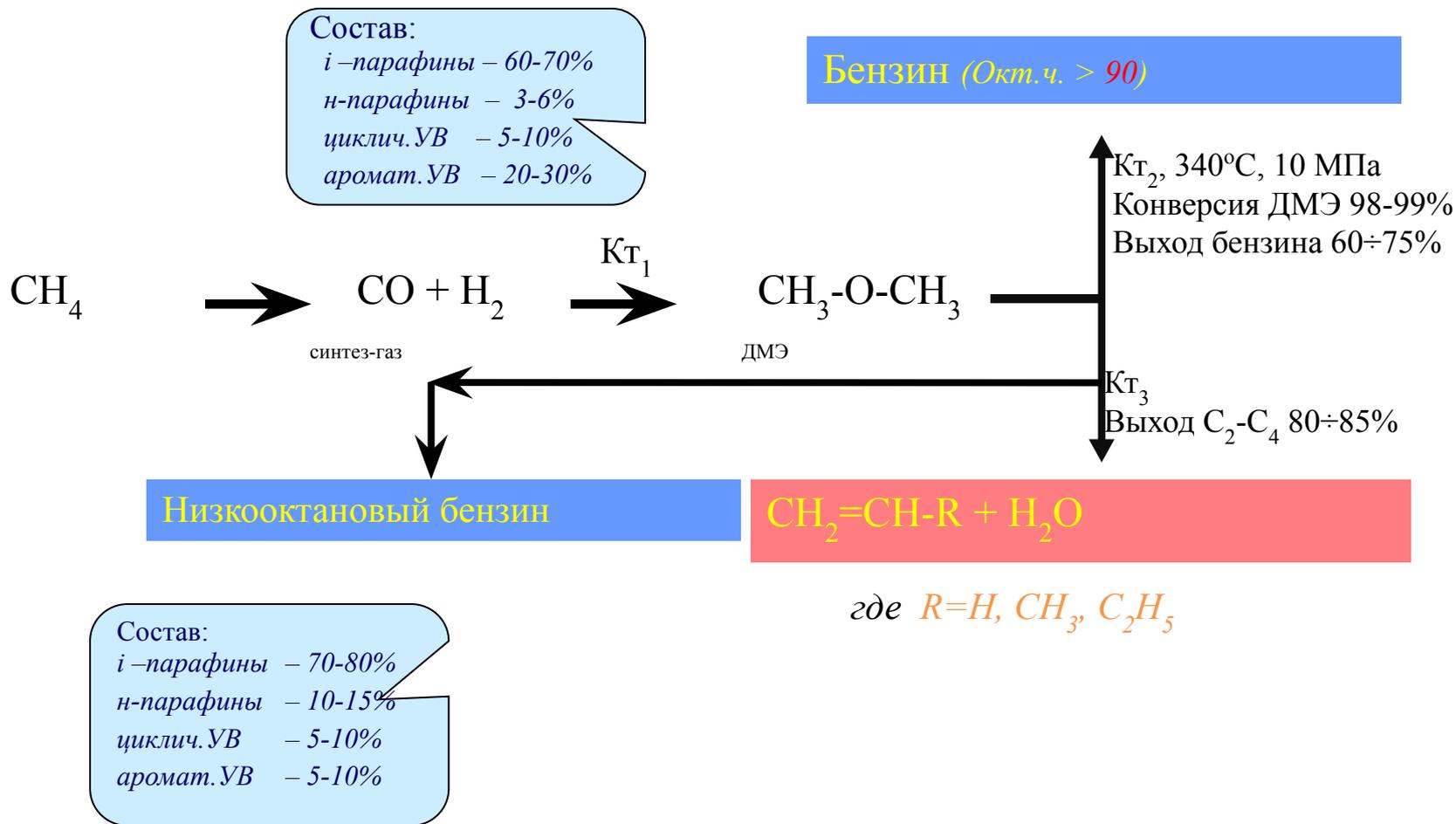
Схема пилотной установки
получения синтез-газа

