



На правах рукописи

Ермолаев Илья Сергеевич

**Повышение эффективности процесса
получения синтетических жидких
углеводородов из природного газа**

05.17.07 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Отделе новых химических технологий и наноматериалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель:

доктор химических наук,
Мордкович Владимир Зальманович,
заведующий отделом новых химических технологий и
наноматериалов Федерального государственного
бюджетного научного учреждения «Технологический
институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Савостьянов Александр Петрович
профессор кафедры «Химические технологии»
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»

кандидат химических наук,
Вахрушин Павел Александрович
главный специалист службы исследований и разработок
Общества с ограниченной ответственностью
«Оргнефтехим-Холдинг»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский политехнический университет»

Защита состоится «18» июня 2019 г. в 12:00 на заседании Диссертационного совета Д 212.204.08, при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева: <https://diss.muctr.ru/author/1094/>.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.08



Вержичинская С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современном мире более 80 % потребления первичных источников энергии обеспечивается за счет горючих ископаемых. Получение и производство энергоносителей на базе углеродсодержащего сырья (природный и попутный газ, нефть, уголь) являются доминирующими и останутся таковыми в реальной перспективе на ближайшие десятилетия.

Производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, в процессе производства которой стоимость сырья возрастает в 8-10 раз, является основной задачей перерабатывающего сектора нефтегазовой отрасли. Необходимость снижения сжигания попутных газов нефтедобычи, нарастание доли трудноперерабатываемой нефти и ограниченность ее запасов, а также растущие требования к чистоте и качеству моторных топлив заставляют с особым вниманием рассматривать процессы газопереработки и углехимии для производства моторных топлив из альтернативного сырья, - в частности, из природного (ПГ) и попутных газов нефтедобычи.

Из большого количества путей монетизации газа на данный момент наиболее обещающей можно признать технологию производства синтетических жидких углеводородов (СЖУ). При этом, эффективность конверсии природного сырья в СЖУ является важнейшим фактором, определяющим целесообразность промышленного освоения такой технологии. Важность этого повсеместно признается, отдельные аспекты этой проблемы исследуются, однако в литературе имеется явный дефицит систематических исследований эффективности как функции особенностей технологической схемы и различных технологических параметров, особенно в случае получения жидкого продукта синтеза ФТ, без образования восков. Поэтому рассмотрение вопросов повышения эффективности технологии производства СЖУ из ПГ в рамках технологии СФТ представляется целесообразным и актуальным.

Целью данной работы является проведение анализа процесса получения СЖУ и выработка путей повышения его эффективности для создания энергосберегающей технологии получения СЖУ из ПГ на основе высокопроизводительных кобальтовых катализаторов СФТ минуя стадию гидрокрекинга продуктов.

Методы исследования. При решении задач диссертационной работы использовались современные методы термодинамического анализа, в том числе эксергетический анализ и комплексное моделирование энерготехнологии сложных схем с несколькими вложенными циркуляционными контурами.

Достоверность и обоснованность научных результатов и выводов гарантируется строгостью математического аппарата. Полученные результаты базируются на

непротиворечивых уравнениях материального и теплового баланса, классических уравнениях термодинамики. Достоверность подтверждается сопоставлением с литературными данными и с предоставленными ООО «ИНФРА технологии» (Москва) данными испытаний опытных и опытно-промышленных установок получения СЖУ.

Научная новизна. Впервые проведены детальные сравнительные энерготехнологические расчеты возможных схем получения СЖУ из ПГ с применением различных способов получения синтез-газа (СГ), а также варьированием технологическими параметрами различных блоков и способов переработки отходящих газов СФТ.

Показано, что незначительное изменение параметров СФТ приводит к существенным изменениям интегральной эффективности всей схемы. Наибольшее влияние оказывает увеличение глубины переработки СГ на стадии СФТ. При этом, оптимизация параметров СФТ является более действенным способом повышения эффективности, нежели оптимизация стадии получения СГ. Наибольшая эффективность технологии достигается с использованием схем на основе кислородной конверсии CH_4 при 2-х ступечатом СФТ и циркуляции отходящих газов (ОГ) СФТ в реактор конверсии CH_4 .

Для схем на основе паровой конверсии CH_4 установлено, что наибольшая эффективность достигается при увеличении температуры конверсии CH_4 и снижении количества подаваемой воды. При этом применение циркуляции CO_2 , образовавшегося в результате конверсии CH_4 и горения топлива, еще более существенно увеличивает эффективность таких схем, приближая ее к эффективности схем на базе кислородной конверсии CH_4 . В качестве альтернативы циркуляции CO_2 можно применять переработку ОГ СФТ посредством циркуляции, что позволяет компенсировать потери углерода в виде CO_2 .

Практическая значимость. Показаны и обоснованы пути повышения эффективности технологии получения СЖУ из ПГ. Полученные результаты являются практически значимыми, использованы при проектировании и строительстве установки компании ООО «ИНФРА Технологии» и могут быть применены для создания промышленной технологии получения СЖУ при проектировании заводов большой мощности.

На защиту выносятся следующие результаты:

- влияние параметров конверсии метана на эффективность технологии, вывод о выборе оптимальных параметров;
- влияние параметров СФТ на эффективность технологии, вывод о выборе параметров;
- влияние различных способов переработки ОГ СФТ на эффективность технологии и вывод о выборе оптимальных путей переработки данных газов;
- результаты сравнительного анализа оптимальных схем и вывод о выборе наиболее эффективной схемы получения СЖУ.

Апробация результатов работы. Отдельные результаты работы были представлены на различных конференциях: Российский конгресс по катализу «Роскатализ» (Москва, 3-7 октября 2011 г.), IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием (Москва, 18-23 марта 2012 г.), XX International Conference on Chemical Reactors «Chemreactor-20» (Люксембург, 3-7 декабря 2012 г.), The 10th Natural gas conversion symposium (Доха, 2-7 марта 2013 г.), The 7th Tokyo conference on advanced catalytic science and technology «TOCAT7» (Киото, 1-6 июня 2014 г.), 12 Европейский конгресс по катализу «EuropaCat-XII» (Казань, 30 августа – 4 сентября 2015 г.), The 11th Novel gas conversion symposium (Тромсё, 5-9 июня 2016 г.), XVI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии - 2016» с элементами школы молодых ученых (Москва, 10-15 октября 2016 г.), XII Международная конф. молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, Московская обл., 17-21 сентября 2018 г.).

Публикации. На основе полученных результатов опубликованы тезисы 10 докладов и 6 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах, а также 1 патент.

Личный вклад автора. Автором самостоятельно выполнены поиск и систематический анализ литературных данных по теме диссертационной работы, проведение технологических расчетов, составление моделей технологических процессов и их термодинамический анализ, поиск возможных путей оптимизации технологии и представление полученных результатов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 199 стр. машинописного текста, содержит 51 таблицу и 99 рисунков. Список цитируемой литературы включает 172 наименования. Работа состоит из введения, 6 глав, основных выводов по работе, списка цитируемой литературы и 6 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задача исследования, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, их достоверность, основные положения, выносимые на защиту, а также данные о структуре и объеме диссертационной работы.

