

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.х.н., Мордкович В.З.

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.	7
1.1. Введение в технологию получения СЖУ.	7
1.2. Синтез Фишера-Тропша.	13
1.3. Получение синтез-газа.	24
1.3.1. Паровая конверсия метана.	24
1.3.2. Автотермический риформинг.	39
1.3.3. Парциальное окисление метана.	45
1.3.4. Комбинированные способы конверсии метана.	49
1.3.5. Новые направления в технологии получения синтез-газа.	53
1.4. Принципиальные технологические схемы получения СЖУ.	56
1.5. Термодинамический анализ химико-технологических систем.	64
Глава 2. Методика проведения расчета и анализа.	73
Глава 3. Технология получения СЖУ на базе паровой конверсии метана.	80
3.1. Термодинамический анализ технологии.	83
3.2. Влияние циркуляции CO ₂ на эффективность технологии.	88
3.3. Влияние основных параметров паровой конверсии на эффективность технологии.	94
3.4. Повышение эффективности за счет использования каскадной схемы синтеза.	100
3.5. Повышение эффективности за счет циркуляции отходящих газов синтеза.	114
3.5.1. Возврат отходящих газов синтеза ФТ в реактор синтеза.	115
3.5.2. Возврат отходящих газов синтеза ФТ в реактор конверсии.	121
3.6. Обсуждение полученных результатов. Выводы по главе.	129

Глава 4. Технология получения СЖУ на базе кислородной конверсии метана.	139
4.1. Термодинамический анализ технологии.	141
4.2. Повышение эффективности за счет возврата отходящих газов синтеза ФТ в реактор конверсии.	149
4.3. Повышение эффективности технологии комбинированным способом.	154
4.5. Обсуждение полученных результатов. Выводы по главе.	157
Глава 5. Сравнение паровых и кислородных схем технологии получения СЖУ.	163
Глава 6. Практическая реализация технологии.	167
Основные результаты и выводы.	172
Список использованной литературы:	173
Приложения.	185

Введение

Актуальность темы. В современном мире более 80 % общего потребления первичных источников энергии обеспечивается за счет горючих ископаемых. Получение и производство энергоносителей на базе углеродсодержащего сырья (природный и попутный газ, нефть, уголь, биомасса) 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. Так как около 70 % мирового потребления нефтепродуктов приходится на транспортные средства, то нефть в основном используется для производства различных видов топлив (бензин, дизель, авиакеросин). Растущие требования к чистоте и качеству моторных топлив (наряду с нарастанием доли трудноперерабатываемой нефти) заставляют обратиться к возможности производства моторных топлив из альтернативного сырья, - в частности, из природного газа, попутных газов нефтедобычи и биогаза.

В газовой промышленности России почти 80 % добываемого природного газа (ПГ) извлекается на сравнительно небольшой территории, что позволяет обеспечивать низкую себестоимость добычи. Однако, большинство открытых месторождений вступает или уже вступило в стадию падающей добычи. Это характеризуется увеличением доли так называемого “низконапорного газа” и ростом себестоимости его добычи. Последнее подталкивает газодобывающие компании к поиску новых направлений монетизации газа.

Из большого количества путей монетизации газа на данный момент наиболее обещающими можно признать две технологии – производство сжиженного природного газа (СПГ) и синтетических жидких углеводородов (СЖУ). Ограниченность запасов нефти и реальность её дефицита уже в ближайшие десятилетия заставляет с особым вниманием рассматривать процессы газопереработки и углехимии в качестве альтернативы нефтехимическим процессам. 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 это актуально в свете появляющихся в практике технологий четвертого поколения синтеза Фишера-Тропша (СФТ), предполагающих использование высокопроизводительного катализатора.

Поэтому рассмотрение вопросов повышения эффективности технологии производства СЖУ из природного и попутного нефтяного газа в рамках технологии GTL (Gas To Liquid – газ в

жидкость) представляется целесообразным и актуальным.

Целью данной работы является проведение анализа процесса получения СЖУ и выработка путей повышения ее эффективности для создания двухстадийной энергосберегающей технологии по получению 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 результатов подтверждается сопоставлением с литературными данными и с предоставленными ООО «ИНФРА технологии» (Москва) данными испытаний опытных и опытно-промышленных установок.

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 в широких пределах технологических параметров различных технологических блоков.

Показано, что незначительное изменение параметров СФТ приводит к существенным изменениям интегральной эффективности всей технологии. 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 метана, а также циркуляции отходящих газов СФТ обратно в реактор синтеза и направлении сдувочных газов этой циркуляции в реактор конверсии метана.

Для схем на основе паровой конверсии метана установлено, что наибольшая эффективность достигается при увеличении температуры конверсии метана и количества подаваемой воды. При этом циркуляция CO_2 , образовавшегося в результате конверсии метана и реакции горения топлива, еще более существенно увеличивает эффективность таких схем, приближая ее к эффективности схем с кислородной либо парокислородной конверсией. Для схем на основе паровой конверсии метана также установлено, что в качестве альтернативы циркуляции CO_2 можно применять утилизацию отходящих газов 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 с использованием СФТ.

Полученные результаты являются практически значимыми, использованы при проектировании и строительстве промышленной установки компании ООО «ИНФРА Технологии», и могут быть применены для создания энергоэффективной промышленной технологии получения СЖУ при проектировании заводов большой мощности.

На защиту выносятся следующие результаты:

- влияние параметров конверсии метана на эффективность технологии и вывод о выборе оптимальных параметров;
- влияние параметров СФТ на эффективность технологии и вывод о выборе оптимальных параметров;
- влияние циркуляции CO_2 на эффективность технологии и вывод о выборе оптимальной схемы;
- влияние различных способов утилизации отходящих газов СФТ на эффективность технологии и вывод о выборе оптимальных путей переработки данных газов;
- результаты сравнительного анализа оптимальных схем и вывод о выборе максимально 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 «ТОСАТ7» (Киото, 1-6 июня 2014 г.), 12 Европейский конгресс по катализу «ЕуроCat-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 конференции 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, составление моделей технологических процессов и их термодинамический анализ, оптимизационные расчеты с применением расчетного программного комплекса ASPEN HYSYS 8.8, поиск возможных путей оптимизации технологии получения СЖУ и представление полученных результатов.

Глава 1. Литературный обзор.

1.1. Введение в технологию получения СЖУ.

Несмотря на активные исследования в области альтернативных ресурсов, ведущие позиции в энергообеспечении всех отраслей мировой экономики занимают нефть, уголь и природный газ. В современном мире эти горючие ископаемые являются ключевым источником как энергии и энергоносителей, так и сырья для промышленного производства. Вместе они составляют более 80 % общего потребления первичных источников энергии (рис.1).

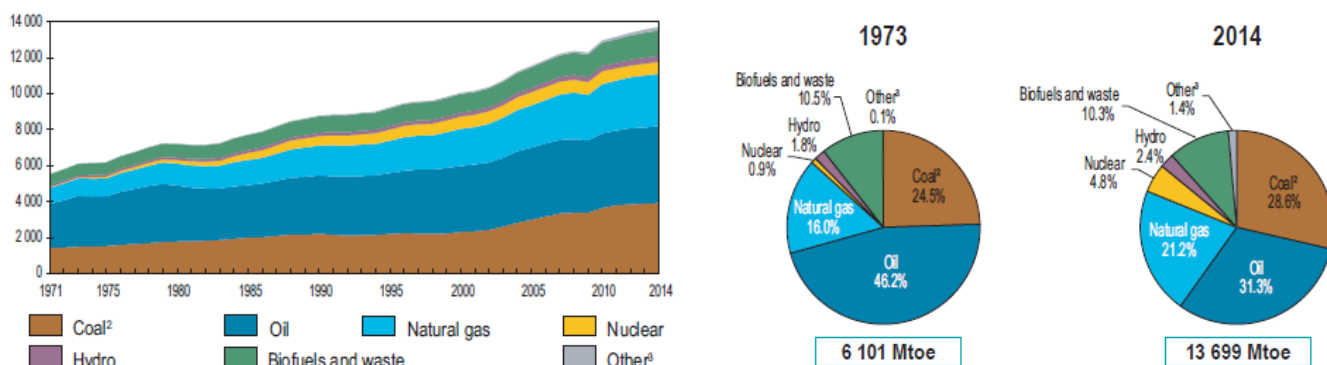


Рисунок 1. Мировое потребление первичных ресурсов (миллионы тонн в нефтяном эквиваленте) в период с 1971 по 2014 год [1].

Топливо-энергетический комплекс (ТЭК) включает систему добычи природных энергетических ресурсов, их обогащения, преобразования, передачи и распределения по потребителям [2].

Доля нефти и газа в первичных энергоресурсах России превышает 80%. Нефтегазовый комплекс России играет важную роль и в мировой энергетической безопасности, обеспечивая 13,1 % мирового производства нефти и 17,9 % добычи газа [3].

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. Так как порядка 70 % мирового потребления нефтепродуктов приходится на транспортные средства, то нефть в основном используется для производства различных топлив (бензин, дизельное топливо, авиакеросин).

В газовой промышленности России, почти 80 % добываемого ПГ извлекается на сравнительно небольшой территории, что позволяет обеспечивать себестоимость добычи от 2,5 до 10 долл. за 1000 м³ [4]. Однако большинство открытых месторождений вступает или уже вступило в стадию падающей добычи. Это характеризуется увеличением доли так называемого

“низконапорного газа” и ростом себестоимости добычи (до 25,8 долл/1000 м³), соответственно подталкивая газодобывающие компании к поиску новых направлений монетизации газа. В частности, на основе низконапорных месторождений возможно создавать производства синтетических моторных топлив. В соответствии с экспертными оценками [5] в Западно-Сибирском регионе ожидается значительный рост потребления дизельного топлива, особенно зимнего и арктического сортов.

Из большого количества путей монетизации газа на данный момент наиболее обещающими являются две технологии – это производство сжиженного природного газа (СПГ) и синтетических жидких углеводородов (СЖУ) [6]. Ограниченность запасов нефти и реальность её дефицита уже в ближайшие десятилетия заставляет с особым вниманием рассматривать процессы газопереработки и углехимии в качестве альтернативы нефтехимическим процессам. Даже в долгосрочной перспективе исчерпания ископаемых ресурсов газохимические и углехимические процессы остаются актуальными в любом из сценариев развития. При этом эффективность конверсии природного сырья в СЖУ является важнейшим фактором, определяющим целесообразность промышленного освоения такой газохимической технологии.

Поэтому в настоящей работе представляется интересным и целесообразным рассмотреть вопросы повышения эффективности технологии производства СЖУ из ПГ, так называемую GTL (Gas To Liquid – газ в жидкость) по способу синтеза Фишера-Тропша (ФТ).

Впервые синтез углеводородов из СО и Н₂ был осуществлен в начале XX века, Сабатье и Сандеренсом был синтезирован метан, а Е.И.Орловым – этилен. В 1923 г немецкими химиками Фишером и Тропшем, сотрудниками фирмы Ruhrchemi, был разработан прямой синтез углеводородов из СО и Н₂, который впоследствии был назван их именами – синтез Фишера-Тропша [7]. В промышленном масштабе получение углеводородов из СГ было впервые реализовано в Германии в 30-ые годы.

Формирование рынка СЖУ-продукции началось в 1955 году, когда южноафриканская корпорация Sasol ввела в эксплуатацию первый в мире завод по производству СЖУ промышленного масштаба. На сегодняшний день промышленные процессы получения углеводородов из СО и Н₂ осуществлены на предприятиях ЮАР, Малайзии, Катаре, пилотные и демонстрационные установки расположены в США, Бразилии, Японии и Канаде [8]. Основными разработчиками являются такие компании как ExxonMobil, ConocoPhillips, Shell, Sasol, BP, StatOil, Syntroleum, Chevron Техасо. Мировой рынок СЖУ по технологии GTL в 2012 году превысил 2 млрд.долл (объем 10-12 млн. тонн). К 2020 году прогнозируется рост до 3,2 млрд. долл.

Лидером на рынке СЖУ является Катар, в рамках диверсификации поставок газа на рынок было реализовано 2 проекта Oryx GTL компании Sasol и Pearl GTL компании Shell. В настоящий

момент наиболее передовым считается построенный в 1993 году в Бинтулу, Малайзия завод компании Shell названный SMDS или «Синтез средних дистиллятов», рассчитанный на производство 500 тыс. т/г жидкого продукта.

На разных стадиях разработки и реализации в разных странах насчитывается 55 проектов GTL. В российском Новочеркасске с 1954 года работала установка синтеза Фишера–Тропша мощностью около 50 тыс.т/г, использующая вывезенное из Германии оборудование. Сначала сырьем для установки служил уголь донецкого бассейна, затем природный газ. Установка работала вплоть до 1994 года и была остановлена по экономическим причинам [7].

Свойства получаемого продукта по технологии на базе СФТ таковы, что при ее перегонке можно получить до 60-80 % синтетического дизельного топлива, остальными продуктами являются нефтя – сырье для нефтехимических производств, керосин, а также в малых количествах пропан/бутаны и фракции для производства синтетических масел [9].

Интерес к технологии GTL обусловлен следующими причинами:

Во-первых, развитие технологий GTL связано с освоением труднодоступных месторождений. Речь идет об удаленных месторождениях газа, отгороженных от центров потребления большим расстоянием или водными преградами.

Во-вторых, данная технология может использоваться при эксплуатации относительно небольших месторождений, находящихся в отдаленных, но промышленно развитых районах, куда приходится завозить нефтепродукты и моторные топлива.

В-третьих, в последнее время резко выросли требования к экологическим характеристикам моторных топлив и нефтепродуктам. Для удовлетворения данных требований компаниям приходится тратить существенные средства. Технология GTL позволяет получать моторные топлива с нулевым содержанием серы и незначительным количеством ароматики, снижаются выбросы вредных веществ: выбросы оксида углерода CO могут быть снижены на 49 %, твердых частиц на 31 %, оксидов азота на 8 % [10].

В-четвертых, технология GTL позволяет утилизировать попутный нефтяной газ, получая при этом ценные продукты и снижая объемы сжигания на промыслах.

Технология GTL представляет собой редкий пример технологии, научные основы которой заложены около ста лет назад, и все эти сто лет она рассматривается как перспективная и многообещающая, но никак не способная найти путь к широкому внедрению в промышленность. Интерес к GTL то вспыхивает, то угасает с периодичностью в несколько десятилетий. Современные технологии получения СЖУ находятся на грани экономической целесообразности, реализуются только проекты с большой внеэкономической составляющей, как в Катаре и Нигерии. Все эти проекты заключены на особо благоприятных для иностранного инвестора

условий, включая передачу части прав на месторождение и существенное освобождение от налогов в добавление к немалой цене, которую платят катарское и нигерийское правительства.

Сегодня мировой энергетический рынок стоит на пороге уже четвертого поколения разработок на базе СФТ. Такое изменение интереса связано по-видимому с новым витком развития научных и технологических возможностей. В то же время к появлению новых поколений GTL побуждают изменения в мировой и национальной энергетической конъюнктуре. Четвертое поколение технологии уже обещает быть полностью экономически обоснованным и особенно актуальным для российских нефтяных компаний.

Технология GTL состоит из трех основных стадий (рис. 2):

I стадия – получение синтез-газа (конверсия углеродсодержащих газов в смесь водорода H_2 и монооксида углерода CO);

II стадия – синтез Фишера–Тропша;

III стадия – гидрокрекинг и/или гидроизомеризация продуктов, полученных на II стадии.

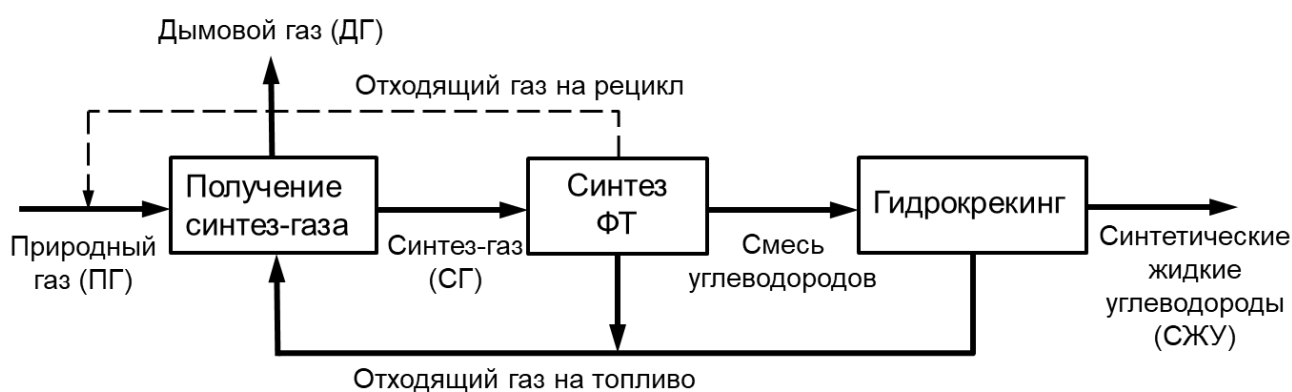


Рисунок 2. Принципиальная схема технологии GTL [11].

Технологическое решение *I стадии* определяется природой и составом сырья, которое необходимо переработать, и мольным соотношением H_2/CO , которое регламентируется II стадией. Для получения СГ природный газ преобразуют в водород и монооксид углерода путем парциального окисления кислородом, парового риформинга или комбинации обоих процессов. Ключевым критерием использования того или иного процесса является соотношение H_2/CO . Получение СГ является наиболее затратной стадией технологии GTL (табл. 1). Технические решения этой стадии уже несколько десятилетий находятся в развитой промышленной стадии и все время совершенствуются для снижения капитальных и эксплуатационных расходов. Так как стоимость производства СГ высокая, то необходимо чтобы последующая его конверсия в СЖУ была максимально эффективной насколько это возможно.

Таблица 1. Распределение капитальных затрат завода GTL мощностью 2,5 млн. т/год [12].

Основные технологические процессы	Доля затрат, %
Производство синтез-газа	36 – 48
Синтез углеводородов	19 – 20
Гидрокрекинг	9 – 10
Прочее оборудование	23 – 35

Технологическое решение *II стадии* зависит от характера получаемого продукта. Синтезом Фишера-Тропша можно получить смесь углеводородов в газообразном, жидком и твердом состоянии, состав которой определяется природой катализатора и условиями проведения процесса, в качестве нежелательных продуктов могут образовываться кислородсодержащие соединения. В случае получения преимущественно твердых углеводородов (так называемых восков) необходимо наличие *III стадии*, технологические решения которой широко известны и реализованы в промышленности. Данная стадия представляет собой дополнительную переработку получаемых высокомолекулярных продуктов с целью получения жидких углеводородов бензиновой, керосиновой и дизельной фракций и основы для получения масел. Ее вклад в стоимость технологии XTL составляет примерно 10 %.

Наиболее острыми проблемами существующих технологий являются высокие удельные капитальные вложения и слишком широкий спектр побочных продуктов. Синтез Фишера-Тропша – сильно экзотермическая реакция [13]. Механизм реакций до сих пор является предметом исследований. Отвод образующегося тепла, составляющего до 35% от теплоты сгорания СГ, является главной проблемой при технической реализации процесса. Важно и то, что необходимо очень точное соблюдение температуры синтеза.

Параметры проведения синтеза, тип используемого катализатора и конструкция реактора играют ключевую роль во всей технологии, в зависимости от этого параметры образующихся продуктов синтеза, как основных так и побочных, будут меняться. Это в свою очередь приводит к необходимости рассмотрения всего технологического процесса в целом, будь то стадия получения СГ, его подготовка и очистка, так и последующих после синтеза стадий. Также необходимо учитывать энергозатраты связанные с технологией и воздействие ее на окружающую среду.

Потенциал технологии GTL рассчитан на переработку большого количества сырья. Для достижения наиболее эффективной технологии необходимо снижать как капитальные, так и операционные затраты. Это достигается путем правильного оформления технологического процесса и его дальнейшего масштабирования. К примеру, хотя SASOL и Shell имеют огромный опыт в технологии получения СЖУ, эксплуатируя при этом огромные заводы по 10-15 лет, СФТ до сих пор является предметом их дальнейших исследований.

В настоящее время, наиболее перспективной является технология СФТ, позволяющая уже на второй стадии получать смесь жидких углеводородов, не требующую стадии гидрокрекинга и/или гидроизомеризации, так называемую синтетическую нефть, не содержащую соединений серы и ароматических углеводородов.

Синтетическая нефть – прозрачная слабовязкая стабильная жидкость, представляющая собой смесь углеводородов $C_5 - C_{19}$ нормального и изостроения [14]. Данный продукт может быть использован для дальнейшей переработки в моторные топлива и в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности или как самостоятельный товарный продукт. В табл. 2 для сравнения приведены характеристики синтетической и минеральных нефтей.

Таблица 2. Сравнение синтетической и минеральной нефти [15].

Показатель	Нефть		
	Арабская легкая	Брент	Синтетическая
Плотность, кг/м ³	860	830	789
Содержание серы, ppm	19000	4000	<10
Содержание азота, ppm	1100	1300	<10
Содержание дизельных фракций, масс. %	46	49	52

Синтетическая нефть – продукт, более подходящий для рентабельной транспортировки от отдаленных нефтяных месторождений, чем газ. Газ для транспортировки необходимо сжижать или строить газопровод в дополнение к нефтепроводу. И то, и другое требует больших материальных и энергетических затрат. Синтетическую же нефть можно транспортировать по существующему нефтепроводу или в стандартных танкерах или цистернах совместно с минеральной нефтью. Особенно это актуально для месторождений тяжелой нефти с плотностью выше 900 кг/м³. Разбавляя ее синтетической нефтью с меньшей плотностью получается продукт с плотностью, отвечающей требованиям ГОСТ к нефти, транспортируемой по нефтепроводу. При этом решается проблема факелов на мелких и средних месторождениях.

Однако для того чтобы и укороченная (2-х стадийная) технология GTL стала рентабельной (особенно при невысокой мощности по исходному газу), также необходимо создание нового высокопроизводительного катализатора и реактора для его эксплуатации, с целью снижения его размеров, достигающие ныне высоты 30 м и диаметра 8 м [15], что значительно снизит капитальные и эксплуатационные затраты на реализацию технологии и сроки окупаемости производства. Для этого необходимы инновационные решения, позволяющие обеспечить устойчивость катализатора к перегревам и тем самым — термическую стабильность реактора.

Экономия материальных и топливно-энергетических ресурсов относится к важнейшим задачам современной техники. Развитие так называемой энергосберегающей технологии определяет одно из главных направлений научно-технического прогресса и в химической технологии. Во многих химических производствах расход энергии составляет основную часть затрат. Поэтому необходимо создавать технологии, обеспечивающие комплексное использование сырья для производства вещества и энергии.

Практически все ведущие нефтяные компании мира проявляют интерес к работам в области синтеза углеводородов из CO и H₂, принимая участие в создании новых технологических схем процесса и осуществляя финансирование научно-исследовательских работ по изучению его теоретических основ, созданию высокоэффективных и высокоселективных катализаторов.

Перспектива более широкого внедрения технологии GTL связана с совершенствованием всех технологических стадий процесса, в частности с прямым получением синтетической нефти в синтезе Фишера — Тропша, минуя стадию гидрокрекинга, и с увеличением производительности этого процесса [15]. Производительность процесса Фишера — Тропша является одним из ключевых параметров, определяющих экономическую целесообразность всей цепочки получения синтетического топлива.

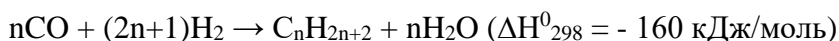
Исходя из этого компанией «ИНФРА технологии» (научные разработки проводятся на базе Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов — ФГБНУ ТИСЧУМ) был разработан цеолитсодержащий кобальтовый катализатор синтеза Фишера-Тропша, позволяющий получать легкую синтетическую нефть в одну стадию, благодаря чему технология не требует организации дополнительной стадии гидрооблагораживания [16, 17].

Продукт классифицируется как легкая синтетическая нефть, содержит более 95 % светлых фракций, характеризуется высоким цетановым числом дизельной фракции, содержание керосиновой фракции достигает 45 %. Производительность катализатора INFRA.xtl процесса Фишера — Тропша на базе кобальта составляет свыше 300 кг/м³ в час, это, по крайней мере, в 3 раза выше показателей, достигнутых лидерами отрасли, при этом срок службы такого катализатора в 2 раза превышает показатели аналогов [18, 19].

1.2. Синтез Фишера-Тропша.

Синтез углеводородов из смеси H₂ и CO (синтез-газа) по методу Фишера–Тропша является сложным каталитическим процессом, протекающим на гетерогенных катализаторах содержащих металлы VIII группы (Ni, Fe, Co, Ru), и включающий сложную совокупность последовательных и параллельных превращений [13].

Основными являются реакции гидрополимеризации СО с образованием парафинов (алканов) и олефинов (алкенов):



Синтез ФТ – сильно экзотермический процесс. Тепловой эффект реакции гидрополимеризации СО составляет 165 кДж/моль СО, тепловой эффект прямого гидрирования еще выше – 215 кДж/моль. Отвод большого количества тепла в ходе синтеза представляет собой важнейшую проблему при проектировании промышленных установок СФТ.

Максимальный теоретический выход углеводородов при точном соотношении $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ и 100 % конверсии СО составляет 208,5 г на 1 м³ исходной смеси [20].

Процесс получения углеводородов из СГ сопровождается также побочными реакциями, основными из которых являются:

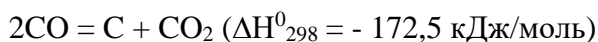
- реакция равновесия водяного сдвига:



- гидрирование СО (метанирование):



- диспропорционирование СО (реакция Белла-Будуара):



В небольших количествах образуются кетоны, карбоновые кислоты, эфиры. Помимо вышеперечисленных реакций, для применяемых температур проведения синтеза Фишера–Тропша на катализаторах могут происходить вторичные превращения, в частности, на кобальтовых катализаторах возможно образование низших алкенов и их последующее гидрирование, частичный гидрокрекинг образующихся алканов и др. Для железных катализаторов характерно образование кислородсодержащих соединений [21].

Реакции синтеза углеводородов из СО и H_2 сильно экзотермические. На 1 моль СО выделяется, в зависимости от реализуемого режима, 146 – 176 кДж [22]. Отвод выделяющейся при этом теплоты, составляющей до 35 % от теплоты сгорания СГ, является главной проблемой при технической реализации процесса [13]. Поскольку состав продуктов реакции сильно зависит от температуры ведения процесса, то также необходим очень точный контроль температуры синтеза. Значительные перегревы в слое катализатора интенсифицируют побочные реакции, например, образование метана, которое характеризуется самым большим тепловым эффектом и реакцию Будуара [20]. Это может привести к неконтролируемому росту температуры в слое и выхода из строя катализатора за счёт интенсивного отложения углерода на его поверхности, а также спекания активного компонента.

Синтез Фишера – Тропша рассматривают как реакцию гидрополимеризации СО, в ходе которой образуется широкая углеводородная фракция с характерным распределением по числу атомов углерода [23]. На поверхности катализатора происходит два типа реакций: рост цепи в результате присоединения мономера к уже имеющемуся интермедиату и обрыв цепи с образованием продукта. При этом константы скорости роста и обрыва цепи k_1 и k_2 не зависят от длины цепи интермедиата. В рамках этой модели молекулярно-массовое распределение (ММР) продуктов однозначно определяется соотношением констант скорости роста и обрыва цепи, т.е. величиной вероятности роста цепи [24, 25]:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

Основываясь на этой модели, Шульц вывел формулу молекулярно-массового распределения продуктов радикальной полимеризации:

$$W_n = n\alpha^{n-1} \ln^2 \alpha$$

С другой стороны, для продуктов поликонденсации Флори предложил формулу:

$$W_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2$$

где W_n – массовая доля продукта с n атомами углерода, α – коэффициент вероятности роста цепи.

Для типичных в синтезе Фишера – Тропша величин $\alpha \geq 0,7$ обе формулы дают практически одинаковые результаты. На практике величину α рассчитывают из угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg(W_n/n) - n$ [26]. Подставляя в уравнение значения вероятности роста цепи α и количество углеродных атомов n , можно определить теоретический фракционный состав продуктов, соответствующий каждому значению α (рисунок 3).

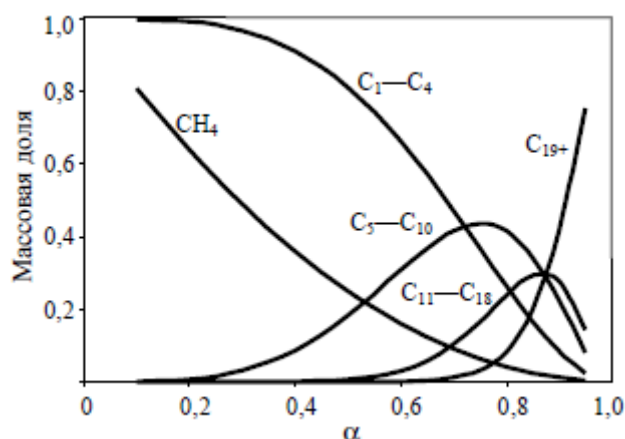


Рисунок 3. Распределение продуктов синтеза по углеводородным фракциям [9].

Уравнение Шульца–Флори налагает ограничения на селективность процесса. Чем ближе параметр распределения α к 1, тем больше высокомолекулярных углеводородов будет содержаться в продуктах

синтеза. Из этой зависимости видно, что всего гомологического ряда насыщенных углеводородов только метан может быть получен со 100 % селективностью. Содержание углеводородов бензиновой (C_5-C_{11}) фракции не может превышать 48 %, а содержание дизельной ($C_{12}-C_{18}$) – 30 % [27].

В составе газообразных продуктов обычно наблюдаются отклонения от распределения Шульца–Флори. Как правило, выход метана превышает расчетную величину, что обычно объясняется протеканием побочной реакции гидрирования CO до CH_4 . Количество продуктов C_2-C_4 обычно бывает несколько меньше расчетного. Это может происходить вследствие возможного участия олефинов C_2-C_4 во вторичных реакциях [28].

Важно отметить, что твердые парафины C_{19+} (воски) также могут быть получены с селективностью, приближающейся к 100 % при стремлении α к 1. При заданном значении α максимум ММР приходится на углеродное число $-1/\ln(\alpha)$. Практический максимум α по литературным данным для кобальтовых катализаторов составляет 0,94, для железных 0,95 [29]. Эффективность процесса тем выше, чем выше параметр α . Для современных катализаторов СФТ селективность по углеводородам C_{5+} превышает 80 % при параметре $\alpha > 0,85$.

В условиях реакции продукты находятся частично в жидком, частично в газообразном состоянии. Однако после охлаждения продукты разделяются на фракции твердых, жидких и газообразных углеводородов. Простым фракционированием можно разделить продукты СФТ на три-четыре основные группы прямогонных продуктов [30]:

- 1) нефтя – углеводороды $C_5 - C_{10}$ (диапазон начала кипения 36 – 174 °С);
- 2) керосин – углеводороды $C_9 - C_{14}$ (диапазон начала кипения 151 – 254 °С);
- 3) дизельный дистиллят – углеводороды $C_{11} - C_{22}$ (диапазон начала кипения 196 – 367 °С);
- 4) «воски» – углеводороды C_{19+} (температура начала кипения 330 °С).

По сообщениям компании Shell, ее кобальтовые катализаторы обеспечивают получение продукта с величиной α равной 0,88 – 0,9 при давлении синтеза около 30 атм [31]. Выход продуктов C_{5+} при этом выше 90 %, что является очень высоким показателем. Прямогонное соотношение нефтя : керосин : дизель : воски составляет 15 % : 20 % : 35 % : 12 % (оставшиеся 18 % - газообразные продукты и спирты). Повышение значения α до значения 0,93-0,95 (процесс компании Velocys) приводит к повышению выхода восков за счет всех остальных фракций, прямогонное соотношение нефтя : керосин : дизель : воски составляет 8 % : 10 % : 20 % : 55 % (7 % - газообразные продукты и спирты) [30].

Из четырех обозначенных фракций только керосин может являться готовым топливом (соответствовать техническим требованиям ГОСТ к керосину), однако, и нефтя, и дизельный дистиллят могут быть проданы с премией по сравнению с нефтяными аналогами. В отношении «восков» возможны две стратегии: (1) переработка восков гидрокрекингом до нефтя, керосина и

дизельного дистиллята и (2) разделение на фракции поликристаллических восков: парафинов и церезинов для их продажи.

Вода также является одним из основных продуктов синтеза Фишера-Тропша, её образуется до 1,3 тонны на 1 тонну произведенных жидких углеводородов [32]. При этом в водной фракции продуктов растворены кислородсодержащие продукты синтеза Фишера-Тропша: метанол – до нескольких грамм на литр при ПДК в 3 мг/литр, высшие спирты, альдегиды и эфиры, а также содержится небольшое количество углеводородов.

Согласно проведенным термодинамическим расчетам [33] следует:

1) возможно образование углеводородов любой молекулярной массы (от C_1 до C_{100} и выше), вида и строения, кроме ацетилена;

2) вероятность образования углеводородов уменьшается в ряду: метан > алканы > алкены. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов повышается с увеличением длины цепи;

3) повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в СГ благоприятствует образованию алканов, тогда как повышение окисла углерода – алкенов.

Следует отметить, что реальный состав продуктов, получаемых по методу Фишера – Тропша отличается от термодинамически равновесного. На состав продуктов оказывает влияние как природа используемого катализатора, так и условия синтеза.

Скорость синтеза Фишера–Тропша, а соответственно и производительность повышается с увеличением давления и температуры [25]. Величина α снижается с повышением температуры реакции и, как правило, возрастает при повышении давления и увеличении соотношения H_2/CO в СГ [34]. При повышении температуры и парциального давления CO увеличивается скорость его разложения с образованием углерода и CO_2 и скорость метанообразования. Поэтому верхняя температура синтеза Фишера–Тропша ограничена нежелательным образованием побочных продуктов в результате реакций равновесия водяного газа и Будуара. При этом СГ с высоким содержанием CO способствует отложению углерода, а с высоким содержанием H_2 – образованию метана.

При низкотемпературном синтезе Фишера–Тропша доля разветвленных углеводородов практически не изменяется с ростом углеродного числа и количество разветвленных продуктов в алканах и в алкенах одинаково (для углеводородов с углеродным числом до C_{14}) [35].

Самыми привлекательными на сегодняшний день для применения в промышленных масштабах являются катализаторы, содержащие в качестве активного металла кобальт или железо. Сравнительный анализ железных и кобальтовых катализаторов приведен в таблице 3.

Таблица 3. Сравнение кобальтовых и железных катализаторов синтеза Фишера–Тропша [36].

Параметр	Co	Fe
Стоимость	Высокая	Низкая
Длительность эксплуатации	Устойчивы к дезактивации	Менее устойчивы к дезактивации
Активность	Сравнима	
Производительность при высокой конверсии	Высокая; слабое влияние воды	Низкая; сильное влияние воды
Максимальная вероятность роста цепи	0,94	0,95
Скорость реакции водяного газа	Незначительна, растет с увеличением температуры	Значительна
Максимальное содержание серы в синтез-газе	<0,1 ppm	<0,2 ppm
Чувствительность к температуре и давлению	Высокая	Низкая, селективность по метану низкая до 340°C
Отношение H ₂ /CO	~2	0,5–2,5
Устойчивость к истиранию	Хорошая	Невысокая

Температура синтеза в присутствии железных катализаторов обычно выше (240–350 °С – высокотемпературный синтез, HTFT), чем в присутствии кобальтовых (200–260 °С – низкотемпературный синтез, LTFT) [37]. Считается, что на кобальтовых катализаторах получают более тяжелые продукты по сравнению с железными в одинаковых условиях синтеза [38]. Однако сообщалось и о противоположных результатах [29].

Вероятность роста углеводородной цепи сильно зависит от давления для кобальтовых катализаторов и почти не зависит для железных [39]. Наиболее селективными катализаторами синтеза углеводородов топливного назначения по методу ФТ считаются кобальтовые, т.к. в их присутствии практически не образуются кислородсодержащие и ароматические соединения. В условиях синтеза продукты состоят главным образом из парафинов линейного строения, с незначительным содержанием α -олефинов (в основном в легких фракциях) и изопарафинов.

Железные катализаторы могут работать в более широком температурном интервале, давая при высокой температуре в основном легкие продукты с α равной 0,67–0,68 [40]. При этом даже при максимальной температуре селективность по CH₄ невысока. Обычно железные катализаторы

позволяют синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений – спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот.

Основным отличием кобальтовых систем является их большая по сравнению с железом гидрирующая активность и инертность в реакции водяного сдвига. Железо катализирует реакцию водяного сдвига, поэтому часть CO непроизводительно переводится в CO₂ [20]. Соответственно для кобальтовых катализаторов выход CO₂ получается достаточно низкий (обычно 1-2 % об.), в то время как для железного катализатора, он значительно выше (до 50 % об.).

Дешевизна железных катализаторов по сравнению с кобальтовыми в известной степени компенсируется большей стабильностью последних. В высокотемпературном синтезе железные катализаторы быстро закоксовываются и подлежат частой замене. Кроме того, они окисляются водой и CO₂, что оказывает негативное влияние на кинетику реакции, тогда как кобальтовые лишены этого недостатка [21]. Высокая степень превращения CO ведет к увеличению парциального давления реакционной воды, что снижает скорость реакции. Как следствие, конверсия CO за проход в реакторах с кобальтовым катализатором может быть выше, чем с железным при прочих равных условиях.

