

УДК 665.62

В.А. Логинов, научный сотрудник лаборатории химической переработки углеводородов; **Д.А. Мирошниченко**, к.т.н., начальник лаборатории каталитических и адсорбционных процессов, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Особенности использования системы рециркуляции отходящего газа в синтезе Фишера – Тропша

Несмотря на известные факты использования рециркуляции газа в синтезе Фишера – Тропша, реализованном на современных производствах СЖТ за рубежом, многочисленные публикации российских и зарубежных исследователей не содержат конкретных данных и результатов экспериментов, позволяющих оценить характер и степень влияния рециркуляции на показатели процесса.

В данной статье описаны опыты с кобальтовым катализатором синтеза Фишера – Тропша с использованием системы рециркуляции отходящего газа. Результаты проведенных экспериментов показали, что использование системы рециркуляции отходящих газов способствует увеличению производительности катализатора и снижению выхода побочных продуктов. Увеличение объемных скоростей при рециркуляции газа благоприятно сказывается на возможности отвода тепла из зоны протекания экзотермической реакции Фишера – Тропша.

Ключевые слова: синтез Фишера – Тропша, синтетические углеводороды, рециркуляция газа.

На протяжении XX в. нефть была и до сих пор остается основным источником первичной энергии в мировой экономике. Однако в настоящее время положение начинает меняться. Темпы роста разведанных запасов отстают от постоянно растущего спроса на нефтяные ресурсы, а грядущий конец «нефтяной эры» воспринимается многими учеными как неизбежность, к которой необходимо готовиться уже сейчас.

Складывающаяся ситуация, а также значительное ужесточение экологических требований к моторным топливам побуждают мировые нефтегазовые компании к разработке альтернативных технологий, способных, с одной стороны, удовлетворить потребности мировой экономики в энергоресурсах, а с другой – производить топлива, отвечающие мировым стандартам качества.

Одним из возможных решений вышеуказанной проблемы является создание производств синтетических жидких топлив (СЖТ) из угля или природного

газа. Наиболее распространенным способом преобразования метанового газа в жидкие топлива, реализованным в промышленности, является трехстадийная технология, включающая:

- производство синтез-газа (смесь CO и H₂ с определенным соотношением);
- получение из синтез-газа смеси углеводородов (синтез Фишера – Тропша);
- переработку углеводородов в товарные нефтепродукты.



Рис. 1. Опытная установка BTRS-900/PC

Для России, обладающей крупнейшими в мире запасами природного газа, разработка процессов его превращения в компоненты моторных топлив и полупродуктов для основного органического синтеза является крайне перспективным направлением [1]. Вместе с этим разработка современной отечественной технологии получения СЖТ и создание промышленных производств на ее основе потенциально может открыть новые возможности в области утилизации попутного нефтяного газа, освоения небольших и труднодоступных месторождений газа, а также будет способствовать выходу на новые международные товарные рынки с высококачественной продукцией [2].

В России целый ряд научно-исследовательских и проектных организаций, а также машиностроительных компаний ведет работы по проблеме получения СЖТ и имеет существенные наработки в этой области. Тем не менее ни одна из разрабатываемых технологий до

настоящего времени в промышленном масштабе не реализована.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» проводит разработку технологии производства СЖТ, основанную на применении отечественных технологий, катализаторов и технологических решений по всем стадиям процесса. Процесс создания технологии включает комплекс научных исследований, в т.ч. испытания катализаторов на опытной и стендовой установках, получение необходимых экспериментальных зависимостей и моделирование технологических процессов.

Для первичных испытаний катализаторов синтеза Фишера – Тропша и исследований закономерностей процесса используется усовершенствованная опытная установка ВТРС-900/РС (рис. 1). Регулирование параметров процесса, таких как давление синтеза и объемная скорость подачи сырья, производится с помощью автоматической системы управления технологическими процессами (АСУТП), разработанной специально для данной установки.

Блок-схема проведения предварительных каталитических экспериментов показана на рисунке 2.

Синтез-газ, поступающий в реактор Фишера – Тропша из баллона, предварительно анализируется на поточном хроматографе Varian CP-4900. После прохождения реактора синтеза полученная газовая смесь направляется в блок сепарации с пониженной температурой. После прохождения сепаратора газ сепарации анализируется хроматографом Varian CP-4900 и затем сбрасывается в атмосферу. Смесь жидких углеводородов и воды по мере ее накопления в сепараторе сливается в пробоотборник. После отстаивания жидкие углеводороды отделяются от воды в делительной воронке и анализируются хроматографом Varian CP-3800 по методу ASTM D 2887.