В первой главе изложены литературные сведения об особенностях конверсии СН₄ и СФТ, а также ряда вспомогательных процессов в технологии получения СЖУ из ПГ. Рассмотрены основы термодинамического анализа химико-технологических систем (ХТС). Показаны современные технологические процессы, их аппаратное оформление и влияние основных параметров на сами процессы и на технологию в целом. Рассмотрены принципиальные технологические схемы получения СЖУ из ПГ, а также вопросы, связанные с оптимизацией схем.

Во второй главе изложена методика проведения термодинамического анализа, выбор параметров моделей, принципы построения схем и расчета. Моделирование процессов осуществлялось с использованием программного обеспечения HYSYS V8.8. На рис. 1 представлена блок-схема рассматриваемого процесса и взаимосвязи между блоками в технологической цепочке. На

блок-схеме представлены основные параметры, рассмотренные в данной работе. Как видно, схема обладает большим числом прямых и обратных связей, как внешних, так и внутренних. Их изменение будет сильно сказываться на эффективности технологии в целом.

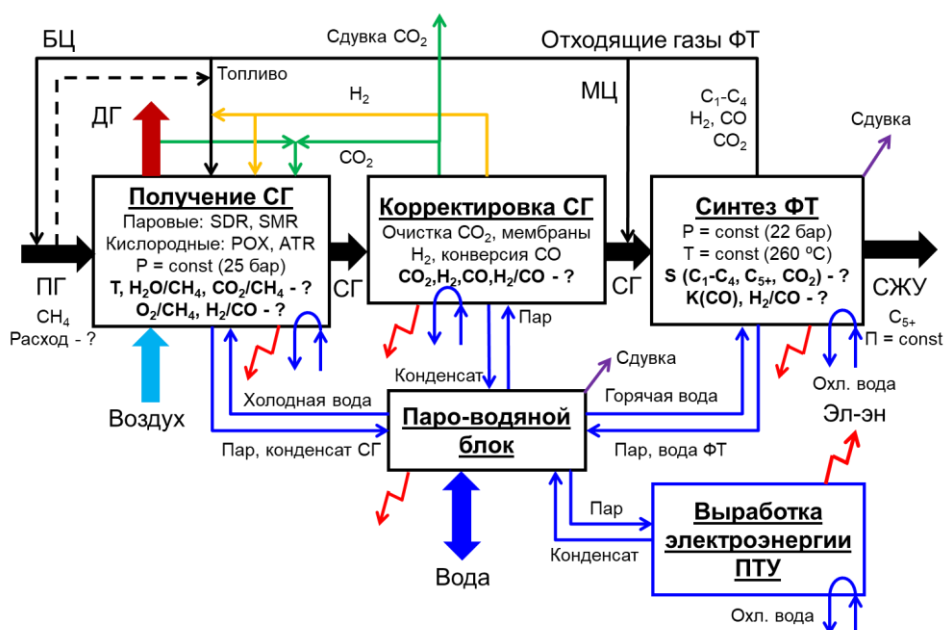


Рис. 1. Блок-схема технологического процесса получения СЖУ.

На первом этапе были построены технологические схемы и расчетные модели исследуемых ХТС. В качестве модельного газа был выбран газ с содержанием CH_4 – 80 % мольн. Важно отметить, что расчет проводился при фиксированных производительности по СЖУ и нормальных параметрах окружающей среды.

На втором этапе были составлены материальные и тепловые балансы исследуемых ХТС и рассчитаны значения основных составляющих эксергии рассматриваемых потоков (физическую $E_{\text{физ}}$ и химическую $E_{\text{хим}}$), как для схемы в целом, так и для укрупненных блоков и отдельных аппаратов.

Общая эксергия потока равна:

$$E = E_{\text{физ}} + E_{\text{хим}} = G \cdot (e_{\text{физ}} + e_{\text{хим}}), \text{ где } G - \text{расход рассматриваемого потока вещества.}$$

Удельное значение физической эксергии находят по следующему уравнению:

$$e_{\text{физ}} = h - h_0 - T_0(s - s_0), \text{ где } h, h_0 \text{ и } s, s_0 - \text{энтальпия и энтропия рассматриваемого энергоносителя в текущем состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой; } T_0 - \text{температура окружающей среды.}$$

Удельное значение химической эксергии любого соединения z имеет вид (согласно методике расчета химической эксергии веществ В. С. Степанова):

$$e_z = \sum m_j \cdot e_j^0 + \Delta G_z^0, \text{ где } m_j - \text{количество } j\text{-го элемента в долях; } e_j^0 - \text{химическая эксергия } j\text{-го элемента (простого вещества), входящего в состав вещества } z; \Delta G_z^0 - \text{стандартная свободная энергия Гиббса образования вещества } z.$$

Зная удельные значения химических эксергий соединений, входящих в состав рассматриваемого потока, можно определить конечное значение его химической эксергии:

$$e_{\text{хим}} = \sum_z v_z \cdot e_z, \text{ где } v_z - \text{доля } z\text{-го химического соединения в единице потока вещества.}$$

На третьем этапе был проведен термодинамический анализ исследуемых ХТС, найдены наиболее эффективные схемы и пути повышения их эффективности. Рассчитаны потребление и производство электроэнергии (эл/эн) с учетом КПД машин, составлены эксергетические балансы и графики. Для характеристики анализируемых ХТС были использованы такие критерии как эксергетический КПД η_{ex} и углеродная эффективность $C_{\text{эфф}}$.

В третьей главе представлен термодинамический анализ технологии получения СЖУ на базе паровой конверсии CH_4 (далее – паровые схемы). Основное влияние на процесс паровой конверсии будут оказывать P , T и количество окислителей H_2O и CO_2 . Давление конверсии было принято 25 бар, исходя из поддержания P синтеза ФТ. В качестве базовых параметров были выбраны T конверсии 900°C и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,1$ с получением СГ с $\text{H}_2/\text{CO} = 2$. Для данного СГ были приняты следующие параметры работы реактора СФТ: $P = 22$ бар, $T = 260^\circ\text{C}$, конверсия CO 72 %; параметр молекулярно-массового распределения - α парафиновых углеводородов – 0,75, олефиновых – 0,54; мольные селективности образования продуктов – метана 25 %, парафинов 57,9 %, олефинов 16,5 %, диоксида углерода 0,64 % (таблица 1).

Таблица 1.

Состав жидких продуктов синтеза ФТ.

Фракция		$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$	$i\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}	СУММА
Бензин	C_{5-10}	54,05	10,42	6,63	71,10
Дизель	C_{11-18}	20,40	5,05	0,32	25,77
Воски	C_{19+}	3,13	0,00	0,00	3,13
Сумма C_{5+} , масс. %		77,58	15,47	6,95	100,00

По результатам анализа существующих технологий, в качестве базовой была выбрана схема с пароуглекислотной конверсией CH_4 . В данном способе, для контроля $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ осуществляется подача CO_2 , извлекаемого из СГ и частично из дымовых газов (ДГ) посредством абсорбции раствором МДЭА (схема SDR МДЭА). Технологическая схема, а также входные и выходные эксергетические потоки процесса представлены на рис. 2 и 3.



Рис. 2. Эксергетические потоки ХТС получения СЖУ на базе паровой конверсии метана: $E_{\text{ПГ}}$ – эксергия ПГ; $E_{\text{эл/эн}}$ – необходимая мощность электроприводов машин; $E_{\text{вода}}$ и

$E_{\text{воздух}}$ – эксергия питательной/охлаждаемой воды и воздуха; $E_{\text{СЖУ}}$ – эксергия целевого продукта; $E_{\text{ПТУ}}$ – эл/эн из паровой турбины; $E_{\text{ДГ}}$ – эксергия ДГ; $E_{\text{вода}}$ – эксергия охлаждающей воды; $E_{\text{сдувки}}$ – эксергия сдувок.

