УДК 662.758.3

ВЛИЯНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ВЫХОД УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗОСТРОЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ФИШЕРА-ТРОПША

–––––––

INFLUENCE OF SUPEREMERGENCY CONDITIONS ON THE EXIT OF HYDROCARBONS OF THE ISOSTRUCTURE IN FISCHER-TROPSH'S SYNTHESIS

Мурзабекова Айсулу Бахытовна
магистр,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
aisulu-murz@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрен способ получения моторных топлив с помощью процесса синтеза Фишера-Тропша в сверхкритических условиях на бифункциональных катализаторах.

Ключевые слова: попутный нефтяной газ, синтез Фишера-Тропша, катализатор, углеводороды.

Murzabekova Aysulu Bakhytovna
Undergraduate,
Ufa state oil technical university
aisulu-murz@mail.ru

Annotation. In article the way of receiving motor fuels by means of process of synthesis of Fischer-Tropsh in supercritical conditions on bifunctional catalysts is considered.

Keywords: associated petroleum gas, Fischer-Tropsh's synthesis, catalyst, hydrocarbons.

В последние годы резко обострился интерес мирового энергетического, экологического и делового сообщества к проблеме утилизации попутного газа, как из-за экологических, так и финансовых соображений. С одной стороны, сжигание попутного газа в факелах дает около 1 % всех мировых выбросов парникового углекислого газа. С другой – это уничтожение ценных невозобновляемых природных ресурсов.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это природный углеводородный газ, растворенный в нефти или находящийся в «шапках» нефтяных и газоконденсатных месторождений, который содержит в своем составе, кроме метана и этана, большую долю пропанов, бутанов и паров более тяжелых углеводородов. Во многих попутных газах в зависимости от месторождения содержатся также неуглеводородные компоненты: сероводород и меркаптаны, углекислый газ, азот, гелий и аргон.

Реальные объемы добычи и сжигания ПНГ в России довольно сложно оценить. На настоящий момент заметны расхождения в оценках этих объемов между различными ведомствами. Из 55 млрд м^3 ежегодно добываемого в России ПНГ лишь 26 % (14 млрд м^3) направляется в переработку, 47 % (26 млрд м^3) идет на нужды промыслов либо списывается на технологические потери и 27 % (15 млрд м^3) сжигается в факелах. Таким образом, коэффициент утилизации газа составляет 73 %, если основываться на данных о технологических потерях и расходах на собственные нужды [1].

ПНГ является важным сырьем для энергетики и химической промышленности. ПНГ имеет высокую теплотворную способность, которая колеблется в пределах от 9000 до 15000 ккал/м^3, но его использование в энергогенерации затрудняется нестабильностью состава и наличием большого количества примесей, что требует дополнительных затрат на очистку («осушку») газа. В химической промышленности содержащиеся в ПНГ углеводороды могут использоваться для производства пластических масс и каучука или служить сырьем при производстве ароматических углеводородов, высокооктановых моторных топлив и сжиженных углеводородных газов, в частности, сжиженного пропан-бутана технического (СПБТ).

Основные проблемы с утилизацией ПНГ формируются за счет малых и средних удаленных месторождений, доля которых продолжает стремительно увеличиваться. Однако организация сбора газа с таких месторождений по схемам, предложенным для строительства крупных газоперерабатывающих заводов, является весьма капиталоемким мероприятием, требует значительного времени для реализации, не позволяет утилизировать нефтяные газы концевых ступеней сепарирования и фактически неприменима к территориально разобщенным малым и средним месторождениям.

Альтернативным выходом в рациональном использовании ПНГ малых и средних удаленных месторождений является его переработка непосредственно на участках в моторные топлива на малогабаритных установках и тем самым достигнуть уровня утилизации до 100 %. Наиболее привлекательным решением проблемы утилизации ПНГ является его переработка в жидкие углеводороды (процесс «GTL»), поставку которой возможно организовать автотранспортом или трубопроводным транспортом в смеси с минеральной нефтью.

И в этом плане предлагается большое количество различных вариантов технологий GTL (Sasol (ЮАР), Royal Dutch/Shell, Exxon Mobil, Syntroleum, Rentech, ConocoPhilips, BP, ChevronTexaco, Euroil Ltd) и все они базируются на совмещении 3 стадий:

1) получение синтез-газа;
2) синтез Фишера-Тропша (СФТ);
3) гидрооблагораживание [2].