Важным параметром активности катализатора является конверсия CO, которая определяется температурой и объемной скоростью. Для увеличения конверсии необходимо снижать скорость (или что тоже самое увеличивать время контакта). При этом вероятность адсорбции молекулы CO на поверхности катализатора, и реакционная способность возрастает [41]. Анализ расчетной зависимости конверсии от высоты каталитического слоя показал, что, хотя начальная скорость реакции в присутствии железных катализаторов выше, преодолеть конверсионный предел в 50 % в одном реакторе невозможно. Тогда как в присутствии кобальтовых катализаторов можно достигнуть более высоких степеней превращения.

Условие для экономически эффективного получения синтетических углеводородов топливного назначения синтезом Фишера–Тропша – высокий выход углеводородов в расчете на исходный СГ. Оптимальные выходы могут быть достигнуты только в том случае, если реагенты (CO и H₂) подавать в том соотношении, в котором они расходуются в процессе синтеза.

Катализаторы синтеза Фишера-Тропша необратимо отравляются соединениями серы, а также соединениями азота. В длительных экспериментах в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора было найдено, что верхние слои железного катализатора отравляются серой, а средние и особенно нижние — реакционной водой. В случае кобальтового катализатора отравление серой верхних слоев также было заметно, дезактивация же средних и нижних участков была низкой [39]. Специалисты компании Shell утверждают, что их кобальтовые катализаторы сохраняют активность в течение 5 лет [42].

Влияние CO_2 неоднозначно влияет на процесс синтеза, так некоторые авторы наблюдали увеличение конверсии CO и рост метанирования [43, 44]. В отличие от этого в работах [45, 46] не сообщается о каких-либо существенных эффектах при увеличении CO_2 в СГ, он является просто разбавителем вплоть до концентраций 30 % об [47].

Технология синтеза Фишера–Тропша может быть реализована в газовой фазе в стационарном слое катализатора, в псевдооживленном слое в потоке взвешенного катализатора или в жидкой фазе с суспендированным катализатором (рис. 4).

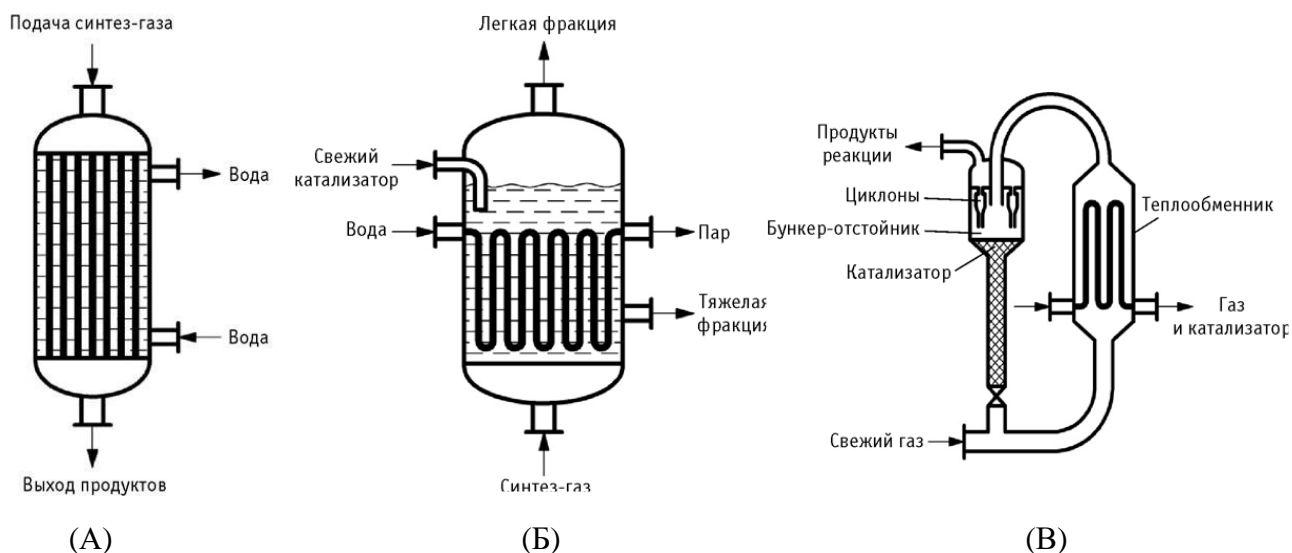


Рисунок 4. Промышленные типы реакторов синтеза Фишера-Тропша [15].

A – реактор со стационарным слоем; Б – реактор с суспендированным слоем; В – реактор с псевдооживленным слоем.

В трубчатых реакторах со стационарным слоем (рис. 4А) применяют гранулированные катализаторы. Ускорение процесса в такой системе затруднено, так как реакция Фишера-Тропша, являясь сильно экзотермической, в то же самое время чрезвычайно чувствительна к малейшим перегревам; более быстрая подача СГ или повышение температуры может привести к потере тепловой устойчивости и зажиганию сильно экзотермической реакции метанирования [21]. Выделение тепла по длине реакционных труб в таких реакторах неоднородно. При подаче СГ в лобовом слое будет наблюдаться наиболее интенсивное выделение тепла с образованием «горячего пятна». По мере движения газа по слою, он будет расходоваться, в результате чего выделение тепла будет снижаться. Подобная неоднородность существенно усложняет проектирование и управление реакторами со стационарным слоем. Поэтому обеспечение эффективного отвода тепла особенно актуально для реакторов данного типа.

Наилучший способ отвода выделяющейся теплоты – испарение в межтрубном пространстве воды [21]. Температуру контролируют изменением давления воды в системе охлаждения. Синтез-газ

подается сверху вниз, процесс ведется при повышенном давлении. Объемная скорость по исходному сырью устанавливается такой, чтобы обеспечить турбулентный режим течения и, как следствие, высокую скорость теплообмена при сохранении оптимальных каталитических параметров (селективность и производительность по жидким углеводородам). Важным параметром является оптимально подобранное соотношение между длиной и диаметром трубы реактора.

Производительность единицы объема трубчатого реактора составляет $120 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$ [30], что является высоким показателем по сравнению с другими типами реакторов. Реакторы со стационарным слоем используются для получения СЖУ в процессе SMDS – shell middle distillate synthesis (Малайзия) и Pearl GTL (Катар). Один реактор производит порядка 220 тыс. т/г при диаметре 6 м и длине 12 м, массой 1200 т.

Процессы в стационарном слое катализатора более просты с точки зрения технологии, аппаратного оформления и эксплуатации. Они могут использоваться для получения продуктов любого состава. Однако такие реакторы имеют ряд недостатков [20]:

- 1) недостаточный отвод тепла, обусловленный малой линейной скоростью СГ из-за низкой теплопроводности стационарного слоя катализатора;
- 2) значительный перепад давления по длине и диффузионные ограничения на крупных зернах катализатора;
- 3) неравномерная нагрузка по СГ на катализатор из-за проскока газа в зонах с меньшим сопротивлением;
- 4) невозможность переработки газов с высоким содержанием СО из-за опасности отложения углерода в реакторе;
- 5) ограниченная возможность контроля за составом образующихся продуктов;
- 6) низкая производительность реактора;
- 7) сложная процедура загрузки и выгрузки катализатора.

Одной из попыток избежать большинства недостатков реализации процесса Фишера-Тропша в стационарном слое гранулированного катализатора стала разработка так называемого *микроканального реактора* [48]. Реактор разделён на множество параллельных секций с размерами каналов в несколько микрон. Катализатор нанесён на поверхность канала. В такой системе нет проблем с отводом тепла реакции, по сравнению с аналогами реакторный блок занимает значительно меньшую площадь. Производительность микроканального реактора составляет около $600 \text{ кг/м}^3/\text{ч}$, что гораздо выше чем для других типов реакторов, однако производительность одного микроканального реактора небольшая и составляет всего около 1-7 тыс. т/г [31]. Это происходит вследствие формирования жидких и твёрдых продуктов синтеза и приводит к возникновению значительного перепада давления, что лимитирует длину каналов, а значит конверсию СО и производительность реактора по жидким углеводородам. Также к

недостаткам микроканальных реакторов следует отнести сложность изготовления и значительные габариты обслуживающих агрегатов.

В попытках избежать вышеперечисленных недостатков и увеличить выход целевых продуктов были предложены и другие варианты промышленного оформления процесса Фишера–Тропша. Так, для осуществления процесса используют *реакторы с суспендированным слоем катализатора* (трехфазные реакторы) (рис. 4Б). Для осуществления процесса используются барботажные колонные реакторы, в которых превращение газа протекает на измельченном катализаторе, суспендированном в жидкости (так называемый сларри-реактор). Синтез-газ проходит через суспензию маленькими пузырьками, выделяющуюся теплоту отводят за счет испарения в трубах теплообменника, образующих вместе с паросборником паровой котел. Температуру регулируют давлением насыщенного водяного пара. Диффузионные ограничения в таких реакторах минимальны за счет развития поверхности массообмена на границах газовых пузырьков. Однако увеличение скорости газового потока приводит к коагуляции пузырьков газа, что, в свою очередь, приводит к уменьшению поверхности массообмена.

Реакторы барботажного типа обеспечивают хороший теплоотвод и изотермическое протекание процесса. Производительность катализатора благодаря интенсивному перемешиванию и малому размеру частиц увеличивается приблизительно в четыре раза, если считать на объем катализатора. Но так как катализатор занимает лишь небольшую долю объема реактора, производительность в расчете на объем реактора невысокая. По данным [49, 31], работающие в ЮАР среднеразмерные реакторы SASOL Slurry Phase Distillate (SPD) производят 28 кг продукта/м³ в час, а крупноразмерные реакторы ORYX в Катаре производят, по собственным данным компании SASOL, около 17 кг продукта/м³ в час. При этом производительность одного суспензионного реактора ORYX GTL составляет до 700 тыс. т/г при диаметре 10 м и высоте 60 м, массой 2100 т.

Продуктами такого синтеза являются в основном высокомолекулярные углеводороды — воски, требующие наличия в структуре завода III стадии стадии гидрокрекинга и/или гидроизомеризации. В качестве преимуществ трехфазного реактора перед реактором трубчатого типа выдвигают следующие аргументы [21]:

- более низкая стоимость (меньше на 25 %);
- выигрыш в стоимости компрессии СГ (перепад давления в реакторе в 4 раза меньше);
- меньшее (в 4 раза) количество катализатора, необходимого для производства тонны продуктов;
- лучшая изотермичность и, как следствие, возможность работать при более высоких конверсиях без потери в селективности;
- отсутствие необходимости останавливать реактор для замены катализатора.

Реализация процесса в реакторах такого типа имеет свои недостатки. Катализатор существенно быстрее дезактивируется при воздействии таких ядов как сероводород, тогда как в стационарном слое в первую очередь отравляются только верхние слои катализатора. К катализатору для трёхфазного реактора предъявляются более жесткие требования по устойчивости к истиранию, механической прочности и стойкости к гидротермальным воздействиям. Для обеспечения достаточно высокой химической активности размер частиц катализатора должен составлять 10–500 микрон.

Реактора с псевдооживленным слоем катализатора (рис. 4В) предназначены для высокотемпературного варианта ведения процесса СФТ на железных катализаторах. Основными продуктами являются углеводороды бензиновой фракции, олефины (преимущественно C_2-C_4), а также кислородсодержащие соединения (оксигенаты).

Частицы катализатора и газ быстро транспортируются по подъемной трубе меньшего диаметра в реактор, где поток замедляется, благодаря чему повышается концентрация катализатора, которую поддерживают в этой зоне постоянной. Катализатор, продукты синтеза и остаточный газ выводят из верхней части реактора через дугообразную трубу и направляют в колонну-сепаратор с двумя последовательными циклонами для отделения катализатора. Для разрыхления катализатора и обеспечения возможности его возврата в цикл в сепаратор во многие точки реактора подают СГ [50]. В реакционный аппарат вмонтированы холодильники с циркуляцией масла, чтобы отводить часть выделяющейся теплоты и не допускать повышения температуры выше 350 °С. Такие реакторы обеспечивают хороший теплоотвод и изотермическое протекание процесса. Однако их сложно вывести на рабочий режим. Проблемой является и отделение катализатора от продуктов. Отдельные узлы подвергаются сильной эрозии [51].

Равномерность циркуляции катализатора необходима для его надежной и продолжительной эксплуатации. Любые нарушения в движении катализатора и изменения в составе СГ изменяют условия синтеза. Если наблюдается повышенное образование высокомолекулярных продуктов, то забиваются трубки холодильника, если повышается образование углерода, то снижается активность катализатора.

Катализатор, используемый в реакторах с псевдооживленным слоем, должен обладать высокой устойчивостью к истиранию. Степень истирания зерен катализатора зависит от их механической прочности, к которой предъявляются требования более высокие, чем при использовании катализатора в неподвижном слое. Это часто исключает возможность применения для псевдооживленного слоя катализаторов, хорошо зарекомендовавших себя в неподвижном слое, и требует разработки совершенно новых механически прочных катализаторов. К тому же существуют различные технологические проблемы и ограничения, связанные с равномерностью

контакта между газом и катализатором, отделением катализаторной пыли, оседанием катализатора в реакторе, зауглероживанием и измельчением катализатора.

1.3. Получение синтез-газа.

Синтез-газ представляет собой смесь водорода H_2 и оксида углерода CO , которая используется во многих процессах химической и нефтехимической промышленности. В производстве метанола и аммиака, а также напрямую H_2 и CO . Синтез-газ используется также в переработке нефти и многих других отраслях, например в металлургии (рисунок 5).

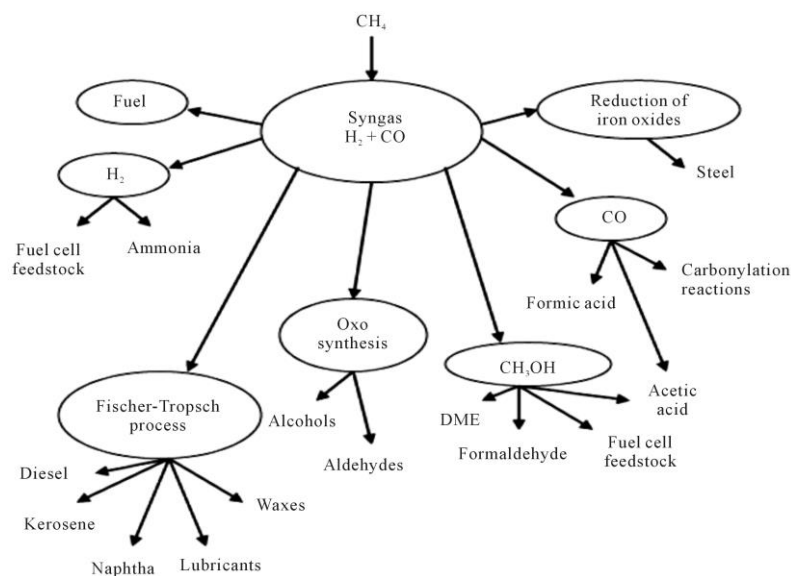


Рисунок 5. Основные современные пути использования синтез-газа [52].

Синтез-газ можно получить практически из любого углеродсодержащего сырья, таких как уголь, нефтяной кокс, биомасса и природный газ. Наиболее дешевым способом является использование ПГ в качестве сырья [53]. Основным современным методом получения СГ является окислительная конверсия метана. В данном процессе метан окисляется водяным паром, диоксидом углерода или кислородом, а также их комбинациями. В зависимости от выбранного способа, состав СГ и аппаратное оформление процесса будут сильно отличаться.

1.3.1. Паровая конверсия метана.

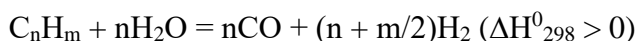
Паровая конверсия в настоящее время является наиболее применяемым в промышленности способом превращения метана в СГ [54]. Широкое использование паровой конверсии метана в промышленности началось в 60-е годы XX века после перехода с угля как основного сырья для

химической промышленности на природный газ [55]. По всему миру стоит большое кол-во таких установок, к примеру фирмой Lurgi установлено более 100 таких установок [56].

В случае паровой конверсии метана (SMR – steam methane reforming), окисление проводят водяным паром при высоких температурах по следующей основной реакции:



Реакция окисления гомологов метана протекает аналогично. Так, взаимодействие их с водяным паром может быть в общем виде выражено уравнением:



Побочным продуктом паровой конверсии метана является диоксид углерода CO_2 , образующийся в количестве нескольких процентов по реакции водяного сдвига:



Паровая конверсия в трубчатой печи относится к числу термодинамически необратимых процессов. Для его протекания нужна высокая температура, которая обеспечивается сжиганием топлива. Типичными параметрами процесса паровой конверсии метана являются температура 700-950 °С и давление 20-40 бар [57]. Кол-во подаваемого водяного пара на процесс, выражается через мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$, которое обычно находится в диапазоне 2 – 3,5. Обычно СГ по данному методу получается с сильно завышенным мольным соотношением H_2/CO для синтеза углеводородов, и составляет около 3.

Паровая конверсия метана протекает в присутствии катализаторов – переходных металлов VIII группы, таких как $\text{Rh} \sim \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pd} \sim \text{Pt} >> \text{Co} \sim \text{Fe}$ [58]. Несмотря на то, что активность родиевого катализатора ~ в 13 раз выше, чем никелевого, в промышленности используют именно последний, поскольку благородные металлы дороги, а кобальт и железо в условиях реакции быстро окисляются и дезактивируются. Из неблагородных металлов наибольшей активностью обладает никель [59].

Чтобы развить поверхность катализатора, никель наносят на носитель. Типичным носителем являются оксиды $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , MgAl_2O_4 , ZrO_2 и т.п. Например, катализатор компании Haldor Topsoe или его российский аналог катализатор ГИАП-16 содержит 25 % Ni , нанесенного на MgO с добавкой 6 % Al_2O_3 [60]. Такой катализатор имеет общую удельную поверхность 2–3 $\text{m}^2/\text{г}$, поверхность никеля 0,5 $\text{m}^2/\text{г}$ и срок службы 1–3 года. Для лучшего массопереноса катализатор используют в виде небольших гранул или колец. Перед проведением паровой конверсии метана катализатор обычно восстанавливают в потоке водорода.

Ограниченная активность катализатора препятствует установлению термодинамического равновесия, соответствующего составу реагирующей смеси, давлению, температуре и соотношению реагентов (пар/газ), что приводит к необходимости либо подачи некоторого избытка

технологического пара, либо повышения температуры для достижения заданной степени превращения метана [61]. Подвод тепла к реагирующей смеси приводит к росту косвенных потерь, обусловленных необратимостью процессов горения и теплообмена.

На практике потери активности катализатора конверсии составляют менее 10 % вследствие транспортных ограничений. В литературе принято активность катализатора характеризовать температурной поправкой на недостижение равновесия Δt_p [62]. При этом под Δt_p понимают разность между реальной температурой и температурой, рассчитанной по термодинамическому равновесию. В производстве аммиака увеличение Δt_p с 0 до 20 °С приводит к росту относительных потерь эксергии на 2,7 %. Эти потери не зависят от аппаратного оформления процесса паровой конверсии.

Одним из важных требований к составу конвертированного газа является допустимое количество остаточного метана, которое для разных процессов колеблется от 0,3 до 3 % об. [60]

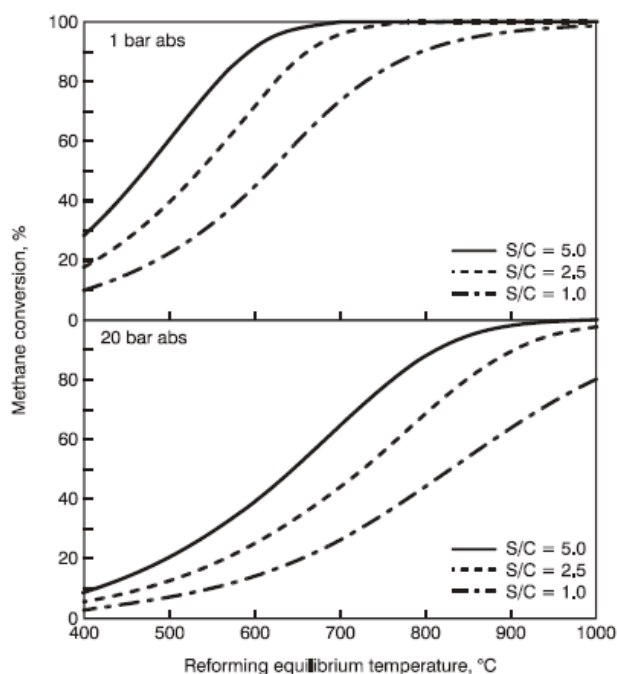


Рисунок 6. Влияние параметров парового риформера на степень конверсии метана [63].

Равновесный состав СГ зависит от температуры и давления процесса, а также состава исходной смеси. Реакция конверсии углеводородов идет с увеличением объема и с поглощением тепла. Согласно принципу Ле-Шателье, химическое равновесие реакции паровой конверсии сдвигается вправо при повышении температуры, уменьшения давления, увеличения соотношения водяного пара к метану в исходной смеси. При этих параметрах достигается максимальная степень превращения метана (рисунок 6).

Независимо от того, что со снижением давления степень конверсии метана возрастает, на практике применяют повышенное давление, необходимость которого обусловлена дальнейшей

переработкой СГ, поскольку последующие процессы синтеза требуют более высоких давлений – 20, 50 или даже 100 атм [64]. Несмотря на то, что это приводит к нежелательному сдвигу равновесия реакции и требует увеличения соотношения пар/газ, это оказалось более выгодным, так как в результате уменьшаются затраты электроэнергии на дальнейшую переработку, очистку и сжатие газовой смеси.

Компримирование СГ, обладающего весьма низкой теплоёмкостью, приводит к его значительному разогреву и требует проведения многократного промежуточного охлаждения газа. Кроме того, присутствие до 70 % водорода в СГ требует использования специальных сплавов, устойчивых к явлению водородного охрупчивания. В некоторых случаях, компрессор СГ является самым дорогим аппаратом во всей технологической цепочке переработки ПГ. С повышением давления также уменьшаются размеры оборудования.

Выбранным условиям процесса соответствует определенный состав газа. На рисунке 7 показано влияние изменения равновесного состава СГ на выходе из риформера при изменении температуры конверсии.

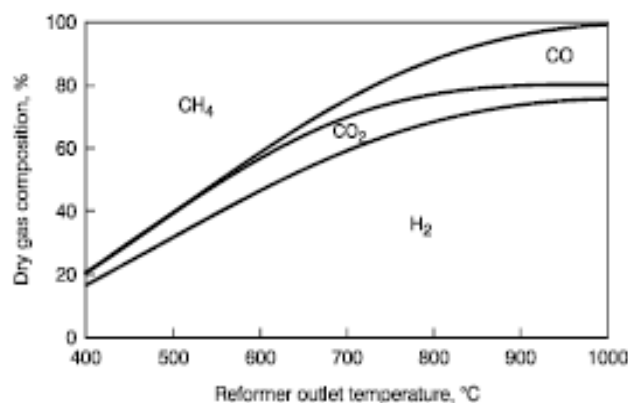


Рисунок 7. Равновесный состав сухого синтез-газа на выходе из риформера (при $P = 26$ бар и $H_2O/C = 2,5$). [65]

Повышение температуры паровой конверсии метана способствует подавлению реакции водяного сдвига. Равновесие данной реакции при температурах ниже 820 °C смещено в сторону образования CO₂ и H₂. Соответственно для повышения выхода CO и снижения соотношения H₂/CO в СГ, температура процесса должна быть как можно выше.

Увеличение количества подаваемого водяного пара также повышает конверсию метана, однако современные заводы стараются работают на пониженном соотношении H₂O/C. Низкое потребление воды позволяет сократить потребление топлива, снижает массовые потоки через весь завод, тем самым снижая стоимость и размеры оборудования, а также операционные расходы [65]. Для получения СГ с пониженным соотношением H₂/CO также необходимо подавать как можно меньше воды, при этом происходит смещение равновесия реакции конверсии в сторону

образования CO и H₂O, соответственно снижаются потери углерода в виде образовавшегося в результате реакции водяного сдвига CO₂ и уменьшаются затраты на его извлечение из СГ. При этом возможно в некоторой степени увеличить температуру СГ на выходе из риформера, что частично компенсирует снижение конверсии метана вследствие малого кол-ва воды. При повышенном давлении необходимо подавать больше пара для достижения приемлемой конверсии метана.

По данным [66] увеличение жирности перерабатываемого газа приводит к снижению соотношения H₂/CO в получаемом СГ. Это происходит вследствие того, что с увеличением жирности кол-во атомов водорода на молекулу перерабатываемого углерода падает.

Сера, содержащаяся в природном газе, является ядом для стандартных никелевых катализаторов паровой конверсии метана. Отравляющее действие серы увеличивается с понижением температуры. Так при 600–800 °С общее содержание серы в сырье не должно превышать 2–3 мг/м³ [67]. Это обуславливает то, что газ на конверсию необходимо очищать от серы.

Основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации [68]. Так, например наиболее используемый метод это двухстадийная сероочистка. На первом этапе происходит гидрирование серосодержащих соединений, а на втором поглощение полученного сероводорода.

Выбор процесса очистки ПГ от сернистых соединений зависит от требуемой степени очистки газа, его состава и количества отравляющего вещества. Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа, либо для тонкой очистки газа. Технологии сероочистки широко распространены и доступны на рынке.

Как было сказано выше, для синтеза углеводородов необходимое соотношение H₂/CO составляет 2. С целью снижения данного соотношения в установках парового риформера в перерабатываемый газ вместе с водяным паром добавляют диоксид углерода CO₂, который образуется в процессе паровой конверсии метана и при сжигании топлива в печи риформера [69]. Процесс в данном случае называется **пароуглекислотной конверсией** (SDR – steam dry reforming). Окисление метана диоксидом углерода происходит по следующей реакции:



Примером такого процесса может служить процесс CALCOR для получения CO, технологическая схема которого представлена на рисунке 8. В данной технологии необходимый для процесса CO₂ извлекается из СГ и ДГ печи риформера посредством абсорбционного извлечения растворами аминов или поташа. При полном извлечении CO₂ из потоков СГ и ДГ, соотношение H₂/CO падает до 0,42. Дальнейшее снижение соотношения возможно только при

использовании CO_2 со стороны. Поглощение растворами CO_2 происходит в 2-х отдельных абсорберах при высоком давлении и низкой температуре, а регенерация раствора происходит в объединенном десорбере (stripper) при пониженном давлении и высокой температуре. Тепло для регенерации подводится с насыщенным паром. Для синтеза углеводородов при соотношении $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ необходимо извлекать только часть диоксида углерода из дымовых газов.

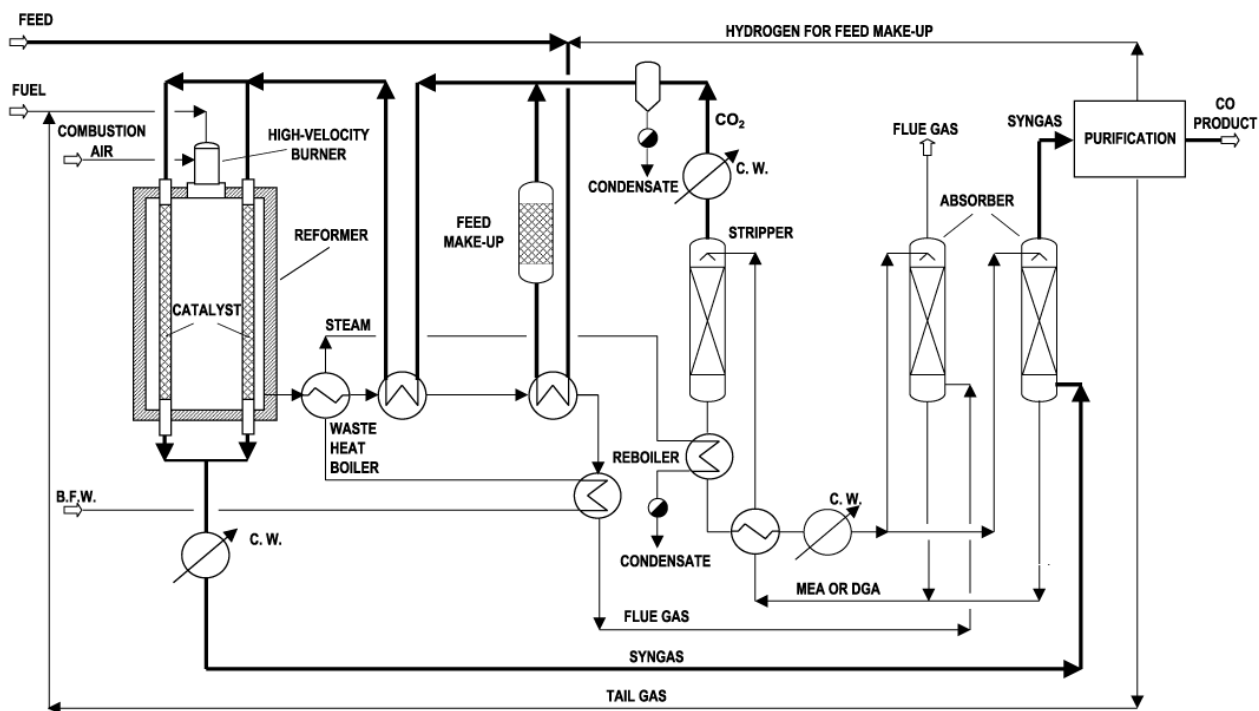


Рисунок 8. Принципиальная технологическая схема технологии CALCOR [70].

В настоящее время, одним из широко используемых в промышленности процессов выделения CO_2 из технологических газов является процесс, использующий в качестве абсорбента раствор метилдиэтанолamina модифицированного (МДЭА-м), который хорошо изучен и широко используется в промышленности [71]. По своей эффективности данный раствор несколько уступает только моноэтаноламину (МЭА), при этом использование МЭА имеет серьезные недостатки для технологии (например, коррозионная активность) и окружающей среды (токсичность). Типичная концентрация МДЭА в водном растворе составляет 60 % масс., воды 37 %. Также в раствор добавляют небольшое количество специальных добавок (активаторы, антивспениватели, добавки для снижения коррозионной активности раствора и др.) [72]. Один из серьезных недостатков МДЭА – его взаимодействие с кислородом.

Так как при получении СГ с H_2/CO равным 2 для синтеза углеводородов и метанола желательно подавать как можно меньше воды, то это в свою очередь создает риск зауглероживания катализатора, что ведет к снижению его активности и срока службы, механическому разрушению гранул, росту гидравлического сопротивления катализаторного слоя

и образованию горячих пятен, что может разрушить трубы. Образование углерода протекает по следующим основным реакциям:

- разложение метана $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ($\Delta H^0_{298} = + 74,6$ кДж/моль)
- реакция Будуара $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ ($\Delta H^0_{298} = - 172,4$ кДж/моль)

На рисунке 9 представлены значения начала сажеобразования (толстая линия) в зависимости от количества подаваемых окислителей на конверсию метана при давлении 25,5 бар и температуре 900 °С.

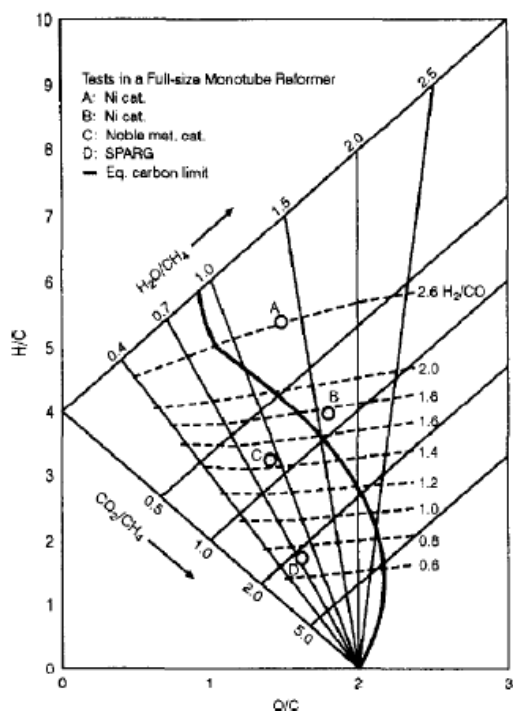


Рисунок 9. Диаграмма пределов образования углерода для различных катализаторов конверсии (А и В никелевые катализаторы, С – катализаторы с добавками благородных металлов, D – процесс SPARG) [73].

На рисунке также показаны точками параметры работы различных катализаторов конверсии. Как видно, никелевые катализаторы работают выше линии углерод образования при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ около 1,5. При этом для получения СГ с H_2/CO равным 2, минимальная подача воды составит $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ около 1,22, при этом необходимо подавать диоксида углерода в соотношении CO_2/CH_4 равном 0,5. Однако, длительная работа катализатора риформера при столь низких значениях рискована и количество воды на практике держат гораздо выше. Снизить эффект зауглероживания возможно, добавляя небольшие количества благородных металлов (0,01–2 %) в состав катализаторов. При этом получается снизить количество пара на процесс до $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$.

Вероятность зауглероживания катализатора возрастает с ростом температуры, поэтому с увеличением температуры необходимо подавать больше воды. Протекание реакции разложения метана наиболее благоприятна при высоких температурах и высоком парциальном давлении

метана, в то время как реакция Будуара при низких температурах и пониженных соотношениях H_2O/C [74].

Снижение эффекта зауглероживания удалось добиться в технологии пароуглекислотного риформинга фирмы Haldor Topsoe, названной SPARG (Sulfur PAssivated ReforminG). Данный риформинг работает при высоких содержаниях углерода в перерабатываемом газе без его отложения. Это происходит за счет регулирования в сырье сероводорода H_2S , который блокирует зародышеобразование углеродных центров на катализаторе конверсии через хемосорбцию сероводорода на никеле [57]. В данном процессе CO_2 извлекается из СГ вместе с H_2S после риформинга. Водяной пар подается в минимальных количествах необходимых для снижения риска зауглероживания и для регулирования соотношения H_2/CO в СГ в диапазоне 0,7-1,9 [75]. Такой процесс может использоваться для получения СГ богатого CO [76]. В настоящее время ведутся разработки по созданию таких типов катализаторов паровой конверсии, которые способны к быстрой газификации углерода.

Конструкция парового риформера.

Установка парового риформера включает в себя от 40 до 400 реакционных труб, длиной 6-12 м, диаметром 70-160 мм и толщиной стенки 10-30 мм заполненные катализатором. На рисунке 10 показана конструкция трубчатой печи парового риформера для переработки 37000 н.м³/ч ПГ. Приблизительно 50 % тепла получаемого при горении топлива передается конвертируемому газу. Остальные 50 % после обогрева труб поступают в виде дымовых газов в конвективную часть печи, где расположены змеевики для подогрева технологических потоков и выработки пара. Тепло горячего потока сконвертированного газа обычно отводят, получая пар в котле-утилизаторе который затем подаётся на реакцию паровой конверсии. Полная тепловая эффективность риформера может достигать 90-97 % [61]. Таким образом, на 1 тонну превращенного метана необходимо потратить около 6,4 ГДж тепла (дополнительно сжечь около 140 кг метана). В связи с этим, предельный теоретический выход синтез газа в процессе SMR не превышает 86 %, однако из-за термодинамических и кинетических ограничений реально достигаемые значения выхода СГ составляют около 70 %.

Материал труб может выдерживать температуру до 1050 °С на поверхности [73]. Необходимость поддержания высокой температуры в печи риформера требует использования легированных аустенитных сталей с высоким содержанием хрома и никеля в качестве материала для реакторных труб, и даже такая сталь деградирует. Средний срок эксплуатации труб до превышения предела длительной прочности (сопротивление разрушению при ползучести) составляет 100 тыс. часов [77].