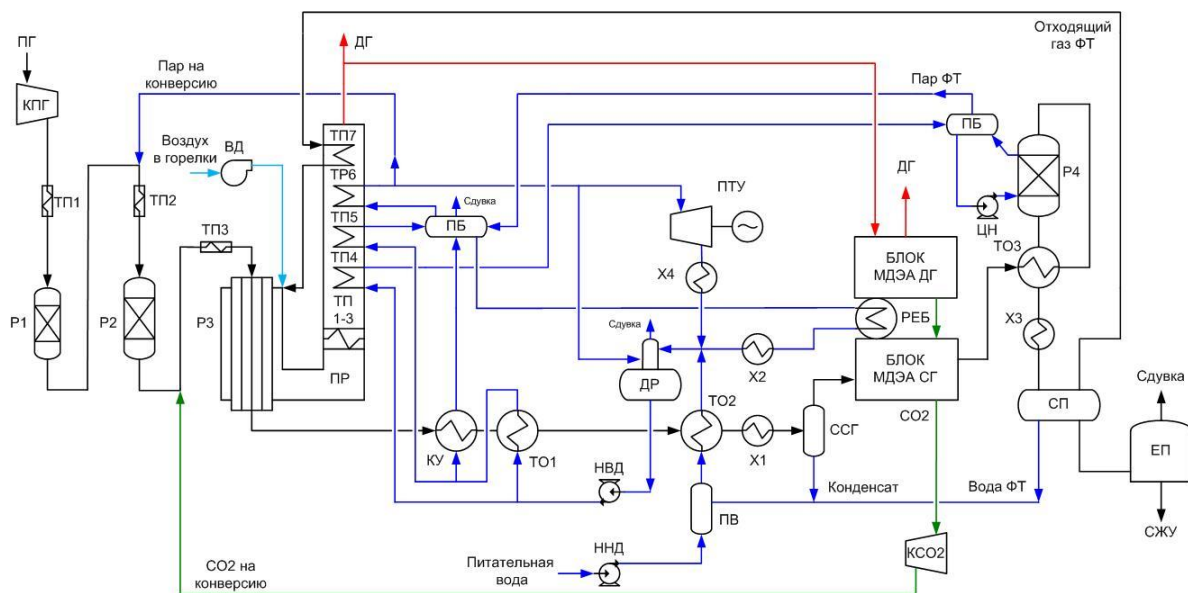


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема SDR МДЭА: P1 – реактор сероочистки; P2 – предриформер; P3 – пароуглекислотный риформер; P4 – реактор СФТ; ПР – печь; ТП1-7 – теплообменники конвективной части печи риформера; КУ – котел-утилизатор; РЕБ – ребойлер; ПБ – паровой барабан; X1-4 – водяные холодильники; ТО1-3 – теплообменники; ДР – деаэратор; ССГ – сепаратор СГ; СП – сепаратор продуктов; ЕП – емкость продуктов; ПВ – приемник воды; Блок МДЭА СГ и ДГ – блок извлечения CO_2 из СГ и ДГ; КПГ – компрессор ПГ; КСО2 – компрессор CO_2 ; ВД – воздухоудвка; ННД и НВД – насосы низкого и высокого давления; ЦН – циркуляционный насос; ПТУ – паротурбинная установка.

Полный эксергетический КПД рассматриваемой ХТС будет равен:

$$\eta_{\text{ex}}^{\text{полн}} = \frac{E_{\text{СЖУ}} + E_{\text{ПТУ}} + E_{\text{ДГ}} + E_{\text{вода}} + E_{\text{сдувки}}}{E_{\text{ПГ}} + E_{\text{эл}}}.$$

Влияние циркуляции CO_2 на эффективность технологии на базе паровой конверсии.

Для изучения влияния CO_2 , помимо базовой схемы SDR МДЭА были рассмотрены варианты схем с уменьшенным количеством извлекаемого и циркулирующего CO_2 , это схема SDR ГИБРИД и SMR МЕМБРАНА. Здесь H_2/CO регулируется посредством извлечения лишнего H_2 из потока СГ на мембранах, при этом в схеме SDR ГИБРИД возврат CO_2 происходит только из СГ, а в схеме SMR МЕМБРАНЫ весь CO_2 из СГ выбрасывается в атмосферу. Результаты расчета схем с базовыми параметрами показаны на рис. 4 и 5.

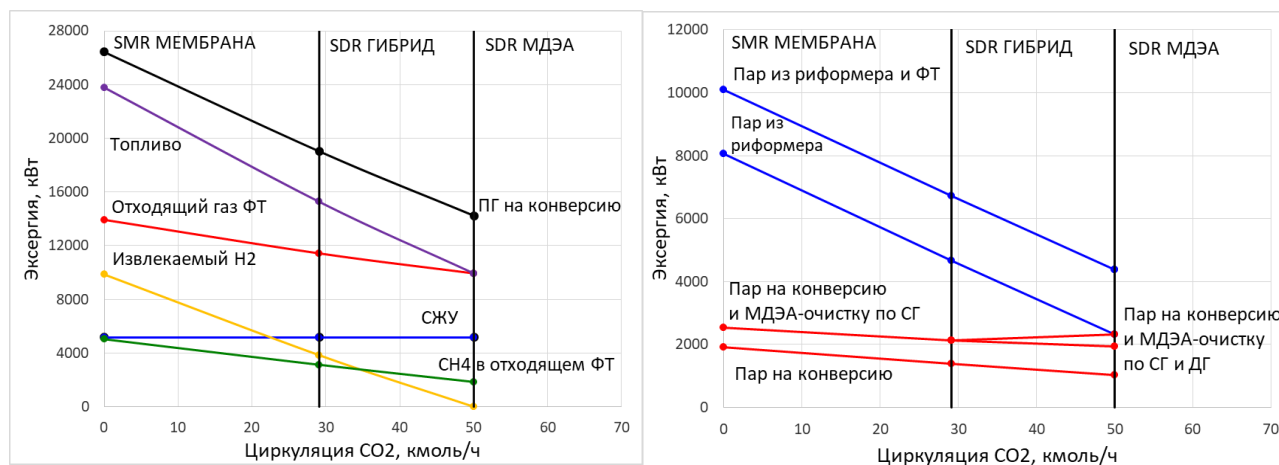


Рис. 4. Влияние циркуляции CO_2 на основные эксергетические потоки паровых схем.

С увеличением циркуляции CO_2 потребление ПГ на конверсию равномерно снижается почти в 2 раза, тем самым повышается $C_{\text{эфф}}$ технологии. Тепловая нагрузка риформера снижается на треть. Анализ состава сухого СГ показал, что количество CO , образованного в результате реакции конверсии CH_4 для всех схем постоянно и не зависит от циркуляции CO_2 . При этом со снижением циркуляции возрастает количество H_2 , который используется в качестве топлива. Соотношение H_2/CO в СГ будет расти от 2 в случае схемы SDR МДЭА, до 2,78 в случае SMR ГИБРИД, и до 3,96 в случае схемы SDR MEMBRANA.