Хроматограф Varian CP-4900 позволяет определять объемные доли водорода, моно- и диоксида углерода, аргона, азота и углеводородов C_1 – C_5 в отходящем газе. При этом вплоть до бутанов определяются возможные предельные и непредельные углеводороды. По результатам хроматографического анализа газа рассчитываются степень превращения CO , селективность образования углево-

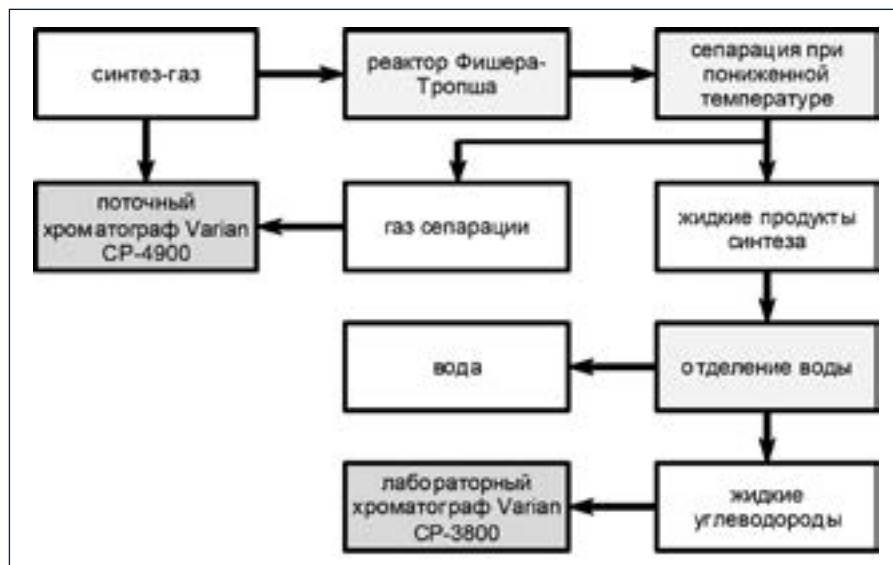


Рис. 2. Блок-схема проведения предварительных экспериментов

родов C_{5+} , метана и углекислого газа, а также производительность катализатора по углеводородам C_{5+} .

Перед проведением экспериментов в реактор загружали кобальтовый катализатор синтеза Фишера – Тропша и проводили его активацию в токе водорода при температуре 420–450 °С. После стадии активации катализатор охлаждали до комнатной температуры в токе азотно-водородной смеси и оставляли под ее избыточным давлением до проведения каталитических экспериментов. В ходе проведения экспериментов отмечено, что каталитические свойства использованного кобальтового ката-

лизатора (степень конверсии CO , селективность) в начальный период работы изменяются. В этой связи для получения достоверных результатов катализатор подвергали стадии «разработки», которая заключалась в проведении синтеза Фишера – Тропша при постоянных термобарических условиях до выхода степени конверсии CO и селективности катализатора на стационарные значения. На рисунке 3 показаны зависимости конверсии CO , селективности образования продуктов C_{5+} и метана от времени «разработки» катализатора [5]. Из рисунка 3 видно, что в самом начале работы катализатор обладает повышен-

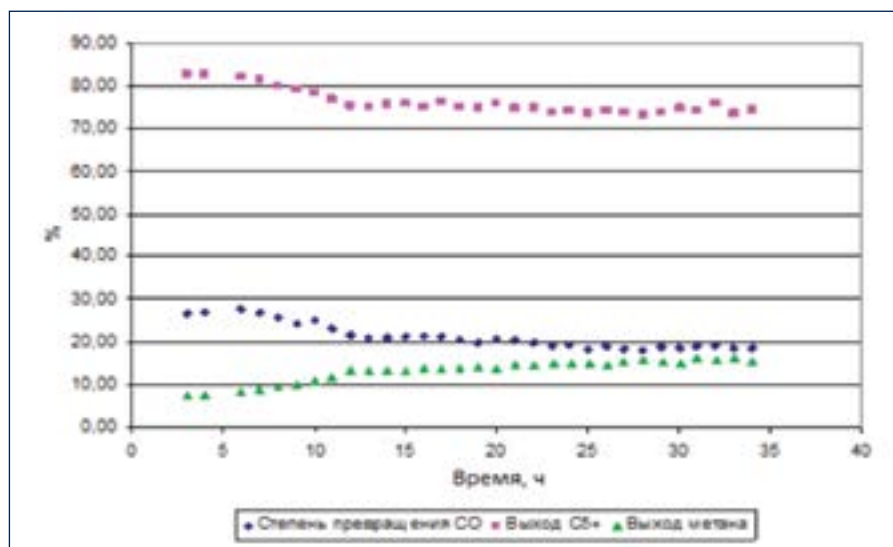


Рис. 3. Зависимости конверсии CO , выхода продуктов C_{5+} и метана на стадии «разработки» катализатора