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – процесс, позволяющий получать моторное топливо из любого углеродсодержащего сырья (природного и попутного нефтяного газа, угля и биомассы) через промежуточную стадию генерации синтез-газа. Продукты, получаемые в процессе СФТ, различаются в зависимости от типа используемого катализатора; так, на катализаторах, содержащих железо, образуются преимущественно олефиновые углеводороды и кислородсодержащие соединения. На кобальтсодержащих катализаторах образуются смеси с преобладанием н-парафинов. И в связи с этим необходимо включение в процесс стадии гидрооблагораживания (гидрокрекинг-гидроизомеризация) [2].

СФТ – это экзотермический процесс, поэтому обеспечение хорошего отвода тепла необходимо для предупреждения локальных перегревов поверхности катализатора. Проведение процесса в газовой фазе позволяет протекать реакции на более высоких скоростях и снижает диффузионные ограничения, но неполный отвод тепла приводит к чрезмерному метанированию, а также к образованию высокомолекулярных продуктов (восков), которые конденсируются в порах катализатора [3]. Жидкая фаза процесса обеспечивает хороший отвод тепла и снижение образования высокомолекулярных восков, но жидкофазная реакция имеет ограничения по массопереносу для транспортировки газообразных реагентов на поверхность катализатора.

Таким образом, проведение процесса СФТ в сверхкритических условиях представляет собой интерес для улучшения тепло- и массопереноса, а также возможности растворения высокомолекулярных продуктов в сверхкритических условиях.

Особый интерес представляет возможность прямого получения изоалканов из синтез-газа. Прямой синтез углеводородов изостроения возможен на бифункциональных катализаторах.

В связи с чем был исследован СФТ в сверхкритических условиях на бифункциональных катализаторах на основе кислотно-активированного монтмориллонита и цеолита Y нанесенным нанопорошком кобальта методом механоактивации.

Синтез-газ состоит из водорода и оксида углерода, критические параметры (температура и давление) которых: –239,9 ºС и –139 ºС, 1,3 МПа и 3,5 МПа для H_2 и CO соответственно. Процесс проводили при фиксированной температуре 220 °С и в интервале давлений 1,5–9,0 МПа, соотношение H_2/CO ~2,1.

Результаты исследований показали, что можно выделить три характерные области:

- первая область – в интервале давлений 1,5–3,0 МПа максимальный выход составляет порядка 70 г/нм^3, а селективность по изоалканам C_{5+} устанавливается в районе 75 %;
- вторая область – в интервале давлений 3,0–4,5 МПа характеризуется выходом изоалканов 98 г/нм^3 и селективностью порядка 90 % соответственно;
- третья область – в интервале 4,5 МПа и выше характеризуется увеличением выхода жидких углеводородов с преобладанием неразветвленных алканов, а выход изоалканов C_{5+} снижается ниже 10 г/нм^3 при 9,0 МПа.

Можно предположить, что увеличение выхода жидких углеводородов происходит благодаря снижению диффузионных ограничений, увеличению доступности пор катализатора и экстракции углеводородных продуктов (прекурсоров кокса) с повышением давления, а снижение селективности по изоалканам в результате более быстрой десорбции углеводородов с поверхности и подавления тем самым вторичных реакций изомеризации на кислотных центрах.

Литература:

1. Книжников А., Пусенкова Н. Проблемы и перспективы использования нефтяного попутного газа в России / рабочие материалы ежегодного обзора проблемы в рамках проекта ИМЭМО РАН и WWF России «Экология и Энергетика». – М., 2009. – Выпуск 1. – С. 28.
2. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. – М. : ЦентрЛитНефтеГаз. – 2008. – С. 450.
3. Yokota K., Fujimoto K. Supercritical phase Fischer-Tropsch synthesis reaction // Fuel. – 1989. – № 68. – С. 255–256.

References:

1. Knizhnikov A., Pusenkova N. Problems and the prospects of use of oil associated gas in the Russia / work materials of the annual review of a problem within the project IMEMO RAHN and WWF of Russia «Ecology and Power». – M., 2009. – Release 1. – P. 28.
2. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. Gazchemistry. – M. : TsentrLitNefteGaz. – 2008. – P. 450.
3. Yokota K., Fujimoto K. Supercritical phase Fischer-Tropsch synthesis reaction // Fuel. – 1989. – No. 68. – P. 255–256.