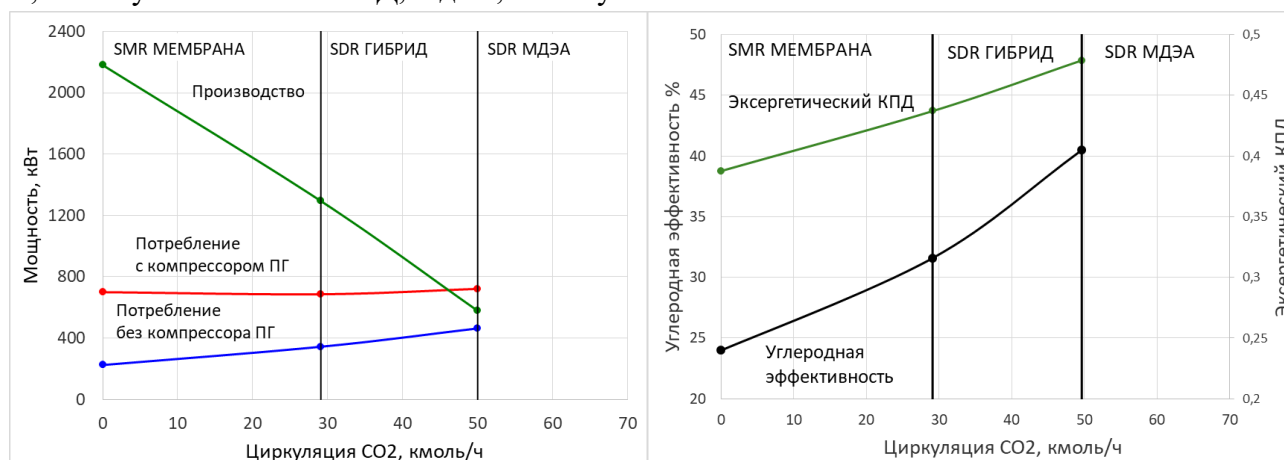


Рис. 5. Влияние циркуляции CO_2 на потребление/производство электроэнергии (слева) и на эффективность (справа) паровых схем.

Отходящий газ СФТ наряду с H_2 используется в качестве топлива в печи риформера. Анализ показал, что его эксергия будет определяться в основном количеством остаточного CH_4 конверсии. Таким образом, со снижением циркуляции CO_2 возрастает эксергия топлива, что влечет за собой рост выработки пара риформером как показано на рис. 4 справа. Выработка пара в блоке СФТ практически постоянна. При этом, потребление пара на конверсию возрастает из-за роста потребления ПГ, а потребление пара на МДЭА-очистку напротив снижается. С ростом выработки пара, возрастает и производство эл/эн. Как видно на рис. 5 со снижением циркуляции CO_2 остается много лишней эл/эн. При этом ее

потребление без учета КПП снижается из-за снижения потребления KCO_2 , тогда как с учетом КПП, за счет роста перерабатываемого ПГ, потребление эл/эн не зависит от циркуляции.

Таким образом, с повышением CO_2 $C_{эфф}$ технологии возрастает с 24 до 41 %, η_{ex} увеличивается с 0,388 до 0,479 (рис. 5). Также в работе отмечено, что с ростом извлечения H_2 из мембран, повышается потребность установки в свежей воде, так как вода в риформере тратится на производство по сути лишнего H_2 . Так, в случае максимального возврата CO_2 в схеме SDR МДЭА потребление питательной воды составляет 73 кг/ч, а в случае снижения подачи CO_2 до 0 в схеме SMR МЕМБРАНЫ воды необходимо подать уже 1519 кг/ч.

Влияние параметров стадии конверсии CH_4 на эффективность технологии.

Для наиболее эффективной схемы SDR МДЭА рассмотрено влияние основных параметров стадии конверсии CH_4 . Результаты расчетов влияния $T_{\text{конв}}$ и соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ приведены на рис. 6 и 7. На данных рисунках вертикальной линией показаны базовые значения $T_{\text{конв}} = 900^\circ\text{C}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,1$. Слева от данной линии представлено влияние температуры, справа влияние количества воды.

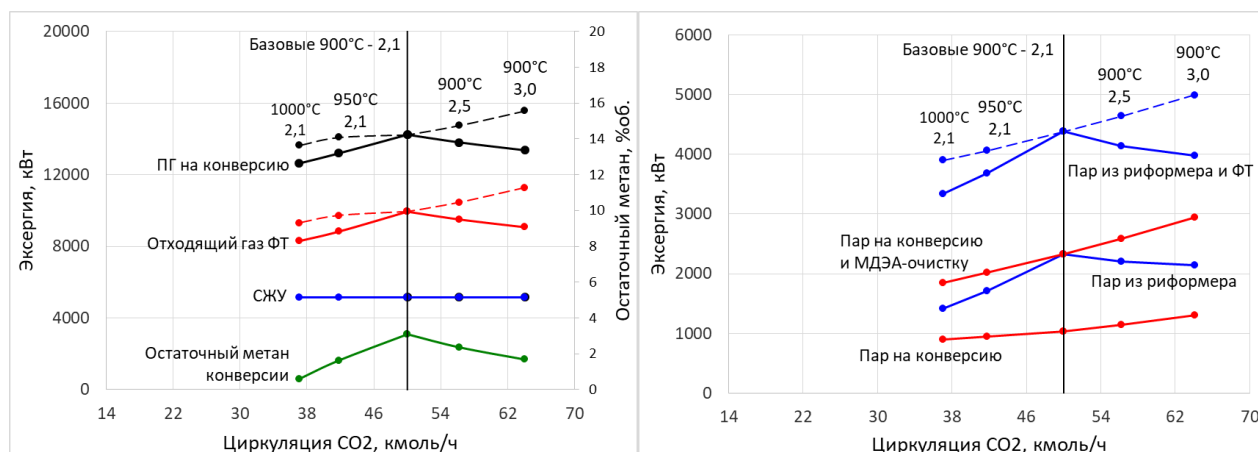


Рис. 6. Влияние параметров конверсии CH_4 на основные эксергетические потоки схемы SDR МДЭА. Пунктиром – с использованием дополнительного топлива.

Видно, что при фиксированной производительности по СЖУ, увеличение $T_{\text{конв}}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ приводит к уменьшению количества ПГ вследствие роста степени конверсии CH_4 . При увеличении $T_{\text{конв}}$ или $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ эксергия ОГ будет снижаться вследствие роста конверсии CH_4 . Снижается и выработка пара печи риформера (рис. 6, справа). Видно, что в отличие от базовой схемы, в случае увеличения рассматриваемых параметров вырабатываемого пара уже не будет хватать на суммарное потребление пара, что приводит к необходимости использования пара СФТ. Для того, чтобы компенсировать данный пар, необходимо подать дополнительное количество ПГ в виде топлива, как показано на рисунках пунктирной линией. При этом неизбежно происходит снижение эффективности технологии.

Увеличение $T_{\text{конв}}$ приводит к снижению CO_2 в СГ, в то время как увеличение количества воды – наоборот. Вследствие этого, при снижении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ и повышении $T_{\text{конв}}$

потребление пара как на конверсию, так и на МДЭА-очистку будет снижаться. Поэтому, наиболее эффективно снижать количество воды и повышать температуру.