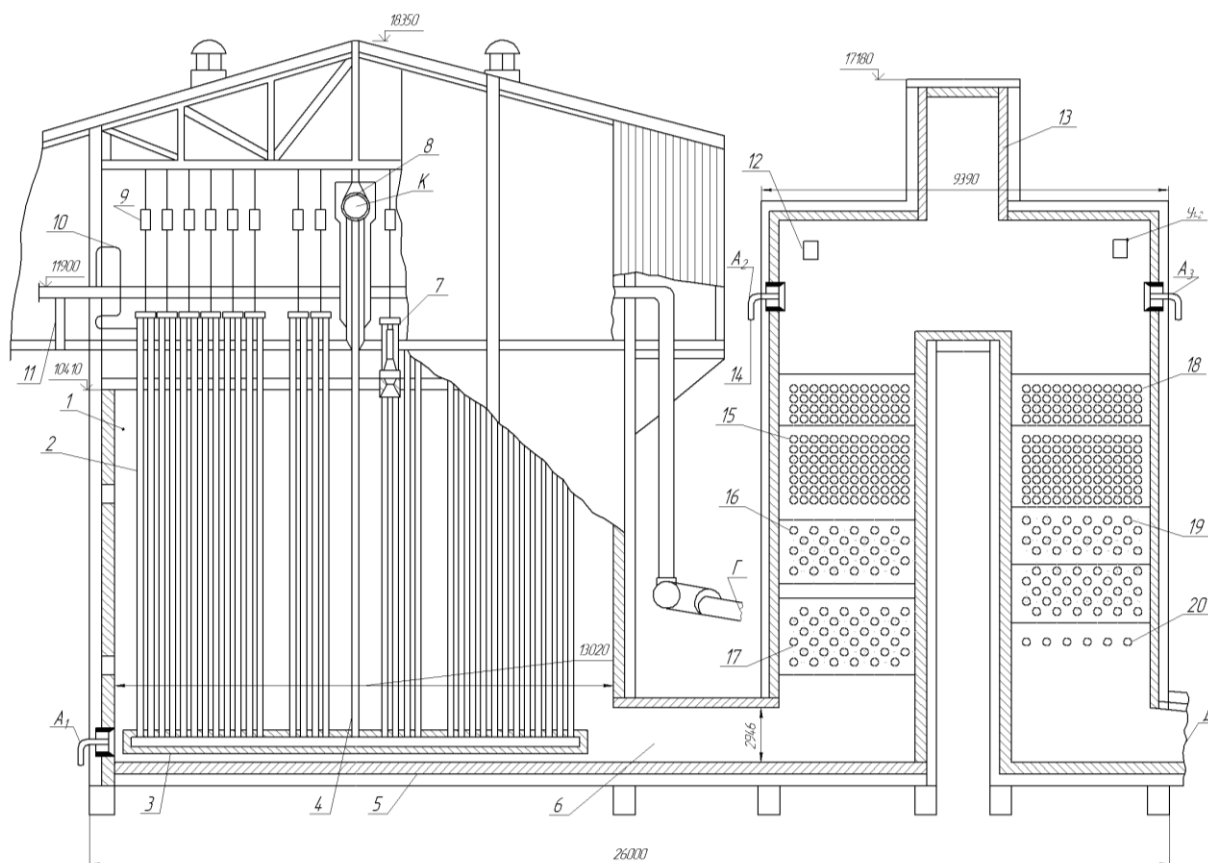


Рисунок 10. Многорядная трубчатая печь [67].

1 – топочная (радиационная) камера; 2 – реакционная труба; 3 – нижний коллектор; 4 – секционная газоотводящая труба; 5 – футеровка; 6 – газоход; 7 – сводовая инжекционная горелка; 8 – газосборный коллектор; 9 – система пружинной подвески; 10 – газоподводящая труба; 11 – газоотводящий коллектор; 12 – конвективная камера; 13 – газоход вспомогательного котла; 14 – дополнительные горелки; 15 – 2-ая ступень пароперегревателя; 16 – подогреватель паровоздушной смеси; 17 – подогреватель парогазовой смеси; 18 – 1-ая ступень пароперегревателя; 19 – экономайзер; 20 – подогреватель топливного газа.

С экономической точки зрения, целесообразней проектировать риформеры с небольшим количеством длинных труб, чем большого количества коротких, однако это ограничено риском изгиба трубы и высоким перепадом давления. Максимальный диаметр ограничен радиальным переносом тепла, а минимальный – условиями загрузки катализатора [78].

Взаимное расположение горелок и труб, геометрия пламени и радиационной части определяет тепловой поток к поверхностям труб и равномерность его распределения. С увеличением равномерности растет также и надежность труб. Температура пламени составляет приблизительно 1800 °С в самой горячей зоне и 1100 °С в самой холодной.

На сегодняшний день в зависимости от расположения горелок существует 4 типа паровых риформера (рис. 11). Риформер с расположением горелок сверху/снизу может иметь несколько

рядов труб, в то время как расположение горелок по сторонам предполагает использование только одного, максимум двух рядов.

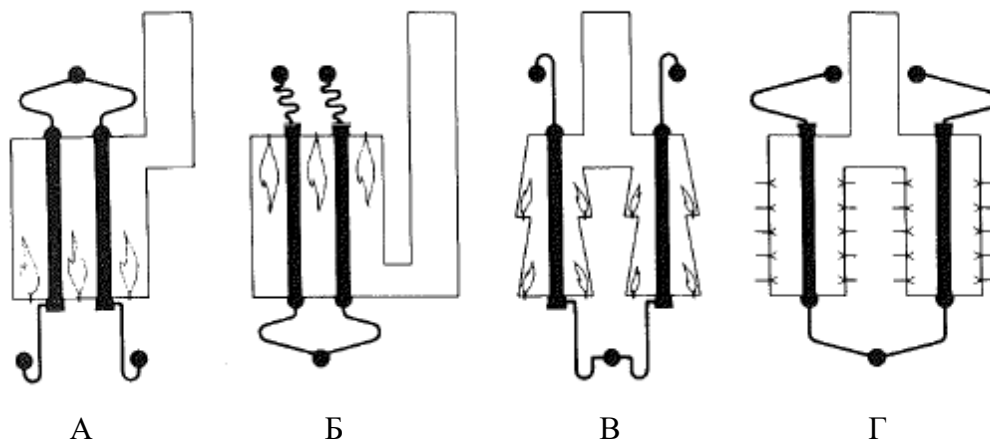


Рисунок 11. Типичные конфигурации горелок в трубчатой печи риформера. [79]

А – с нижним, Б – с верхним, В – на терассах, Г – по сторонам.

Тепло к поверхности труб передается радиацией от внутренних стенок печи и соседних труб, а также конвекцией от ДГ. Далее тепло за счет теплопроводности передается к внутренней стенке трубы и далее к катализатору и перерабатываемому газу [80]. При проектировании риформера важным является понимание кинетики процесса, пределы потери активности катализатора, тепло и массоперенос в осевом и радиальном направлении в катализаторном слое, теплообмен между катализатором, газом и трубами [81].

В хорошо спроектированных риформерах выходы из строя труб очень редкое событие. Они вызваны не столько в результате постоянной эксплуатации в рабочем режиме, сколько в результате запусков и остановок, ошибок в управлении процессом которые ведут к отравлению катализатора, его зауглероживанию или перегреву труб с внешней стороны [82].

В случае риформера с верхним расположением горелок, максимальный тепловой поток будет на входе парогазовой смеси, в зоне горения топлива (рис. 12). Образовавшиеся дымовые газы охлаждаются по длине трубы. Основной проблемой данных риформеров является разрушение реакционных труб вследствие неравномерного распределения тепла как по длине, так и по периметру трубы. Расположение горелок внизу позволяет добиться более стабильного теплового потока по длине труб с максимальной температурой стенки трубы на выходе из риформера. Расположение горелок на терассах от компании Haldor Topsoe является модификацией расположения снизу и обеспечивает более равномерную температуру.

Наиболее эффективными являются риформеры с расположением горелок по сторонам. Это позволяет более равномерно распределить тепло по длине труб (рис. 12), приводит к более лучшему контролю температуры, а, следовательно, и надежности. Такое расположение позволяет

добиться максимальной средней температуры на поверхности трубы, что позволяет снизить кол-во необходимых труб [83]. Кроме того, более быстрое охлаждение пламени при боковом расположении горелок приводит к более низкому выбросу окислов азота NO_x . В таких риформерах возможно вести процесс при наиболее низких соотношениях пар-газ и более высоких температурах конверсии. В настоящее время риформеры с боковым расположением проектируются с интенсивностью теплового потока превышающее 37000 BTU/sqft/h (100,000 ккал/м²/ч), что в 2 раза выше по сравнению с конструкциями 20 летней давности. Проектная мощность до 300,000 н.м³/ч по водороду.

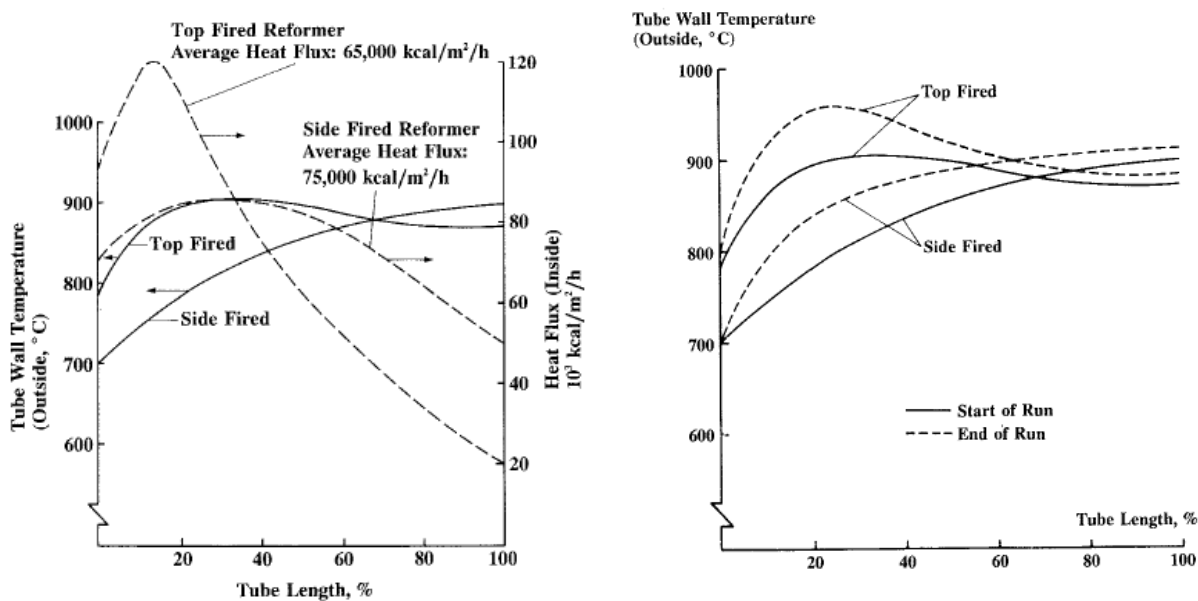


Рисунок 12. Слева – Профили распределения температуры и теплового потока по длине трубы в случае верхнего и бокового расположения горелок при запуске риформера. Справа – профили распределения температуры по длине реакционной трубы при запуске и остановке риформера. [79].

Потери эксергии в процессах парового риформинга связаны в основном с необратимостью процесса горения метана в печи риформера, а также с потерями в процессе конверсии метана, осуществляемом в реакционных трубах и потери при передаче теплоты через стенки реакционных труб [66].

Термодинамическая эффективность процесса горения метана сильно зависит от режима горения. Если горение протекает в адиабатических условиях, но сопровождается частичной диссоциацией продуктов горения, то КПД процесса равен 0,68 [64]. При этом вследствие необратимости процесса теряется эксергии 268 МДж/кмоль CH_4 . В отсутствие диссоциации величина КПД равна 0,718. При этом теряется эксергии в количестве 236 МДж/кмоль. В данном случае горение протекает при 2325 К.

В отсутствие диссоциации при неадиабатическом горении количество произведенной эксергии зависит от температуры. При 1400 К величина $\Delta E = 256$ МДж/кмоль CH_4 , при 1200 К $\Delta E = 271$ кДж/кмоль CH_4 , при 1000 К – 297 МДж/кмоль. При температуре 1764 К и отсутствии диссоциации в реакторе с хорошим перемешиванием теряется эксергии 294 МДж/кмоль. Если метан сгорает в открытом пламени, то его тепло передается в окружающую среду при 298 К (т. е. КПД равен 0) и потери эксергии достигают 838 МДж/кмоль CH_4 .

На потери влияет также выбор схемы утилизации тепла уходящих дымовых газов. Более глубокое использование тепла уходящих дымовых газов для подогрева питательной воды или для получения пара позволяет снизить косвенные потери (температура уходящих дымовых газов снижается), но расход топлива в трубчатой печи остается неизменным [64]. При снижении температуры уходящих дымовых газов с 250 до 150 °С относительные потери эксергии ОПЭ уменьшаются с 4,7 до 2,3 %. Это приводит к экономии топлива.

К экономии топлива и повышению КПД трубчатой печи приводит и подогрев воздуха подаваемого в горелки и подогрев исходного сырья, что уменьшает нагрузку на радиантную секцию печи. При подогреве топливного воздуха от 20 до 170 °С можно увеличить температуру горения и снизить температуру дымовых газов. При этом снижаются не только потери с теплом уходящих дымовых газов, но и потери от необратимости процесса сжигания топлива (вследствие уменьшения его количества). Относительные потери снижаются на 6 %.

Аналогичное влияние на расход топлива оказывает и снижение коэффициента избытка воздуха. Эксплуатация печи при минимальной величине коэффициента избытка равном 1,05 в отличии от 1,2 позволяет уменьшить тепло уходящих дымовых газов и одновременно повысить температуру сгорания, что приводит к снижению относительных потерь эксергии на 1,2 % [64]. Снижение коэффициента менее 1,05 может привести к неполному сгоранию топлива и его перерасходу.

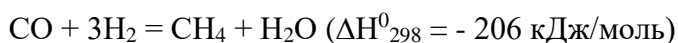
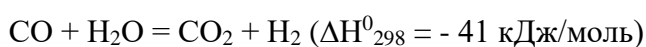
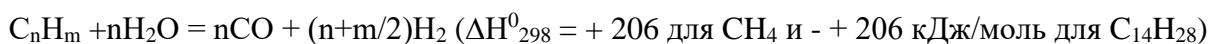
Потери в печи риформера зависят не только от удельного расхода топлива, но и от условий его сжигания. Удельный расход топлива в значительной степени определяется конструкцией трубчатой печи. Так, при прямоточном движении дымовых газов и технологического потока (при одинаковом суммарном расходе тепла на технологический процесс) расход топлива выше, чем при противоточном движении [59]. В случае прямотока, даже в идеальном случае, температура уходящих дымовых газов равна температуре уходящего конвертированного газа, в то время как при противотоке эта температура может в пределе быть равной температуре исходной парогазовой смеси.

Таким образом под идеальным случаем проведения паровой конверсии метана понимается такой, при котором теплообмен осуществляется путем противотока; коэффициент избытка воздуха равен 1; гидравлическое сопротивление слоя катализатора равно нулю; воздух подогревается до

максимально возможной температуры; температура уходящих дымовых газов равна температуре окружающего воздуха.

Предриформинг.

В природном, а тем более попутном нефтяном газе содержится довольно много тяжелых углеводородов. С одной стороны, нагрев такого газа до высоких температур приводит к образованию олефинов на катализаторе конверсии метана, которые приводят к образованию углерода, с другой стороны, подача недогретого СГ подразумевает его нагрев в самом риформере, что сильно сказывается на расходе топлива и увеличению габаритов риформера [61]. Для того чтобы избежать этого, перед риформером проводят стадию предриформинга. При этом все тяжелые углеводороды окисляются водой по следующим реакциям:



Процесс проводят в адиабатическом реакторе при типичных температурах 350-600 °С на никелевом катализаторе в присутствии воды [82]. При ведении процесса ниже 350 °С образуется пластичный углерод, а выше 550 °С – твердый. Верхний температурный предел зависит как от состава газа и количества подаваемой воды на процесс, так и от самого катализатора. Для паровых способов конверсии метана соотношение H₂O/С находится в диапазоне 1,6 – 3,5, при минимальном соотношении 0,4 – 0,6 [21].

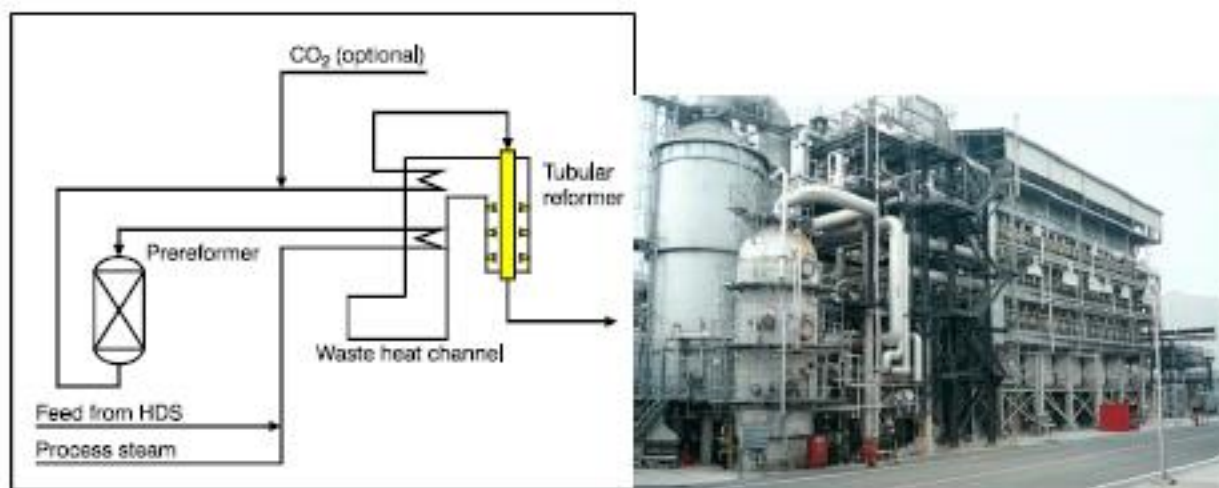


Рисунок 13. Схема установки предриформера (слева) [82]. На фото (справа) показан паровой риформер с предриформером для производства 70000 н.м³/ч H₂ (SK corporation, Korea).

При установке предриформера тепловая эффективность самого риформера увеличивается с 50 % до 60 % [84]. После предриформера возможно подогреть поток до 650 °С для снижения

нагрузки на риформер. Данная стадия позволяет также повысить гибкость перерабатываемого газа, будь то природный или отходящий газ синтеза.

Из основных реакций видно, что первая – эндотермическая, тогда как остальные – экзотермические. Таким образом, в зависимости от состава (жирности) перерабатываемого газа результатом реакций может быть как выделение, так и поглощение тепла, а также нейтральный эффект. На рисунке 14 показаны типичные профили температур в предриформере в случае переработки ПГ и тяжелой нефти.

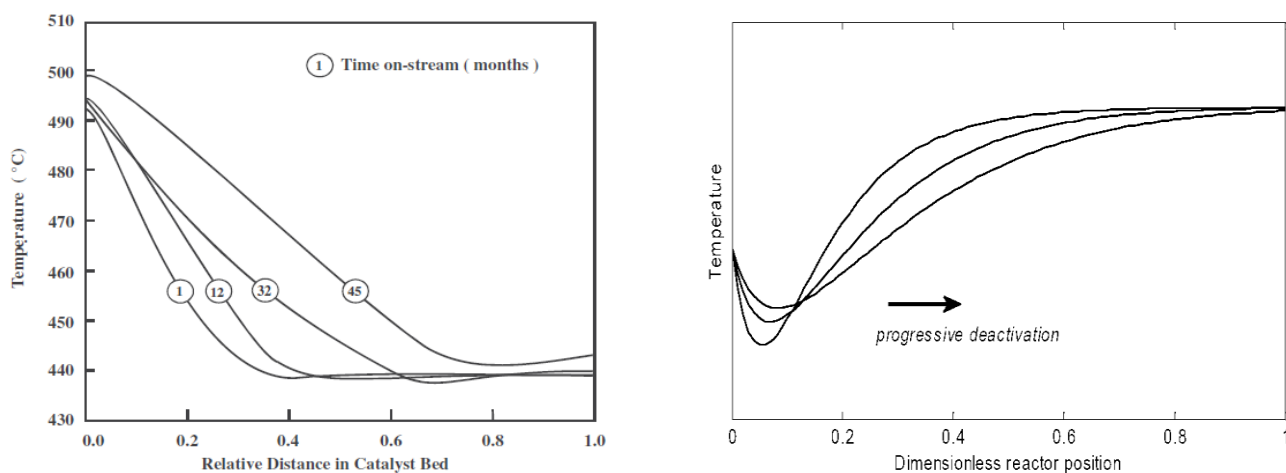


Рисунок 14. Температурный профиль по длине предриформера в случае использования природного газа (слева) при $H_2O/C = 2,8$ и $P = 35$ бар в производстве аммиака с потреблением 1600 МТРО [85] и тяжелой нефти (справа) [86].

При переработке жирной нефти образуется больше молекул H_2 и CO , которые затем вступают в реакцию метанирования. Так как данная реакция происходит с выделением тепла, то происходит рост температуры потока газа на выходе из реактора. Соответственно переработка ПГ наоборот характеризуется снижением температуры потока. Величина данных эффектов зависит от конкретного состава сырья.

Одним из преимуществ установки предриформинга является то, что его катализатор является своего рода защитой от остаточных содержаний в газе серы после сероочистки [90]. Относительно низкая температура предриформера способствует хемосорбции серы на никелевом катализаторе. Благодаря этому продлевается срок службы верхних слоев катализатора риформера. Смещение профиля температуры на рис. 14 в правую сторону обусловлено как раз деградацией катализатора предриформинга вследствие отравления серой. Исходя из этого выбирают количество катализатора с расчетом на определенный срок службы работы.

Конвективный риформер

Как указывалось выше, удельный расход топлива в значительной степени определяется конструкцией трубчатой печи. При противоточном движении теплоносителей, расход топлива

будет меньше, чем в случае прямотока. Это отражается на снижении количества вырабатываемого пара установкой, что в свою очередь сказывается на стоимости всего завода. Полностью исключить экспорт пара можно используя конвективный Heat Exchange Reformer (HTCR) [87]. В 1984 г компания Haldor Topsoe начала исследования данного типа реформера, а в 1995 г. впервые продемонстрировала данный реактор в производстве водорода. Конструкция показана на рис. 15.

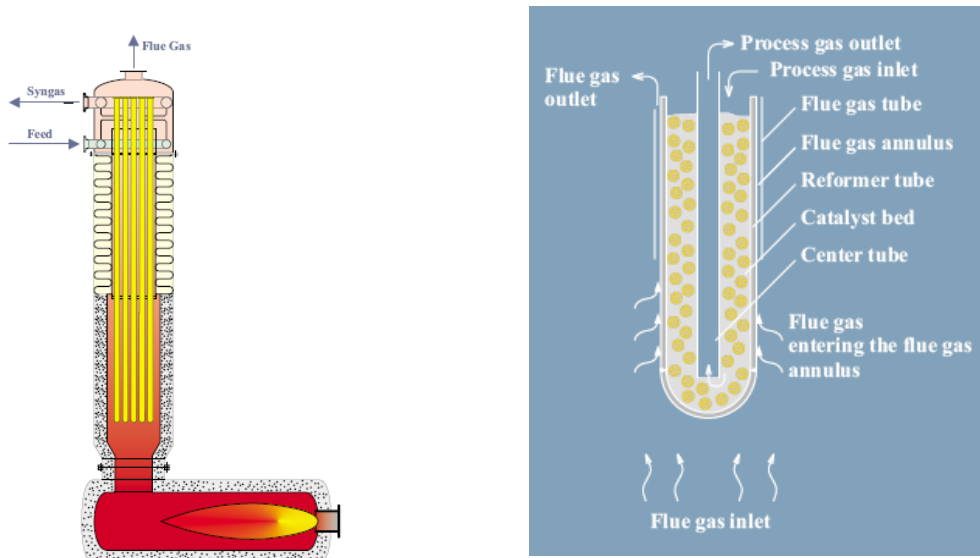


Рисунок 15. Конвективный реформер Haldor Topsoe (HTCR) [88].

Данный реформер имеет одну горелку, отделенную от трубной части, сами трубы являются по типу труба-в-трубе. Внутри труб расположен катализатор, тепло реакционным трубам передается конвекцией от дымовых газов идущих снаружи труб, а также за счет получаемого СГ изнутри труб. Вследствие этого получается очень компактный аппарат. Температура на выходе обоих потоков из реформера после теплообмена может достигать около 600 °С. Такая пониженная температура означает, что порядка 80 % тепла от продуктов горения утилизируется в аппарате, в отличие от классического парового реформера со степенью утилизации 50 %.

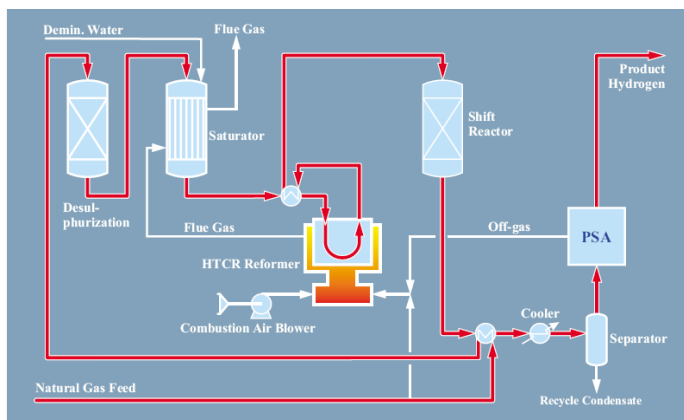


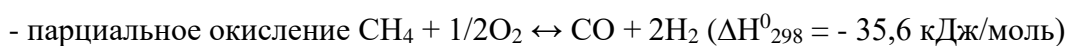
Рисунок 16. Технологическая схема завода по получению 2 x 5000 н.м³/ч H₂ на базе HTCR. Topsoe at Air Liquid, Belgium. [88]

Для получения 5000 н.м³/ч водорода с частотой до 99,95 % в данной схеме применяют короткоцикловую асорбцию КЦА (PSA) на 12000 н.м³/ч [89]. Выделять водород с такой чистотой можно и на специальных мембранах [90].

Как видно, в данной схеме вырабатывается только необходимое количество пара на конверсию, других потребителей пара в данной схеме нет. Поэтому данный тип риформера однозначно можно использовать в схемах с излишками тепла, тем самым повышая эффективность технологии. Стоит также отметить, что данные риформеры целесообразно использовать в установках малой мощности (из-за их компактности) при получении до 50000 н.м³/ч водорода [91]. Для больших заводов классический риформер является более экономически привлекательным.

1.3.2. Автотермический риформинг.

Использование кислорода воздуха в качестве основного окислителя используется в промышленности давно. В основном он применяется для переработки тяжелой нефти и твердого сырья, такого как уголь или биомасса (процесс газификации). Однако перерабатывать возможно и легкие углеводородные газы. Комбинируя экзотермическую реакцию парциального окисления метана и эндотермическую паровой конверсии, возможно осуществить процесс конверсии метана автотермично. На этом принципе реализована технология автотермического риформинга (ATR), которая позволяет получать требуемое для синтеза углеводородов соотношение H₂/CO в одном реакторе [92]. Основными реакциями являются:



Технология ATR была разработана Societe Belge de l'Azote и BASF в 1930 годах. В конце 1950 года фирмой Haldor Topsoe и Societe Belge de l'Azote технология была использована для получения СГ в производстве метанола и аммиака [56]. Ключевой для технологии стала специально разработанная горелка CTS, которая сейчас используется в большинстве процессов ATR в мире, разработанных как компанией Haldor Topsoe, так и другими. Основными лицензиарами являются Haldor Topsoe, Lurgi (ныне – часть Air Liquide), ICI (ныне – часть Johnson Matthey), Foster Wheeler. На рисунке 17 показан реактор ATR.

Реакторы ATR обычно эксплуатируется в диапазоне температур 900-1500 °С и давлении до 80 бар [94]. Реактор состоит из горелки, камеры сгорания и катализаторного слоя. Смесь ПГ и пара подогревается и смешивается с кислородом в горелке реактора. Сам реактор эксплуатируется близко к адиабатическому режиму. Турбулентное диффузионное пламя при горении обеспечивает

интенсивное перемешивание, это имеет важное значение для снижения сажеобразования. Для этого в камере сгорания должна обеспечиваться рециркуляция газа из горячей зоны обратно к горелкам. В центре пламени температура высокая, выше 2000 °С, поэтому важно не допустить перенос тепла обратно в горелку что может привести к взрывоопасной ситуации.

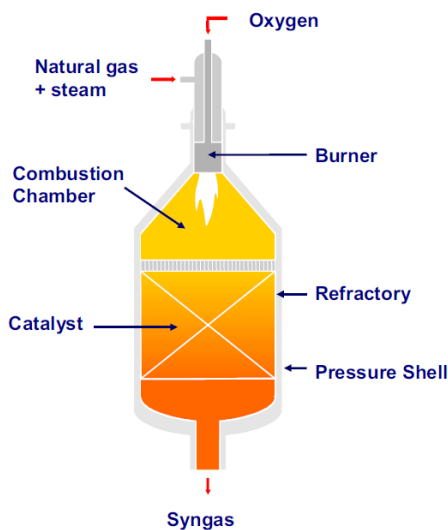


Рисунок 17. Реактор автотермического риформинга (ATR). [93]

В камере сгорания расходуется весь кислород, также в ней частично происходит гомогенное окисление метана в объеме. Оставшийся метан и продукты реакции поступают в расположенный ниже слой катализатора, в котором происходит окончательная конверсия метана в СГ с поглощением тепла. На выходе из реактора, получается равновесная газовая смесь с соответствующим соотношением H_2/CO и температурой порядка 850-1050 °С [95].

Тепло для эндотермической реакции конверсии поступает от экзотермической реакции горения метана. Перенос тепла осуществляется непосредственно в каталитический слой с перерабатываемым газом. Температура верхних слоев катализатора составляет порядка 1100 – 1400 °С. В качестве катализатора конверсии используется стандартный никелевый катализатор, который обладает необходимой активностью и высокой температурной стабильностью. Образованный во время реакции горения углерод разлагается на данном катализаторе.

На катализаторе протекает эндотермический процесс паровой конверсии метана и слабо-экзотермический процесс конверсии CO. Протекание последнего ограничено термодинамически, и чем выше температура на выходе из реактора, тем меньше содержание CO_2 в получаемом СГ.

Так как скорость реакции высокая, то это означает что процесс можно осуществить при очень высоких объемных скоростях. Суммарная скорость реакции контролируется главным образом внешней скоростью диффузии реагентов через газовую пленку вокруг гранул катализатора. Высокая объемная скорость способствует также снижению толщины газовой

пленки. Кол-во необходимого катализатора определяется в основном оптимальным распределением потоков внутри аппарата и перепадом давления [79].

Существует также АТР без камеры сгорания, однако в данном случае наблюдаются высокие термические и механические нагрузки на катализатор непосредственно после горелки. Температурные скачки в течении запуска и остановки, а также большие скорости газа приводят к механическому износу и разрушению катализатора [52].

Поскольку реактор не предполагает теплообмена с внешней средой, стенки реактора покрывают огнеупорной футеровкой, повышающей срок службы реактора до нескольких десятков лет.

Как было сказано выше, автотермичность процесса может теоретически достигаться, когда сумма теплот всех реакций равна нулю. Из-за потерь при теплопередаче через стенки реактора на практике соотношение O_2/C должно быть немного больше, чем стехиометрическое количество [96].

На рисунке 18 представлено влияние количества кислорода на эффективность установки получения аммиака. Как видно из рисунка, имеется оптимальное потребление кислорода $O_2/C = 0,5$, при котором достигается максимальная эффективность процесса. Аналогичные зависимости можно наблюдать и в других видах схем.

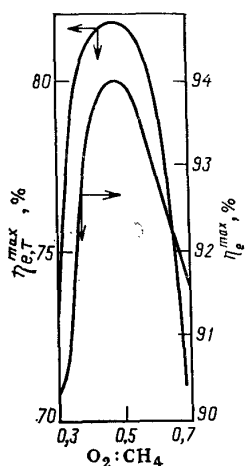


Рисунок 18. Влияние количества кислорода на эксергетический КПД процесса конверсии метана, а также процесса получения аммиака в целом [64].

Получаемое соотношение H_2/CO зависит от количества подаваемого пара и кислорода на технологию, а также состава перерабатываемого газа [97]. Для снижения стоимости, а также получения СГ с пониженным соотношением H_2/CO , как и в случае с паровым риформером, необходимо снижать количество воды на технологию [98]. Однако снижение соотношения приводит к сажеобразованию, хотя образование углерода подавляется высокими температурами и увеличением подаваемого кислорода [99].

В настоящее время для получения СГ с низкими значениями H_2/CO компания Haldor Topsoe промышленно производит СГ при H_2O/C вплоть до 0,6 без сажеобразования. Первая демонстрация данной технологии была в 1999 году в ЮАР, а затем в 2002 году в Европе запустили первый коммерческий завод [100]. На рисунке 19 показано влияние основных параметров процесса на соотношение H_2/CO в получаемом СГ.

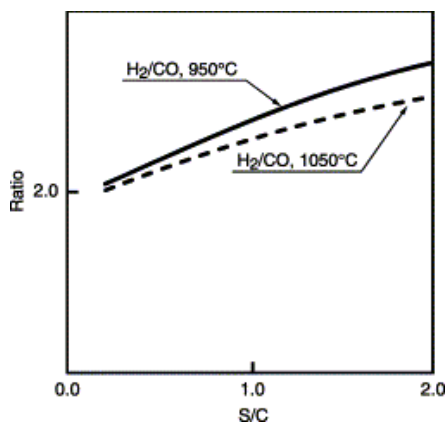


Рисунок 19. Влияние количества подаваемого пара и температуры конверсии на соотношение H_2/CO в получаемом синтез-газе ATR [101].

Со снижением количества подаваемого пара соотношение H_2/CO будет также падать. Оптимальным значением для синтеза Фишера-Тропша является соотношение H_2/CO равное 2, которое как видно из рисунка получается при количестве воды S/C около 0,2. Столь низкие соотношения воды позволяют существенно снизить капитальные затраты на риформер, до 10 % при снижении соотношения S/C с 0,6 до 0,2 [102], а также и затраты электроэнергии.

В настоящее время ведутся разработки с работой реактора ATR при таких низких количествах воды. Были проведены тестовые проходы при расходе по ПГ равном 100 н.м³/ч при 24,5 бар. Соотношение H_2O/C было равно 0,21, а O_2/C равно 0,59, при этом температура конверсии составила 1057 °C. Образования сажи не наблюдалось. Результаты пробегов показаны в таблице 4. Соотношение H_2/CO составляет 1,96, селективность по H_2 и CO равна 95 %, в пересчете на сухой газ.

Однако работа предриформера с таким низким количеством воды вызывает вопросы, будет ли сажеобразование на этой стадии. Также, снизить соотношение H_2/CO до 2 возможно при подаче CO_2 в реактор ATR. Для СФТ компанией Haldor-Topsoe была коммерчески продемонстрирована возможность получения необходимого СГ при S/C равной 0,6 и рециркуляции части отходящего газа СФТ [103].

Таблица 4. Результаты тестового пробега ATR при низком соотношении H₂O/C [21].

Состав	% мольн.
H ₂	56,8
N ₂	0,2
CO	29,0
CO ₂	2,9
CH ₄	1,0
H ₂ O	10,1
Сумма	100

Технологическая схема процесса получения СГ в реакторе ATR в схеме синтеза метанола представлена на рисунке 20.

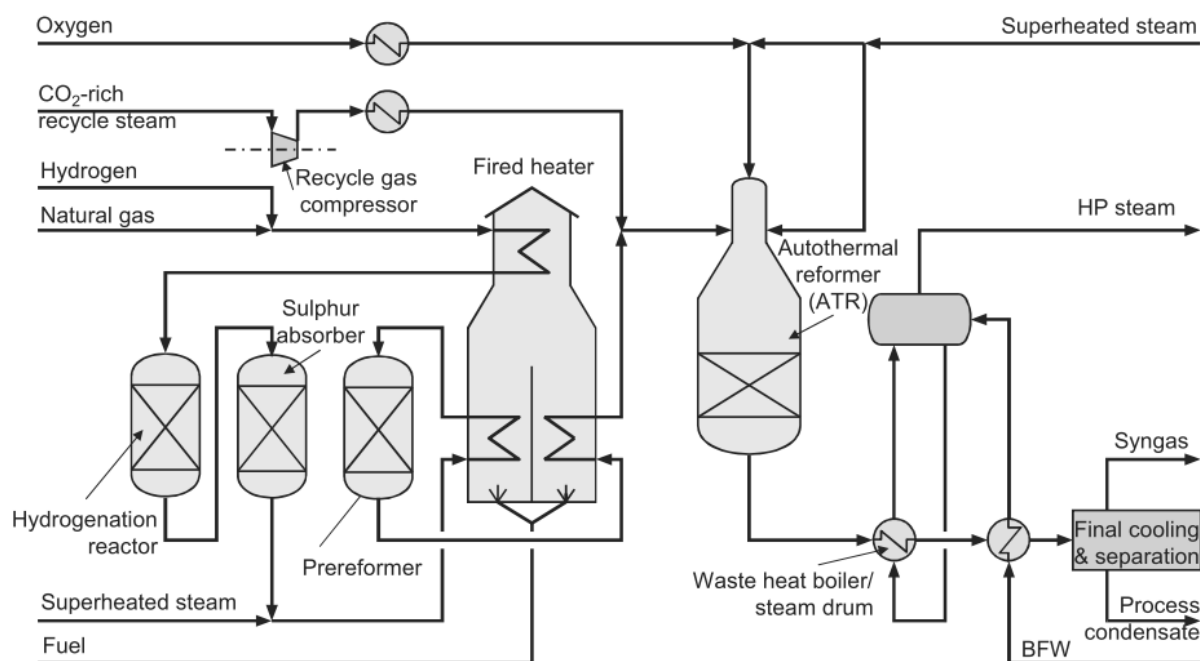


Рисунок 20. Схема получения синтез-газа на базе автотермического риформера (ATR) для синтеза метанола [104].

Поступающий на переработку ПГ очищается от серы и насыщается паром. Тепло для нагрева технологических потоков поступает за счет сжигания топлива, которым может быть как ПГ, так и отходящий газ синтеза, содержащий непрореагировавший СГ и образовавшиеся как побочный продукт лёгкие углеводороды.