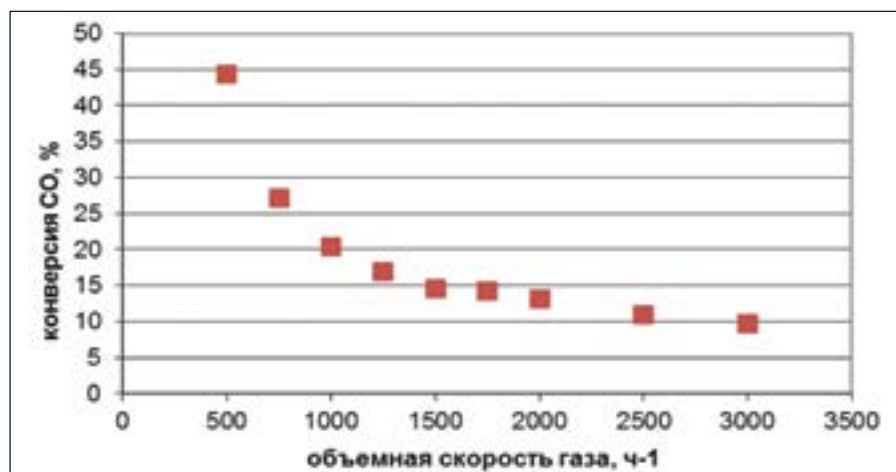


Рис. 4. Зависимость конверсии CO от объемной скорости подачи синтез-газа

ной активностью и высокой селективностью к образованию углеводородов C_{5+} . Однако с течением времени его активность заметно снижается, а выход метана и других легких углеводородов увеличивается. Постоянные показатели работы использованного кобальтового катализатора достигаются приблизительно через 25–30 ч его эксплуатации. На рисунке 4 показан характер зависимости конверсии CO от объемной скорости подачи синтез-газа, полученной опытным путем при постоянном давлении и температуре.

Из рисунка 4 видно, что максимальная степень конверсии CO составила около 45% при объемной скорости 500 ч⁻¹. Последующее повышение объемной скорости до 1000 ч⁻¹ приводило к снижению степени преобразования CO более чем в 2 раза. В то же время, учитывая достаточно высокую себестоимость добычи и подготовки природного газа в российских условиях, необходимо создание промышленных технологических схем производства СЖТ с максимальной степенью преобразования исходного сырья в целевую продукцию.

Одним из известных способов увеличения степени конверсии сырья, успешно применяемых в химической промышленности, является рециркуляция отходящего газа, т.е. компримирование и

подача непрореагировавших компонентов сырья в поток свежего сырьевого газа. Несмотря на известные факты использования рециркуляции в синтезе Фишера – Тропша, реализованном на современных производствах СЖТ за рубежом, многочисленные публикации российских и зарубежных исследователей не содержат конкретных данных и результатов экспериментов, позволяющих оценить характер и степень влияния рециркуляции на показатели процесса [3, 4].

Для проведения испытаний с рециркуляцией газа специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» была разработана и реализована на установке BTRS-900/PC система, позволяющая осуществлять компримирование и подачу на вход реактора сбросного газа в смеси со свежим синтез-газом в необходимой пропорции.

Первый этап экспериментов проводился при подаче свежего синтез-газа с объемной скоростью 500 ч⁻¹ без рециркуляции. По результатам хроматографического анализа отходящего газа рассчитывали конверсию CO, выход продуктов C_{5+} , метана и углекислого газа.

На втором этапе экспериментов при том же расходе свежего синтез-газа к нему добавляли сбросной газ в соотношении 1:1. Полученная смесь компримирова-

лась и направлялась на вход реактора. При достижении равновесного состава циркуляционного газа осуществлялась выдержка системы в достигнутых условиях в течение нескольких часов, после чего проводился хроматографический анализ газа, направляющегося на сброс. По результатам хроматографического анализа рассчитывали общую конверсию CO, выход продуктов C_{5+} , метана и углекислого газа относительно свежего синтез-газа.

Третий этап экспериментов с циркуляцией повторяли в тех же условиях при соотношении свежего и сбросного газа 1:2.

В результате проведенных экспериментов установлено, что при равных температуре и давлении в реакторе, а также постоянной скорости подачи свежего синтез-газа применение рециркуляции сбросного газа с кратностью 1 и 2 позволяет увеличить конверсию CO соответственно на 9 и 11% в сравнении с опытом без циркуляции. При этом доля углеводородов C_{5+} увеличивается на 11–13%, а выход побочных метана и CO₂ снижается на 15–20 и на 33–40% соответственно.