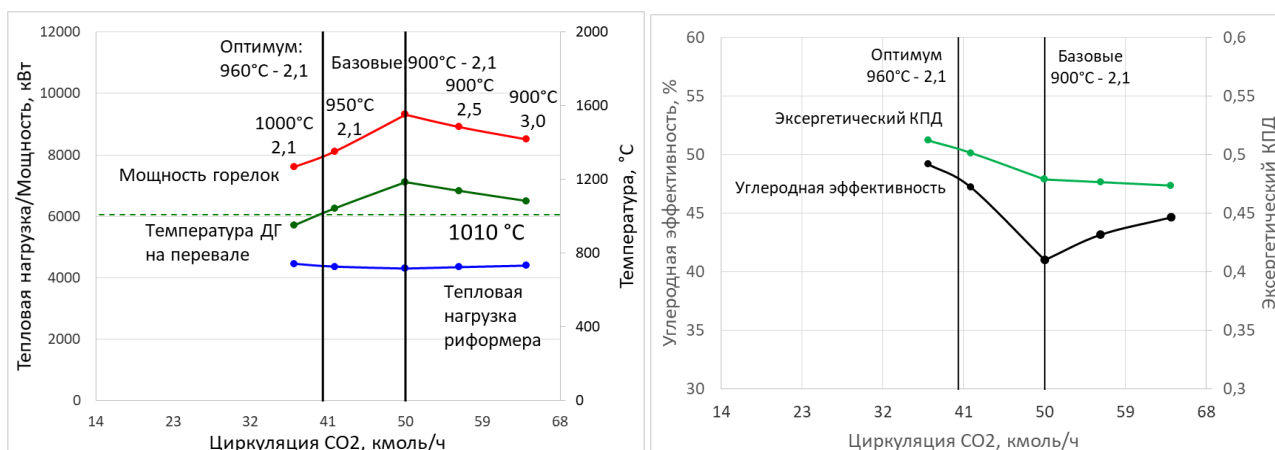


Рис. 7. Влияние параметров конверсии CH_4 на параметры работы риформера (слева) и на эффективность технологии (справа) схемы SDR МДЭА.

Из расчета следует, что тепловая нагрузка риформера ($Q_{\text{риф}}$) не зависит от параметров конверсии и остается практически постоянной и равной в среднем 4350 кВт. При этом снижение эксергии топливного газа приводит к уменьшению температуры ДГ на перевале печи риформера. При $T_{\text{конв}} = 960^\circ\text{C}$, температура ДГ составит 1010°C , и обеспечит минимально принятую в расчетах разницу с $T_{\text{конв}}$ в 50°C . Таким образом, оптимальными параметрами стадии паровой конверсии CH_4 для схемы SDR МДЭА будут $T_{\text{конв}} = 960^\circ\text{C}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2,1$. Значение $C_{\text{эфф}}$ возрастет до 47,7 %, а η_{ex} составит 0,505 (рис. 7).

Влияние параметров стадии синтеза ФТ на эффективность технологии.

Анализ влияния H_2/CO в перерабатываемом СГ на стадию СФТ и технологию в целом показал, что его снижение приводит к уменьшению конверсии CO (рис. 8). Однако эффективность технологии при этом возрастает вследствие повышения параметра ММР альфа парафинов и соответствующей селективности по жидким углеводородам C_{5+} .

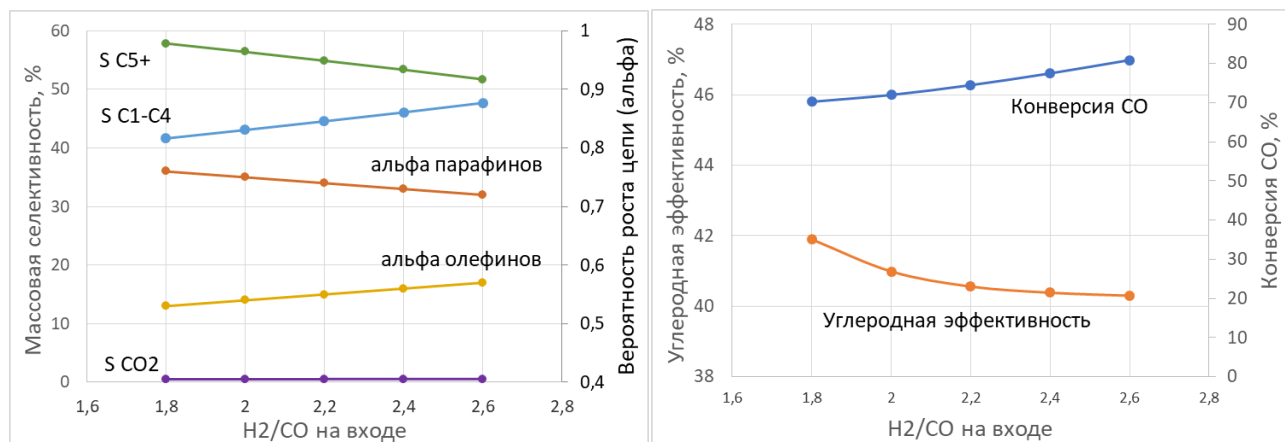


Рис. 8. Влияние H_2/CO на основные параметры СФТ и эффективность SDR МДЭА.

Найдено, что при снижении H_2/CO в СГ с 2,6 до 1,8, $C_{эфф}$ схемы SDR МДЭА возрастает с 40,3 до 41,9 %. При этом в ОГ СФТ соотношение снижается с 4,09 до 0,83 соответственно. С точки зрения обеспечения достаточного количества H_2 в процессе синтеза минимальное H_2/CO было принято равным 1,8. Также анализ показал, что наиболее эффективно снижать H_2/CO нежели изменять параметры конверсии. С учетом этого было найдено, что наибольшая эффективность схемы SDR МДЭА за проход достигается при $H_2/CO = 1,8$, $T_{конв} = 950$ °С и $H_2O/CH_4 = 2,1$. $C_{эфф}$ технологии при этом будет равна 48,5 %, а η_{ex} составит 0,513.

Влияние переработки отходящих газов синтеза ФТ на эффективность технологии.

Рассмотрены следующие пути переработки ОГ СФТ: 1) подача ОГ обратно в реактор СФТ (малая циркуляция МЦ); 2) подача ОГ в последующий реактор СФТ (каскадная схема); 3) подача ОГ СФТ в реактор конверсии CH_4 (большая циркуляция БЦ).

Анализ влияния МЦ на состав и объем перерабатываемого газа в реакторе СФТ показал, что при смешении свежего СГ с $H_2/CO = 2$, и ОГ с $H_2/CO = 1,43$, результирующее H_2/CO будет снижаться. Поэтому, для обеспечения требуемого состава СГ необходимо в блоке конверсии вырабатывать дополнительный H_2 . Увеличение циркуляции свыше 60 % приводит к сильному росту объема газа за счет накопления углеводородов C_1-C_6 и N_2 .

С увеличением МЦ до 83 % суммарная конверсия CO возрастает. Соответственно потребление ПГ снижается и повышается эффективность технологии. Вследствие более глубокой переработки СГ эксергия ОГ СФТ снижается, и уменьшается температура ДГ на перевале печи. Отсюда максимальная МЦ составит 71 %. Конверсия CO составит 90 %. Мощность всей стадии получения СГ снижается на четверть. Снижаются и все остальные параметры, потребление и производство пара, а также эл/эн. При этом вырабатываемого пара хватает для всей установки, а эл/эн только до МЦ 46 % (без КПП). Таким образом, при максимальном значении МЦ 71% в схеме SDR МДЭА $C_{эфф} = 55,41$ %, а $\eta_{ex} = 0,551$ (рис.9).