Затем технологический газ подвергается предриформингу и повторному нагреванию до 610-650 °С в печи прямого нагрева. Эта температура имеет большое значение для поддержания процесса горения в горелке. При подаче газа с более низкими температурами, потребление

кислорода (около 0,6 т на 1 т метанола) возрастает [103]. В реакторе ATR газ вступает в реакцию с паром и кислородом, в результате чего образуется крайне реактивный СГ. Так же, как и для случая паровой конверсии жирные газы желательнее направлять сперва на предриформер, что снизит вероятность сажеобразования и повысит стабильность работы реактора.

В качестве стадии получения кислорода в основном применяется метод криогенного разделения воздуха ВРУ, технология известна с 1971 года и широко применяется в промышленности [105]. Производство чистого кислорода в масштабе крупнотоннажного завода GTL освоено компаниями Linde (Shell Pearl GTL, Катар), Air Products (SASOL-Chevron Escravos GTL, Нигерия), а также Praxair, Air Liquide и другими. Типичная энергоемкость выделения кислорода чистоты 99,5 % (с использованием стадии криогенной дистилляции) при давлении 58 атм составляет около 0,88 ГДж/тонну (компания Linde в 2010 году заявила снижение энергоемкости до 0,63 ГДж/тонну). Потребление кислорода на 1 тонну продуктов синтеза Фишера-Тропша составляет около 1,9 тонны. Таким образом, узел получения кислорода потребляет не менее 1,2 ГДж энергии на 1 тонну произведенных жидких углеводородов. Данная технология весьма затратна.

Двухстадийный риформинг (two-step reforming)

Часто реактор ATR устанавливают после парового риформера, для доконверсии непрореагировавшего метана и снижения соотношения H_2/CO , его еще называют вторичным риформингом (secondary reforming). На рисунке 21 представлена технологическая схема процесса получения СГ в производстве метанола по данному способу (two-step reforming).

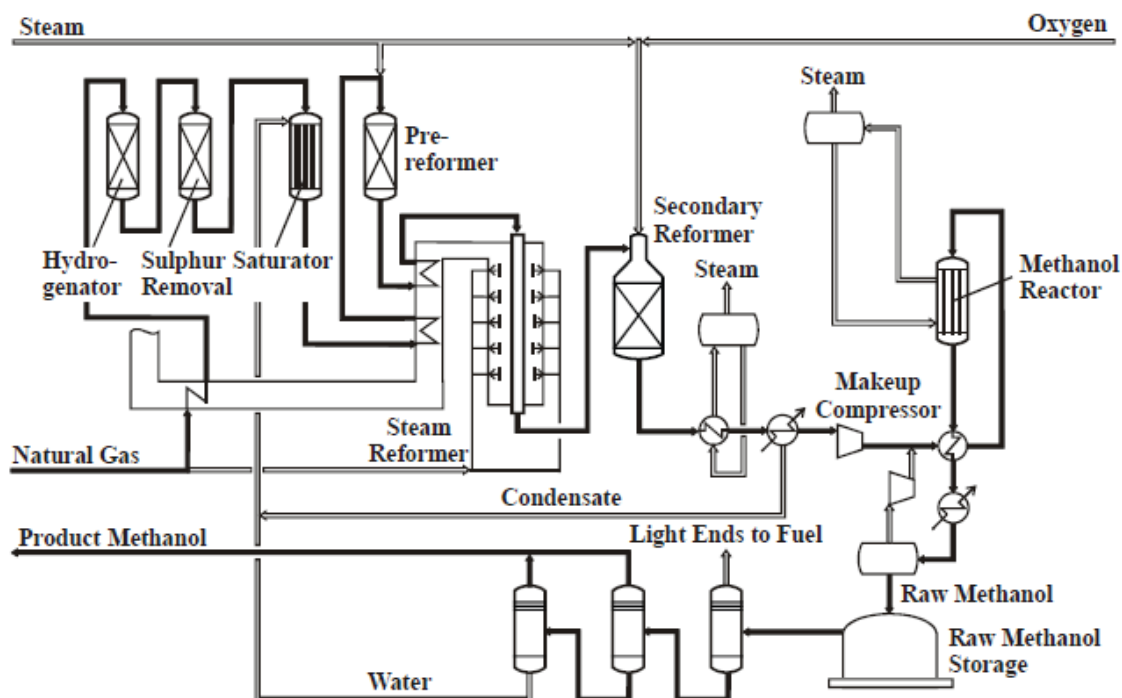


Рисунок 21. Технологическая схема получения синтез-газа вторичным риформингом [104].

В данном варианте $T_{\text{конв}}$ парового риформера (первичного) более низкая, чем если бы он был один. Температура СГ на выходе из риформера составляет порядка 780 °С (что позволяет повысить срок службы реакторных труб), остаточное содержание метана при такой температуре составляет порядка 10 % об [106]. Данный метан конвертируется во вторичном риформинге.

Наличие вторичного риформинга подразумевает, что первичный паровой риформер будет работать со значительным проскоком непрореагировавшего метана. Обычно 35-45 % реакций конверсии происходят в первичном риформере. Как следствие паровой риформер работает при меньшем количестве воды и температуры. Такие условия приводят к снижению передаваемого тепла примерно на 60 %, и к снижению веса труб на 75-80 % по сравнению с отдельно стоящим риформером. По данной технологии в 1997 году в Норвегии и в 2008 году в Саудовской Аравии были запущены заводы по производству метанола на 2400 и 5000 МТПД соответственно [107].

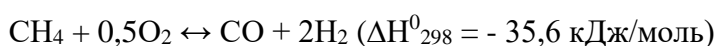
Таблица 5. Сравнение основных эксплуатационных затрат АТР и двухстадийного риформинга (SMR и вторичный риформер) для синтеза метанола 5000 т/сутки [30, 91].

	АТР	Двухстадийный риформинг
Отношение пар/газ	0,6	1,8
Удельное потребление O_2 (на метанол)	100	69
Тепловая нагрузка на риформинг и подогрев	100	297
Соотношение CO/CO_2 в синтез-газе	5,4	3,0
Мощность компрессора синтез-газа	100	132
Выбросы CO_2	100	143
Капитальные затраты, включая установку разделения воздуха	100	110

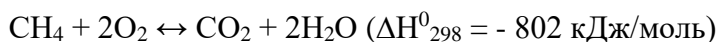
Как видно из таблицы, несмотря на снижение количества потребляемого O_2 , двух-стадийный риформер для завода по получению 5000 МТПД метанола оказывается более затратным.

1.3.3. Парциальное окисление метана.

В последнее время для производства СГ с низким соотношением H_2/CO начали использовать чисто парциальное окисление метана кислородом. Процесс проводится по следующей основной реакции [53]:



Процесс протекает в широком диапазоне температур, однако помимо основной реакции процесс осложняется другими реакциями, в частности, водяного газа и ее обратной реакцией (гидрирование CO_2). Необходимо также отметить, что может протекать через стадию полного окисления, за которым следует паровой и углекислотный риформинг:



Парциальное окисление метана (POX) – это сильно экзотермический процесс. Технология обеспечивает высокий выход СГ в отсутствие катализатора. Данной технологией в настоящее время владеют Shell и Техасо [108].

Компания Shell модифицировала свой процесс парциального окисления кубовых остатков, переориентировав его на работу с природным газом. В основу аппаратного оформления процесса положена схема ракетного двигателя системы «Аполлон». Конструкция реактора и технологическая схема процесса Shell POX показана на рисунке 22.

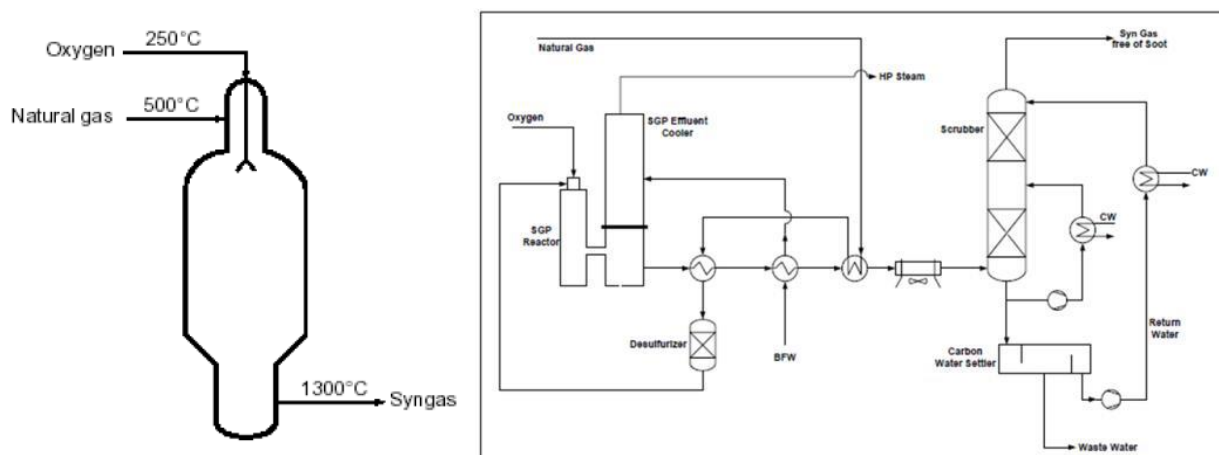


Рисунок 22. Реактор парциального окисления POX и технологическая схема получения синтез-газа компании Shell. [109]

Реактор POX по конструкции похож на ATR, однако для чисто парциального окисления не требуется катализатор конверсии метана. В данных типах реакторов перерабатываемый газ сжигается внутри аппарата в специальной горелке. Газ и кислород предварительно подогреваются перед подачей в смесительную камеру. Реакция происходит непосредственно после горелки в камере сгорания при температуре 1300–1400 °С до достижения термодинамического равновесия. Тепло реакции идет на производство пара. После охлаждения СГ поступает в специальный скруббер для удаления из потока сажи, образовавшейся при в реакторе POX. Содержание CO_2 в СГ составляет около 2 %, остаточное содержание метана не превышает 0,5 % [110].

В технологии Shell, отношение пара к углероду (S/C) на входе в реактор обычно ниже 0,2, а соотношение H_2/CO на выходе имеет близкое к необходимому для синтеза углеводородов равное

1,7-1,8. На базе данной технологии был построен завод GTL в Бентулу (Малайзия) и Pearl (Катар). В схеме для достижения нужного соотношения равного около 2,1 в полученный СГ добавляют водород, вырабатываемый на небольшой установке парового риформера SMR. Также данный водород используется для стадии гидрообработки продуктов синтеза [111].

Для снижения сажеобразования все реактанты должны быть тщательно смешаны, температура реакции должна быть не ниже 1200 °С [112]. Для снижения сажеобразования подмешивают небольшие количества водяного пара. Так же, как и для случая паровой конверсии жирные газы желательно направлять сперва на предриформер, что снизит вероятность сажеобразования и повысит стабильность работы реактора. В некоторых случаях сероочистку ПГ можно не проводить.

Как и в случае с ATR для получения кислорода для парциального окисления POX используются те же технологии криогенного разделения воздуха ВРУ. Однако, в отличие от ATR, при парциальном окислении метана получается более низкое соотношение H_2/CO , необходимое для синтеза углеводородов, при более низком потреблении кислорода [21]. Температура конверсии при этом выше и выделяется больше тепла. При использовании кислорода в качестве окислителя существует опасность взрыва (авария на производстве Shell GTL в Малайзии в 1997 году).

Разделяют гомогенное парциальное окисление в объеме (POX) и гетерогенное на катализаторе (CPOX) [108]. При парциальном окислении метана с использованием катализатора (CPOX) горелки не используются, открытого пламени нет. Происходит гетерогенное окисление метана кислородом на катализаторе при более низких температурах, без сажеобразования и нежелательных продуктов [113]. Катализаторы при проведении окисления метана способствуют снижению температуры до 800-900 °С. В качестве катализаторов могут использоваться никелевые катализаторы паровой конверсии метана [114].

Конверсия CO.

Для того чтобы получать чистый водород, или для увеличения соотношения H_2/CO в СГ, после POX отдельно проводят стадию конверсии оксида углерода CO водяным паром:



В промышленности он осуществляется в адиабатическом реакторе на катализаторах в температурном интервале 200-500 °С под давлением 0,1-3,0 МПа [67]. В крупных агрегатах производства аммиака осуществляется глубокая конверсия до остаточной концентрации оксида углерода 0,2-0,5 %.

Процесс идет без изменения объема, реакция является обратимой и идет с выделением тепла. Согласно принципу Ле-Шателье, конверсия CO протекает тем полнее, чем ниже температура, при

этом изменение давления влияния не оказывает. Степень конверсии CO можно повысить также за счет увеличения содержания пара в реакционной смеси или удалением CO₂ из конвертированного газа [115]. Промежуточное удаление CO₂ связано с дополнительными затратами и используется обычно, когда требуется получать очень чистый водород.

Взаимодействие CO с водяным паром происходит только в присутствии катализаторов и температуре, при которой можно вести процесс. Реакция конверсии CO без катализатора при температуре до 600 °C практически не идет. Нижний температурный предел эксплуатации ограничен условием конденсации водяного пара на катализаторе. Поскольку реакция протекает с выделением тепла, температура в слое катализатора повышается. Поэтому для увеличения степени превращения CO необходимо начинать процесс при возможно более низкой температуре с промежуточным отводом тепла.

Увеличение количества водяного пара в парогазовой смеси экономически невыгодно. Процесс обычно проводят с тем количеством пара, которое остается после конверсии метана, соотношение пар/газ составляет как правило 0,4-0,7 [116].

В зависимости от температуры работы катализатора различают среднетемпературные катализаторы СТК (за рубежом их называют высокотемпературные) и низкотемпературные НТК. В современных производствах конверсию оксида углерода проводят в две ступени (рис. 23).

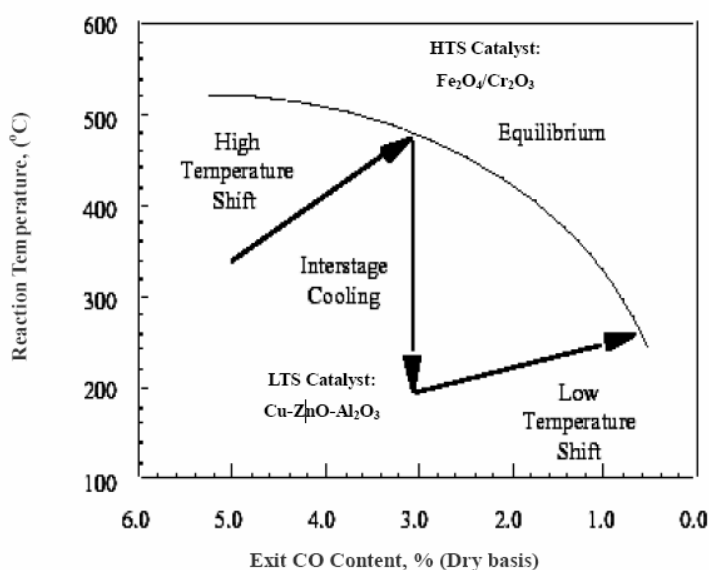


Рисунок 23. Схема проведения 2-х стадийной конверсии CO [117].

В первой ступени на железохромовом катализаторе (высокотемпературном) конвертируется большая часть CO и температура повышается с 340 °C на входе до 470 °C на выходе из реактора. Тепло реакции используется в котлах-утилизаторах для получения пара. Вторую (низкотемпературную) стадию осуществляют на медьсодержащем катализаторе при температурах 200-250 °C. Нижний температурный предел ограничен, как указывалось выше, точкой росы и

составляет около 180-190 °С (в зависимости от условий). Конденсация влаги на низкотемпературном катализаторе приводит к его разрушению. Ядами для катализаторов являются соединения серы, хлора, фосфора, кремния. Отрицательно сказывается на работе катализаторов присутствие в газе пыли.

1.3.4. Комбинированные способы конверсии метана.

Применение схем конверсии, построенных по утилизационному принципу, дает возможность повысить термодинамическую эффективность стадии конверсии, так как при этом сокращаются необратимые потери при сжигании топливного газа. Комбинированные схемы риформинга заключаются в использовании избыточного тепла конвертированного газа для конверсии исходного сырья Combined Reformer (CR). Технология комбинированного риформинга может быть осуществлена как при последовательном, так и при параллельном подключении реакторов (рис.2).

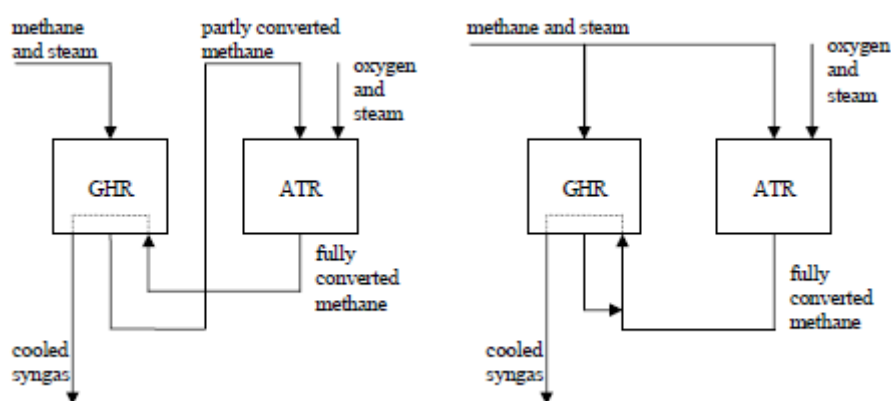


Рисунок 2. Варианты исполнения комбинированного риформинга (слева – последовательное, справа – параллельное подключение [118]).

Технология с последовательным подключением была разработана в 1960 годы фирмой ICI, которая только в 1988 году была впервые продемонстрирована на 2-х заводах в Севернсайде, Великобритания. В нашей стране данную технологию разработали и начали применять одновременно с ICI в производстве аммиака [67, 68]. Это так называемы процесс «Тандем», разработанный в государственном институте азотной промышленности ГИАП (рис. 25). В качестве окислителя используется воздух, однако возможна реализация процесса с использованием кислорода.

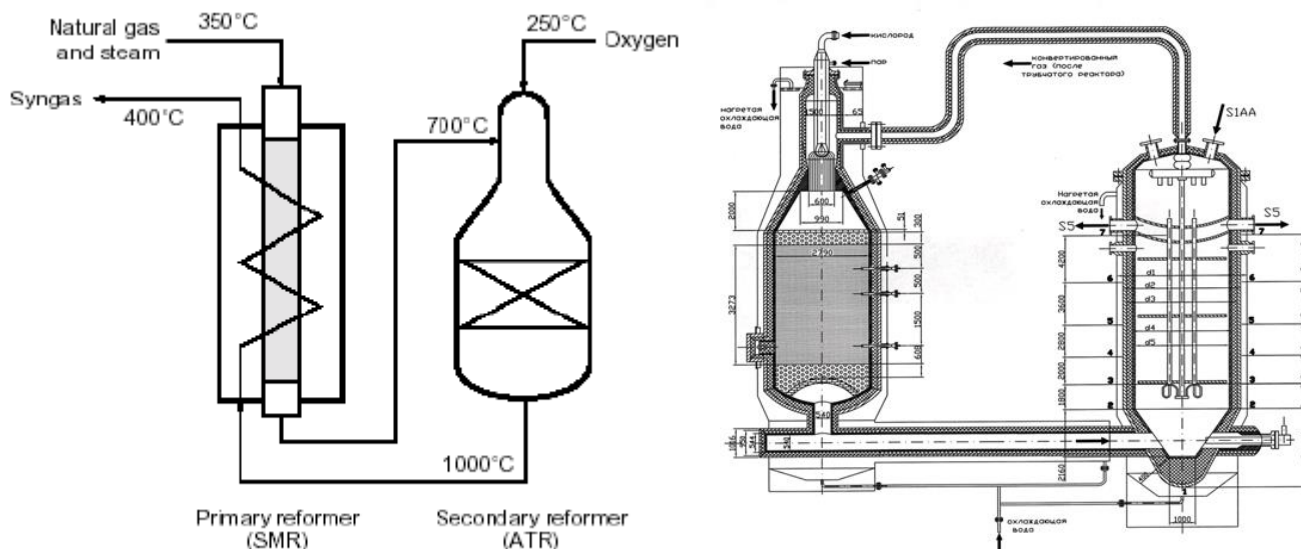


Рисунок 25. Комбинированный риформинг при последовательном подключении [119].

Входной поток ПГ поступает в первичный риформер, который представляет собой кожухотрубный теплообменный аппарат, работающий в противотоке, так называемый Gas Heated Reformer (GHR). Газ проходит слой катализатора паровой конверсии, который расположен внутри труб, где при 700 °С и 4 МПа порядка 25 % метана превращается в СГ. Во вторичном риформере оставшиеся 75 % метана взаимодействуют с кислородом воздуха и водяным паром. Это позволяет достичь значительной экономии топлива. Поток полностью сконвертированного СГ из вторичного риформера подается в межтрубное пространство первичного риформера для передачи тепла на реакцию паровой конверсии.

Согласно [120] данная технология требует на 33 % меньше кислорода чем ATR, а капитальные затраты на 40 % меньше чем в случае с паровым риформером. Более высокая углеродная эффективность и производительность, низкое потребление кислорода [121].

Параллельная схема подключения имеет некоторые преимущества в гибкости. Во-первых, это позволяет регулировать количество пара и температуру на входе для каждого реактора. Во-вторых, более низкий перепад давления в ATR, что позволяет увеличить производительность.

В 1996 году компания Haldor Topsoe совместно с Sasol заключили соглашение о разработке своей технологии комбинированного риформинга на базе теплообменного риформера Gas Heated Heat Exchange Reformer (GHER), а сама технология названа Haldor Topsoe Exchange Reformer (HTER), которая была промышленно отработана на заводе по получению синтетических топлив Secunda (ЮАР) с 2003 г [122]. Данный риформер был подсоединен параллельно к одному из 16 существующих на заводе реакторов автотермического риформинга ATR (рисунок 26).

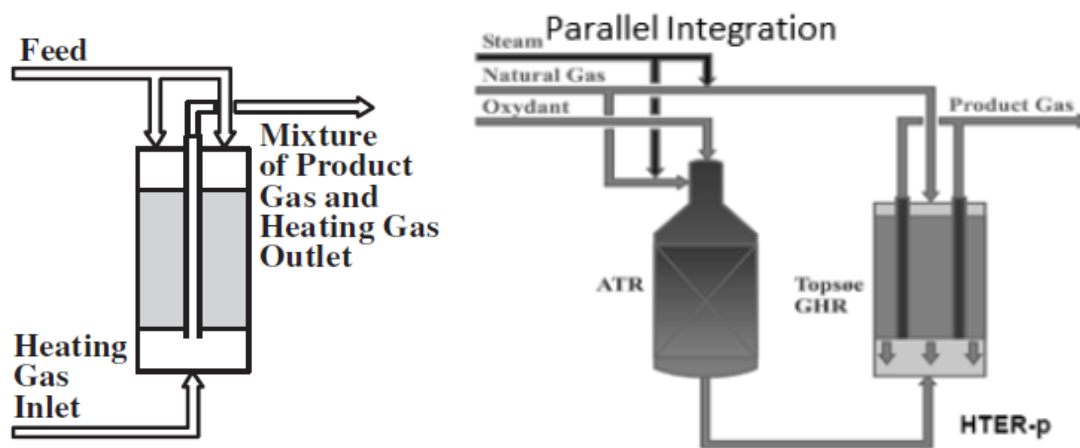


Рисунок 26. Типы современных heat-exchange reformers [123].

Таблица 6. Сравнение современных процессов на базе ATR [124].

Технология	ATR классический	ATR с низким H ₂ O/C	Комбинированный риформинг
Отношение H ₂ O/C	0,6	0,4	0,4/0,55
Количество O ₂	100	92	81
Тепловая эффективность	100	105	109
Затраты на получение O ₂	100	83	74
Затраты на получение синтез-газа	100	69	76
Суммарные затраты	100	76	75

Согласно [125, 122], использование такой схемы проведения процесса в производстве метанола, подача 16 % перерабатываемого газа в теплообменный риформер позволяет снизить количество потребляемого кислорода на 20 %, а также повысить мощность установки на 30 % по сравнению с только ATR.

Конструкция теплообменного реактора конверсии GHER в данной технологии является довольно сложной (рис.27). Катализатор находится как внутри реакторных труб, так и вокруг них. Реактор работает при минимальном соотношении пар/газ равном 1,8. Греющий газ из реактора ATR подается в противотоке в кольцевой канал снаружи труб. Результаты показали хорошую стойкость к коррозии (metal dusting).

Горячий СГ, выходящий из ATR охлаждается в межтрубном пространстве риформера, такие условия приводят к коррозии (metal dusting), которая происходит в богатом СО газе в температурном диапазоне 450–800 °С. В результате ее действия происходит выпадение углерода на металлическую поверхность из СО в паровой фазе, данный графитовый слой способствует вымыванию атомов металла наружу и разрушению металлической конструкции. У всех

коммерциализированных на данный момент технологий теплообменных риформеров имеются данные проблемы при работе на низких соотношениях пар/газ.

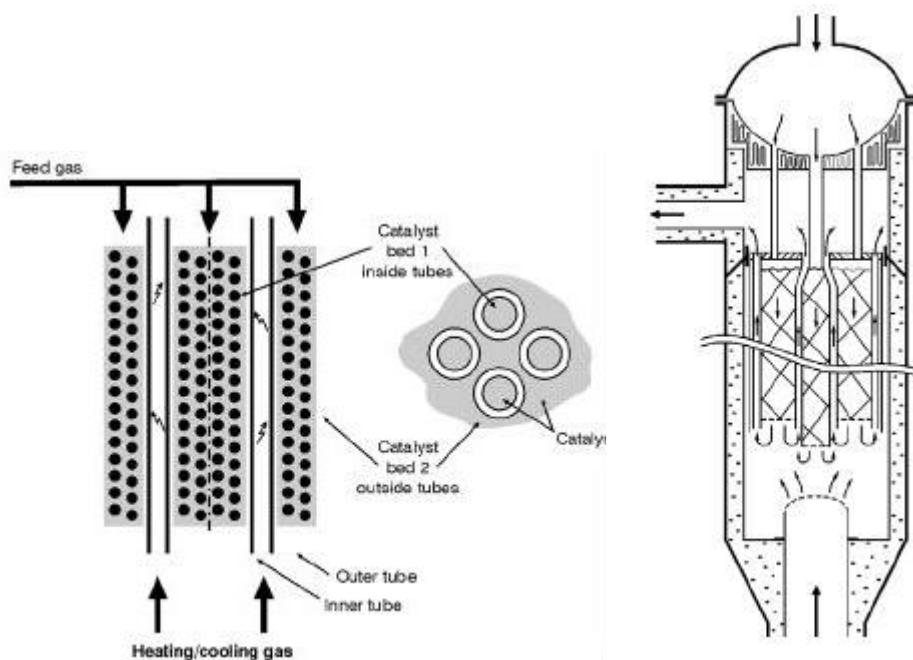


Рисунок 27. Конструкция GHER риформера компании Haldor Topsoe/Sasol [121].

В середине 1980 г. компания Syntex разработала свой вариант теплообменного риформера Gas Heat Exchange Reformer (GHR), который непрерывно работал в составе установки получения аммиака и водорода до 1988 г. В 1990 г. компания модернизировала риформер с целью снижения его стоимости и возможности масштабировать до крупнотоннажных GTL производств, его назвали Advanced Gas Heated Reformer (AGHR) (рисунок 28).

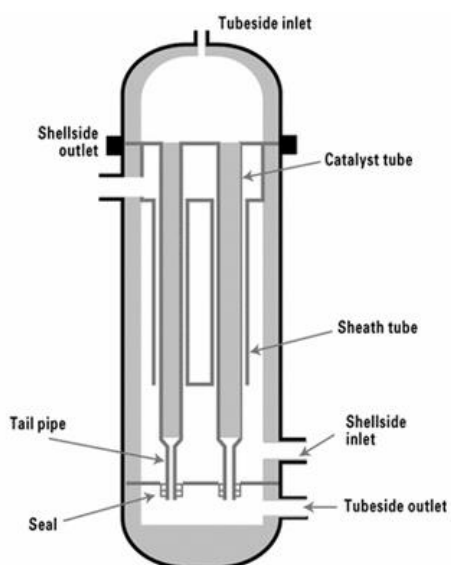


Рисунок 28. Конструкция AGHR риформера компании Johnson Matthey (Syntex) [126].

В 2000 году компания Johnson Matthey (Synetix) в сотрудничестве с мировым лидером в производстве метанола Methanex Corp. провели испытание улучшенного риформера на демонстрационной установке в Новой Зеландии. Технология была коммерциализирована в 2003 году. Результаты показали, повышение углеродной эффективности процесса и снижение капитальных затрат [126]. Также оказалось, что наиболее удачным является последовательное подключение реакторов.

Риформер был испытан в режиме пар/газ равном 2,0 и 0,9, и даже 0,6. Работа риформера при соотношении пар/газ равном 2,0 и давлении 40 бар привело к снижению капитальных затрат на 2 % по сравнению с одним ATR (при соотношении пар/газ равном 0,6). Это произошло за счет снижения стадии разделения воздуха ВРУ, а также пароводяного и холодильного цикла установки. При этом удалось поднять углеродную эффективность на 4 %, снизить потребляемую энергию на 5 %, выбросы CO₂ на 30 % и количество O₂ на 11 %. Как показали результаты пробегов при соотношении пар/газ равном 0,6 капитальные затраты снижаются уже на существенные 15 %. Однако длительная работа при таких низких значениях пар/газ пока ограничена зауглероживанием катализатора и стойкости материалов труб к коррозии.

Увеличение теплового потока в GHR достигается путем применения различного оребрения труб, применения перегородок или труб по типу труба в трубе. Данные способы в большинстве случаев используют только в верхней части реактора, чтобы избежать высокого теплового потока в нижней части, где греющая среда имеет максимальную температуру. Это позволяет избежать высоких температур труб в самой горячей зоне и тем самым контролировать и оптимизировать профиль теплового потока без заметного снижения срока службы труб.

1.3.5. Новые направления в технологии получения синтез-газа.

Возможность конверсии при малых временах контакта (SCT-CPO) было впервые продемонстрировано в 1992-1993 годах [127]. Малое время контакта (от 10⁻⁵ до 10⁻¹ с) позволяет осуществлять процесс с высокой селективностью по СГ (выше 90 %) при почти полной конверсии метана. Реакции происходят при температурах 600-1200 °С. При увеличении времени пребывания начинает образовываться H₂O и CO₂. Высокие объемные скорости подачи исходных газообразных компонентов (10000 ч⁻¹ и выше) обеспечивают хорошее смешение его компонентов и минимальное влияние массопереноса на протекание реакции [128].

В своей работе Хикман и Шмидт [128] показали, что почти полная конверсия метана в смесь H₂ и CO может быть достигнута при временах контакта около 1 мс, тем самым обеспечивая

существенное снижение размеров реактора и упрощения его конструкции, потребления электроэнергии и сокращения выбросов CO₂.

Данный процесс может быть с катализатором или нейтральной засыпкой. При нейтральной засыпке тепловой эффект будет выше, а состав несколько отличаться. Метан окисляется по «прямому» механизму, минуя реакции глубокого окисления, паровой и углекислотной конверсии, которые требуют большего времени контакта [129].

Серьезную опасность представляет собой необходимость смешивания метана с кислородом, в результате чего может образоваться взрывоопасная ситуация.

Риформинг с химическим циклом металл → оксид → металл или MeхOy-1 → MeхOy → MeхOy-1 (chemical looping oxidation) является новым разрабатываемым процессом парциального окисления углеводородного сырья [130]. Существенным преимуществом данной технологии по сравнению с традиционными технологиями заключается в том, что не нужна дорогостоящая и энергозатратная стадия криогенного разделения кислорода ВРУ.

Данная технология оформлена в лабораторной установке, состоящей из двух сопряженных реакторов с кипящим слоем, в одном из которых (воздушном) взвешенные в потоке воздуха частицы металла окисляются до оксида, а в другом (топливном) – оксид металла в токе метана восстанавливается до металла, при этом метан превращается в СГ. В данном процессе частицы NiO и MgAl₂O₄ циркулируют между этими двумя реакторами, данные оксиды используются в качестве материала слоя, носителя кислорода и катализатора риформинга. В качестве топлива используется ПГ. Температура в реакторе составляет 820 - 930 °С. В некоторых случаях наблюдалось образование углерода. Добавление 25 % об. водяного пара существенно снижает образование углерода, это также позволяет регулировать соотношение H₂/CO (так же, как и добавление CO₂). Состояние исследований и разработки процесса в этом направлении рассмотрено в обзоре [131].

Дороговизна процесса получения чистого кислорода заставляет искать альтернативные технологические схемы выделения кислорода из воздуха для последующего окисления метана. Помимо указанных выше способов, окисление метана можно проводить в *мембранных реакторах* [132]. Кислород-проводящие мембраны, которые правильнее называть оксидами со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) представляют собой один из возможных вариантов выделения кислорода из воздуха [133].

Использование реакторов *с мембранами, проницаемыми для кислорода*, позволяет разделить потоки метана и кислорода. Например, можно пропускать метан по внешней, а кислород — по внутренней стороне трубчатой мембраны, окруженной слоем катализатора [134]. Эти реакторы позволяют использовать высокие объемные скорости подачи сырья. При низких значениях CH₄/O₂ высокие конверсия и селективность могут быть достигнуты уже при 500–600 °С.

Несмотря на огромное число исследований, проведенных в данном направлении, применение СИЭП мембран для получения СГ ограничивают четыре основные сложности, всю совокупность которых до сих пор не удалось решить [135]: (1) относительно низкая скорость протекания реакции (из-за низкой проводимости мембраны – до 10-15 мл (O₂)/(см²/мин) даже при 800-900 °С; (2) низкая механическая прочность мембраны, вероятность разрушения мембраны из-за деформаций, возникающих при изменении её анионного состава (при изменении состава газа, температуры реактора); (3) низкая химическая стабильность мембраны, восстановление оксида при контакте с метаном или СГ, гидролиз и перекристаллизация сложного оксида при контакте с парами воды при повышенных давлениях; (4) каталитическая активность оксида мембраны в процессах закоксовывания, особенно, в отсутствие паров воды. Кроме того, остаётся проблемным вопрос поддержания стабильного температурного режима реактора, что является непростой задачей в виду низкой теплопроводности керамических мембран; (5) также недостатком является то что газ в мембранных процессах выходит при низком давлении, что говорит о необходимости использования дополнительных компрессоров.

Другим примером использования мембран может служить процесс с использованием мембран, проницаемых для водорода, установленных в катализаторном слое парового риформера [136]. Мембрану используют для удаления водорода из реакционной зоны, что способствует увеличению конверсии метана и снижению температуры реакции. Например, если в обычных реакторах реакция протекает при температуре выше 800 °С, то в мембранных реакторах с эффективным отводом водорода — всего при 500 °С [137].

В настоящее время разрабатывается процесс с использованием дымовых газов в качестве окислителя метана. Дымовые газы обычно содержат: 8-10 % CO₂, 18-20 % H₂O, 2-3 % O₂, 67-72 % N₂, таким образом окисление происходит кислородом, водой и CO₂, это так называемый *три-риформинг* [138]. В результате СГ получается с соотношением H₂/CO равным 1,5-2, что приемлемо для синтеза метанола и углеводородов. Преимуществом данного метода является возможность утилизации CO₂ находящиеся в дымовых газах без стадии его извлечения, а также возможность использования O₂. Однако данный процесс имеет свои недостатки, а именно необходимость более эффективного превращения CO₂ в присутствии O₂ и H₂O, тепловая интеграция процесса, сведение к минимуму влияния SO_x и NO_x, находящиеся в дымовых газах, наличие большого кол-ва инертного N₂ в получаемом СГ [139]. Ряд исследовательских работ посвящен возможному использованию *плазменного реактора* в получении СГ [140].

1.4. Принципиальные технологические схемы получения СЖУ.

Как было сказано выше, на сегодняшний момент все заводы GTL состоят из 3-х основных стадий: получение кондиционного СГ, непосредственно СФТ и стадия гидрооблагораживания продуктов синтеза. По данной схеме в настоящее время работают практически все заводы получения СЖУ. Рассмотрим технологию GTL компании Shell, который получил название "Синтез средних дистиллятов" или Middle Distillate Synthesis (MDS). В 1993 г в Бентулу, Малайзия был запущен завод по синтезу углеводородов мощностью 575 тыс. тонн в год [50]. В данной технологии газ для синтеза получают парциальным окислением природного газа. С целью получения наиболее ценного продукта – углеводородов дизельной фракции $C_{11}-C_{18}$, сначала синтезируют высокомолекулярные углеводороды из СГ при 28 атм и 230 °С в стационарном слое кобальтового катализатора, а затем проводят 3-ю стадию технологии - каталитическую гидрообработку (гидрокрекинг, гидроизомеризация) с получением смесей средних дистиллятов. Газообразные продукты СФТ (отходящие газы) могут быть использованы в качестве топлива или в качестве сырья для получения СГ. Тепло, производимое реактором синтеза, тратится для получения пара среднего давления.