Достоинства процесса

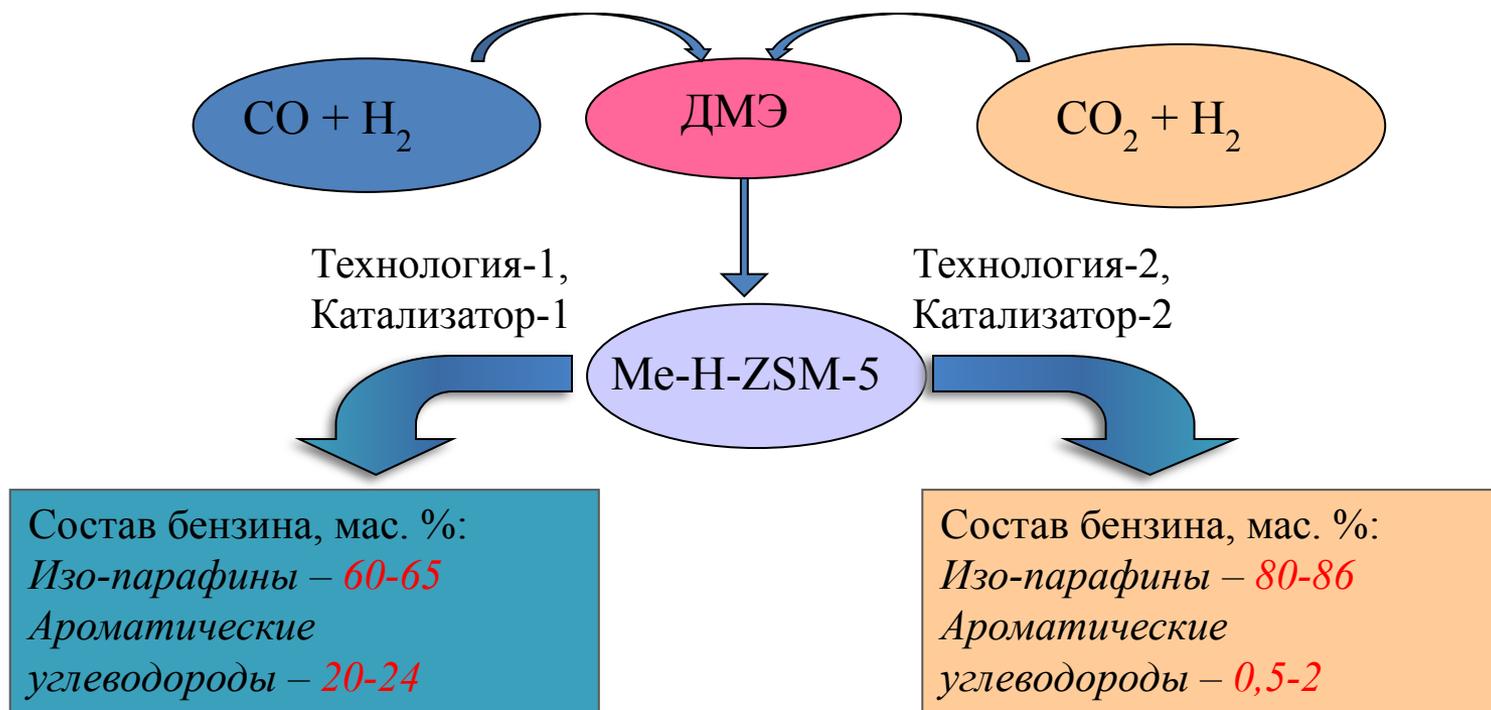
- Система исключает образование взрывоопасных смесей и не требует блока получения кислорода;
- Система позволяет проводить конверсию C_{2+} без предриформинга;
- Возможно привлечение в состав сырья значительного количества двуокиси углерода;
- Оборудование реакторного блока изготавливается без применения 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

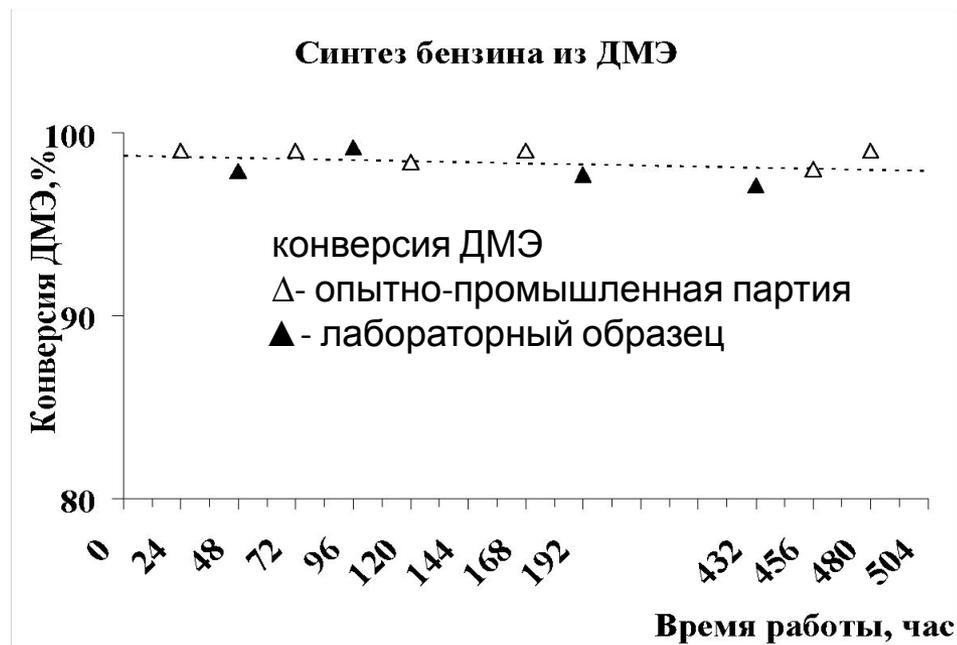
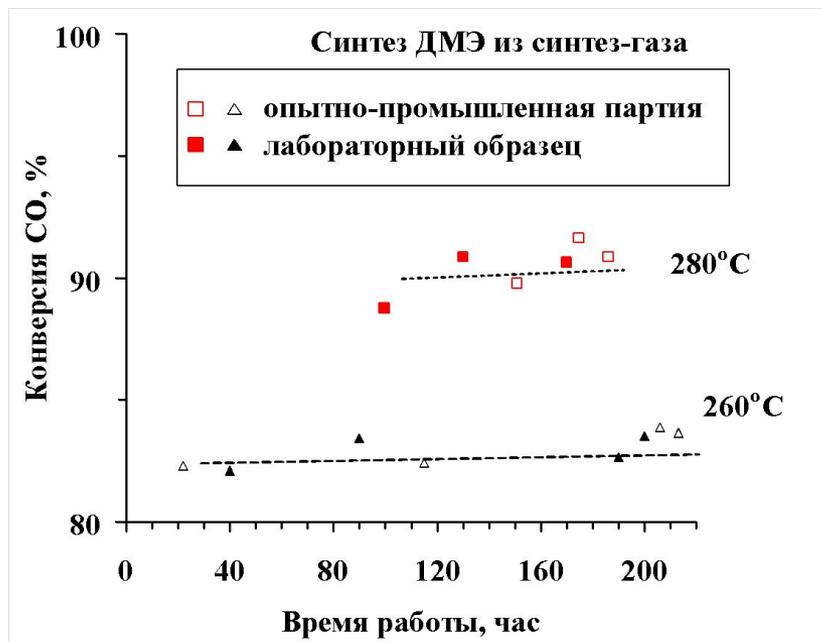
Давление 10 МПа

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.)