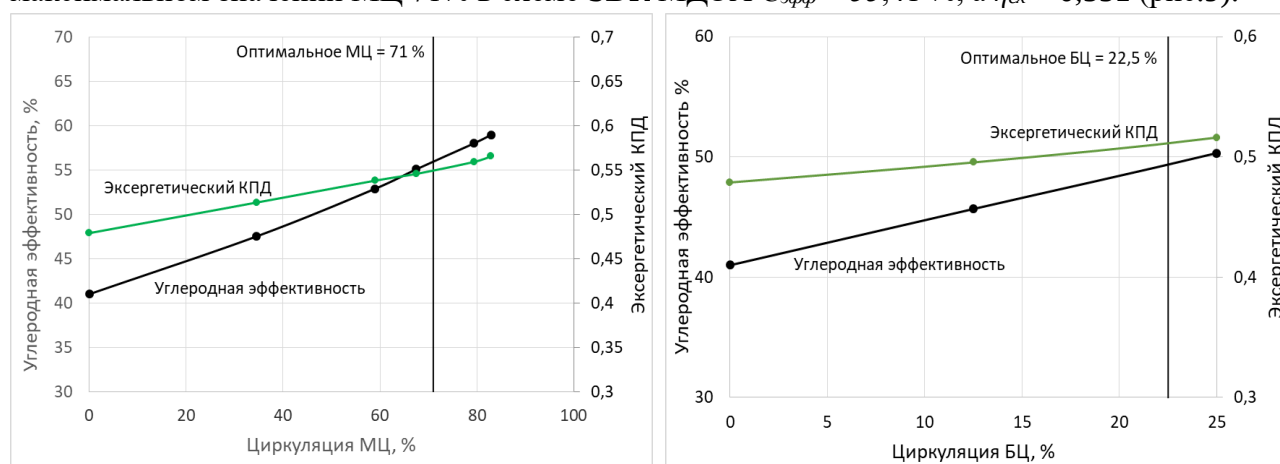


Рис. 9. Влияние МЦ (слева) и БЦ (справа) на эффективность SDR МДЭА.

С увеличением БЦ необходимое количество ПГ на конверсию также снижается, однако в отличие от МЦ, происходит замещение необходимого ПГ отходящим газом СФТ и

энергетические затраты на стадию получения СГ не снижаются. При этом $Q_{\text{риф}}$, потребление пара и эл/эн (без КПП) практически постоянны, а производство пара и эл/эн падает существенно. Вырабатываемого пара хватает на всю установку, а вот эл/эн хватает только до БЦ 10 % (без КПП). Максимальная БЦ составит 22,5 %, при этом $C_{\text{эфф}} = 49$ %, а $\eta_{\text{ex}} = 0,514$.

Также для SDR МДЭА были рассмотрены каскадные схемы СФТ с регулированием H_2/CO посредством извлечения H_2 из свежего СГ и из ОГ СФТ, а также посредством добавления свежего СГ. Анализ показал, что в данном случае оптимизация приводит к результатам, аналогичным случаю использования МЦ. Оптимальным вариантом будет 2 ступени синтеза с H_2/CO по ступеням равным 2,0 и 1,9, в котором дополнительный H_2 извлекается из потока свежего СГ. Эффективность технологии будет также ограничена температурой ДГ на перевале печи и составит 55,72 %, а $\eta_{\text{ex}} = 0,554$.

Сравнение результатов полученных при анализе схем с паровой конверсией CH_4 .

Как показали результаты, оптимизация параметров отдельных стадий не приводит к максимальному росту эффективности. Наибольшая эффективность схем на базе паровой конверсии достигается за счет увеличения глубины переработки СГ путем использования МЦ 71 % или каскадной схемы синтеза с извлечением H_2 из СГ. Использование БЦ менее эффективно.

Результаты оптимизации технологии на базе паровой конверсии метана. **Таблица 2.**

Основные параметры	SDR МДЭА Базовая	SDR МДЭА Каскад
Углеродная эффективность ($C_{\text{эфф}}$), %	41	55,72
Эксергетический КПД (η_{ex})	0,479	0,554
Тепловая нагрузка риформера ($Q_{\text{риф}}$), кВт	4302	3235
Основные эксергетические потоки, кВт:		
ПГ на технологию	14329	10922
Топливо (отходящий газ СФТ)	9936	6016
СЖУ	5154	5154
Паровой цикл, кВт:		
Потребление/Производство	2332/4379	1661/2839
Электроэнергия, кВт:		
Потребление с/без КПП	721/463	516/319
Производство	578	280

В четвертой главе представлен термодинамический анализ технологии получения СЖУ на базе кислородной конверсии CH_4 (далее – кислородные схемы) и ее вариаций.

Рассмотрена технология получения СЖУ, где для получения СГ используются способы конверсии, в которых основным окислителем является O_2 , это парциальное окисление (схема РОХ) и автотермический риформинг (схема АТР). Технологически данные способы отличаются друг от друга тем, что в случае АТР необходимое H_2/CO в СГ получается непосредственно в риформере, посредством оптимальной подачи O_2 и H_2O . В случае же

РОХ, H_2/CO в СГ получается заниженным, его повышение происходит далее, в отдельном реакторе конверсии CO. В остальном, схемы РОХ и АТР аналогичны.

Влияние количества кислорода O_2 на эффективность технологии.

Результаты расчета базовых схем РОХ и АТР приведены на рис. 10 – 12. При увеличении O_2/CH_4 от 0,475 до 0,58 для обеих схем происходит уменьшение количества ПГ на конверсию (рис. 16), при резком росте конверсии CH_4 . При значении $O_2/CH_4 = 0,58$ достигается оптимальное значение подачи O_2 , при котором потребление ПГ минимально, и достигается макс. эффективность технологии. Дальнейшее увеличение O_2/CH_4 приводит к избытку O_2 и необходимости увеличения ПГ, наблюдается плавное снижение остаточного CH_4 в смеси.

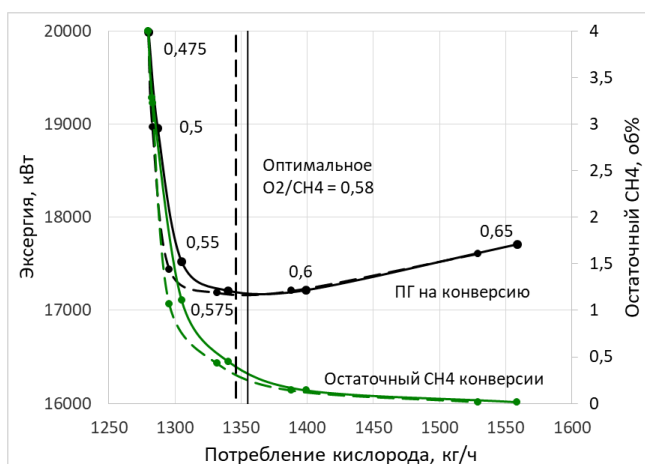


Рис. 10. Влияние количества O_2 на основные потоки базовых кислородных схем (РОХ – сплошная, АТР – пунктирная).