Важной особенностью "синтеза средних дистиллятов" является возможность варьирования состава продуктов путем изменения режима стадии каталитической гидрообработки. Можно получать:

- 15 % нефти (фракция с т.к.= н.к.-170°С), 25 % реактивного керосина (фракция с т.к.= 150-250 °С) и 60 % дизельного топлива (фракция с т.к.= 250-360 °С)

- 25 % нефти, 50 % реактивного керосина и 25 % дизельного топлива.

Необходимо отметить, что процессы гидрокрекинга и гидрооблагораживания продуктов СФТ отличаются от аналогичных процессов, применяемых на нефтеперерабатывающих заводах в силу различия в химическом составе нефтяных фракций и СЖУ. Большой вклад в разработку технологии гидрокрекинга и гидрооблагораживания применительно к СФТ внес Sasol, который разработал данный процесс для гидрокрекинга восков ФТ. Данная технология получила публичную огласку в детальной монографии [141]. На выходе состав продуктов был следующим 80 % - дизель, 15 % нефть и 5 % газообразных углеводородов. Непосредственный опыт переработки продуктов синтеза Фишера-Тропша сегодня имеют компании Sasol, Chevron, Shell, ExxonMobil, BP, Eni и Axens.

Продуктами низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша являются в основном нормальные парафины и олефины с широким молекулярно-массовым распределением. Если рассматривать топливный вариант использования продуктов, то олефины требуют гидрирования

(гидрооблагораживания) до парафинов, а тяжелая фракция парафинов требует (гидро-)крекинга. Оба эти процесса потребляют водород в количестве до 1300 м³ на 1 тонну продукции, поэтому в структуре завода обязательно должен присутствовать узел производства водорода [30].

При использовании ATR можно выбрать такие параметры ATR, которые позволят получать обогащенный H₂ СГ. При использовании парциального окисления метана POX производство водорода должно состоять из отдельной установки паровой конверсии метана SMR в СГ, реактора конверсии СО с водяным паром и узла выделения водорода. Производство 1,3 тыс. м³ водорода требует около 0,4 тыс. м³ (0,28 т) метана, из которых около 0,07 тыс. м³ (0,05 т) сжигается для обогрева реактора паровой конверсии. На капитальные затраты большое влияние оказывает выбор технологии получения СГ.

Для технологии GTL важными показателями являются углеродная и тепловая эффективность. Параметр углеродной эффективности является универсальной величиной непосредственно связанной с глубиной переработки сырья и с капитальными затратами на технологию. Чем выше углеродная эффективность, тем выше использование сырья и энергии для производства продукта. Низкая углеродная эффективность показывает, что необходимо больше капитальных вложений для получения необходимого продукта. Также она связана с воздействием на окружающую среду. Она определяется как отношение количества молей углерода в конечном продукте к количеству молей углерода, содержащихся в исходном сырье и во вспомогательных потоках. Параметр тепловой эффективности, связан с тепловыми потерями в схеме и также влияет на капитальные затраты. Данный параметр определяется как отношение нижней теплоты сгорания конечных продуктов к нижней теплоте сгорания потребляемого ПГ.

В случае с синтезом углеводородов, с позиций термодинамики цепочка окислительно-восстановительных превращений $\text{CH}_4 \rightarrow [\text{CO} + \text{H}_2] \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ сопряжена с неизбежными потерями. Теплота сгорания метана составляет 892 кДж/моль, высших алканов – около 682 кДж/моль углерода [142]. Теоретическая энергетическая эффективность превращения метана в парафины составляет $682/892 = 77\%$. Реальная эффективность существующих предприятий GTL из-за неизбежных потерь будет ниже 63 % [31].

На данный момент технология GTL имеет следующие ограничения:

- ограниченная селективность по жидким продуктам;
- высокие капитальные затраты;
- дезактивация катализатора синтеза;
- проблемы съема тепла экзотермической реакции синтеза.

Ограниченная селективность, является одним из главных параметров, влияющих на эффективность и экономику процесса. Данный факт приводит к образованию большого количества побочных продуктов синтеза, таких как C₁ – C₄ и CO₂, к тому же СО в процессе

синтеза расходуется не полностью, тем самым в газе также содержится непрореагировавший СГ. Поэтому в существующих процессах GTL помимо использования данных газов в качестве источника тепла для подогрева технологических потоков, выработки пара и электроэнергии, большое внимание уделяется их использованию в процессе, с целью увеличения выхода СЖУ и тем самым повышению эффективности технологии.

В технологии GTL существует 3 способа использования отходящих газов синтеза [143]:

- 1) возврат непосредственно в реактор СФТ (малая циркуляция МЦ);
- 2) использование нескольких реакторов СФТ (каскадная схема);
- 3) возврат отходящих газов в риформер (большая циркуляция БЦ).

Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, однако все они являются действенными приемами к достижению оптимального выхода продукта по сравнению с синтезом за один проход перерабатываемого газа.

Малая циркуляция (МЦ) и каскад реакторов.

Поскольку СФТ за проход обладает относительно низкой конверсией СО, то остаточный СГ целесообразно возвращать обратно в реактор синтеза, повышая тем самым суммарную конверсию СО [144]. При рециркуляции отходящего газа, проходя через реактор синтеза снижается время контакта, поэтому необходимо увеличивать размеры реактора и количество катализатора. Также это приводит к увеличению производства парафинов и оксигенатов через вторичные реакции. Накапливающийся диоксид углерода снижает выход продуктов. Эффект малой циркуляции был рассмотрен рядом авторов [145, 24]. В исследовании [146] авторами рассматривался данный вариант циркуляции при производстве низкомолекулярных жидких углеводородов. При этом наблюдаемое снижение коэффициента ММР конечного продукта способствовало улучшению массопереноса, растворимости и диффузии реагентов. Авторы [147, 148] к положительному эффекту от циркуляции МЦ на кобальтовом катализаторе отнесли улучшение теплоотвода из зоны реакции, повышению конверсии сырья на 9-11 % и производительности по целевым продуктам C_{5+} на 25 %.

Применение каскадной схемы синтеза также, как и малая циркуляция главной своей целью ставит увеличение степени конверсии СО. В работе [149] было рассмотрено 2 одинаковых последовательно соединенных реактора ФТ без промежуточной сепарации продуктов синтеза. Первый реактор работал на проход, а второй с циркуляцией (МЦ) (рис.29).

За счет циркуляции обеспечивалась одинаковая нагрузка по СГ в обоих реакторах. Применение такой схемы приводит к росту конверсии СО выше 90 % при невысокой изначальной конверсии за проход. Недостатком данной схемы является увеличение числа технологических цепочек. Но в отличие от использования одного большого реактора серия маленьких реакторов обеспечивает ряд практических причин использования.

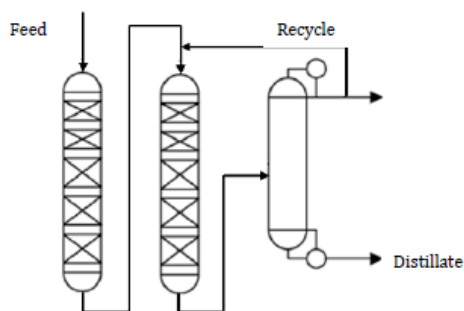


Рисунок 29. Каскадная схема синтеза ФТ с циркуляцией [149].

В статье [145] рассматривался каскадный СФТ с малой циркуляцией МЦ, также без промежуточной сепарации продуктов. Автор рассматривал серию реакторов одинакового размера, но с различной комбинацией их подключения. На рисунке 30 (слева) показана схема с 4-мя параллельно соединенными реакторами и возвратом отходящего газа в каждый из реакторов синтеза, а на рисунке 30 (справа) показана схема, в которой первый реактор работает на переработку свежего СГ, а 3 последующих на переработку отходящих газов синтеза.

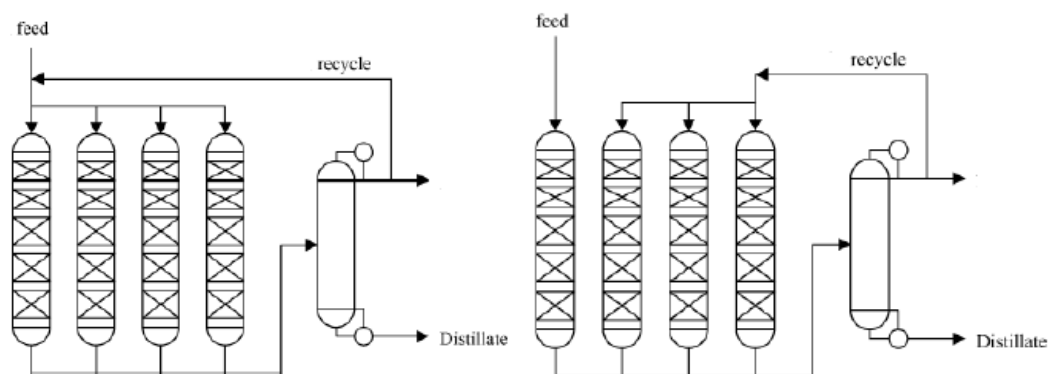


Рисунок 30. Каскадная схема синтеза ФТ с серией параллельно соединенных реакторов и циркуляцией [145].

Расчеты показали, что изменение схемы синтеза не влияет на эффективность переработки, обе схемы показывают одинаковую производительность. Схема на рисунке 30 (слева) используется на коммерческом заводе Sasol в ЮАР, при этом в отличие от результатов статьи на практике были найдены ограничения в производительности. Было выдвинуто предположение, что общая производительность зависит от времени контакта на катализаторе. Кроме того, автор предположил, что при переработке неразбавленного СГ становится тяжелее управлять тепловой энергией в первом реакторе на рисунке справа. Помимо этого, циркуляция отходящих газов будет способствовать росту инертов, которые присутствуют в свежем СГ.

В работе [150] рассмотрена оптимизация каскадной схемы СФТ при использовании сларри-реакторов (рисунок 31). Свежий СГ с соотношением H_2/CO равным 2 подается в первый реактор

синтеза. Газообразный продукт с первой ступени с соотношением H_2/CO равным 1,4 – 1,75 после стадии конденсации тяжелых углеводородов и воды смешиваются со свежим СГ и подаются на вторую ступень, и так далее.

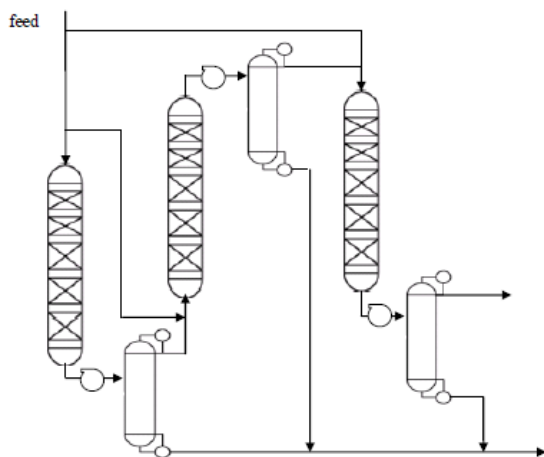


Рисунок 31. Каскадная схема синтеза ФТ [150].

Отмечено, что производимые в отдельной ступени легкие углеводороды $C_1 - C_4$ и CO_2 будут тормозить реакцию на последующей ступени. Для того чтобы компенсировать снижение производительности последующего реактора, вследствие большего содержания инертных, либо повышают температуру, либо давление. Для увеличения давления необходимо установка дополнительных компрессоров перед каждой ступенью, что не является экономически привлекательным, поэтому более рациональным является увеличение температуры, однако при этом растет выход CO_2 и снижается селективность по C_{5+} . Суммарная конверсия CO в рассмотренном каскадном синтезе обычно выше 80-90 %. Производительность последующих стадий ниже чем предыдущих, так же, как и количество CO , поэтому авторы предположили, что для достижения высокой производительности на второй ступени необходимо использовать катализатор с более эффективным массообменом, то есть катализатор с меньшими размерами или с более разветвленной поверхностью частиц.

Большая циркуляция (БЦ)

В работе [144] в качестве риформера был рассмотрен пароуглекислотный риформер SDR для получения СГ с соотношением $H_2/CO = 2$. Диоксид углерода в необходимом количестве поступает со стороны. Тепло для осуществления реакции конверсии метана подается за счет горения метана. В качестве стадии синтеза был рассмотрен низкотемпературный СФТ. Расчетные схемы за проход и с возвратом отходящего газа синтеза в риформер (БЦ) представлены на рисунке 32.

В данной работе рассматривается влияние вероятности роста цепи α , на общую углеродную эффективность технологии GTL. Расчет велся при фиксированной производительности по СЖУ. При изучении влияния α было принято, что конверсия CO за проход составляет 100 %. Это

сделано чисто с практической точки зрения, так как в принципе реакция ФТ не ограничена равновесием.

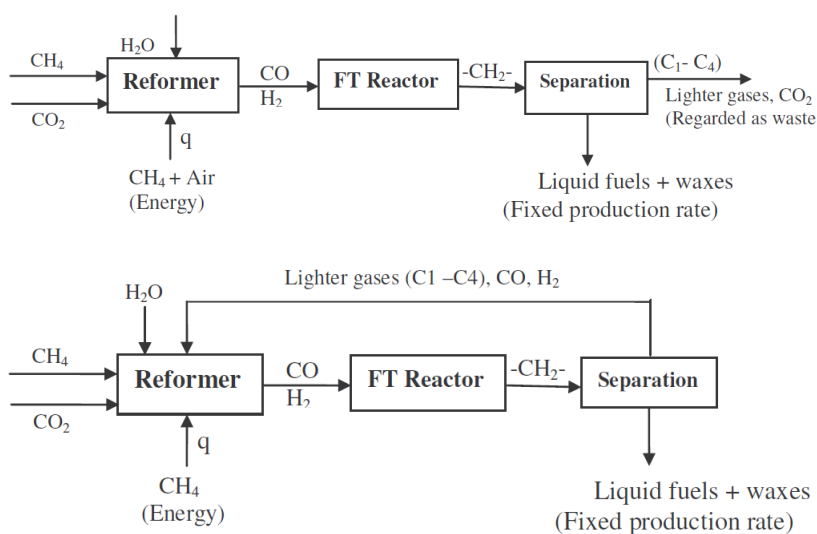


Рисунок 32. Технология GTL за проход (сверху) и с возвратом отходящих газов синтеза в риформер [144].

В синтезе ФТ при параметре α больше 0,7 начинают селективно образовываться твердые углеводороды, поэтому необходимо вводить стадию гидрокрекинга восков при высоких температурах и в присутствии большого количества водорода под давлением. Принципиальная схема технологии GTL с гидрокрекингом представлена на рисунке 33. В расчете делался упор на максимальное производство дизельной фракции углеводородов. На практике водород для гидрокрекинга получают путем извлечения его из непрореагировавшего СГ. В данной статье H_2 получают в результате реакции конверсии метана, для сжатия H_2 до высоких давлений гидрокрекинга также используют работу, полученную при сжигании метана.

Результаты расчета по влиянию показателя вероятности роста цепи α на углеродную эффективность технологии GTL в случае схемы за проход и при циркуляции отходящих газов БЦ, а также влияние стадии гидрокрекинга представлены на рисунке 34.

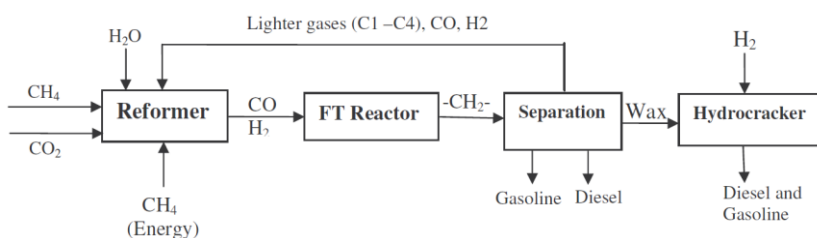


Рисунок 33. Технология GTL со стадией гидрокрекинга и возвратом отходящих газов синтеза в риформер [144].

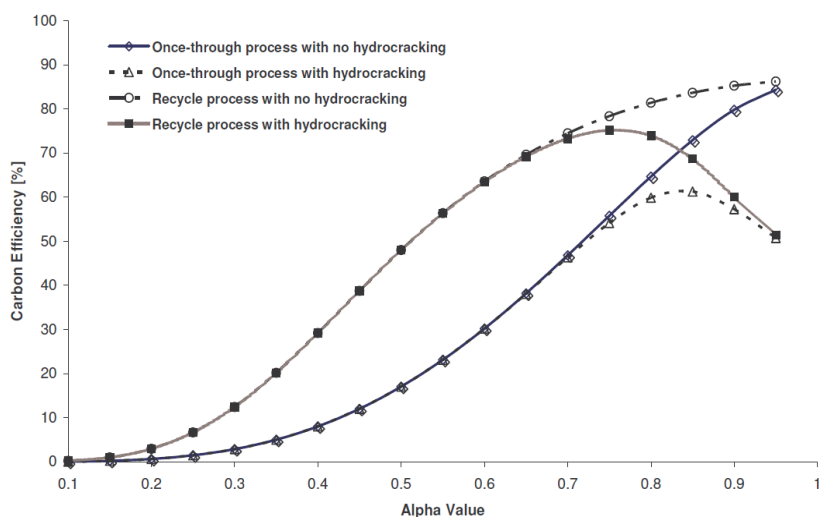


Рисунок 34. Влияние альфа на углеродную эффективность технологии GTL [144].

Результаты показывают, что использование циркуляции позволяет существенно повысить эффективность технологии. При значении α равном 0,65 – 0,7, продукт содержит только жидкие и газообразные углеводороды, без твердых восков, а также воду. Эффективность при этом составляет 42 % в схеме за проход и 70 % в схеме с циркуляцией БЦ. При значении показателя α равному 1, эффективность использования циркуляции сводиться на нет, поскольку при данном значении альфа конечный продукт — это твердые воски и вода. Соответственно легких газов не производится и циркулировать по сути нечего. Технология GTL в данном случае становится максимально эффективной и равной 85 %.

Введение стадии гидрокрекинга для всех значений α выше 0,7 (при которых образуются твердые воски) снижает углеродную эффективность всего процесса. Такое снижение эффективности связано с потерями в самой стадии гидрокрекинга, так и необходимостью производства H_2 и его сжатия для гидрокрекинга, чем больше значение α , тем больше надо H_2 . При этом в схеме за проход максимальная углеродная эффективность будет составлять 58 % при оптимальном значении α равной 0,82. Для схемы с циркуляцией максимальная углеродная эффективность будет составлять 72 % при оптимальной α равной 0,75 %.

По мнению авторов, увеличение затрат на циркуляцию мало, по сравнению со стоимостью снижения материалоемкости в сравнении со схемой за проход. Так как в расчетах принята конверсия CO как 100 %, то любое снижения данного показателя отрицательно скажется на углеродной эффективности только в схеме за проход. В схеме с циркуляцией снижение конверсии CO не влияет на суммарную конверсию CO. В случае циркуляции, с легкими углеводородными продуктами ФТ подается непрореагировавший СГ, который требует увеличения размеров оборудования блока получения СГ и дополнительным тепловым и энергозатратам.

Помимо использования отходящих газов СФТ, большое значение имеет **выбор способа получения СГ**. В работе [144] было также проведено влияние различных способов получения СГ на технологию СФТ. Были рассмотрены пароуглекислотный риформинг SDR, парциальное окисление РОХ и газификация угля с использованием как воздуха, так и кислорода. Воздух рассмотрен только в схеме за проход, поскольку при его циркуляции накапливается много азота. Для получения кислорода используется стадия криогенного разделения воздуха ВРУ. Принципиальные схемы процессов показаны на рисунке 35.

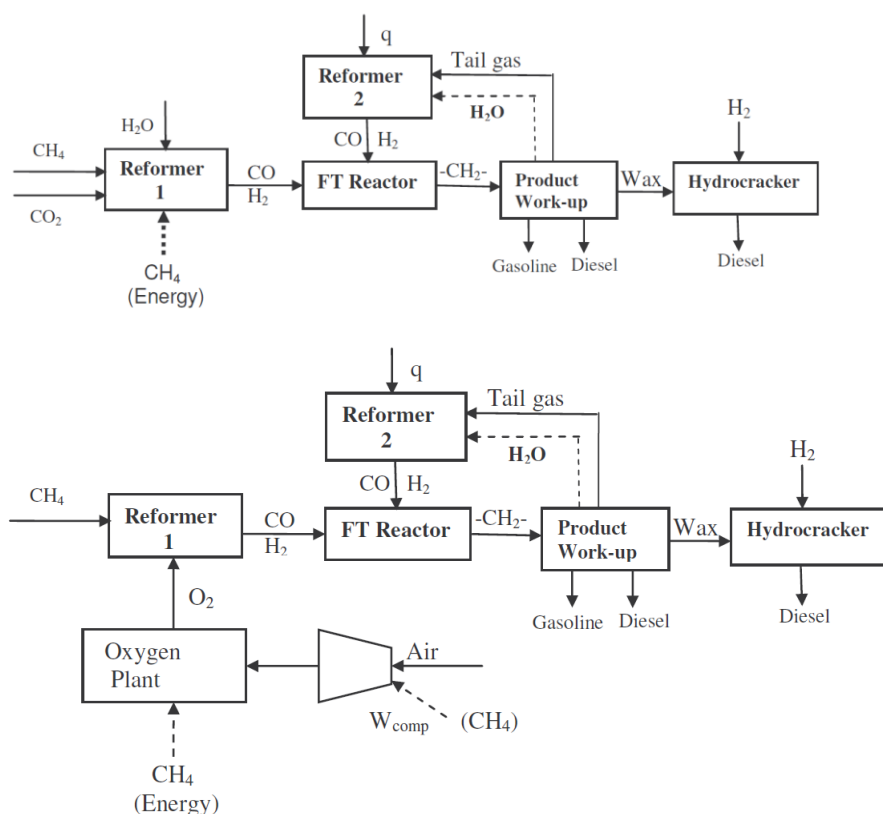


Рисунок 35. Технология GTL с пароуглекислотным риформером SDR (сверху) и с реактором парциального окисления РОХ (снизу) [144].

Результаты расчетов приведены на рисунке 36. Из результатов следует, что в схемах за проход SDR намного эффективнее чем РОХ, особенно при значении α равной 0,85, где разница достигает 22 %. При использовании циркуляции эта разница снижается, в среднем до 7 %, при альфе 0,75. Из результатов также следует, что эффективность технологии РОХ выше в случае использования воздуха. Это связано с затратами на получение кислорода, на которую тратится до 40 % основных затрат на конверсию метана в схеме РОХ или ATR.

Также было показано, что переработка ПГ эффективнее переработки угля. При конверсии ПГ, порядка 20 % углерода преобразуется в CO_2 , тогда как при газификации угля порядка 50 %

поскольку в угле или биомассе содержится меньше водорода. Капитальные затраты стадии получения СГ при переработке ПГ на 30 % ниже, чем в случае угля.

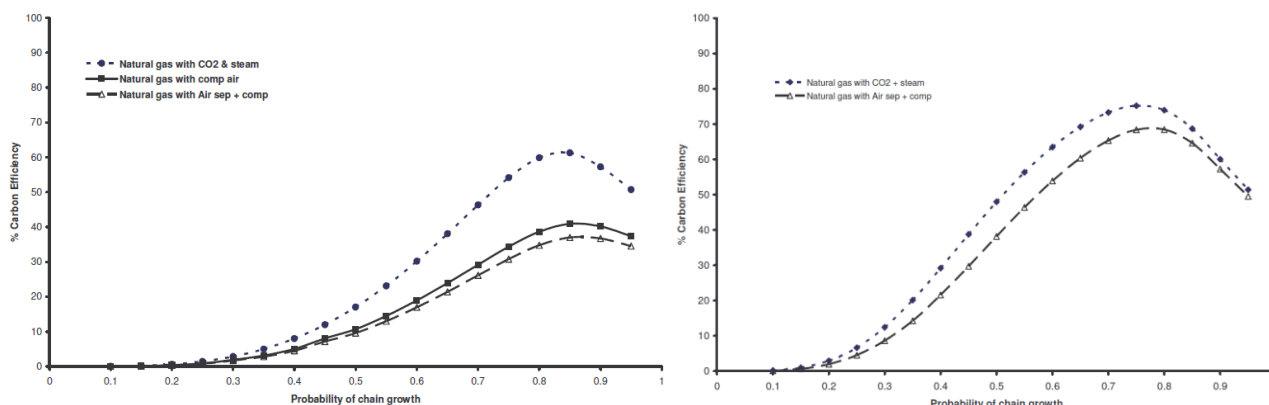


Рисунок 36. Влияние способа конверсии метана на углеродную эффективность технологии GTL в схеме за проход (слева) и при использовании БЦ (справа) [144].

В сравнении с паровой конверсией метана, при использовании кислорода достигается более высокая степень превращения метана. Так как реакция парциального окисления происходит быстро, размеры реакторов снижаются в 2-3 раза, снижая тем самым стоимость [151].

Важным преимуществом кислородных способов конверсии перед паровым риформером является возможность поддерживать низкое соотношение пар/газ. Это приводит к снижению содержания CO₂ в СГ, что уменьшает стоимость последующих стадий охлаждения, отделения и компримирования СГ. По данным [152] капитальные затраты на завод GTL с автотермическим риформингом ATR составляют около 82 % от капзатрат на завод GTL на базе парового риформинга SMR. При этом стоимость стадии разделения воздуха ВРУ составляет около 40 % от стоимости всего завода получения СГ в кислородных способах конверсии [153].

1.5. Термодинамический анализ химико-технологических систем.

Производство любого продукта химической промышленности осуществляется по определённой технологии. Технология представляет совокупность технологических процессов, осуществляемых в определённой последовательности, оборудования для их проведения и средств управления процессами, позволяющими осуществить превращение исходных веществ в продукты. Современные крупнотоннажные химические производства представляют собой, как правило, сложные энерготехнологические комплексы с высокой степенью рекуперации энергии, в которых протекает целый ряд физико-химических явлений: теплопередача, массообмен, химические превращения, сжатие-расширение газов и жидкостей, разделение смесей, сжигание топлива и т.п.

Химическое производство в качестве ресурсов потребляет различные виды сырья. За счет тепла реакций и реакционных потоков генерируются различные энергоносители (пар, горячая вода и др.) используемые для технологических целей или выработки электроэнергии. Минимально необходимое для достижения цели количество ресурсов определяется на основании материальных и тепловых балансов для каждой технологической стадии.

Затраты на энергетические ресурсы в нефтехимии составляют около 50% от затрат на сырьевые ресурсы [154]. Основные виды энергии, которые потребляет современное химическое предприятие – это электрическая; механическая (чаще всего получается за счёт преобразования электрической энергии) и тепловая (в том числе и получение холода, используемого для охлаждения технологического оборудования и создания искусственного климата в производственных помещениях).

В промышленности около 40 – 45 % энергоресурсов расходуется полезно, а остальное количество либо трансформируется в различного вида потоки, энергию которых невозможно использовать, либо же теряется. В технологическом процессе, в оборудовании происходит образование вторичных тепловых потоков (ВЭР) с температурным потенциалом ниже, чем у первичных потоков. Таким образом, «низкопотенциальное» тепло всегда имеется в избытке и приходится искать способы его рационального использования. С термодинамической точки зрения технологическое оборудование не является закрытой системой. В любом оборудовании осуществляется обмен тепловыми потоками с окружающей средой. Этот обмен приводит к значительному рассеянию тепловой энергии.

Потери материальных и тепловых потоков в технологическом оборудовании происходят в основном вследствие следующих причин: за счёт неполноты завершения процесса, снижения движущей силы, обменом с окружающей средой (не относится к материальным потокам), с потоками разделения, снижение потенциала, несовершенство оборудования, через неплотности арматуры и изоляции, дросселирования, гидравлического сопротивления, трения в машинах, с вторичными энергоресурсами ВЭР (охлаждающая вода, дымовые газы).

При разработке новых технологий, промышленно значимые мероприятия по энергосбережению связаны с созданием энергосберегающих процессов и аппаратов, наращиванием единичной мощности производства, интенсификацией химико-технологических процессов, интеграцией процессов химической технологии. В случае улучшения уже существующих технологических процессов, то тут основными мероприятиями являются утилизация вторичных энергетических ресурсов (ВЭР), а также эффективный контроль и управление технологическими процессами.

Создание новых энергосберегающих технологий, а также совершенствование энерготехнологических установок должно основываться на некоторых критериях, которые

позволяют оценить качество энергии и эффективность ее использования. В промышленной практике используют большое число различных критериев, которые условно можно разбить на три значимые группы [154]:

- термодинамические критерии (коэффициент полезного использования тепла, энергетический и эксергетический КПД);

- натуральные (удельный расход топлива на единицу выпускаемой продукции, на единицу переработанного сырья, на единицу стоимости выпускаемой продукции, годовой расход энергоресурсов, углеродная эффективность);

- экономические критерии (срок окупаемости, чистая стоимость, коэффициент чистой приведенной стоимости, доля затрат на энергетические ресурсы в себестоимости продукции).

Поскольку разные системы по-разному потребляют подводимую энергию, важно знать качественную характеристику подводимой энергии и подобрать именно тот вид, который обеспечит наибольшую полноту потребления с минимальными потерями.

Оценка энергетических и материальных потоков разной природы и потенциала (пар, вода, топливо, электроэнергия, ВЭР), взаимодействующих в ХТП, только лишь с количественной точки зрения, на основе энергетического анализа, не совсем справедлива. Поэтому наилучшим методом термодинамического анализа выступает **эксергетический метод**. Данный метод позволяет выразить через универсальные единицы эксергии (техническую работоспособность) потоки энергии и вещества [155], сумев тем самым охарактеризовать их не только количественно, но и качественно. Сам термин эксергия был введен в 1956 г. З. Рантом [156]. Данный метод учитывает реальные условия протекания ХТП, которые влияют на возможность получения максимально полезной работы, и позволяет выявить степень приближения рассматриваемой системы к идеальной. В ходе анализа эффективности энергопотребления определяется возможность использования альтернативных источников энергии, рекуперации материальных и энергетических ресурсов, применения совмещённых процессов и т.д.

Первый в мировой литературе самостоятельный обобщенный труд в области эксергетического метода термодинамического анализа, охватывающий как теоретические, так и прикладные вопросы его применения вышел в 1968 году под авторством Я. Шаргута и Р. Петелы [157]. В дальнейшем П. Грассман разработал общие принципы составления эксергетических балансов и предложил графический метод для их наглядного отображения [158]. Существенный вклад в последующее развитие методов эксергетического анализа сделан профессором МЭИ Бродяньским В.М. и академиком В.В. Кафаровым [159, 142].

Эксергия системы — это максимальная работа (обозначают чаще всего E), которую может совершить термодинамическая система в обратимом процессе с окружающей средой, если в конце этого процесса все участвующие в нём виды материи переходят в состояние термодинамического

равновесия со всеми компонентами окружающей среды, параметры которой не зависят от работы изучаемой системы [160].

С точки зрения энергетики, обратимый процесс – это идеализированный процесс, который протекает таким образом, что при проведении его в обратном направлении в окружающей среде не возникает никаких изменений. За счет полученной в ходе прямого процесса полезной работы, осуществляется возврат системы в первоначальное состояние, при этом «работоспособность» энергии не снижается. Таким образом, в ходе обратимого процесса совершается максимальная полезная работа. Все реальные процессы – необратимые, и в каждом случае необратимость является причиной снижения совершенства процесса. Это происходит в основном из-за понижения качества энергии, а не ее количества, так как в необратимом процессе энергия не исчезает, а обесценивается. В любом реальном процессе разность энтропий теплоносителя и отводимого от системы потока $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$, что является одной из формулировок второго закона термодинамики, согласно которой в замкнутой системе при любых реальных процессах энтропия возрастает вследствие термодинамической необратимости этих процессов. Таким образом, результатом любого процесса является возрастание энтропии. Отсюда следует и общий путь снижения энергетических затрат – уменьшение «производства» энтропии. Из такого общего закона следует множество технических приемов снижения энергетических затрат. Для этого необходимо в первую очередь снизить термодинамическую необратимость процесса, в пределе можно приблизиться к обратимому процессу, т. е. когда $S_2 = S_1$.

Произвольная передача теплоты возможна при наличии разности температур между источником тепла и приёмником. Максимальная полезная работа, полученная в ходе обратимого процесса при использовании в качестве источника тепла Q_1 рабочего тела при температуре T_1 и в качестве приемника тепла – естественной окружающей среды при температуре T_0 может быть найдена [64]:

$$A_{пол}^{max} = E = Q_1 \left(1 - \frac{T_0}{T_1} \right) \quad (1)$$

Выражение в скобках формулы в некоторой литературе называют эксергетической температурной функцией τ , определяющая ценность содержащейся в потоке теплоты. Зависимость эксергетической функции от температуры источника представлена на рис. 37.

Эксергетическая функция асимптотически возрастает до единицы при увеличении температуры источника до бесконечности. При снижении температуры значение функции уменьшается. При температуре источника, равной температуре приёмника, функция равна нулю. В этом случае тепло источника становится бесполезным, оно не в состоянии совершать работу. Потенциал источника тем выше, чем больше разница температур источника энергии и приёмника.

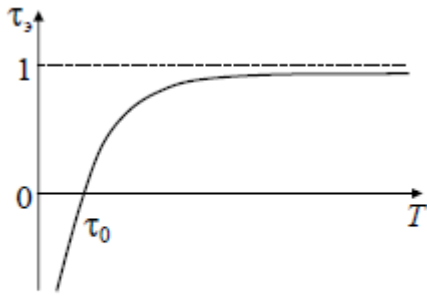


Рисунок 37. График зависимости эксергетической функции от температуры источника теплоты [158].

С появлением эксергии в термодинамику вводится такое понятие как окружающая среда через температуру T_0 и давление P_0 , а также через состав. Все технические процессы протекают в реальных условиях, в атмосферной среде которая имеет температуру, равную в среднем около 293 K и атмосферное давление около $0,1\text{ МПа}$. «Запас» энергии рабочего тела с такими параметрами бесконечно велик, но ее работоспособность, или эксергия, равна нулю. Чем ближе T к T_0 , P к P_0 , а состав рабочего тела к составу окружающей среды, тем меньше энергетическая «ценность» потока энергии с такими параметрами. Важная особенность эксергии как термодинамической функции — она является функцией состояния не только системы, но и окружающей среды.

Не всегда требуется учитывать все составляющие эксергии. С технической точки зрения для анализа физико-химических процессов, свойственных ХТС, наибольший интерес представляет эксергия потока вещества, которая складывается из 2-х составляющих [64]:

- физическая $e_{\text{физ}}$ (термомеханическая), представляющая собой сумму термической e_T и механической эксергий e_P , являющихся результатом несовпадения температуры и давления вещества с соответствующими показателями окружающей среды (если вещество имеет параметры T_0 и P_0 физическая эксергия равняется 0);

- химическая $e_{\text{хим}}$ (нулевая e_0), связанная с различием химических потенциалов между соответствующими компонентами рабочего тела и среды.

Их сумма составляет общую эксергию потока:

$$E = E_{\text{физ}} + E_{\text{хим}} = G \cdot (e_{\text{физ}} + e_{\text{хим}}), \quad (2)$$

где G – расход рассматриваемого потока вещества.

Помимо указанных выше видов эксергии существуют еще и другие типы [64]. Например, кинетическая и потенциальная эксергии, которые в практических расчетах не учитывают вследствие малых значений. Эксергия, являющаяся следствием ядерных превращений.

В общем случае, когда тепло подводится при переменной температуре, т. е. $Q = f(T)$, максимальная полезная работа, полученная в обратимом процессе с окружающей средой в качестве приемника тепла, равна [58]:

$$A_{\text{пол}}^{\text{max}} = E = \int_{T_0}^T \delta Q \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) = Q - T_0 \int_{T_0}^T \frac{\delta Q}{T} = Q - T_0 S. \quad (3)$$

Соответственно удельное значение физической эксергии находят по следующему уравнению:

$$e_{\text{физ}} = h - h_0 - T_0(s - s_0), \quad (4)$$

где h , h_0 – энтальпия рассматриваемого энергоносителя в текущем состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой; s , s_0 – энтропия энергоносителя в текущем состоянии и в состоянии равновесия с окружающей средой; T_0 – температура окружающей среды.

Расчет химической составляющей, которая характеризует приращение эксергии системы заданного состава при постоянстве P и T путем изменения концентрации i -го компонента, связан с определенными трудностями, в частности, с правильным выбором начала отсчета. Химическая эксергия e^0 – это максимальная работа, которая может быть получена в результате преобразования какого-либо вещества, т. е. определенного соединения химических элементов, в другие соединения этих элементов, наиболее распространенные в окружающей среде и находящиеся с ней в равновесии. Такое преобразование должно осуществляться в ходе обратимой химической реакции при T_0 , P_0 с участием дополнительных веществ (окислителя, катализатора) [161].

Расчетная формула для расчета удельной химической эксергии любого соединения z имеет вид (согласно методике расчета химической эксергии веществ В. С. Степанова [162]):

$$e_z = \sum m_j \cdot e_j^0 + \Delta G_z^0, \quad (5)$$

где m_j – количество j -го элемента в долях; e_j^0 – химическая эксергия j -го элемента (простого вещества), входящего в состав вещества z ; ΔG_z^0 – 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:

$$e_{\text{хим}} = \sum_z v_z \cdot e_z, \quad (6)$$

где v_z – доля z -го химического соединения в единице потока вещества.