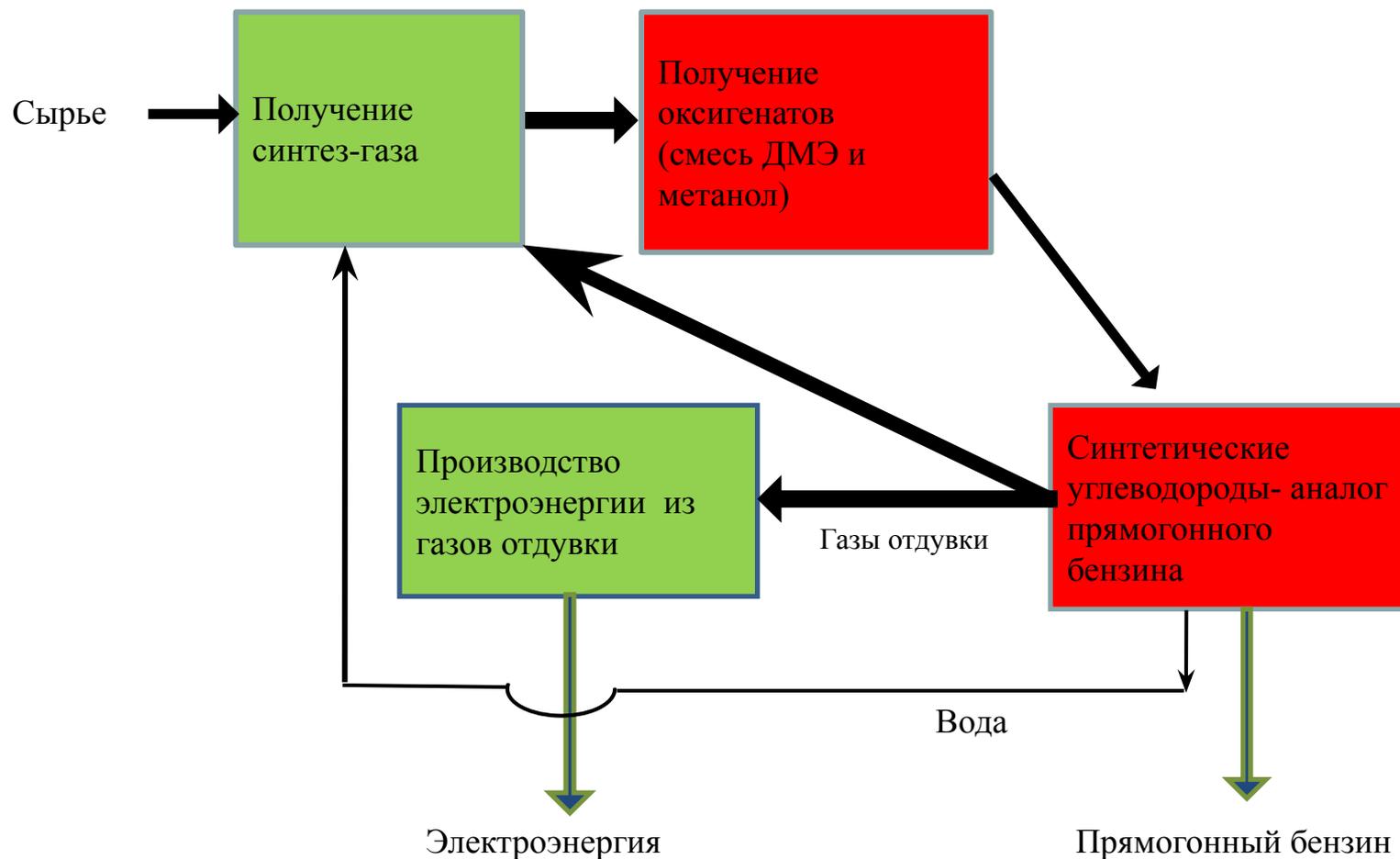
	MOBIL Кат: H-ZSM-5 Высокооктановый бензин	ИНХС РАН Кат: H-ZSM-5 Высокооктановый бензин	ИНХС РАН Кат: Модифиц. H-ZSM-5 Аналог прямогонного бензина
н-парафины C₅₊	72,9	8,5	14,0
изо-парафины C₅₊		65,0	76,5
цикло-парафины C₆₊	-	9,1	5,5
бензол	0,7	-	-
ароматика C₇₊	25,3	16,8	4,0
дурол	1,1	0,6	-
прочие C₅₊			

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% СО₂, 58% Н₂, ост. N₂.
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