В результате организации рециркуляции производительность кобальтового катализатора синтеза Фишера – Тропша по углеводородам C_{5+} в условиях эксперимента увеличилась более чем на 25%. Из результатов проведенных экспериментов следует, что использование системы рециркуляции отходящих газов способствует значительному увеличению производительности кобальтового катализатора. Кроме того, использование высоких объемных скоростей благоприятно сказывается на возможности отвода тепла из зоны протекания экзотермической реакции Фишера – Тропша, что, в свою очередь, позволяет осуществлять более гибкое проектирование технологических схем и конструирование реакторов для проведения процесса получения жидких углеводородов из газового сырья.

Литература:

1. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 53–62.
2. Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э., Липидус А.Л. Разработка малостадийной технологии производства СЖТ на установках низкого давления // Газохимия. – 2008. – Июнь-июль. – С. 50–58.
3. Новиков А.А., Федяева И.М., Мариамидзе Л.Т. Циркуляционные технологические схемы химической переработки попутного нефтяного газа // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 3 (26). – С. 45–49.

4. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Яковенко Р.Е. Обоснование использования циркуляционных схем в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Известия Самарского научного центра РАН. – 2010. – Т. 12. – № 4 (3). – С. 686–690.
5. Логинов В.А., Мирошниченко Д.А., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л. Особенности использования кобальтовых катализаторов синтеза Фишера – Тропша в начальный период работы // Технологии нефти и газа. – 2012. – № 5 (82). – С. 21–25.

UDC 665.62

V.A. Loginov, Research Associate, Laboratory of Hydrocarbon Processing; **D.A. Miroshnichenko**, Ph.D. in Engineering, Head of Laboratory, Catalytic and Adsorption Processes, Gazprom VNIIGAZ LLC

Specific features of using the exhaust gas recirculation system in the Fischer–Tropsch synthesis

Despite the well-known factors of using gas recirculation in the Fischer–Tropsch synthesis implemented abroad at modern synthetic liquid fuel production sites, multiple publications of the Russian and foreign researchers do not describe specific data and experiment results allowing assessment of the recirculation nature and degree of impact on the process indicators.

This article covers experiments with cobalt-based catalyst of the Fischer–Tropsch synthesis with use of the exhaust gas recirculation system. The results of the experiments performed have shown that use of the exhaust gas recirculation system facilitates enhances the catalyst performance and reduces by-products yield. Increase in the volumetric flow rates during gas recirculation has positive effects enabling heat extraction from the zone of the Fischer–Tropsch exothermic reaction.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, synthetic hydrocarbons, gas recirculation.

References:

1. Yeliseyev O.L. Tekhnologii «gaz v zhdkost'» (Gas to Liquid Technology) // Russian Chemical Journal. – 2008. – V. 52. – No. 6. – P. 53–62.
2. Kagan D.N., Spielrein E.E., Lapidus A.L. Razrabotka malostadiinoy tekhnologii proizvodstva SZhT na ustanovkakh nizkogo davleniya (Development of a short-stage technology for synthetic liquid fuel production at low pressure plants) // Gas Chemistry. – 2008. – June-July. – P. 50–58.
3. Novikov A.A., Fedyayeva I.M., Mariamidze L.T. Tsirkulyatsionnye tekhnologicheskie skhemy khimicheskoi pererabotki poputnogo neftyanogo gaza (Circulation process diagrams of associated petroleum gas chemical processing) // Bulletin of Yugra State University. – 2012. – No. 3 (26). – P. 45–49.
4. Savostyanov A.P., Narochny G.B., Zemlyakov N.D., Yakovenko R.Ye. Obosnovanie ispol'zovaniya tsirkulyatsionnykh skhem v sinteze uglevodorodov iz CO i H₂ (Substantiation of circulation diagrams use in hydrocarbon synthesis from CO and H₂) // News of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. – 2010. – V. 12. – No. 4 (3). – P. 686–690.
5. Loginov V.A., Miroshnichenko D.A., Zhagfarov F.G., Lapidus A.L. Osobennosti ispol'zovaniya kobal'tovykh katalizatorov sinteza Fishera-Tropsha v nachal'nyy period raboty (Specific features of using cobalt-based catalysts of the Fischer-Tropsch synthesis at the initial stage of work) // Oil and Gas Technologies. – 2012. – No. 5 (82). – P. 21–25.

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ И ДОРОГИЕ ДРУЗЬЯ!

Примите самые искренние поздравления с профессиональным праздником – Днем работников нефтегазовой промышленности!

Пусть Ваш богатый опыт, ответственность, неиссякаемая энергия и предприимчивость всегда остаются гарантией успешного решения масштабных и сложных задач, стоящих перед отраслью.

От всей души желаем Вам месторождений надежных друзей, залежей здоровья, неиссякаемых запасов любви и счастья, а так же бесконечных высот успеха!

С наилучшими пожеланиями,
коллектив Группы компаний «КОНАР»