В литературе имеются достаточно исходных данных для расчетов химических эксергий различных веществ. Так, например, в книге [162] приведены характеристики для большого числа неорганических (более 2000) и органических (более 1300) веществ, рассчитанные для различных фаз вещества – газообразной, жидкой, твердой, водного раствора для стандартных $P_0 = 101,325$ кПа и $T_0 = 298,15$ К. В данной книге исходная информация для расчетов (стандартная мольная

энтальпия образования вещества ΔH^0 и стандартная мольная энергия Гиббса образования ΔG^0) получена из большого числа литературных источников, как отечественных, так и зарубежных. Однако основным источником данных для неорганических веществ служил справочник [163]. Значения химической энергии и эксергии большинства органических веществ рассчитаны на основе исходной информации, приведенной в книге [164].

В упрощенном виде, когда сведения указанные выше отсутствуют, используют эмпирические способы, разработанные, в частности, Я. Шаргутом [148]:

- эксергия твердых веществ: $e_x/Q_n = 1,0435 + 0,0159 (H/C)$;
 - эксергия жидких углеводородов: $e_x/Q_n = 1,0406 + 0,0144 (H/C)$;
 - эксергия смесей газообразных углеводородов: $e_x/Q_n = 1,0334 + 0,0183 (H/C) - 0,0694 (1/C)$,
- где Q_n – нормальная теплота сгорания, H и C – число атомов водорода и углерода.

Результаты расчета по этим формулам показывают, что химическая эксергия обычно близка по значению к теплоте сгорания. Так, эксергия коксового газа с точностью до 1 % равна значению его теплоты сгорания, эксергия колошникового газа равна $0,98Q_n$, генераторного газа $0,97Q_n$, природного газа $1,04Q_n$. Исключение составляет эксергия соединений, содержащих большое количество кислорода, а также эксергия серы, для которых применяются более сложные формулы.

Потери эксергии и способы их снижения.

Анализ эффективности энергопотребления показывает, что основные виды потерь в технологических процессах связаны с образованием ВЭР и потерями, возникающими в технологических установках за счёт несовершенства процессов, оборудования, неправильного выбора условий работы и т.д. Эксергетические потери могут быть найдены по формуле Гюи-Стодолы:

$$\sum D = T_0 \Delta S, \quad (7)$$

где ΔS – суммарно увеличение энтропии системы. Величину $T_0 \Delta S$ часто используют для характеристики термодинамического несовершенства системы (или степени обратимости процесса). Она показывает, какое количество работы безвозвратно потеряно вследствие нерационального аппаратурно-технологического оформления процесса или из-за принципиальных его особенностей, приводящих к термодинамической необратимости. Однако, при таком подходе учитывается лишь интегральный эффект от приращения энтропии, и протекающие в системе процессы не детализируются, а как следствие, нельзя выявить основные причины диссипации энергии, от чего будет зависеть эффективность мероприятий по усовершенствованию системы.

Все потери энергии можно условно разделить на *внешние и внутренние* [155].

К *внешним* относятся потери зависящие от степени использования продуктов, произведённых в ходе реализации технологии (т.е. потери от необратимости на границах

системы). Для уменьшения внешних потерь эксергии не нужно усовершенствовать технологию, но необходимо рационально организовать производство, правильно комбинировать различные процессы для полного использования ВЭР и побочных продуктов химической переработки сырья.

К *внутренним* относятся потери от термодинамической необратимости процессов внутри системы. Данные потери обусловлены выбором параметров технологического процесса, незавершенностью технологических процессов, несовершенством технологического оборудования и неправильным выбором его и другими причинами. Для снижения внутренних потерь необходимо совершенствовать или изменять технологию и аппаратурное оформление процесса.

Потери материальных и энергетических ресурсов связаны, в значительной степени, с несовершенством используемых в промышленной практике процессов и оборудования. Скорость процессов зависит от величины движущей силы (разности температур или концентрации вещества и т.д.). По мере завершения процесса движущая сила его уменьшается, и скорость процесса снижается. В этих условиях эффективность использования оборудования падает. Целесообразность осуществления процессов с экономической точки зрения становится нежелательной. Поэтому ни один из промышленных процессов не проводят до падения движущей силы до нуля. Как следствие, это приводит к неполному использованию сырья [64, 161].

Для снижения термодинамической необратимости процесса необходимым (но недостаточным) условием является чтобы движущая сила процесса была бесконечно мала на всем протяжении процесса, то есть во всех точках аппарата. Если это условие не соблюдается, излишняя движущая сила приводит к энергетическим потерям либо непосредственно в данном аппарате, либо на других стадиях. Последнее не всегда бывает заметным. В литературе этот метод называется принципом противодействия [165]. К таким приемам относятся повышение температуры экзотермических реакций для более рационального использования их тепла и, в частности, отвод тепла непосредственно из зоны реакции; предварительный подогрев реагентов; снижение избытка воздуха при горении и вообще избытка реагентов; применения принципа многоступенчатости (чем больше движущая сила, тем больше удалён объект от идеального – ступенчатое торможение движущей силы процесса), уменьшение разности температур при обогреве реакторов, в которых протекает эндотермическая реакция, при одновременном повышении температуры сжигания топлива – теплоносителя; использование промежуточных (менее «качественных») теплоносителей.

Для снижения потерь эксергии необходимо также изменять размеры используемого оборудования, например, увеличивать поверхность тепло- и массообмена [160], время протекания реакции, либо использовать оборудование, в котором обеспечиваются более интенсивные режимы тепло- и массопереноса, применение более активных катализаторов, насосы с более высоким КПД. Также необходимо улучшать тепловую изоляцию, оптимизировать технологические режимы на

действующем оборудовании, заменять сам метод проведения процесса (например, переходом к другому методу синтеза вещества, который не сопровождается образованием такого большого количества побочных продуктов, как при данном способе) и т.п.

Необходимо использовать технологическую схему с малым количеством процессов разделения и по возможности, короткую. Химическая реакция должна обладать высокой селективностью и проходить до глубоких степеней превращения; используемые процессы и оборудование для их реализации должны обладать высоким коэффициентом использования сырья.

Потери, зависящие от свойств веществ, используемых в процессе (теплоёмкость, теплота химических реакций, фазовых переходов, равновесных соотношений и т.п) можно снизить, заменяя рабочее тело на другое с заданными свойствами. Например, при нагревании любого вещества неизбежно возрастает энтропия и, следовательно, потери эксергии. Эти потери тем больше, чем выше теплоёмкость вещества. Для их уменьшения следует заменить данное вещество на другое, с меньшей теплоёмкостью. Аналогично, можно заменить абсорбенты, экстрагенты, катализаторы.

В работе Линхоффа [165] был сделан следующий вывод: чем дальше от первичного источника энергии находится потребитель, тем больший эффект дает экономия энергии. В итоге, как подчеркивает автор, одна единица энергии, сэкономленной в обрабатывающей промышленности, позволяет сократить утроенное количество первичной энергии (нефти, газа). Таким образом, для каждого конкретного процесса необходимо знать функциональные связи между общими потерями эксергии и потерями на его отдельных стадиях, т. е. потери взаимосвязаны. Последние, в свою очередь, зависят от параметров технологического режима [64]. Наличие сложных прямых и обратных связей приводит к необходимости вести оптимизацию процесса с использованием компьютеров.

По результатам проведенного анализа литературных данных для достижения указанной цели работы поставлены **следующие задачи**:

- Проведение анализа процесса получения СЖУ на базе экспериментальных данных, полученных в лабораторном и опытном реакторе процесса синтеза Фишера-Тропша;
- Моделирование основных и вспомогательных процессов технологии получения СЖУ;
- Термодинамический анализ технологии получения СЖУ, с варьированием различных параметров схем и выбором оптимальной схемы.

Глава 2. Методика проведения расчета и анализа.

Эксергетическое исследование ХТС характеризуется сложностью внутренних связей и вычислительными трудностями. Данное исследование является нерациональным без применения вычислительной техники. Известные на рынке программного обеспечения продукты в области моделирования химико-технологических производств, наиболее крупными из которых являются такие программы как ASPEN PLUS (американская компания Aspen Technologies, Inc), HYSYS и HYSIM (канадская компания Huprotech Ltd), CHEMCAD (американская компания ChemStations, Inc), PRO II и ProVision (американская фирма Simulation Sciences, Inc), позволяют проводить термодинамические исследования практически любых типов ХТС. В представленной работе моделирование рассматриваемой ХТС осуществлялось посредством лицензионного программного обеспечения ASPEN HYSYS V8.8.

Этап 1. Построение моделей.

На первом этапе эксергетического анализа в программном комплексе строятся модели исследуемых ХТС. В качестве термодинамической модели в программном комплексе была выбрана модель Peng-Robinson. При построении моделей были приняты следующие параметры и допущения:

1) Расчет материально-теплового баланса велся при фиксированной производительности по СЖУ равной 400 кг/ч при параметрах окружающей среды 25 °С и 1 атм. В качестве модельного газа был выбран газ следующего состава, % мольн. [166]: CH_4 – 79,64; C_2H_6 – 7,8; C_3H_8 – 4,0; C_4H_{10} – 2,0; C_5H_{12} – 2,73; H_2 – 0,1; N_2 – 3,66; CO_2 – 0,07. Природный газ поступает на установку при параметрах окружающей среды.

2) Реактор парового риформера SMR смоделирован как изотермический “реактор Гиббса” с перепадом давления в трубном пространстве равным 1 бар. Тепло для проведения конверсии подается за счет сжигания топливного газа в смеси с воздухом в реакторе, адиабатическом “реакторе Гиббса”. Топливо перед подачей подогревается до температуры 180 °С. Воздух подается с избытком 10 %. При движении ДГ по камере радиации печи вдоль труб, перепад давления составляет 0,001 бар, перепады давления в конвективной части печи риформера составляют 0,001 бар для первых двух по ходу движения ДГ теплообменников и 0,0005 бар для всех остальных. Дымовые газы выбрасываются в атмосферу при температуре 150 °С.

3) Предриформер смоделирован как адиабатический “реактор Гиббса” с перепадом давления 0,2 бар.

4) Реактор автотермического риформинга ATR и парциального окисления POX смоделированы как адиабатический “реактор Гиббса” с перепадом давления равным 1 бар.

5) Реактор СФТ рассматривается как стехиометрический аппарат с изотермическим распределением температуры. Параметры работы реактора приняты исходя из экспериментальных данных многочасовых пробегов, полученных на демонстрационной установке полного цикла производства СЖУ компании “ИНФРА технологии”, на 2-х метровом однострубно́м реакторе синтеза для одного из семейства катализаторов ИНФРА. Температура синтеза составляет 260 °С, давление 22 бар. Перепад давления по слою катализатора принят равным 0,5 бар. Теплота реакции СФТ отводится путем кипения циркулирующей воды находящейся на линии насыщения в рубашке реактора. Объемное паросодержание на выходе из реактора принято равным 60 %. Перепад давления в охлаждаемом контуре составляет 0,5 бар.

6) Огневой подогреватель в кислородных схемах смоделирован аналогично печи парового риформера (см. пункт 2).

7) Реактор конверсии СО смоделирован как равновесный адиабатический реактор с перепадом давления 0,2 бар.

8) Сероочистка в работе не рассматривается, модельный газ не содержит в своем составе серосодержащих соединений. При этом нагрев ПГ до требуемой температуры сероочистки равной 350 °С все равно проводится.

9) Стадия МДЭА-очистки в анализе детально не рассматривается, поскольку в противном случае это сильно бы усложняло расчет и увеличило его время. Вместо этого данная стадия была рассчитана, и выведены следующие расходные коэффициенты на 1 кмоль извлеченного СО₂:

- количество циркулирующего раствора принято равным 654 кг раствора/кмоль СО₂;
- количество водяного пара для регенерации раствора 80 кг пара/кмоль СО₂;
- потребление электроэнергии принято (без учета компрессора СО₂): для схемы с извлечением из СГ – 0,95 кВт/кмоль СО₂, для схемы с извлечением из СГ и ДГ – 3,2 кВт/кмоль СО₂ (поскольку для извлечения из ДГ, их необходимо очищать от сажи и охлаждать в скруббере-охладителе, а также сжимать дымососом).

Извлечение СО₂ из СГ СГ и дымовых газов ДГ осуществляется по стандартной схеме очистки растворами метилдиэтанолламинов МДЭА, показанной в схеме на рис. 8 главы 1, состоящей из 2-х абсорберов по СГ и ДГ, а также 1 регенератора. Состав раствора (% масс): 60 % вода, 37 % МДЭА, 3 % пиперазин. В абсорбере происходит насыщение рабочего раствора диоксидом углерода при пониженной температуре 40 °С и повышенном давлении 23 бар (в случае извлечения из СГ) и при пониженном давлении 2 бар (в случае извлечения из ДГ). Количество остаточного СО₂ принято равным 0,5 % об. Выделение СО₂ из раствора происходит в регенераторе при давлении 1,7 бар и температуре 170 °С. Тепло для регенерации раствора подается за счет конденсации насыщенного пара с параметрами 8 бар, 171 °С.

10) В расчетах принято, что водород извлекается из потока газа посредством мембран. Водород выделяется под давлением 5 бар следующего состава, % мольн.: $H_2 = 98,5$; $CO = 0,4$; $CO_2 = 0,7$; $H_2O = 0,3$; $CH_4 = 0,1$.

11) Давление водяного пара, производимого установкой, соответствуют давлению охлаждающей воды СФТ равной 47 бар. В зависимости от потребителя давление пара дросселируется до требуемых параметров. Весь вырабатываемый насыщенный пар собирается в паровом барабане, в котором происходит непрерывная продувка в количестве 150 кг/ч пара.

12) Перепады давления во всех теплообменниках составляют 0,2 бар. Все технологические потоки в схеме охлаждаются в водяных холодильниках. Вода подается под давлением 4 бар насосом, и нагревается от 25 до 35 °С.

13) Деаэратор работает под избыточным давлением 0,7 бар, температура деаэрированной воды составляет 105 °С. Для деаэрации циркулирующей по схеме воды в аппарат подается перегретый пар при 1,7 бар и 275 °С в количестве 200 кг/ч. В расчете принято, что все растворенные газы в воде удаляются через деаэратор, а также в приемнике воды при сбросе давления.

Этап 2. Расчет эксергии.

На втором этапе составляется материально-тепловой баланс всей исследуемой ХТС. При необходимости рассмотрения отдельных узлов ХТС, схема делится на интересующие блоки, состоящими из нескольких технологических узлов, а также на отдельные аппараты. При этом интересует только информация о потоках на входе и выходе из исследуемой системы или подсистемы, включающая данные о входных и выходных расходах, температурах, давлений, составах и свойств данных потоков. Сам объект можно рассматривать как «черный ящик».

На основе данных материально-теплого баланса потоков рассчитываются удельные значения всех составляющих эксергии рассматриваемых потоков. Они суммируются и вычисляются полные значения эксергий данных потоков. Как было сказано выше, в химической энерготехнологии важнейшими являются две составляющие эксергии, физическая (термическая и механическая) и химическая. Данные значения определяются по формулам 2,4,5,6.

Этап 3. Составление эксергетического баланса и оптимизация технологии.

Составляется эксергетический баланс через анализируемую систему, который в наиболее общем случае для стационарного процесса можно записать в виде [158]:

$$\sum E_{\text{вх}} = \sum E_{\text{вых}} + \sum D, \quad (8)$$

где $\sum E_{\text{вх}}$, $\sum E_{\text{вых}}$ – сумма потоков эксергии соответственно на входе и выходе из системы, $\sum D$ – сумма потерь эксергии.

Важным моментом эксергетического анализа является определение потерь эксергии, которые характеризуют энергетические потери от несовершенства протекающего технологического процесса, и представляют собой разность между суммарной эксергией на входе и выходе из системы:

$$\sum D = \sum E_{\text{вх}} - \sum E_{\text{вых}} \quad (9)$$

Эксергетический баланс представляют в форме диаграммы Гроссмана – Шаргута (рис. 38). Она дает графическое представление об основных причинах потерь потенциала энергоносителей, ширина полос на диаграмме пропорциональна значению величины эксергии изображаемого потока. Потери эксергии часто выделяют штриховкой. Подводимая и отводимая эксергии делятся на составляющие в соответствии с материальными и тепловыми потоками, поступающими или покидающими систему. Отдельно рассматривают потоки целевых и побочных продуктов. Последние относят к внешним потерям эксергии.

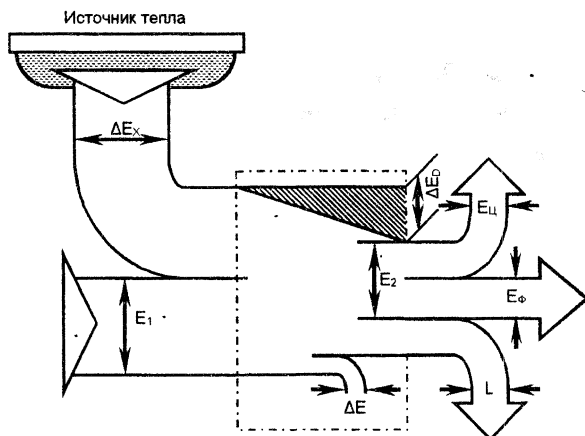


Рисунок 38. Эксергетическая диаграмма [167].

(ΔE_x – химическая эксергия топлива, E_D – внутренние потери, E_{ϕ} – внешние потери, E_{ϕ} – эксергия целевых продуктов, ΔE – приращение эксергии системы (в непрерывном процессе равна 0), L – работа, произведенная системой).

На последнем этапе эксергетического исследования для выделенной системы определяется степень термодинамического совершенства по соответствующему эксергетическому КПД. Под степенью термодинамического совершенства технологического процесса можно понимать степень его обратимости. В обратимом процессе сумма эксергий потоков, подведенных к системе, $\sum E_{\text{вх}}$ равна сумме эксергий потоков, отведенных от системы, $\sum E_{\text{вых}}$. Следовательно, коэффициент полезного действия (КПД) η_e обратимого процесса будет равен 1 [158]. В любом реальном процессе вследствие необратимости $\sum E_{\text{вых}} < \sum E_{\text{вх}}$, то есть эксергетический КПД будет меньше 1.

$$\eta_e = \frac{\sum E_{\text{вых}}}{\sum E_{\text{вх}}} = \frac{\sum E_{\text{вх}} - \sum D}{\sum E_{\text{вх}}} = 1 - \frac{\sum D}{\sum E_{\text{вх}}} < 1. \quad (10)$$

Величина ΣE_{ex} представляет собой сумму эксергий всех видов энергии и сырья, подведенных к системе (обобщенные энергетические затраты), а $\Sigma E_{вых}$ – это по существу обобщенная валовая производительность агрегата. Таким образом, эксергетический КПД отражает степень термодинамического совершенства (степень приближения к обратимости) любого процесса, будь то процесс производства энергии, технологический или энерготехнологический процесс. Расчет $\eta_{э}$ позволяет по его абсолютной величине определить степень термодинамического совершенства процесса и, соответственно, целесообразность поиска способов снижения энергетических затрат; определить путем сопоставления значений $\eta_{э}$ для однородных процессов (т. е. процессов, предназначенных для одной цели) наилучший в данных условиях метод (с точки зрения энергетики), а также определить относительное влияние на эффективность процесса различных статей расхода, полезных эффектов, а следовательно, определить целесообразность применения некоторых способов улучшения его показателей (эффективность использования вторичных ресурсов, замены одного источника энергии на другой, изменение технологической схемы, аппаратов, режимов и др.).

Для эксергетического анализа ХТС важен также учет баланса электроэнергии в системе. В данной работе были приняты следующие параметры **расчета потребления и производства электроэнергии**.

Полезная мощность $N_{п}$, затрачиваемая на перемещение среды, определяется как результат расчета в ASPEN HYSYS. Величины КПД машин для расчета потребляемой электроэнергии приняты следующие [168]:

1) Насосы.

Мощность, которую должен развивать электродвигатель насоса на выходном валу при установившемся режиме работы:

$$N_{э} = N_{п} / (\eta_{н} \cdot \eta_{п}), \quad (11)$$

где $\eta_{н}$ и $\eta_{п}$ – соответственно КПД насоса и передачи от электродвигателя к насосу.

$\eta_{н} = \eta_{о} \cdot \eta_{г} \cdot \eta_{м}$, где $\eta_{о}$ – объемный КПД, учитывающий перетекание жидкости из зоны большого давления в зону малого давления (для крупных $\eta_{о} = 0,96 - 0,98$, для малых и средних $\eta_{о} = 0,85 - 0,95$); $\eta_{г}$ – гидравлический КПД, учитывающий гидравлическое трение и вихреобразование ($\eta_{г} = 0,85 - 0,96$); $\eta_{м}$ – общий механический КПД, учитывающий механическое трение в подшипниках и уплотнениях вала и гидравлическое трение нерабочих поверхностей колес ($\eta_{м} = 0,92 - 0,96$).

КПД передачи $\eta_{п}$ зависит от способа передачи усилия. В центробежных и осевых насосах вал электродвигателя непосредственно соединяется с валом насоса, в этих случаях $\eta_{п}$ около 1. В поршневых чаще всего зубчатая передача, при этом $\eta_{п} = 0,93 - 0,98$.

Далее найденную мощность электродвигателя N_3 , округляем до большего целого, что даст приблизительное значение номинальной мощности N_n (или подбирая электродвигатель по техническим характеристикам производителей). Окончательно необходимо учесть потери энергии в самом двигателе:

$$N_{дв} = N_n / \eta_{дв}, \quad (12)$$

где $\eta_{дв}$ – КПД электродвигателя, который принимается ориентировочно в зависимости от номинальной мощности N_n :

Таблица 7.

N_n , кВт	0,4-1	1-3	3-10	10-30	30-100	100-200
$\eta_{дв}$	0,7-0,78	0,78-0,83	0,83-0,87	0,87-0,9	0,9-0,92	0,92-0,94

2) Вентиляторы.

Вентиляторы предназначены для перемещения больших количеств сред под давлением не более 15000 Па. Центробежные вентиляторы в основном применяются для подачи газа при среднем и высоком давлениях (от 100 до 3000 Па и от 3000 до 15000 Па соответственно). Осевые вентиляторы при низком давлении (до 1000 Па).

Мощность, потребляемая вентиляторами, определяется по тем же формулам что и для насосов, но с поправками: КПД центробежных вентиляторов $\eta_v = 0,6 - 0,9$, осевых $\eta_v = 0,7 - 0,9$. При непосредственном соединении валов вентилятора и двигателя $\eta_{п} = 1$, при клиноременной передаче $\eta_{п} = 0,92$.

3) Компрессоры.

Предназначены для перемещения и сжатия газов до избыточного давления более 0,2 МПа. По принципу действия компрессоры делятся на поршневые, центробежные и ротационные. В зависимости от давления нагнетания компрессоры подразделяются на: низкого давления (0,2 – 1,0 МПа), среднего давления (1,0 – 10 МПа), высокого давления (10 – 300 МПа).

Мощность электродвигателя для привода компрессора при сжатии газа определяется по уравнению:

$$N_3 = V \cdot l \cdot \rho / (\eta \cdot 60 \cdot 1000), \quad (13)$$

где V – производительность компрессора, м³/мин; l – работа, затрачиваемая компрессором при сжатии 1 кг газа, Дж/кг; ρ – плотность газа, кг/м³; η – общий КПД компрессорной установки, учитывающий адиабатический или изотермический КПД и в результате механических потерь.

Работа, затрачиваемая при сжатии 1 кг газа в одноступенчатом компрессоре при изотермическом сжатии газа:

$$l = p_1 v_1 \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}, \text{ где } p_1 \text{ и } p_2 - \text{ начальное и конечное давление газа.}$$

Работа, затрачиваемая при сжатии 1 кг газа в одноступенчатом компрессоре при адиабатическом или политропном сжатии газа:

$$l = \frac{m}{m-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right], \text{ где } m - \text{ показатель политропы сжатия, который можно принять}$$

равным $0,85 \cdot k$; k – показатель адиабатического сжатия, равный отношению C_p/C_v .

в многоступенчатом компрессоре:

$$l = n \frac{m}{m-1} p_1 v_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{m-1}{mn}} - 1 \right], \text{ где } n - \text{ число ступеней сжатия.}$$

Для компрессора, работающего с охлаждением газа, изотермический КПД в зависимости от степени сжатия и потерь при всасывании и нагнетании составляет $\eta_{\text{из}} = 0,64 - 0,78$. Если компрессор работает без охлаждения газа, то адиабатический КПД равен $\eta_{\text{ад}} = 0,93 - 0,97$. Механические потери в компрессоре учитываются механическим КПД, который составляет $\eta_{\text{мех}} = 0,85 - 0,9$.

В данной работе электроэнергия вырабатывается за счет пара, производимого в схеме. Выработка происходит в паротурбинной установке ПТУ, состоящей из паровой турбины и генератора электрического тока. Полезная мощность $N_{\text{п}}$, вырабатываемая паровой турбиной при срабатывании перегретого пара до 2 бар и 120 °С, определяется как результат расчета программном комплексе. Электрическая мощность на зажимах генератора рассчитывается по формуле [169]:

$$N_{\text{э}} = N_{\text{п}} \cdot \eta_{\text{oi}} \cdot \eta_{\text{м}} \cdot \eta_{\text{г}}, \quad (14)$$

где η_{oi} – относительный внутренний (термодинамический) КПД турбины ($\eta_{\text{oi}} = 0,85 - 0,9$); $\eta_{\text{м}}$ – механический КПД, учитывающий потери на трение в подшипниках, затрату энергии на привод масляного насоса и регулятора скорости (в случае их соединения с валом турбины) ($\eta_{\text{м}} = 0,98 - 0,99$); $\eta_{\text{г}}$ – КПД генератора ($\eta_{\text{г}} = 0,97 - 0,98$, при воздушном охлаждении).

Глава 3. Технология получения СЖУ на базе паровой конверсии метана.

Из анализа существующих технологий получения СГ, в качестве базовой была выбрана схема с пароуглекислотной конверсией метана (SDR), в которой для снижения соотношения H_2/CO осуществляется подача CO_2 в риформер. Диоксид углерода полностью извлекается из СГ (СГ) и частично из дымовых газов (ДГ) посредством раствора МДЭА (схема SDR МДЭА). Технологическая схема данного процесса показана на рисунке 39.

На основе представленной базовой технологической схемы в программном комплексе HYSYS была построена расчетная модель рассматриваемого процесса, представленная в ПРИЛОЖЕНИИ 1. По результатам расчета был составлен полный материально-тепловой баланс установки в ПРИЛОЖЕНИИ 4.

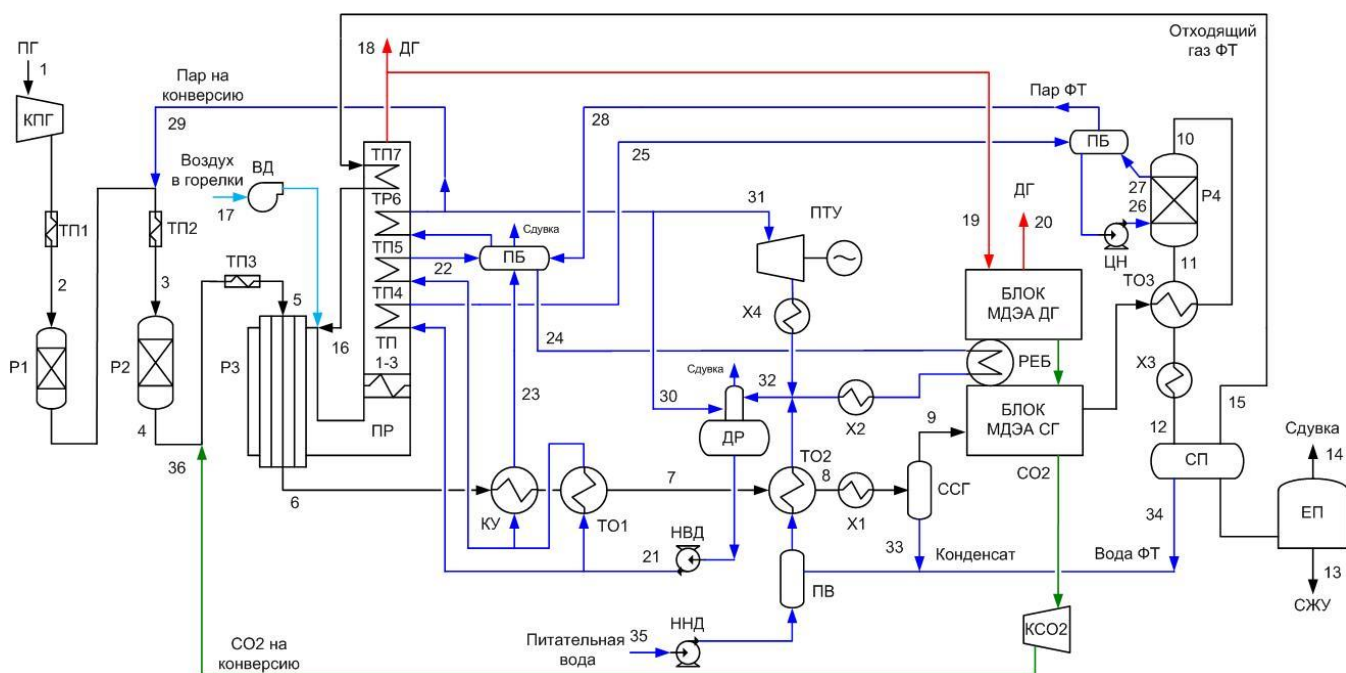


Рисунок 39. Принципиальная технологическая схема SDR МДЭА.

Р1 – реактор сероочистки; Р2 – предриформер; Р3 – пароуглекислотный риформер; Р4 – реактор синтеза ФТ; ПР – печь риформера; ТП1-7 – теплообменники конвективной части печи риформера; КУ – котел-утилизатор; РЕБ – ребойлер; ПБ – паровой барабан; Х1-4 – холодильники; ТО1-3 – теплообменники; ДР – деаэратор; ССГ – сепаратор СГ; СП – сепаратор продуктов; ЕП – емкость продуктов; ПВ – приемник воды; Блок МДЭА СГ – блок извлечения CO_2 из СГ; Блок МДЭА ДГ – блок извлечения CO_2 из дымовых газов; КПГ – компрессор природного газа; КСО₂ – компрессор диоксида углерода; ВД – воздуходувка; ННД – насос низкого давления; НВД – насос высокого давления; ЦН – циркуляционный насос; ПТУ – паротурбинная установка.

Природный газ (поток 1) при температуре 25 °С под атмосферным давлением сжимается в компрессоре природного газа КПГ до 27 бар и подается в реактор сероочистки Р1 предварительно

нагревшись до 350 °С в теплообменнике ТП1 конвективной части печи риформера. На выходе из сероочистки в поток ПГ подается перегретый пар (поток 29) на осуществление конверсии метана при соотношении H_2O/CH_4 перед входом в риформер Р3 равным 2,1. Полученная парогазовая смесь подогревается до 550 °С в подогревателе ТП2 и подается в адиабатический предриформер Р2, где на катализаторе происходит окисление высших углеводородов водой.

После предриформера в поток добавляется CO_2 (поток 36) в таком количестве, чтобы соотношение H_2/CO в СГ (поток 10) было равно 2,0. Необходимый для процесса CO_2 выделяется из СГ до остаточного содержания 0,5 % моль., а также из части дымовых газов в блоках МДЭА-очистки СГ и ДГ, и сжимается до 27 бар в компрессоре КСО2. Перед тем как подать дымовые газы на МДЭА-очистку, они охлаждаются, очищаются от твердых частиц в скруббере-охладителе и нагнетаются газодувкой в абсорбер блока МДЭА ДГ.

Полученная парогазовая смесь в соотношении $H_2O/CH_4/CO_2$ равном 2,1/1/1 подогревается до 630 °С в ТП3 и подается в реакционные трубы реактора конверсии Р3 (поток 5). В реакционных трубах на никелевом катализаторе при температуре 900 °С и давлении 25 бар происходит окисление метана водяным паром и диоксидом углерода. Необходимое для осуществления реакции тепло подается путем сжигания отходящего газа СФТ (поток 15) в печи риформера.

Полученный СГ (поток 6) при температуре 900 °С охлаждается с подогревом воды и получением пара в котле-утилизаторе КУ, ТО1 и ТО2 до температуры 150 °С, затем полностью охлаждается до 40 °С в водяном холодильнике Х1. Далее происходит отделение воды в сепараторе ССГ, и сухой СГ (поток 9) подается на МДЭА-очистку по СГ. Тепло для регенерации раствора МДЭА поступает в ребойлер РЕБ посредством насыщенного пара (поток 24) под давлением 8 бар и температурой 171 °С, в котором происходит его конденсация.

После охлаждения данного конденсата, а также конденсата пара после турбины ПТУ до температуры 105 °С, они возвращаются в процесс через деаэратор ДР. Также сюда поступают конденсат конверсии (поток 33), вода ФТ (поток 34), а также свежая питательная вода (поток 35) после предварительного нагрева теплом СГ в теплообменнике ТО2. В деаэраторе происходит извлечение растворенных в воде газов. Деаэрация осуществляется при повышенном давлении 1,7 бар и температуре 105 °С. Для процесса деаэрации подается перегретый пар при температуре около 272 °С и давлении 1,7 бар (поток 30).

После извлечения CO_2 , готовый СГ при соотношении H_2/CO равное 2 направляется в блок СФТ. В блоке синтеза поток СГ подогревается продуктами синтеза до температуры 170 °С в теплообменнике ТО3 (поток 10) и подается в реактор синтеза Р4. Параметры работы реактора приняты следующими: давление 22 бар, температура синтеза 260 °С, конверсия CO при этом составляет 72 %; параметр молекулярно-массового распределения парафиновых углеводородов $\alpha = 0,75$, олефиновых $\beta = 0,54$; мольные селективности образования продуктов – метана 25 %, 81

парафинов 57,9 %, олефинов 16,5 %, диоксида углерода 0,64 %. Массовое распределение продуктов СФТ при соотношении H_2/CO равное 2 представлено на рис. 40. Состав жидких продуктов синтеза C_{5+} показан в таблице 8.

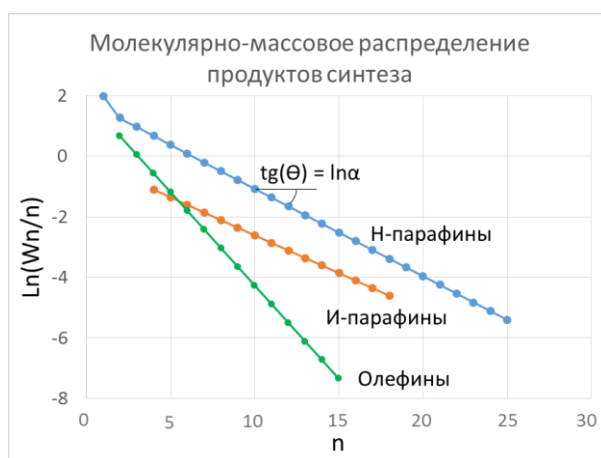


Рисунок 40. Распределение продуктов синтеза ФТ базовой схемы SDR МДЭА.

Таблица 8. Состав жидких продуктов синтеза ФТ.

Фракция		$n-C_nH_{2n+2}$	$i-C_nH_{2n+2}$	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

Полученные в результате синтеза продукты реакции (поток 11) охлаждаются в теплообменниках ТОЗ и ХЗ до 35 °С и поступают в 3-х фазный сепаратор продуктов СП, где происходит разделение продуктов реакции на фазы жидких и газообразных углеводородов, а также воду. Отходящий газ синтеза (поток 15) полностью сжигается в печи риформера. Жидкие углеводороды СЖУ поступают в емкость продуктов ЕП, где при сбросе давления до атмосферного происходит выделение небольшого количества легких растворенных газов из жидких углеводородов (поток 14). Вода ФТ (поток 34) вместе с конденсатом конверсии (поток 33) возвращаются в процесс через приемник воды ПВ.

Тепло реакции синтеза отводится за счет кипения циркулирующей воды (поток 26) в рубашке реактора, полученная парожидкостная смесь (поток 27) подается в паровой барабан ПБ, где происходит сепарация пара. Полученный насыщенный пар ФТ (поток 28) смешивается с паром сгенерированным в блоке конверсии и поступает на перегрев в пароперегреватель ТП6 печи

риформера ПР. Для компенсации потерь воды в охлаждаемый контур посредством насоса НВД подается горячая вода (поток 25), нагреваемая в теплообменнике ТП4. Посредством циркуляционного насоса ЦН горячая вода подается обратно в реактор СФТ. Излишек пара вырабатываемого установкой (поток 31) подается на выработку электроэнергии в паротурбинную установку ПТУ. После срабатывания данного пара, он конденсируется и охлаждается до температуры 105 °С в Х4 и подается обратно в деаэратор ДР.

3.1. Термодинамический анализ технологии.

По представленным данным данных была составлена блок-схема процесса (рис. 41), рассчитаны значения эксергии основных потоков, эксергетический КПД и построена эксергетическая диаграмма (рис. 42).