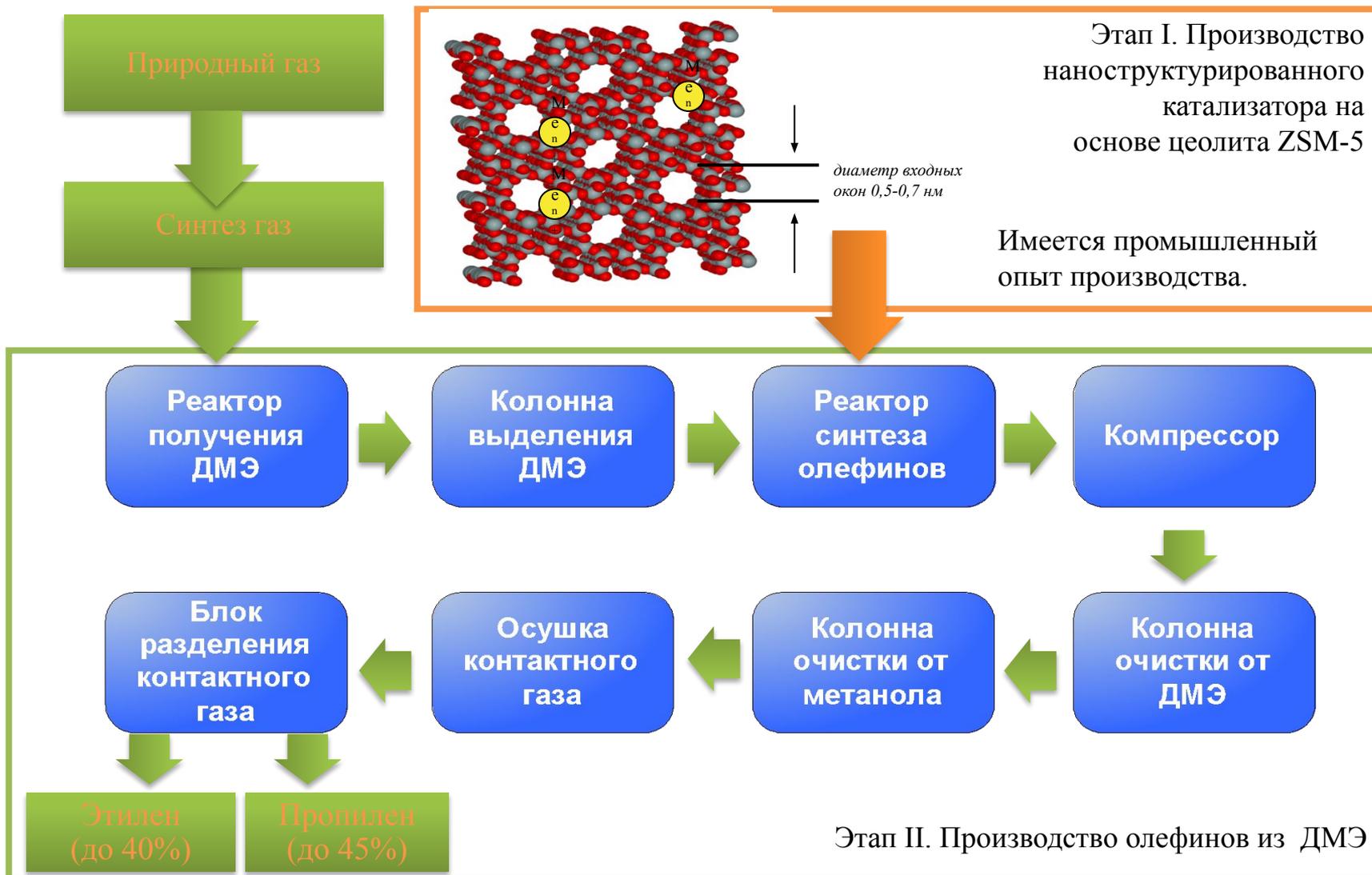
Быстрая дезактивация

Высокий выход низших олефинов

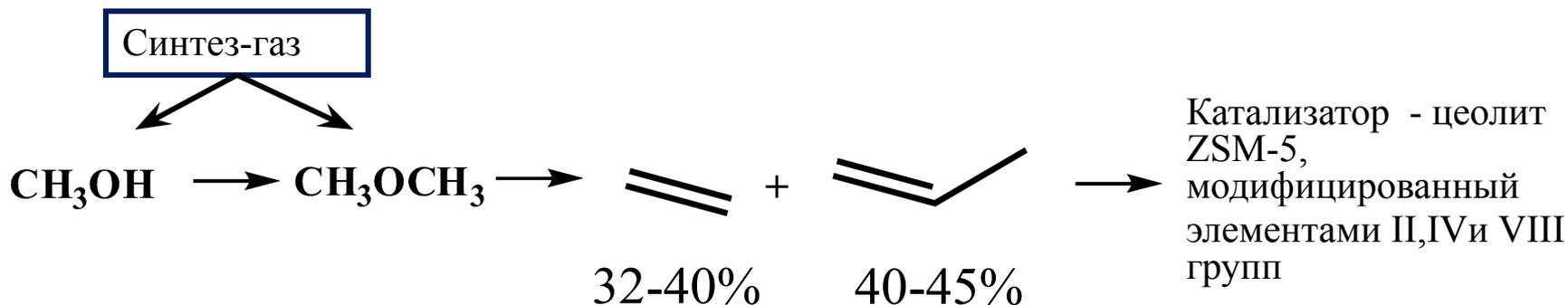
Стабильность

Широкий спектр Продуктов C₁-C₁₂

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



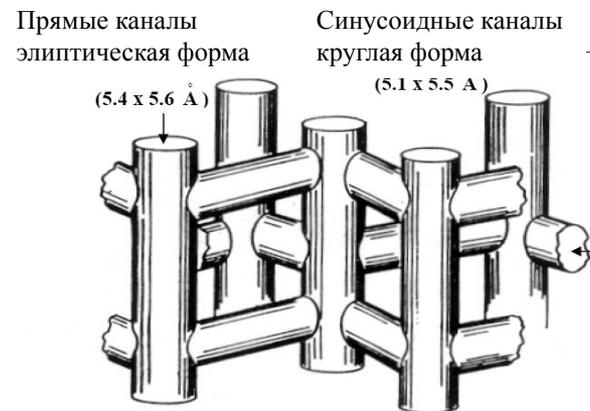
Синтез олефинов из метанола и диметилового эфира



Конверсия 96-100% мас.