МДЭА-очистку также одинаковое. А вот потребление пара на конверсию в случае АТР больше, чем в РОХ. Причем для АТР с увеличением подачи O_2 характерен рост потребления пара.

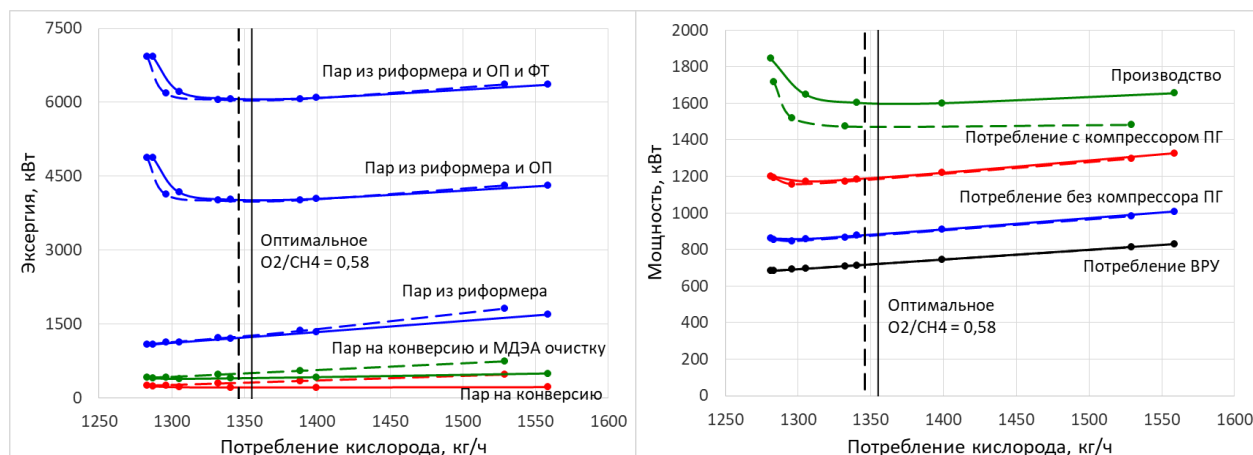


Рис. 11. Влияние количества O_2 на производство и потребление водяного пара (слева) и электроэнергии (справа) базовых кислородных схем (РОХ – сплошная, АТР – пунктирная).

В случае РОХ для увеличения H_2/CO используется вода, содержащаяся в потоке СГ после риформера. Данное обстоятельство влияет на производство эл/эн. Как видно из рис. 11 (справа), в случае схемы РОХ ее вырабатывается больше. Так как стадия извлечения кислорода ВРУ наиболее затратная, то с ростом подачи O_2 растет потребление эл/эн, причем схема АТР потребляет несколько меньше эл/эн.

Таким образом, максимальная эффективность технологии на базе кислородной конверсии для обеих базовых схем РОХ и АТР будет одинакова. При оптимальном $O_2/CH_4 = 0,58$, $C_{эфф}$ составит 34,2 % (рис. 12). Однако, η_{ex} схемы РОХ несколько выше – 0,454, против 0,448 для схемы АТР из-за меньшего потребления воды. Поэтому схему РОХ приняли как оптимальную. Стоит отметить, что эта разница будет расти с ростом необходимого H_2/CO .

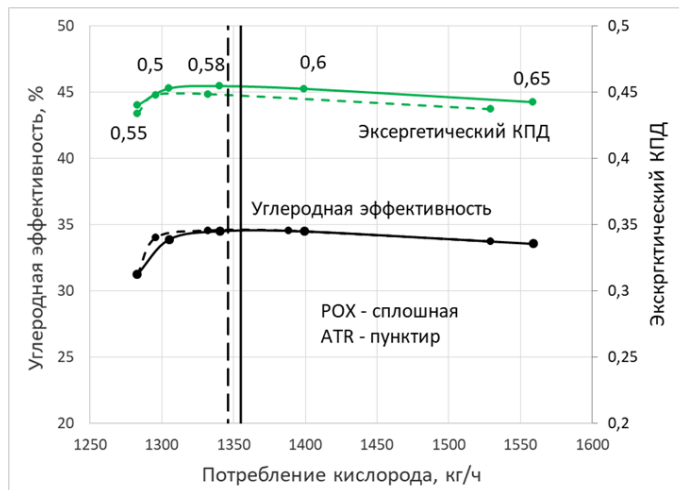


Рис. 12. Влияние количества O_2 на эффективность базовых кислородных схем.

Влияние переработки отходящих газов синтеза ФТ на эффективность технологии.

Анализ показал, что так как кислородные схемы не требуют внешнего подвода тепла в зону реакции конверсии, а потребление пара низкое. При этом образуется большое количество свободного тепла, которое можно использовать для более глубокой переработки ОГ СФТ. Предпочтительным вариантом повышения эффективности технологии является увеличение глубины переработки СГ посредством применения каскада. Остаточную сдвuku в виде легких углеводородов целесообразно подавать в риформер для увеличения выработки СГ путем использования БЦ.

На рис. 13 представлены результаты расчета влияния БЦ на технологию РОХ с использованием двухступенчатой каскадной схемы синтеза при минимальном H_2/CO по ступеням равным 1,8 и 1,8. Использование только каскадной схемы приводит к уменьшению потребления ПГ на 27,5 %, при этом в остатке остается порядка половины всей эксергии ОГ СФТ. Подача данного потока в реактор конверсии посредством БЦ 95 % приводит к дальнейшему снижению потребления ПГ до 48,2 % по сравнению с базовой схемой.

С ростом БЦ до 95 % потребление пара на конверсию практически постоянно, а потребление на МДЭА-очистку слабо растет, вследствие незначительного накопления CO_2 . При БЦ 95 % эксергия ОГ СФТ снижается практически до нуля, соответственно снижается и

производство пара. Поэтому для нужд установки необходимо использовать пар СФТ. Анализ баланса эл/эн показал, что при БЦ 95 % ее недостаточно на потребление даже стадии ВРУ.

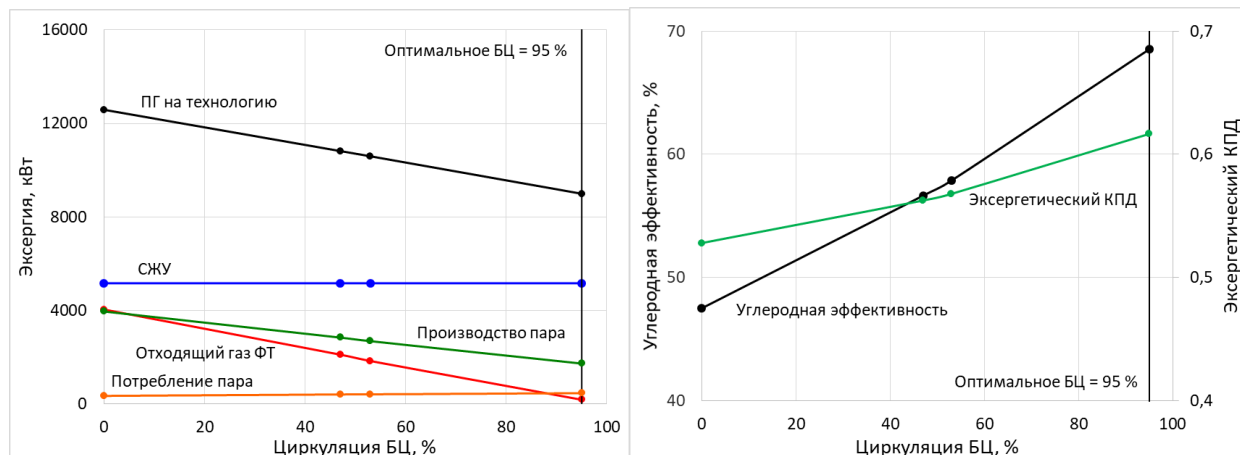


Рис. 13. Влияние БЦ на основные эксергетические потоки (слева) и эффективность (справа) каскадной схемы РОХ.