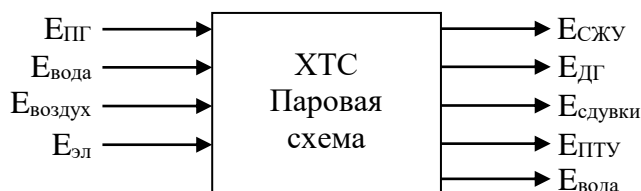


Рисунок 41. Эксергетические потоки ХТС получения СЖУ на базе паровой конверсии метана.

Входные потоки: $E_{ПГ}$ – эксергия природного газа; $E_{эл}$ – необходимая мощность электроприводов машин; $E_{вода}$ и $E_{воздух}$ – эксергия питательной/охлаждаемой воды и воздуха.
Выходные потоки: $E_{СЖУ}$ – эксергия целевого продукта; $E_{ПТУ}$ – электроэнергия из паровой турбины; $E_{ДГ}$ – эксергия дымовых газов; $E_{вода}$ – эксергия охлаждающей воды; $E_{сдувки}$ – эксергия сдувок.

Входящие потоки эксергии воды $E_{вода}$ и воздуха $E_{воздух}$ при параметрах окружающей среды равны 0, тогда полный эксергетический КПД рассматриваемой ХТС будет равен:

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

На представленной диаграмме показаны основные эксергетические потоки базовой схемы, проходящие через 3 основных блока: конверсии метана, МДЭА-очистки и СФТ, а также через блок выработки электроэнергии ПТУ с выработкой электроэнергии E . Заштрихованными областями показаны потери эксергии в каждом из блоков.

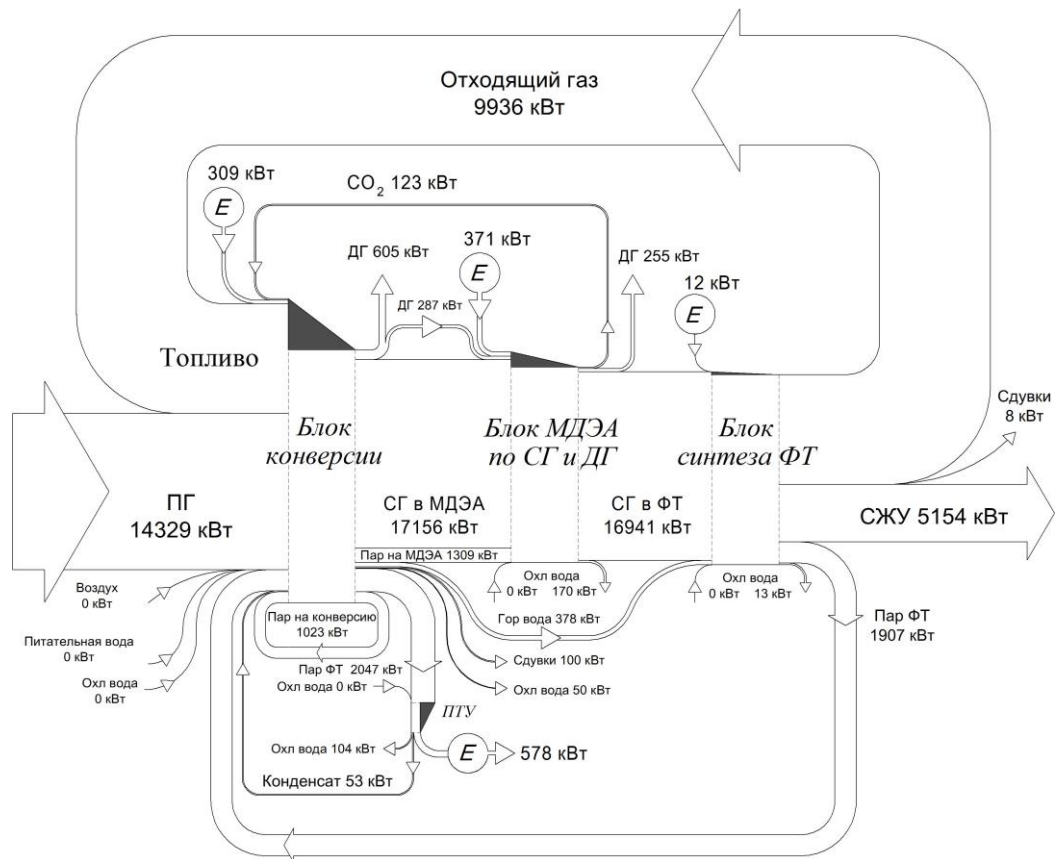


Рисунок 42. Эксергетическая диаграмма базовой схемы SDR МДЭА.

Суммарно в блок конверсии входит 27680 кВт эксергии, из них на долю ПГ приходится 51,8 % (14329 кВт), а на долю топлива 35,9 % (9936 кВт). Выходной суммарный поток снижается до 22957 кВт эксергии, из которых порядка 75 % приходится на долю СГ. Помимо непосредственно СГ в данном блоке за счет тепла сжигаемого топлива производится пар на конверсию в количестве 1023 кВт, который циркулирует в блоке, а также пар на МДЭА-очистку равный 1309 кВт. Кроме того, тепло расходуется на нагрев технологических потоков, а также подогрев горячей воды в блок СФТ – 378 кВт и перегрев пара, вырабатываемого в блоке ФТ – 2047 кВт. Данной стадии необходимо подвести порядка 309 кВт электроэнергии.

Таким образом, из диаграммы на рис. 42 видно, что внутренние потери эксергии на данной стадии составляют 4723 кВт. К основным составляющим внутренних потерь в блоке конверсии относятся потери из-за необратимости при горении топлива и процессов теплообмена, из-за избытка воздуха при горении, гидравлического сопротивления по слою катализатора, аппаратам и трубопроводам, из-за ограниченной активности катализатора, из-за процессов смешения и дросселирования. К внешним потерям на данной стадии следует отнести потери с ДГ – 605 кВт, с охлаждающей водой 50 кВт и сдвухами 100 кВт. Суммарно данные потери составляют 755 кВт.

В блок МДЭА по СГ и ДГ входит 19123 кВт эксергии, из которых 90 % составляет СГ. На выходе суммарный поток равен 17489 кВт из которых 16941 кВт составляет подготовленный СГ.

Внутренние потери в данном блоке составляют 1634 кВт, они происходят в основном из-за необходимости постоянного нагрева и охлаждения раствора МДЭА, а также сброса и подъема давления при циркуляции раствора от регенератора к абсорберу, из-за процессов смешения и разделения. Внешние потери на данной стадии происходят с теплом ДГ – 255 кВт и с охлаждающей водой – 170 кВт. На данной стадии потребление электроэнергии составит 371 кВт.

Как видно из эксергетической диаграммы в блоке СФТ потери очень малы. Внутренние потери составят 313 кВт. К внешним потерям относятся потери с охлаждающей водой 13 кВт и сдвухкой углеводородов 8 кВт, образованных при сбросе давления. Помимо СГ в количестве 16938 кВт на синтез подается 378 кВт горячей воды с температурой синтеза равной 260 °С. На выходе из блока СФТ порядка 29,7 % эксергии (5154 кВт) переходят в целевой продукт СЖУ, 11 % (1907 кВт) отводятся с насыщенным паром ФТ, а 57,3 % (9936 кВт) с отходящими газами синтеза (непрореагировавший СГ и легкие продукты синтеза), который используется в качестве топлива стадии конверсии метана.

Тепла от сжигания отходящих газов СФТ хватает как на проведение конверсии метана, так и на нагрев технологических потоков и выработки необходимого пара. Поэтому дополнительного топлива в горелки не требуется. При этом пара произведенного в блоке конверсии хватает как на конверсию, так и на МДЭА-очистку, а весь пар СФТ, после его перегрева в блоке конверсии, в количестве 2047 кВт поступает на выработку электроэнергии в паротурбинную установку ПТУ. При срабатывании данного пара вырабатывается 578 кВт электроэнергии. Таким образом, в ПТУ внутренние потери составляют 1314 кВт, а внешние 104 кВт. В таблице 9 показаны эксергетические потери рассматриваемой схемы SDR МДЭА.

Таблица 9. Эксергетические потери базовой схемы SDR МДЭА

Потери	Внутренние	Внешние	Сумма	
	кВт	кВт	кВт	%
Блок конверсии	4723	755	5478	58,97
Блок МДЭА	1634	425	2059	22,17
Блок синтеза ФТ	313	21	334	3,59
ПТУ	1314	104	1418	15,27
СУММА	7984	1305	9289	100

Как видно, на блок конверсии метана приходится порядка 59 % всех потерь установкой. В блоке МДЭА теряется порядка 22% всех потерь, при генерации электроэнергии 15 %. На блок СФТ приходится меньше всего потерь, порядка 4 %.

Внутренние потери установки составляют 7984 кВт или 86 %. Это связано в основном с потерями при сжигании топлива в печи риформера. На долю внешних потерь приходится порядка 1305 кВт потерь эксергии или 14 % от общего числа потерь. Они в основном связаны с недорекупацией тепла СГ, ДГ, а также продуктов синтеза, то есть с использованием вторичных энергоресурсов ВЭР. Снижение данных потерь возможно при более детальном проектировании технологии, переориентации потоков, использовании специальных устройств, работающих на низкопотенциальном тепле (например, тепловые насосы, Органический Цикл Ренкина) и т.д. Все это приводит к росту технологической цепочки и количества оборудования. Стоит отметить, что при недорекупации потока СГ теряется количество тепла сопоставимое с теплом СФТ, но с более низким потенциалом. Отходящие ДГ также имеют потенциал для извлечения полезной работы. Однако в данной работе анализ снижения потерь с ВЭР не рассматривается.

Таблица 10. Основные параметры базовой схемы SDR МДЭА.

Схема SDR МДЭА	Базовая 900-2,1	
Углеродная эффективность, %	41	
Эксергетический КПД	0,479	
Основные эксергетические потоки:	кВт	кг/ч
ПГ на технологию	14329	1086
Отходящий газ	9936	1212
СЖУ	5154	400
Пароводяной цикл:	кВт	кг/ч
Потребление, сумма:	2332	6464
- Пар на конверсию	1023	2495
- Пар на МДЭА	1309	3969
Производство, сумма:	4379	11323
- Пар из риформера	2332	6464
- Пар из ФТ	2047	4859
Электроэнергия:	кВт	
Потребление с/без компрессора ПГ	721/463	
Производство	578	

Из полученного материального баланса углеродная эффективность рассматриваемой базовой схемы SDR МДЭА составит 41 %, а эксергетический КПД технологии будет равен 0,479. Основные потоки рассматриваемой базовой схемы SDR МДЭА представлены в таблице 10.

Температура ДГ на перевале риформера (переход из радиантной в конвективную часть печи) является одним из важных показателей его работы, в рассматриваемом случае она составляет 1186 °С, что на 286 °С выше температуры 900 °С выходящего СГ. Чем меньше эта разница, тем совершеннее должна быть конструкция риформера. На практике температуру на перевале можно понизить ниже температуры конверсии используя противоточные схемы риформинга. Тепловая нагрузка реактора конверсии составляет 4302 кВт, мощность горелок 9310 кВт, потребление свежей воды установкой 73 кг/ч. Количество извлекаемого CO₂ составляет 49,64 кмоль. Рассмотрим основных потребителей электроэнергии (табл. 11).

Таблица 11. Потребление электроэнергии в схеме SDR МДЭА.

Потребители	Мощность, кВт
Блок конверсии:	309
- компрессор ПГ (КПГ)	256
- насос подачи питательной воды (ННД)	1
- насос подачи воды на выработку пара (НВД)	19
- насос охлаждения СГ	12
- воздуходувка (ВД)	21
Блок МДЭА:	371
- компрессор CO ₂ (КСО ₂)	210
- остальной блок	161
Блок синтеза ФТ:	12
- циркуляционный насос (ЦН)	4
- насос охлаждения продуктов синтеза	8
ПТУ:	29
- насос охлаждения пара	29
СУММА	721

Как видно из таблицы, суммарное потребление с компрессором ПГ составляет 721 кВт, тогда как установка производит 578 кВт, чего не хватает для работы в режиме самообеспечения. Однако, в большинстве случаев газ на месторождениях находится под давлением, поэтому компрессор ПГ будет потреблять меньше электроэнергии, либо совсем исчезнет из схемы, в этом случае потребление установки упадет до 465 кВт и производимой электроэнергии уже будет хватать для самообеспечения электроэнергией.

Блок МДЭА потребляет больше всего электроэнергии, за счет необходимости газодувки для ДГ и компрессора CO_2 , который наряду с компрессором ПГ является самым крупным потребителем. Наименьшим энергопотреблением обладает блок СФТ.

3.2. Влияние циркуляции CO_2 на эффективность технологии.

В базовой схеме SDR МДЭА соотношение H_2/CO в СГ корректируется только посредством извлечения CO_2 из СГ и ДГ. За счет вовлечения в процесс большого количества углерода эффективность данной схемы находится на высоком уровне. В базовой схеме возврат CO_2 из СГ позволяет снизить соотношение H_2/CO в нем до около 2,7, дальнейшее снижение соотношения до 2 происходит за счет подачи дополнительного CO_2 извлекаемое из ДГ. Однако само по себе использование дымовых газов в качестве источника CO_2 имеет свои недостатки, а именно:

- необходимость очищать ДГ от образовавшейся во время горения в печи сажи, а также охлаждать его;
- необходимость нагнетать ДГ газодувкой в блок МДЭА-очистки;
- использование ДГ приводит к деградации раствора МДЭА;
- возможность проскока кислорода в СГ и дезактивации катализатора конверсии и синтеза;
- объем необходимого ДГ большой, размеры абсорбера блока МДЭА по ДГ сопоставимы с размерами абсорбера в блоке МДЭА по СГ;
- увеличение потребления пара установкой, которое не позволяет более глубоко переработать отходящие газы СФТ.

К тому же, из анализа базовой схемы видно, что блок МДЭА-очистки с компрессором CO_2 потребляет очень много электроэнергии, порядка 78 % от всей потребляемой электроэнергии базовой схемы без учета компрессора ПГ.

Исходя из этого целесообразно рассмотреть варианты схем парового риформинга, с уменьшенным количеством циркуляции CO_2 . Так как в чисто паровом риформинге SMR соотношение H_2/CO в СГ получается очень высоким, то для анализа необходимо рассмотреть схемы, в которых требуемое соотношение H_2/CO в СГ регулируется не за счет добавления CO_2 , а за счет извлечения избыточного H_2 . Технологически это осуществляется простой заменой блока МДЭА с сопутствующим оборудованием на мембранный блок выделения H_2 , который является довольно простым в исполнении и не требует больших затрат, гораздо меньше по габаритам чем МДЭА. Также к одному из преимуществ следует отнести то, что наличие источника водорода никогда и никому не мешало, тем более что для восстановления катализатора СФТ необходима богатая водородом смесь или чистый водород.

Таким образом, рассмотрим дополнительно 2 схемы:

- 1) схема SMR МЕМБРАНЫ, в которой блоки МДЭА-очистки по СГ и ДГ полностью отсутствуют, а на СГе установлен мембранный блок;
- 2) схема SDR ГИБРИД, в которой CO_2 из СГа возвращается на технологию также посредством блока МДЭА-очистки по СГ, а из ДГ диоксид углерода не извлекается, вместо этого корректировка соотношения происходит после МДЭА-очистки в установленном мембранном блоке.

Для данных схем параметры модели были взяты такие же, как для базовой схемы, а именно температура конверсии $900\text{ }^\circ\text{C}$, соотношение пар/газ 2,1, соотношение H_2/CO в получаемом СГ равно 2. Производительность установки также фиксированна.

На рисунке 43 представлены результаты расчета по влиянию потребления CO_2 на основные эксергетические потоки рассматриваемых схем.

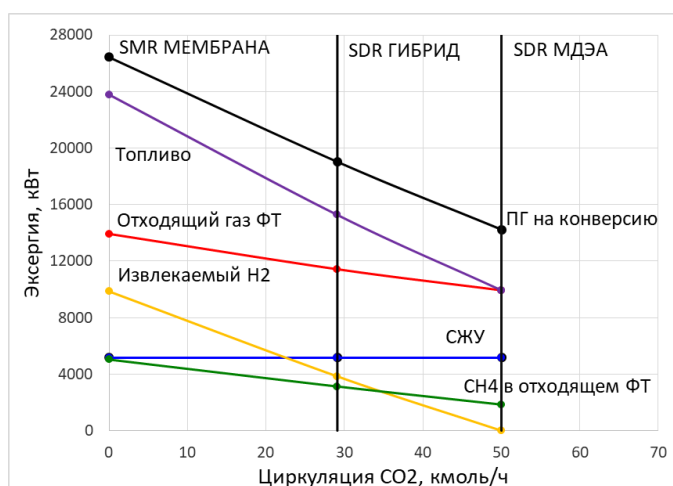


Рисунок 43. Влияние циркуляции CO_2 на основные эксергетические потоки.

Из рисунка видно, что при фиксированной производительности по СЖУ, с увеличением циркуляции CO_2 потребление ПГ на технологию равномерно снижается, тем самым повышается эффективность технологии. Для схемы SMR МЕМБРАНЫ, в которой CO_2 не подается на конверсию, количество необходимого ПГ составляет 26428 кВт, для схемы SDR ГИБРИД при циркуляции 29,1 кмоль CO_2 потребление ПГ снижается до 19026 кВт, а в случае схемы SDR МДЭА при циркуляции 49,64 кмоль CO_2 потребление ПГ снижается до 14329 кВт.

Таким образом, с ростом CO_2 потребление ПГ снижается почти в 2 раза. Рассмотрим это подробнее на получаемом составе сухого СГ на выходе из риформера (рис. 44).

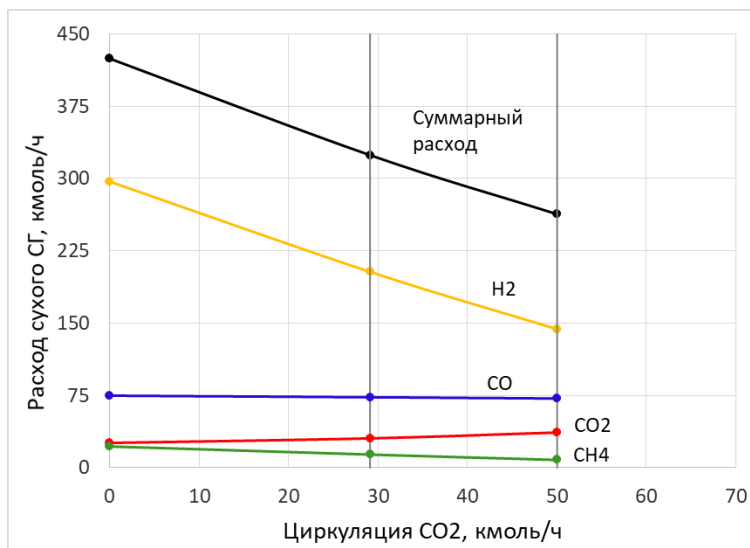


Рисунок 44. Влияние циркуляции CO₂ на состав сухого СГ из риформера.

Как видно из получаемого состава СГ, количество СО образованного в результате реакции конверсии метана постоянно и не зависит от циркуляции CO₂. Количество же H₂ напротив, с увеличением циркуляции CO₂ падает, вследствие чего падает соотношение H₂/СО. В случае SMR МЕМБРАНЫ соотношение H₂/СО составит 3,96, для схемы SDR ГИБРИД – 2,78, а для SDR МДЭА – 2. Так как необходимое для синтеза СО получается из CH₄, являющимся основным компонентом ПГ, а также из CO₂ подаваемого с циркуляцией, тогда если снижать подачу CO₂, то для баланса СО необходимо подавать больше ПГ. Из-за этого количество H₂ в СГ будет увеличиваться, а вместе с ним и количество СГ.

С ростом циркуляции будет расти и количество остаточного CO₂ в СГ. Стоит отметить, что во всех 3-х вариантах схемы данный CO₂ извлекается из СГ, только если в схеме SDR МДЭА и ГИБРИД он возвращается в риформер в количестве 1524 кг/ч и 1281 кг/ч соответственно, то в схеме SMR МЕМБРАНЫ данный CO₂ выбрасывается в атмосферу в количестве 1048 кг/ч. Необходимость извлечения CO₂ в данной схеме диктуется тем, что его содержание в СГ составляет 9,34 % моль, что может отрицательно сказаться на синтезе ФТ.

Как видно из результатов расчета, при понижении циркуляции CO₂ растет количество остаточного метана в СГ, что связано с необходимостью увеличения перерабатываемого ПГ. Данный метан проходит через блок синтеза и выходит с отходящими газами ФТ, поэтому, как показано на рисунке 43, эксергия отходящего газа при понижении циркуляции CO₂ будет также расти.

Так как соотношение H₂/СО равно 2, то со снижением циркуляции CO₂ начинает вырабатываться по сути “лишний” водород. Как видно из рис. 43 его эксергия со снижением циркуляции CO₂ возрастает от 0 в случае SDR МДЭА до 9856 кВт в случае отсутствия циркуляции

в схеме SMR МЕМБРАНЫ. Выделяемый водород вместе с отходящим газом СФТ используется в качестве топлива. Соответственно со снижением циркуляции эксергия топлива растет.

Таблица 12. Основные параметры схем с паровыми способами конверсии.

Схема	SDR МДЭА	SDR ГИБРИД	SMR МЕМБРАНА
Циркуляция CO ₂ , кмоль	49,64	29,1	0
ПГ на технологию, кВт	14329	19026	26428
Топливо, кВт	9936	15269	23782
Отходящий газ, кВт	9936	11428	13925
H ₂ , кВт	0	3842	9856
СЖУ, кВт	5154	5154	5154

На рисунке 45 и в таблице 13 показано влияние CO₂ на основные параметры работы риформера. Видно, что с ростом циркуляции CO₂ тепловая нагрузка радиантной части печи риформера снижается с 6678 кВт до 4302 кВт или на 35,58 %, вследствие снижения количества перерабатываемого ПГ.

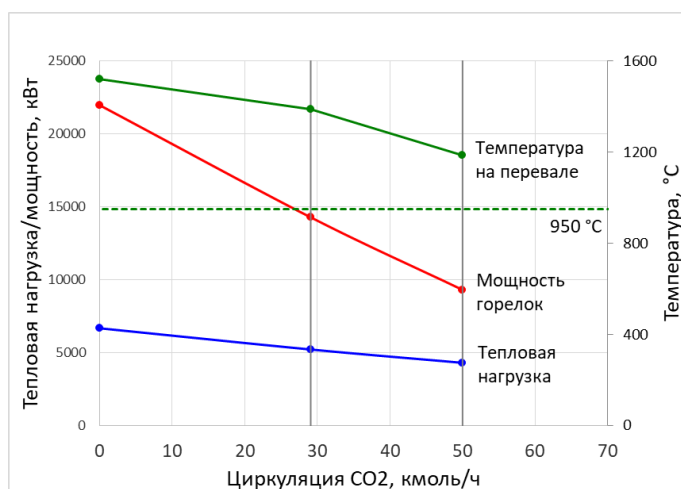


Рисунок 45. Влияние циркуляции CO₂ на основные параметры парового риформера.

Таблица 13. Основные параметры парового риформера.

Схема	SDR МДЭА	SDR ГИБРИД	SMR МЕМБРАНА
Температура на перевале, °C	1186	1389	1522
Тепловая нагрузка, кВт	4302	5220	6678
Мощность горелок, кВт	9310	14286	21986

Мощность горелок и температура на перевале с увеличением циркуляции CO_2 будут снижаться, вследствие снижения эксергии топлива. Температура на перевале упадет с 1522 °С до 1186 °С. Мощность горелок снижается почти в 2,5 раза, с 21986 кВт до 9310 кВт. При этом видно, что во всем диапазоне циркуляции CO_2 температура на перевале находится на высоком уровне.

Рассмотрим влияние циркуляции CO_2 на производство и потребление пара установкой (рис. 74). Из представленных результатов видно, что с увеличением циркуляции CO_2 потребление пара на конверсию равномерно снижается почти в 2 раза, пропорционально снижению ПГ на технологию. При этом, как видно из результатов расчета, потребление пара МДЭА-очисткой по СГ с ростом циркуляции CO_2 от 0 в случае схемы SMR МЕМБРАНЫ до 49,64 кмоль в случае SDR МДЭА возрастает на треть, с 611 кВт до 911 кВт. При полном извлечении CO_2 из СГ в случае схемы SDR ГИБРИД, дальнейшее повышение циркуляции происходит за счет извлечения CO_2 из ДГ. Из результатов видно, что потребление пара блоком МДЭА-очистки по ДГ возрастает с 0 в случае схемы SDR ГИБРИД до 385 кВт в случае схемы SDR МДЭА, при этом для достижения требуемого соотношения H_2/CO из ДГ необходимо извлекать порядка 15 кмоль CO_2 .

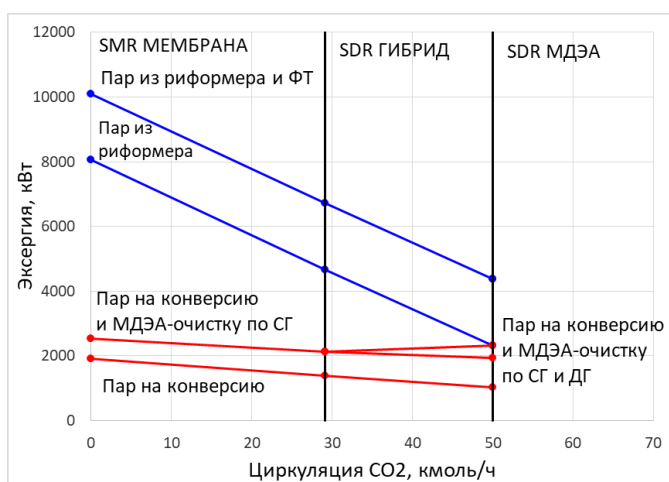


Рисунок 46. Влияние циркуляции CO_2 на потребление и производство пара.

Производство пара блоком ФТ во всем диапазоне циркуляции CO_2 можно сказать постоянно, если не считать небольшое снижение вследствие отвода тепла из зоны реакции синтеза остаточным метаном. Производство пара риформером, также, как и его потребление с увеличением CO_2 падает. Потребление падает в 1,9 раз, производство почти в 3,5 раза. В таблице 14 представлены основные результаты расчета по потреблению и производству пара установкой.

Таблица 14. Потребление и производство пара в схемах с паровыми способами конверсии.

Схема	SDR МДЭА		SDR ГИБРИД		SMR МЕМБРАНА	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление (сумма):	2332	6740	2131	5652	2534	6561
Пар на конверсию	1023	2811	1384	3387	1923	4708
Пар на МДЭА	1309	3930	747	2265	611	1853
Производство (сумма):	4379	10431	6712	16526	10101	24520
Пар из риформера	2332	5573	4665	11667	8054	19661
Пар из ФТ	2047	4859	2047	4859	2047	4859

Из анализа полученных результатов также было установлено, что потребление свежей воды установкой с ростом циркуляции CO_2 снижается. Если в схеме SDR МДЭА потребление составляло 73 кг/ч, то для SDR ГИБРИД происходит повышение до 632 кг/ч, а для SMR МДЭА уже до 1519 кг/ч. Как и в предыдущих случаях данный факт связан с использованием водорода в технологии. Так как с увеличением циркуляции CO_2 его образуется все больше, и он никак не используется в процессе получения целевого продукта, а идет на сжигание.

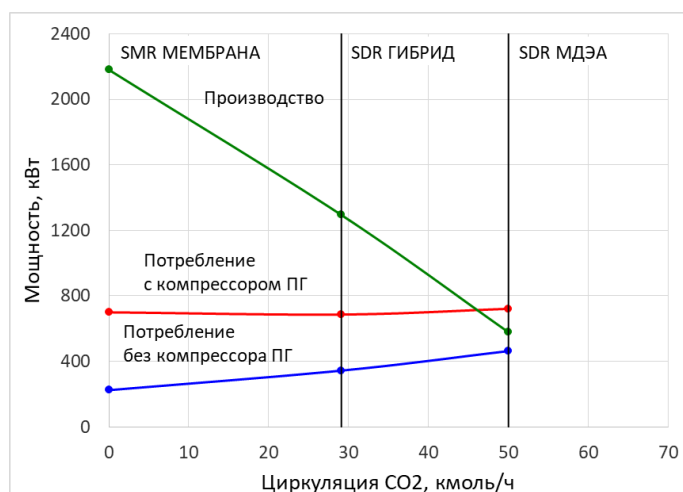


Рисунок 47. Влияние циркуляции CO_2 на потребление и производство электроэнергии.

SDR МДЭА до 2181 кВт в случае SMR МЕМБРАНЫ, что в 3 раза больше потребностей технологии даже с учетом компрессора ПГ. В схеме SDR ГИБРИД кол-во производимой электроэнергии в 2 раза больше, а в случае же схемы SDR МДЭА кол-во производимой электроэнергии достаточно только для потребления без компрессора ПГ.

Весь оставшийся пар, который не идет на технологию поступает на генерацию электроэнергии в паросиловую установку (рис. 47). В схеме SDR МДЭА электроэнергия вырабатывается полностью за счет тепла СФТ, при этом ее не хватает для покрытия потребления электроэнергии установки с учетом компрессора ПГ.

Со снижением циркуляции CO_2 выработка электроэнергии возрастает. При этом со снижением циркуляции до 0 производство вырастает с 578 кВт для схемы

Таблица 15. Потребление и производство электроэнергии в схемах с паровой конверсией метана.

Схема	SDR МДЭА	SDR ГИБРИД	SMR МЕМБРАНА
Потребление с/без компрессора ПГ, кВт:	721/463	687/344	700/225
Производство, кВт	578	1294	2181

Из полученных результатов видно, что с увеличением циркуляции CO_2 потребление электроэнергии без учета компрессора ПГ увеличивается, за счет увеличения потребления электроэнергии блоком МДЭА-очистки. Потребление электроэнергии с учетом компрессора ПГ не зависит от количества циркулирующего CO_2 и схемных решений. Со снижением циркуляции необходимо подавать больше ПГ на технологию, что компенсирует снижение потребление электроэнергии блоком МДЭА-очистки.

В таблице 16 приведены значения углеродной эффективности и эксергетического КПД рассмотренных схем с паровыми способами конверсии. Как видно, наиболее эффективной будет схема с максимальной циркуляцией CO_2 , ее эффективность составит 41 %. При снижении циркуляции до нуля, эффективность технологии упадет до 24 %.

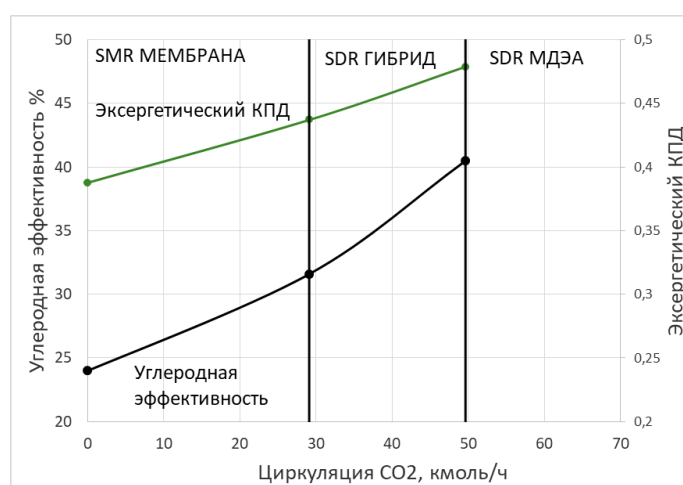


Рисунок 48. Влияние циркуляции CO_2 на эффективность паровых схем.

Таблица 16. Влияние циркуляции CO_2 на эффективность схем с паровыми способами конверсии.

Схема	SDR МДЭА	SDR ГИБРИД	SMR МЕМБРАНА
Циркуляция CO_2 , кмоль	49,64	29,1	0
Углеродная эффективность, %	41	31,6	24
Эксергетический КПД	0,479	0,437	0,388

3.3. Влияние основных параметров паровой конверсии на эффективность технологии.

Как было отмечено выше в главе 1, основное влияние на паровую конверсию метана будут оказывать такие параметры как температура, давление и соотношение пар/газ. С ростом давления увеличивается количество остаточного метана в СГ, что свидетельствует о снижении выхода H_2 и

СО с единицы ПГ и, соответственно, снижению производительности установки. Однако давление конверсии целесообразнее держать соответственно давлению СФТ с учетом сопротивления системы. Таким образом, давление конверсии в данном анализе принято постоянным и равным 25 бар. На рисунке 48 показано влияние температуры конверсии и соотношения пар/газ на основные эксергетические потоки схемы SDR МДЭА. Базовая схема при температуре конверсии 900 °С и соотношении пар/газ 2,1 показана на рисунках вертикальной линией, при циркуляции CO_2 равной 49,64 кмоль.

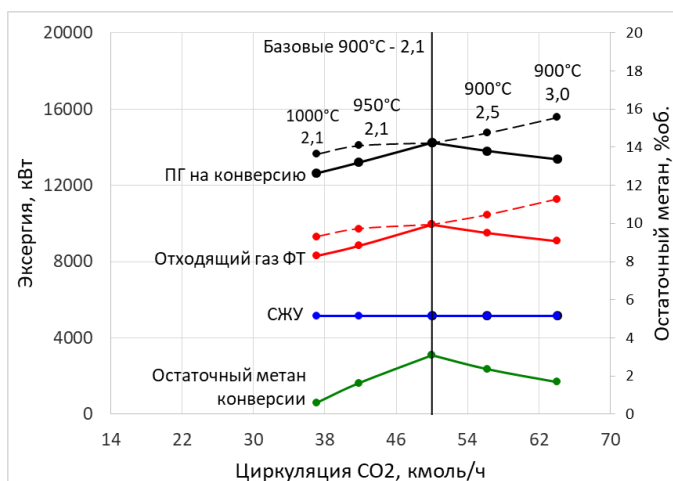


Рисунок 48. Влияние температуры конверсии и количества подаваемой воды на эксергетические потоки в схеме SDR МДЭА.

Как видно из представленных результатов, в случае постоянной температуры конверсии 900 °С с повышением соотношения пар/газ до 3,0, происходит снижение потребления ПГ на технологию на 963 кВт, с 14329 кВт до 13366 кВт. Данное снижение потребления связано с тем, что с увеличением подаваемой воды растет степень конверсии метана, что выражается в снижении количества остаточного метана в СГ (рис. 48). Данный метан не участвует в реакции синтеза и выходит вместе с отходящим газом ФТ. Вследствие снижения остаточного метана заметно снижается эксергия потока отходящего газа ФТ, она падает на те же 963 кВт. Это говорит о существенном вкладе метана в суммарную эксергию отходящего газа.

Снижение потребления ПГ свидетельствует о повышении эффективности технологии, однако, как видно из результатов расчета с увеличением подачи воды на конверсию, вследствие реакции водяного сдвига растет и количество CO_2 в СГ, которое необходимо извлекать и возвращать обратно в риформер. При увеличении соотношения пар/газ с 2,1 до 3,0 количество извлекаемого CO_2 увеличивается на 28 % до 64,06 кмоль. Соответственно возрастает блок МДЭА-очистки: металлоемкость, потребление пара и электроэнергии данным блоком.

Увеличение температуры конверсии метана сказывается на технологии иначе. Как видно, при постоянном соотношении пар/газ 2,1 с увеличением температуры также происходит снижение ПГ с 14329 кВт до 12627 кВт, на 1702 кВт. Это также связано с повышением конверсии метана. Однако, в этом случае CO_2 не образуется, а циркуляция CO_2 снижается на 25,94 %, до 37,04 кмоль при увеличении температуры на 100 °С.

Пунктирной линией на рис. 48 показано суммарное потребление ПГ установкой с учетом подачи дополнительного топлива в горелки трубчатой печи для выработки всего пара на технологию риформером. Как видно, если снижать потребление ПГ за счет увеличения воды на конверсию, то необходимо будет подавать очень много топлива для выработки необходимого пара. Чем больше воды подается, тем больше надо будет сжечь дополнительного топлива. В случае повышении температуры конверсии, сжигание дополнительного топлива практически не сказывается на суммарном потреблении ПГ.

На рис. 49 показано влияние изменения основных параметров конверсии на основные параметры работы пароуглекислотного риформера в схеме SDR МДЭА. Так как снижение потребления ПГ при изменении температуры и соотношения пар/газ связано с увеличением конверсии метана, что ведет за собой снижение эксергии отходящего газа ФТ, то температура на перевале и мощность горелок будут снижаться. При этом как видно, тепловая нагрузка риформера остается примерно одинаковой, как при повышении соотношения пар/газ, так и с повышением температуры, и составляет около 4350 кВт.

Без сжигания дополнительного топлива, при температуре конверсии в 1000 °С, температура ДГ на перевале составляет 951 °С, что невозможно осуществить при прямоточной конструкции риформера, поэтому в данном случае необходимо применять противоточные типы риформеров. Таким образом, максимальная температура конверсии, при которой можно эксплуатировать прямоточный тип риформера в данной схеме, составляет 960 °С. Температура ДГ на перевале будет равна 1010 °С, при разнице температур в 50 °С. Циркуляция CO_2 в этом случае составит 40,4 кмоль. Соответственно данная температура является оптимальной температурой конверсии метана базовой схемы SDR МДЭА. Основные параметры приведены в таблицах 17-21.