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

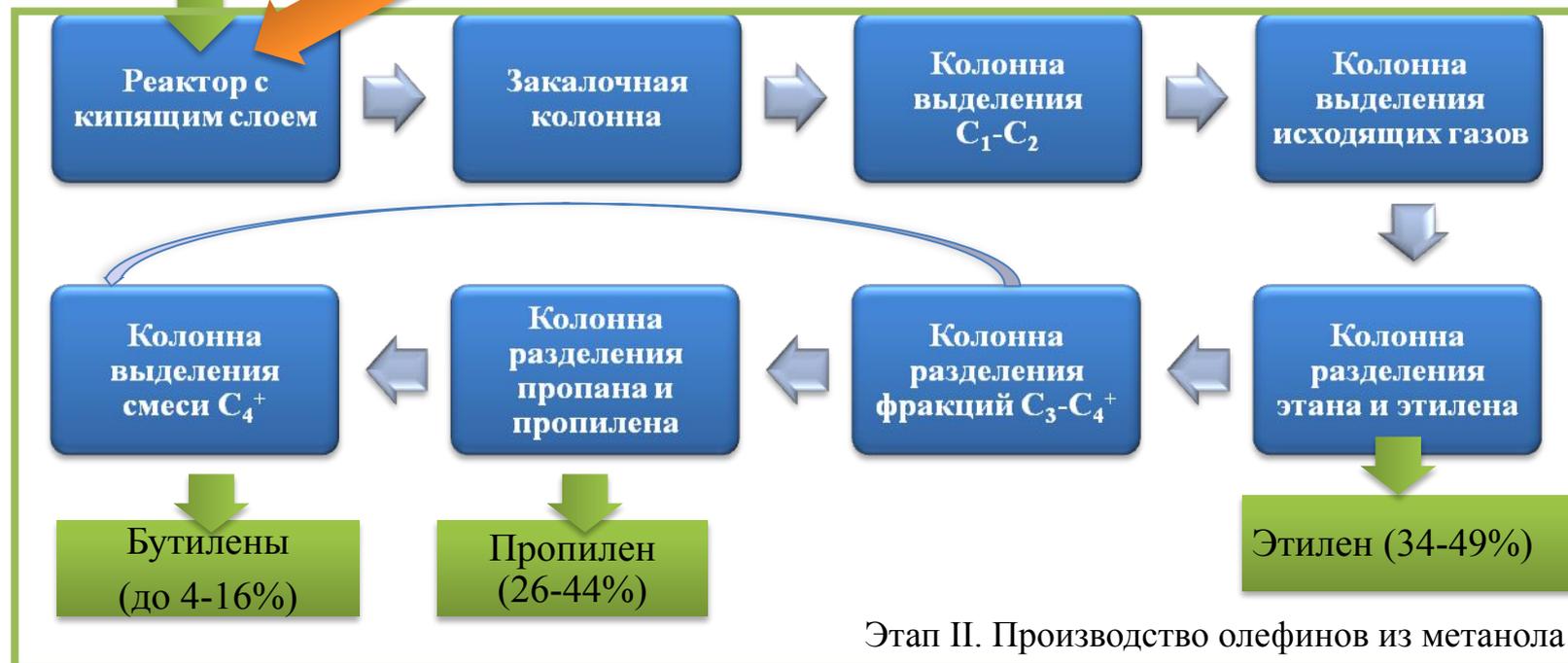
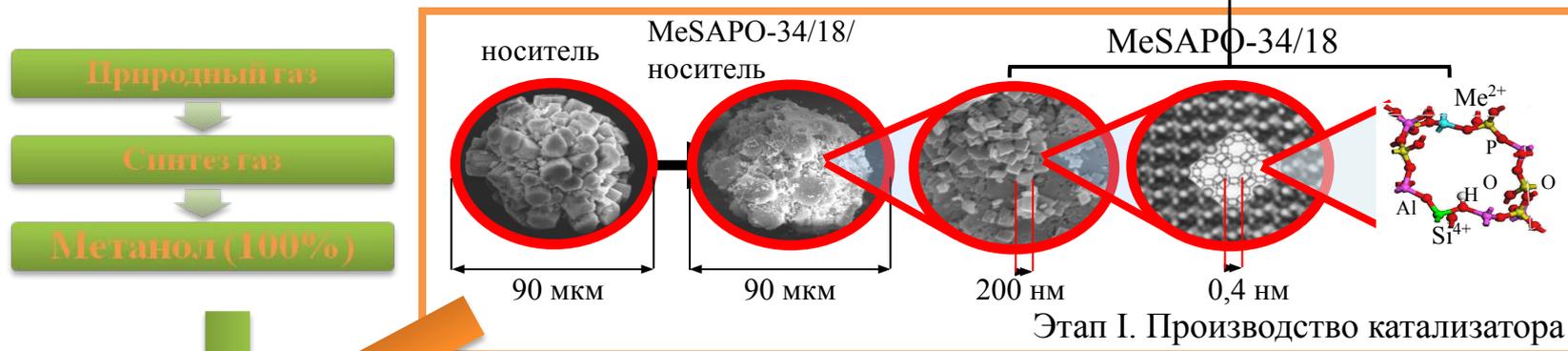
340-360 °С, 1.0 МПа, время работы 100 ч.



Преимущества технологии ИНХС РАН, ИПХФ РАН

- снижение теплового напряжения на стадии синтеза олефинов из ДМЭ
- более глубокая конверсия CO/H_2 за один проход
- более высокая производительность процесса, реализуемого через стадию синтеза ДМЭ из CO/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