Таблица 3.

Сравнение оптимальной схемы получения СЖУ на базе кислородной конверсии.

Основные параметры	РОХ Базовая	РОХ Каскад БЦ 95%
Углеродная эффективность ($C_{эфф}$), %	34,13	68,53
Эксергетический КПД (η_{ex})	0,454	0,617
Тепловая нагрузка риформера ($Q_{риф}$), кВт	1510	1095
Потребление O_2 , кг/ч	1355	997
Основные эксергетические потоки, кВт:		
ПГ на технологию	17357	8990
Топливо (отходящий газ СФТ)	8134	170
СЖУ	5154	5154
Паровой цикл, кВт:		
Потребление/Производство	403/6047	450/1877
Электроэнергия, кВт:		
Потребление с/без КПП	1186/876	795/613
Производство	1602	364

Таким образом, оптимизация кислородной схемы РОХ позволяет увеличить $C_{эфф}$ технологии вплоть до 68,53 %, а η_{ex} до 0,617 (рис. 13). Оптимизация схемы приводит к росту эффективности на 34,4 % (табл. 3). Потребление O_2 и $Q_{риф}$ снижаются на 27,5 %. При этом тепла достаточно для переработки всего ОГ СФТ без использования топлива.

В пятой главе проведено сравнение оптимальных схем паровой и кислородной конверсии CH_4 . В базовых схемах, без переработки ОГ СФТ, эффективность паровой конверсии на 13,5 % выше кислородной. Однако, оптимизация схем на базе кислородной конверсии приводит к более высокой эффективности, равной 68,53 %, что выше наиболее эффективной схемы с паровой конверсией CH_4 на 12,81 % (табл. 4). Это происходит вследствие того, что в кислородных схемах

нет необходимости в подаче тепла для осуществления конверсии CH_4 и, тем самым, можно переработать весь ОГ СФТ.

Таблица 4.

Сравнение схем получения СЖУ на базе паровой и кислородной конверсии метана.

Основные параметры	Паровая SDR МДЭА 900-2,1 Каскад 2,0/1,9	Кислородная POX 0,58 Каскад 1,8/1,8 БЦ 95 %
Углеродная эффективность ($C_{\text{эф}}$), %	55,72	68,53
Эксергетический КПД (η_{ex})	0,472	0,617
Основные эксергетические потоки, кВт:		
ПГ на технологию	10922	8990
Топливо (отходящий газ СФТ)	6016	170
СЖУ	5154	5154
Паровой цикл, кВт:		
Производство/Потребление	1661/2839	450/1877
Электроэнергия, кВт:		
Потребление с/без КПП	516/320	795/613
Производство	280	364

Из таблицы видно, что в кислородных схемах в 4 раза меньше потребление пара и нет необходимости в использовании топлива. Однако в данных схемах в 2 раза выше потребление эл/эн за счет стадии получения O_2 . Стоит отметить, что в кислородных схемах в больших количествах производится вода, тогда как в паровых воду наоборот необходимо подводить.

В шестой главе представлена практическая реализация технологии по результатам проведенного в данной работе термодинамического анализа. Описаны две экспериментальные установки мощностью до 10 кг/сутки по СЖУ и одна демонстрационная установка 4100 т/год.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые проведены детальные сравнительные расчеты эффективности 2-х стадийных технологических схем получения СЖУ из ПГ с применением различных способов получения СГ и варьированием технологических параметров схемы и ее отдельных стадий.

2. Показано, что в базовых вариантах паровые схемы показывают большую углеродную эффективность (47,7 %), чем кислородные (34,13 %).

3. Для схем на базе паровой конверсии установлено, что применение циркуляции CO_2 увеличивает эффективность технологии. При этом более эффективно повышать температуру конверсии CH_4 и снижать количество подаваемой воды. Оптимизация параметров СФТ является более действенным способом повышения эффективности процесса, чем оптимизация параметров конверсии. Эффективность технологии при этом составит 48,5 %.

4. Наиболее эффективным способом повышения эффективности является увеличение степени конверсии СО на стадии синтеза с помощью возврата отходящего газа СФТ обратно в реактор синтеза или двухступенчатой каскадной схемы синтеза с извлечением H_2 из СГ.

Для паровых схем данные способы приводят к одинаковому значению эффективности 55,55 %.

5. Анализ кислородных схем показал, что при их оптимизации возможно переработать весь отходящий газ СФТ. Вследствие этого достигается большая эффективность по сравнению с паровой конверсией. Таким образом, максимальная углеродная эффективность технологии получения СЖУ из ПГ составит 68,53 %.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. **Ermolaev I.S.**, Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G. Reaching higher productivity in a fixed-bed Fischer-Tropsch reactor at laboratory scale and pilot scale // AIChE Spring Meeting & 7th Global Congress on Process Safety. — 2011.

2. **Ермолаев И.С.**, Синева Л.В., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. — 2012. — В. 6. — С. 13–22.

3. **Ермолаев И.С.**, Ермолаев В.С., Мордкович В.З. Обоснование выбора циркуляционных схем в технологии синтеза жидких углеводородов из природного газа // Теоретические основы химической технологии. — 2013. — Т. 47. — № 2. — С. 201–207.

4. **Ermolaev I.S.**, Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. Efficiency of gas-to-liquids technology with different synthesis gas production methods // Industrial & Engineering Chemistry Research. — 2014. — Vol. 53. — N. 7. — P. 2758–2763.

5. **Ermolaev I.S.**, Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Mitberg E.B., Sineva L.V., Solomonik I.G., Asalieva E. Yu. Composite pelletized catalyst for higher one-pass conversion and productivity in Fischer-Tropsch process // Research in Chemical Intermediates. — 2015. — Vol. 41. — N. 12. — P. 9539–9550.

6. **Ермолаев И.С.**, Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Разработка процесса получения жидких углеводородов из синтез-газа — от лаборатории к промышленному масштабу // Газохимия на современном этапе развития. Труды московского семинара по газохимии 2016–2017 г.г. — 2018. — В. 9.

Другие работы:

Ermolaev I.S., Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S. Process for producing synthetic liquid hydrocarbons from natural gas // WO 2016/105253 A1. — 2016.

Благодарности

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Мордковичу Владимиру Зальмановичу за оказанную помощь и поддержку в работе. Также диссертант благодарит сотрудников ФГБНУ ТИСНУМ отдела новых химических технологий и наноматериалов и лично к.ф.-м.н. Ермолаева В.С., к.х.н. Соломоника И.Г., к.х.н. Митберга Э.Б., к.х.н. Синёву Л.В. за помощь при выполнении отдельных расчетов, интерпретации и обсуждении результатов.

Заказ №	Объем	п.л.	Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева			