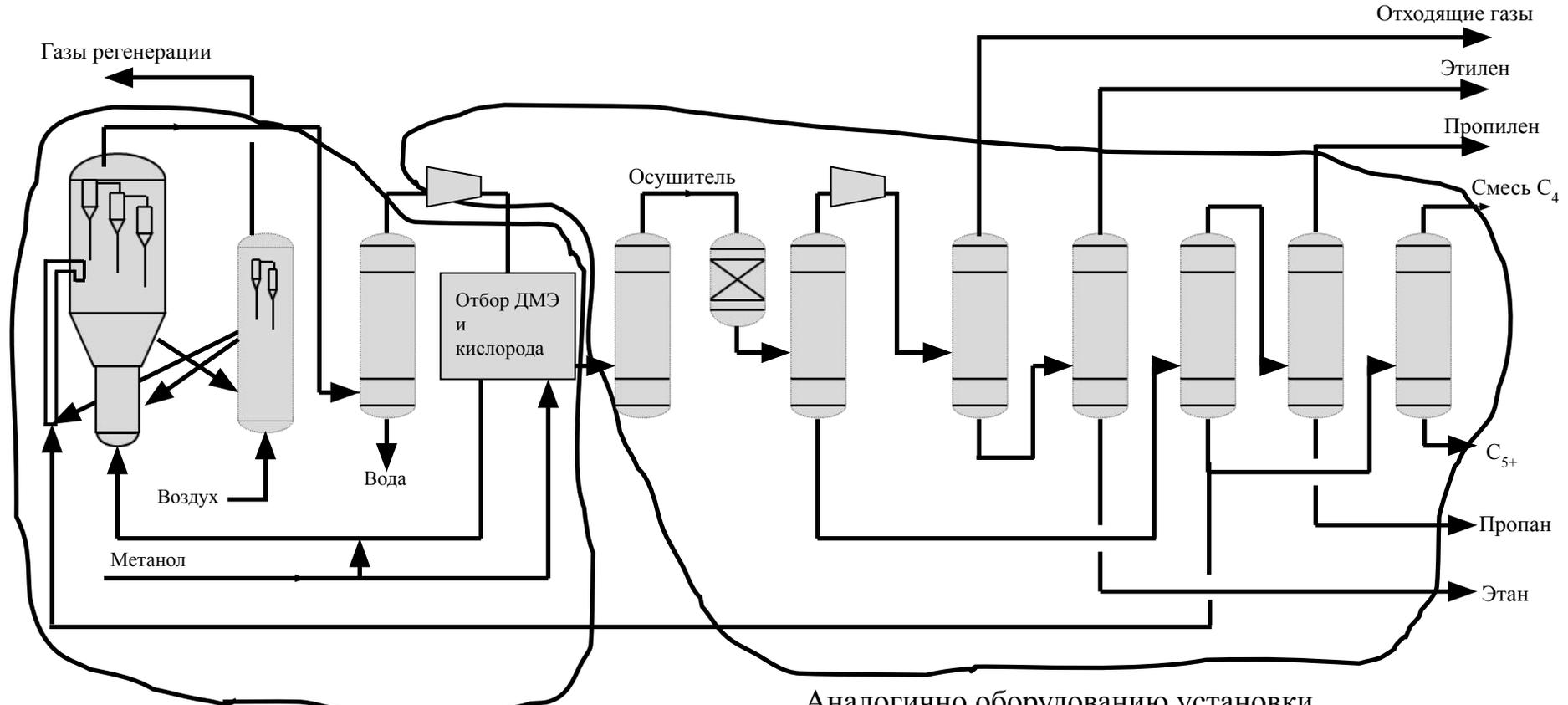
Колонна выделения отходящих газов

Колонна разделения этана и этилена

Колонна разделения фракций C_3 и C_{4+}

Колонна разделения пропана и пропилена

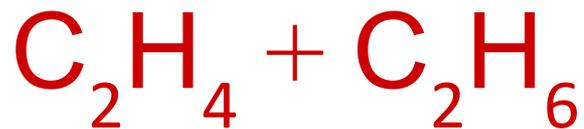
Колонна выделения смеси C_4



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

H_2 ; CO ; CO_2 ; H_2O – побочные продукты

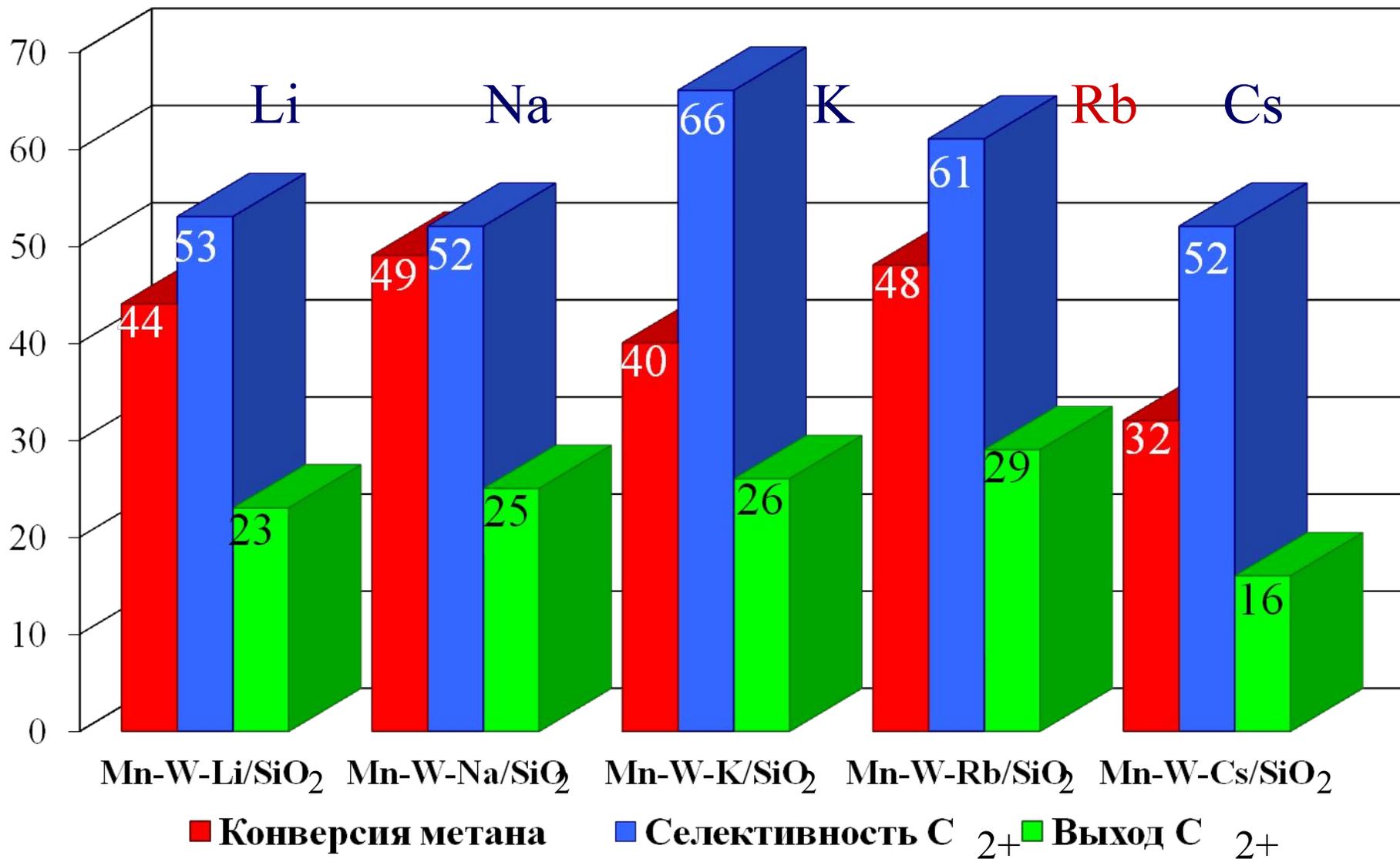
Сырье- природный газ, попутный нефтяной газ, газы деструктивной переработки нефти.

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.



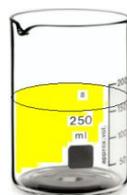
T

H₂O

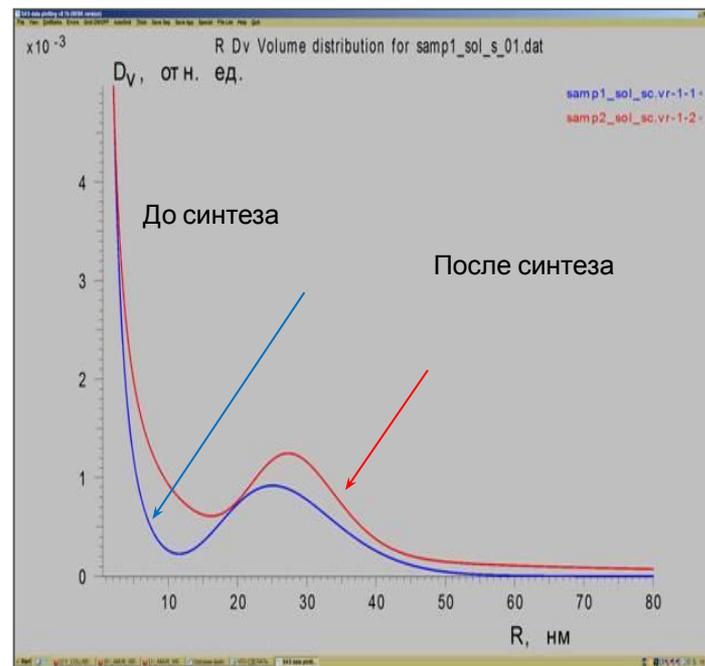
Растворение



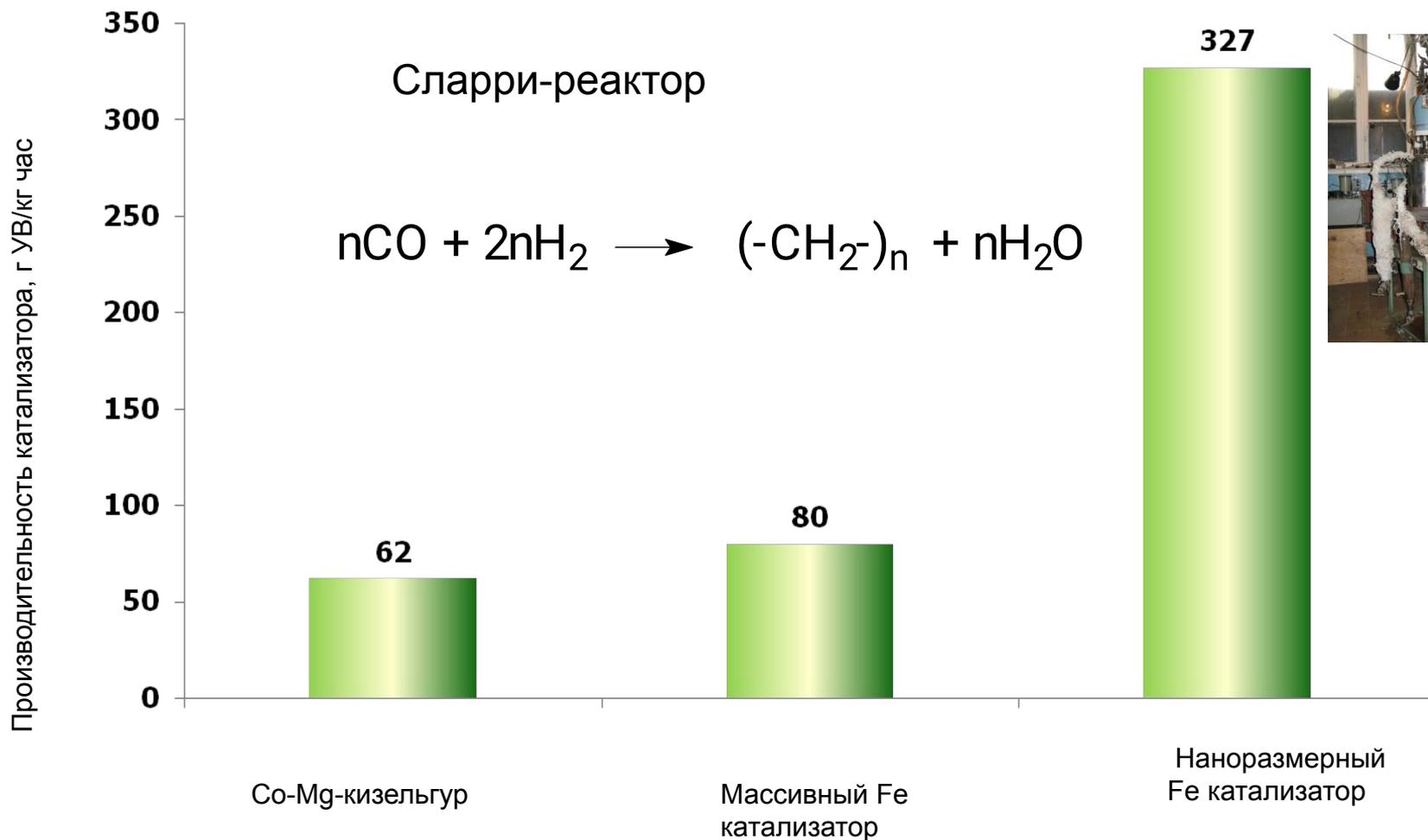
+



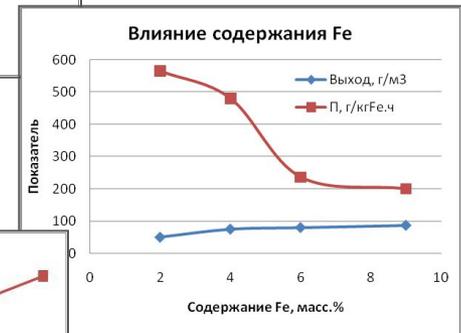
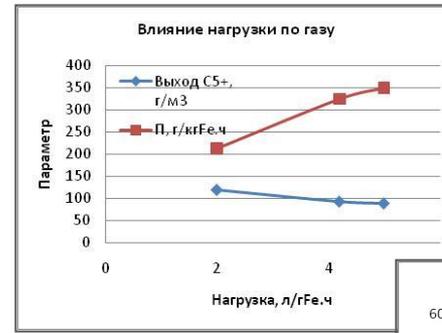
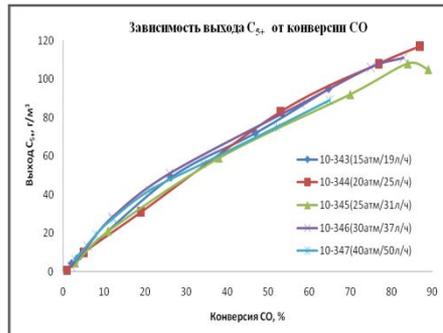
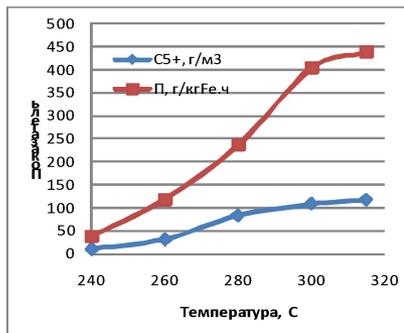
=



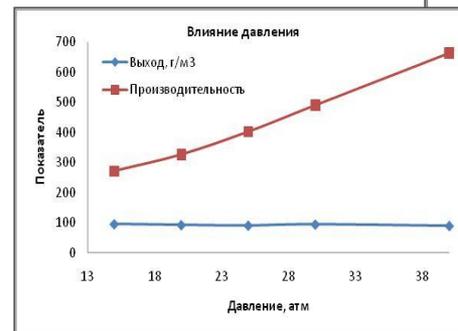
Результаты испытания стандартных (d=30-63 мкм) и наноразмерного катализаторов Фишера-Тропша (CO/H₂=1:1)



Влияние условий синтеза Катализатор 100 Fe:3K₂O:8Al₂O₃ (мас.ч)

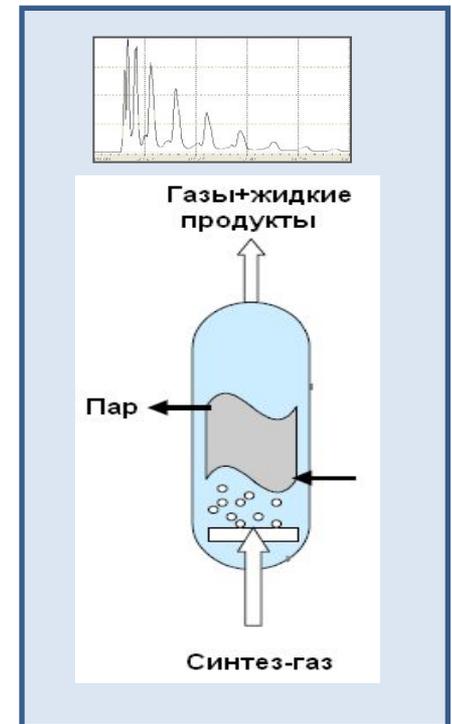


Температура, °C	300
Давление, атм	20
Конверсия CO, %	87
Выход C ₅₊ , г/м ³	117
Селективность по C ₅₊ , %C	50
Селективность по C ₅₊ (без CO ₂), %C	81
Производительность, гC ₅₊ /кгFe·ч	438
Фракционный состав C ₅₊ , масс. %	
C ₅ -C ₁₀	81
C ₁₁ -C ₁₈	19
ШФ-альфа	0,63



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°C).
 - ❖ Возможность восстановления катализатора *in situ*.
- ❖ Высокая температура синтеза (выше 250°C).
 - ❖ Высокое содержание олефинов (выше 40%).



THANK YOU FOR YOUR ATTENTION