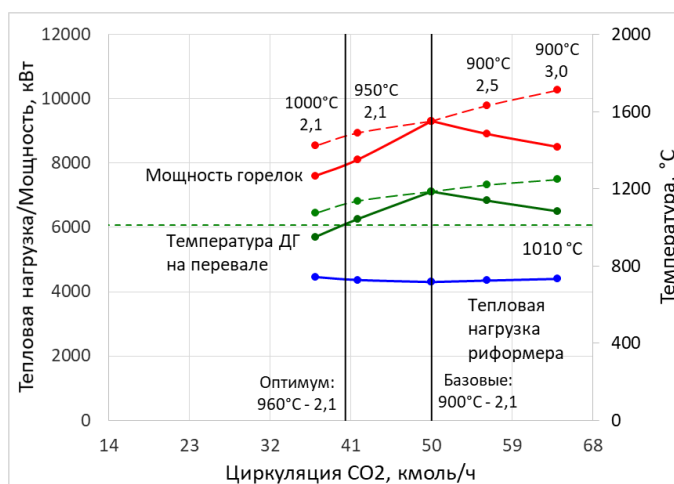


Рисунок 49. Влияние изменения температуры конверсии метана и соотношения пар/газ на основные параметры риформера в случае схемы SDR МДЭА.

Таблица 17. Основные параметры схемы SDR МДЭА.

Схема	Базовая		960/2,1	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
ПГ на технологию	14329	1086	13000	985
ПГ в горелки	0	0	0	0
Отходящий газ	9936	1211	8680	1058
СЖУ	5154	400	5154	400
Циркуляция CO ₂ , кмоль	49,64		40,4	

Таблица 18. Основные параметры риформера.

Схема	Базовая	960/2,1
Температура на перевале, °С	1186	1010
Тепловая нагрузка, кВт	4302	4302
Мощность горелок, кВт	9310	7370

На рис. 50 представлены результаты по производству и потреблению пара установкой при. Из результатов видно, что с повышением соотношения пар/газ повышается количество необходимого пара на конверсию метана. Из-за необходимости большего извлечения CO₂ из СГ повышается и потребление пара на МДЭА-очистку. Таким образом с повышением соотношения пар/газ с 2,1 до 3,0 суммарное количество потребляемого пара увеличивается с 2331 кВт до 2946 кВт, на 21 %.

С повышением температуры напротив, потребление пара конверсией и МДЭА-очисткой снижаются, при повышении температуры до 960 °С суммарное потребление пара снижается с 2332 кВт до 1950 кВт, на 16,35 %.

Как видно из результатов, без добавления топлива выработка пара в риформере с увеличением температуры или воды снижается, вследствие снижения эксергии отходящего газа СФТ. Таким образом, риформер уже не может обеспечить установку паром, поэтому необходимо использовать часть пара СФТ. При температуре 960 °С и соотношении равном 2,1, эксергия вырабатываемого пара риформером падает с 2332 кВт до 1620 кВт. Соответственно количество пара ФТ для выработки электроэнергии также снижается практически на эту величину.

С учетом дополнительного топлива (пунктирная линия), пара из риформера достаточно для технологии, а весь пар ФТ в количестве 2047 кВт идет на выработку электроэнергии. Результаты расчета для оптимальных параметров конверсии в базовой схеме приведены в таблице 19.

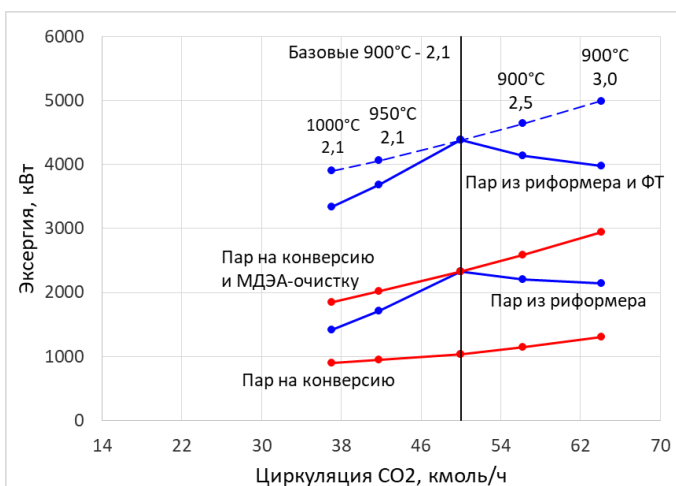


Рисунок 50. Влияние изменения температуры конверсии метана и соотношения пар/газ на производство и потребление пара в схеме SDR МДЭА.

Таблица 19. Потребление и производство пара при опт. параметрах конверсии (SDR МДЭА).

Схема	Базовая		960/2,1	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	2332	6464	1950	5378
Пар на конверсию	1023	2495	913	2234
Пар на МДЭА	1309	3969	1037	3144
Производство, сумма:	4379	11323	3667	9975
Пар из риформера	2332	6019	1620	5116
Пар из ФТ	2047	4859	2047	4859

Стоит отметить, что потребление свежей воды на технологию слабо зависит от изменения параметров конверсии. С увеличением температуры или соотношения количество потребляемой воды снижается с 73 кг/ч до 60 кг/ч. На рисунке 51 показаны результаты расчета влияния параметров конверсии на производство и потребление электроэнергии.

Из представленных результатов видно, что потребление электроэнергии снижается со снижением циркулирующего CO₂. Производство электроэнергии без добавления дополнительного топлива падает при увеличении температуры и соотношения пар/газ. Как показал анализ базовой схемы, блок МДЭА-очистки с учетом компрессора CO₂ является самым энергозатратным в данной технологии. Повышение температуры конверсии более благоприятно для выработки электроэнергии. Так в рассматриваемой базовой схеме с увеличением температуры конверсии производимой электроэнергии достаточно для потребления установки без учета компрессора ПГ,

тогда как увеличение соотношения пар/газ до 2,3 уже приводит к нехватке электроэнергии. Для обеспечения установки по электроэнергии с учетом компрессора ПГ необходимо сжигать большое количество топлива, что приводит к снижению эффективности технологии.

На рисунке 52 и в таблице 21 представлены результаты расчета значений углеродной эффективности и эксергетического КПД технологии получения СЖУ при изменении основных параметров конверсии метана в схеме SDR МДЭА.

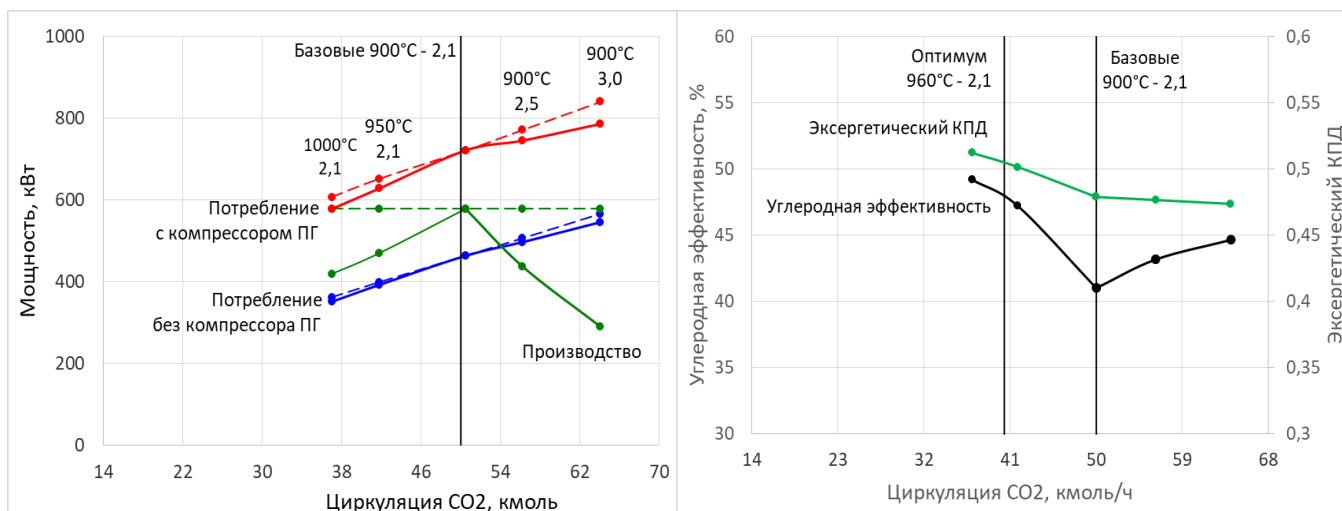


Рисунок 51 и 52. Влияние изменения параметров конверсии на производство и потребление электроэнергии (слева) и на эффективность технологии (справа) в схеме SDR МДЭА.

Таблица 20. Потребление и производство электроэнергии при опт. конверсии (SDR МДЭА).

Схема	Базовая	960/2,1
Потребление с/без компрессором ПГ, кВт	721/463	618/380
Производство, кВт	578	458

Таблица 21. Эффективность схемы SDR МДЭА при оптимальных параметрах конверсии.

Схема	Базовая	Оптимум
	900/2,1	960/2,1
Углеродная эффективность, %	41	47,7
Эксергетический КПД	0,479	0,505

3.4. Повышение эффективности за счет использования каскадной схемы синтеза.

Как следует из материального баланса базовой схемы SDR МДЭА в процессе СФТ СГ расходуется не полностью, степень конверсии СО составляет 72 %. Для повышения эффективности технологии целесообразно увеличить глубину переработки получаемого СГ, путем подачи отходящего газа ФТ в последующий реактор для доконверсии непрореагировавшего СО. При подаче в реактор ФТ СГ с соотношением H_2/CO равном 2, на выходе из реактора оно упадет до 1,43. То есть при заданных параметрах СФТ H_2 тратится быстрее, чем СО. Переработка такого газа в последующем реакторе может привести к полному израсходованию H_2 , что приведет к необходимости его добавлять. Поэтому для начала необходимо оценить влияние соотношения H_2/CO на параметры СФТ.

На рисунке 53 представлены результаты влияния соотношения H_2/CO в СГ на конверсию СО и эффективность технологии получения СЖУ в базовой схеме SDR МДЭА. Представленные ниже данные были получены путем экспериментальных пробегов на 2-х метровом реакторе для одного типа катализатора СФТ компании “ИНФРА технологии”.

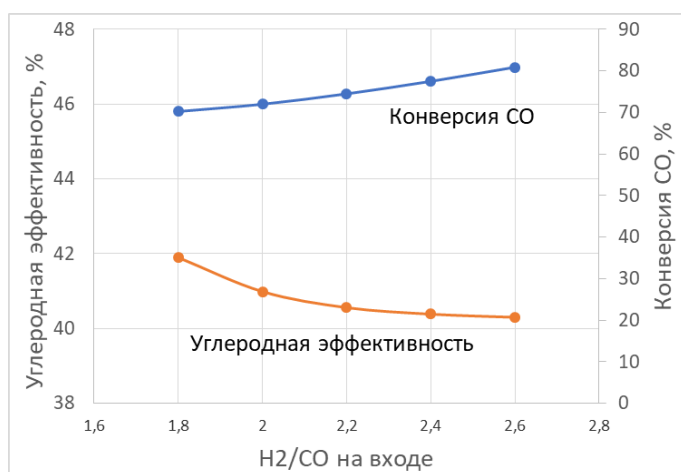


Рисунок 53. Влияние соотношения H_2/CO на эффективность базовой схемы SDR МДЭА.

Как видно из результатов, увеличение соотношения H_2/CO с 1,8 до 2,6 на входе приводит к росту конверсии СО за проход с 70 % до 81 %. Это происходит вследствие увеличения парциального давления H_2 , что способствует более глубокому использованию углерода в процессе. Однако эффективность технологии при этом падает с 41,9 до 40,3 %. Это связано с тем, что, во-первых, повышение соотношения H_2/CO приводит к увеличению потерь углерода в виде CO_2 извлекаемом из ДГ, а во-вторых, с увеличением H_2 в смеси, повышается вероятность образования более легких парафиновых углеводородов, а целевого продукта C_{5+} наоборот падает (рис. 54).

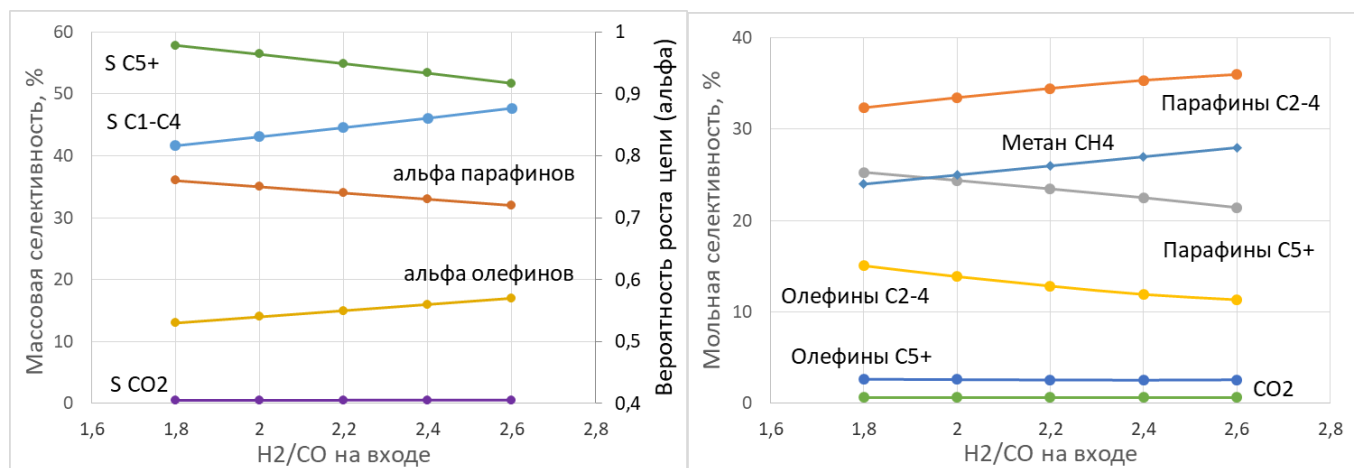


Рисунок 54. Влияние соотношения H₂/CO на параметры продуктов синтеза ФТ.

Повышение H₂ в смеси приводит к снижению показателя ММР парафиновых углеводородов α с 0,76 до 0,72, увеличивая тем самым выход CH₄ и легких углеводородов C₂-C₄. Массовая селективность образования жидких углеводородов C₅₊ при этом снижается на 6,12 %, с 57,85 % до 51,73 % тем самым снижая эффективность технологии. В отличие от образования парафинов, с увеличением H₂ в СГ, вероятность роста цепи олефинов наоборот растет в сторону образования более тяжелого продукта с 0,53 до 0,57.

Суммарная мольная селективность по парафинам вырастает с 81,66 до 85,45 %, а по олефинам падает с 17,71 до 13,92 %, разница в обоих случаях составляет 3,79 %. Как видно олефины вносят малый вклад в эффективность технологии. Мольная селективность по олефинам C₅₊ можно сказать не изменяется, снижается только C₂-C₄, что также видно по массовому распределению на рис. 43. Образование CO₂ находится на постоянном низком уровне, мольная селективность равна 0,64 %. Стоит также отметить, что с увеличением соотношения H₂/CO количество образованной воды слабо возрастает, что связано с более глубоким использованием H₂ в процессе.

Таким образом, из представленных результатов можно сделать вывод о том, что при увеличении соотношения H₂/CO выход СЖУ C₅₊ падает за счет увеличения метанообразования и выхода легких парафиновых углеводородов, а также потерь углерода в виде CO₂. Помимо этого, при реакции метанирования выделяется самое большое кол-во тепла, что способствует снижению тепловой устойчивости катализатора и реактора синтеза в целом. Поэтому на практике желательно держать соотношение как можно ниже, однако при этом водорода всегда должно быть в достатке. На рисунке 55 показано влияние соотношения H₂/CO в СГ на соотношение H₂/CO после СФТ.

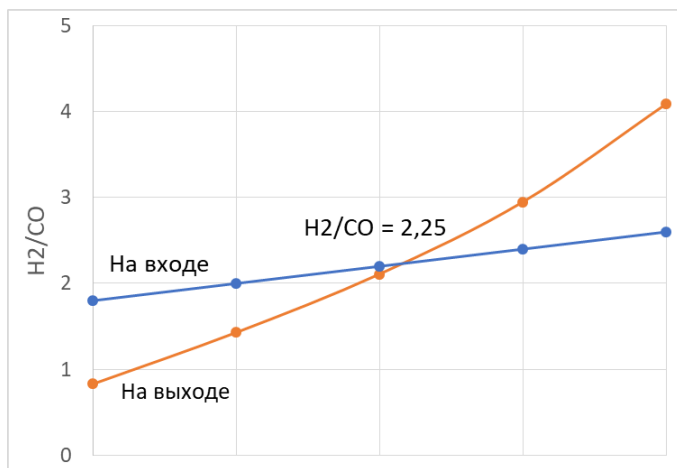


Рисунок 55. Влияние соотношения H_2/CO на входе в реактор на соотношение на выходе из него.

Из представленных данных видно, что при снижении соотношения на входе с 2,6 до 1,8 соотношение на выходе падает с 4,09 до 0,83. По стехиометрии реакции получается, что при высоких соотношениях H_2/CO на входе в реактор, соотношение на выходе из него вырастает, а при низких значениях H_2/CO наоборот падает ниже подаваемого. При соотношении на входе 2,25 соотношение H_2/CO на выходе остается без изменения.

При соотношении H_2/CO на входе равное 1,8 на выходе оно упадет до 0,83. Вероятно, что при соотношении 1,6 на входе H_2 практически полностью израсходуется в реакторе. Таким образом, для обеспечения достаточного количества H_2 в СГ, а также с целью недопущения образования твердых углеводородов, **наиболее рациональным будет соотношение H_2/CO на входе равное 1,8**. При этом для того чтобы переработать такой газ во второй ступени синтеза необходимо уже добавлять H_2 или свежий СГ с соотношением H_2/CO больше 1,8.

Перерабатывать газ во второй ступени синтеза с соотношением H_2/CO выше 2,25 будет невыгодно, поскольку, как было показано, будет накапливаться водород и снижаться эффективность, поэтому данное значение примем максимально возможным для синтеза.

Таким образом, из анализа влияния соотношения H_2/CO необходимо рассмотреть каскадную схему синтеза в интересующем нас интервале соотношений H_2/CO в СГ 1,8 – 2,25. Тут возможны 2 способа осуществления данного синтеза:

- 1) Без корректировки H_2/CO на второй ступени синтеза (схема за проход) при соотношении 2,2 на первой ступени и 2,0 на второй;
- 2) При корректировке соотношения H_2/CO на второй ступени синтеза:
 - с помощью H_2 извлекаемого из СГ газа или с помощью потока свежего СГ с более высоким соотношением H_2/CO ;
 - с помощью H_2 извлекаемого из отходящего газа.

На рисунке 56 представлена принципиальная каскадная схема СФТ с 2-мя реакторами и с промежуточной сепарацией СЖУ. Пунктирными линиями показаны указанные выше способы корректировки соотношения H_2/CO во 2-ой ступени синтеза.

Стоит отметить, что в данной схеме 1-ая ступень всегда перерабатывает свежий СГ, а 2-ая работает на отходящем газе 1-ой ступени, который содержит много легких углеводородов, образованных в результате синтеза, а также CO_2 . Вариант без корректировки соотношения во 2-ой ступени (схема за проход) является наиболее простым, не требует компрессора H_2 , однако высокое соотношение H_2/CO говорит о том, что следует ожидать меньший прирост эффективности.

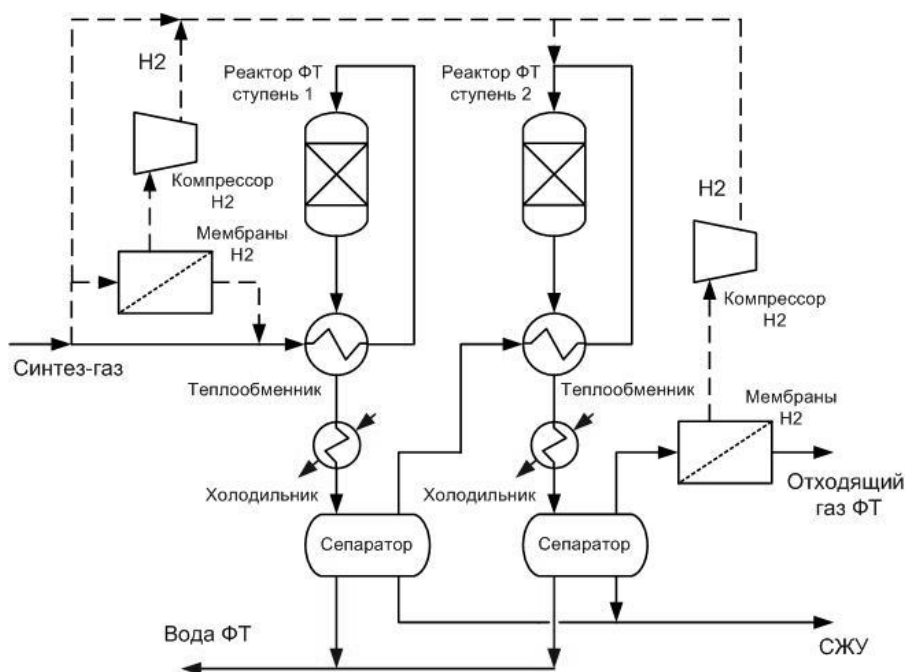


Рисунок 56. Принципиальная каскадная схема синтеза ФТ с промежуточной сепарацией продукта.

В случае корректировки соотношения H_2/CO можно добиться наиболее низкого значения на обеих ступенях и соответственно более высокой эффективности. Для использования H_2 необходимо устанавливать мембраны и компрессор. Если извлекать водород из отходящего газа, то необходимо быть уверенным что H_2 в отходящем газе будет достаточно для корректировки соотношения. Если извлекать H_2 из СГ, то необходимо получать СГ с заведомо большим соотношением H_2/CO . В этом варианте, на первый взгляд, наиболее привлекательным способом корректировки соотношения является добавление свежего СГ на 2-ую ступень, поскольку в этом случае нет необходимости извлекать и сжимать H_2 .

Рассмотрим само влияние дополнительной ступени синтеза на технологию получения СЖУ. Для этого рассмотрим каскадную схему синтеза за проход. В таблицах 22 - 25 представлены

результаты рассчитанных параметров такой схемы в сравнении с базовой схемой SDR МДЭА при фиксированной производительности по СЖУ равной 400 кг/ч.

Как показали результаты расчета (табл. 22), добавление 2-ой ступени синтеза позволяет существенно снизить потребление ПГ на технологию и, соответственно, повысить ее эффективность. По сравнению с базовой схемой, для которой потребление ПГ составляет 14329 кВт, в схеме за проход потребление ПГ снижается до 11528 кВт или на 19 %. Данное снижение потребления ПГ связано с ростом суммарной конверсии СО в блоке СФТ с 72 до 93 %.

Таблица 22. Основные параметры каскадной схемы SDR МДЭА.

Схема	Базовая		Каскад 2 ступени за проход	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Конверсия СО, %	72		93	
H ₂ /СО	2,0		2,2/2,0	
ПГ на технологию	14329	1086	11528	874
ПГ в горелки	0	0	1280	97
Отходящий газ	9936	1212	6635	639
СЖУ	5154	400	5154	400
Углеродная эффективность, %	41		47,45	
Эксергетический КПД	0,479		0,544	
Циркуляция СО ₂ , кмоль	49,64		40,5	

В результате того, что в процессе синтеза увеличивается глубина переработки СГ, эксергия потока отходящего газа ФТ снижается на 33 % с 9936 кВт в случае базовой схемы до 6635 кВт в случае каскадной схемы за проход. В базовой схеме, тепла отходящих газов СФТ хватает на проведения реакции конверсии, подогрева технологических потоков и выработку пара риформером на технологию, а также на электроэнергию. Снижение количества отходящего газа СФТ в случае каскадной схемы приведет к тому, что количество передаваемого тепла от сжигания отходящих газов в печи риформера будет снижаться. Поэтому для обеспечения такого же уровня тепла, как и в базовой схеме (условие выработки всего пара на технологию в риформере), необходимо добавлять свежее топливо в горелки трубчатой печи в виде ПГ. Как видно из таблицы 22, для того чтобы вырабатывать весь необходимый пар в риформере необходимо дополнительно

сжечь 97 кг/ч ПГ или 1280 кВт. При этом суммарно потребление ПГ вырастет до 12808 кВт, что всего на 10 % ниже базовой схемы. Эффективность технологии при этом возрастет до 47,45 %.

Таким образом, использование 2-х ступенчатой каскадной схемы синтеза за проход позволяет повысить углеродную эффективность базовой схемы на 6,46 %. В таблице 23 представлены результаты расчета по влиянию 2-х ступенчатой каскадной схемы синтеза за проход на основные параметры работы пароуглекислотного риформера SDR.

Таблица 23. Основные параметры риформера в каскадной схеме SDR МДЭА.

Схема	Базовая	Каскад 2 ступени за проход
Температура на перевале, °С	1186	1168
Тепловая нагрузка, кВт	4302	3385
Мощность горелок, кВт	9310	7405

Как видно из приведенных результатов, за счет сжигания дополнительного топлива в горелках трубчатой печи риформера температура на перевале остается практически неизменной. При этом, за счет увеличения глубины переработки отходящего газа, количество СГ при фиксированной производительности необходимо производить меньше. Таким образом, снижается тепловая нагрузка радиантной части печи риформера и мощность горелок. В таблице 24 представлен баланс производства и потребления пара установкой, без учета паровых сдувок.

Таблица 24. Потребление и производство пара в каскадной схеме SDR МДЭА.

Схема	Базовая		Каскад 2 ступени за проход	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	2332	6464	1696	4652
Пар на конверсию	1023	2495	839	2053
Пар на МДЭА-очистку	1309	3969	857	2599
Производство, сумма:	4379	11323	3643	9270
Пар из риформера	2332	6464	1696	4652
Пар из ФТ	2047	4859	1947	4619

Как видно из таблицы, с использованием каскадной схемы синтеза потребление и производство пара установкой снижается. Потребление пара на конверсию снижается согласно снижению количества перерабатываемого ПГ, на 19 %. Вместе с этим снижается и потребности в паре блоком МДЭА-очистки. В результате снижения потребления ПГ риформером, образуется на 29,59 % меньше CO_2 в СГ, 24,99 кмоль против 34,64 кмоль в базовой схеме. Извлечение CO_2 из ДГ также снижается с 15 кмоль до 8,4 кмоль, или на 42,15 % меньше. Такое разное снижение извлечения CO_2 в блоках МДЭА по СГ и ДГ связано с тем, что в случае 2-х ступенчатого синтеза необходимое соотношение H_2/CO составляет 2,2, а в базовой схеме 2,0, что подразумевает меньшее извлечение CO_2 из ДГ.

В результате увеличения глубины переработки СГ снижается количество подводимого тепла в виде топлива, а также количество тепла горячего СГ на выходе из реакционных труб риформера. Таким образом, необходимое количество пара установкой и общая выработка пара риформером снижается на 27,27 %. Как видно из результатов в таблице 10, что в случае базовой схемы, что в случае каскадной, количество вырабатываемого пара риформером равно количеству потребляемого пара всей установкой. Снижение выработки пара блоком СФТ связано с тем, что во 2-ую ступень синтеза вместе с непрореагировавшим СГ поступают и образованные в результате синтеза на 1-ой ступени легкие углеводороды, которые снимают часть тепла реакции синтеза и отводят его вместе с полученными продуктами.

Стоит также отметить, что с переходом на каскадный синтез заметно падает потребление свежей воды технологией. Если в базовой схеме необходимо подводить 73 кг/ч свежей воды, то с добавлением 2-ой ступени потребление падает до 1,44 кг/ч. Это связано с тем, что в каскадном синтезе происходит более глубокая переработка водорода. Фактически вода тратится на производство водорода для получения целевого продукта, а не для получения топливного газа.

Как и в случае с базовой схемой, весь пар вырабатываемый в блоке СФТ идет на выработку электроэнергии. Однако если использовать данный пар для нужд технологии, подавая его на конверсию, либо на МДЭА-очистку, то можно не вырабатывать столько много пара в риформере и таким образом снизить потребление ПГ подаваемого в горелки трубчатой печи. Это позволит еще больше повысить эффективность технологии, однако при этом выработка электроэнергии блоком ФТ будет снижаться.

Анализ показывает, что со снижением подаваемого топлива будет снижаться и температура на перевале риформера, что является критичным для выбора конструкции риформера. Так в рассматриваемой каскадной схеме за проход, при снижении подачи дополнительного топлива в горелки до нуля, температура ДГ на перевале упадет с 1168 до 1003 °С. При температуре СГ на выходе из реакционных труб равной температуре конверсии 900 °С, разница между температурой ДГ на перевале составит 103 °С, что само по себе не должно являться критичным для работы

классического риформера при его должном проектировании. Эффективность технологии при этом повысится до 52,72 %. Это дополнительно дает прирост в 5,27 %, что является весьма ощутимым. Количество вырабатываемого пара риформером при этом снизится с 4652 кг/ч до 2852 кг/ч, что само по себе снизит стоимость оборудования пароводяного цикла риформера. Как видно из таблицы 24 данного количества пара будет хватать только на конверсию метана, тогда как на МДЭА-очистку необходимо будет подавать пар, произведенный в блоке СФТ. При этом пар ФТ, который используется для выработки электроэнергии снизится до 2819 кг/ч.

В таблице 25 представлены данные по потреблению и производству электроэнергии установкой. Как видно, потребление электроэнергии в каскадной схеме с 2-х ступенчатым синтезом снижается в среднем на 27 %. Основной вклад в это вносит блок МДЭА-очистки, который обеспечивает 77 % от общего снижения потребления. Остальное приходится на блок конверсии. Потребление блока СФТ практически не меняется.

Количество производимой электроэнергии также снижается вследствие снижения выработки пара установкой. Без сжигания дополнительного топлива выработка падает сильно на 42 %.

Таблица 25. Потребление и производство электроэнергии в каскадной схеме SDR МДЭА.

Схема	Базовая	Каскад 2 ступени за проход	
		с доп. топливом	без доп. топлива
Потребление, кВт:			
- блок конверсии (с компрессором ПГ)	309	274	247
- блок МДЭА-очистки	371	245	245
- блок синтеза ФТ	12	11	11
- ПГУ	29	28	28
Сумма с компрессором ПГ, кВт	721	558	531
Сумма без компрессора ПГ, кВт	465	328	324
Производство, кВт	578	549	335

Как видно из представленных результатов, производимой электроэнергии в 2-х ступенчатой каскадной схеме с учетом дополнительного топлива хватает на потребности установки в электроэнергии, даже с учетом компрессора ПГ, чего не скажешь о базовой схеме. Снижение подаваемого топлива позволяет немного понизить потребление электроэнергии, только за счет того, что нет необходимости сжимать ПГ в горелки (если ПГ под атмосферным давлением). Без

учета дополнительного топлива, вырабатываемой электроэнергии хватает только на покрытие потребления без компрессора ПГ (то есть когда ПГ приходит под давлением).

Таким образом, применение каскадного 2-х ступенчатого синтеза позволяет существенно повысить эффективность технологии получения СЖУ из ПГ по базовой схеме. При поддержании необходимой выработки пара в риформере, эффективность технологии вырастет с 41 до 47,45 %. При этом, если не поддерживать уровень выработки пара, снижая потребление дополнительного топлива вплоть до нуля, то эффективность схемы SDR МДЭА возрастает до 52,72 %. Тем самым обеспечивая общий прирост эффективности 11,72 %.

Как указывалось выше, 2-х стадийный каскадный синтез за проход является наиболее простым способом проведения каскадной схемы синтеза, однако он не является наиболее эффективным. Дальнейшее повышение эффективности возможно при снижении соотношения H_2/CO . Поэтому далее рассмотрим влияние изменения соотношения H_2/CO по ступеням синтеза на технологию, в случае, когда соотношение корректируется посредством добавления H_2 выделяемого из СГ. На рисунке 57 показано влияние изменения соотношения H_2/CO по ступеням на основные эксергетические потоки технологии.

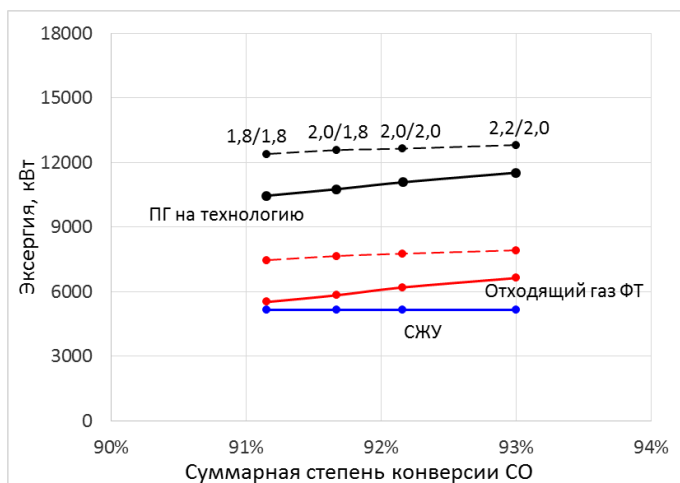


Рисунок 57. Влияние 2-х ступенчатого каскадного синтеза ФТ в схеме SDR МДЭА на основные эксергетические потоки установки (ступень 1/ступень 2).

Из результатов видно, что снижение соотношения H_2/CO в СГ позволяет еще больше снизить потребления ПГ на технологию. Как было показано выше, это связано с ростом селективности образования СЖУ, которое сопровождается снижением конверсии CO. При соотношении 1,8/1,8 эксергия потока ПГ на технологию снизится по сравнению с каскадной схемой за проход на 9,29 % с 11528 кВт до 10457 кВт. Суммарная конверсия CO при этом упадет с 93 до 91,15 %.

Снижение соотношения приводит и к снижению эксергии отходящего газа ФТ, вследствие смещения реакции синтеза в сторону образования тяжелых углеводородов. Из рисунка видно, что со снижением эксергии отходящего газа необходимо подавать все больше дополнительного топлива для производства необходимого количества пара на технологию в блоке риформера. Суммарное потребление ПГ на конверсию и в горелки показаны на рисунке пунктирной линией, также, как и необходимое топливо.

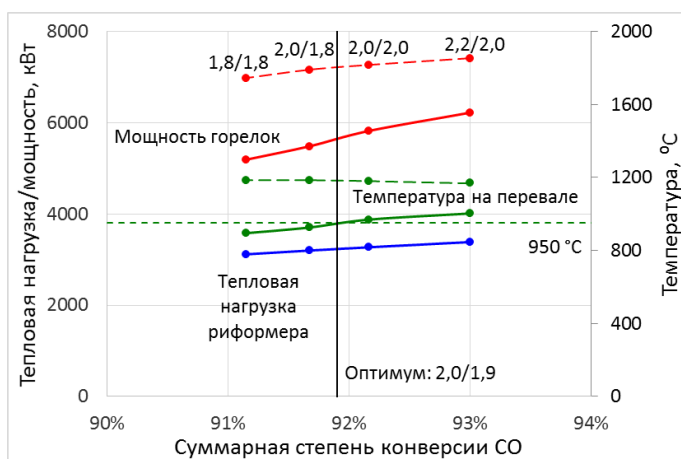


Рисунок 58. Влияние изменения соотношения H₂/CO в каскадном 2-х ступенчатом синтезе ФТ на основные параметры пароуглекислотного риформера (SDR МДЭА).

На рис. 58 показано влияние снижения соотношения H₂/CO на основные параметры работы пароуглекислотного риформера. Из представленных результатов расчета видно, что с увеличением соотношения H₂/CO тепловая нагрузка риформера снижается за счет снижения перерабатываемого ПГ с 3385 кВт до 3117 кВт. При сжигании дополнительного топлива (показано пунктиром) мощность горелок также падает, тогда как температура на перевале практически не меняется и находится на одном уровне.

Как было сказано выше, со снижением топлива можно существенно повысить эффективность технологии. При этом, как видно из рисунка 58, существенно снижается и мощность горелок. Однако, если не поддерживать температуру на перевале путем сжигания дополнительного топлива, то при снижении соотношения H₂/CO температура на перевале будет падать. В расчете примем, что минимальная разница температуры ДГ на перевале и СГ на выходе из реакционных труб (или температура конверсии) равна 50 °C. На рис. 48 горизонтальной линией проведен минимальный температурный предел температуры ДГ на перевале равный 950 °C. Из рисунка видно, что при конверсии 91,9 % температура на перевале достигает указанного предела. Это происходит при соотношении H₂/CO по ступеням синтеза равным 2,0/1,9. Дальнейшее снижение соотношения и температуры на перевале возможно в случае использования

противоточной конструкции риформера. При соотношении 1,8/1,8 температура на перевале составит 895 °С.

Таким образом, при извлечении H_2 из СГ, оптимальное значение соотношения H_2/CO по ступеням синтеза составит 2,0/1,9. Основные результаты расчета данной схемы приведены в таблицах 26 – 29. На рис. 59 представлены данные по влиянию соотношения H_2/CO на потребление и производство пара в 2-х ступенчатой каскадной схеме с выделением H_2 из СГ.

Таблица 26. Основные параметры схемы.

Схема	Базовая		Каскад 2 ступени H_2 из СГ	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Соотношение H_2/CO по ступеням	2,0		2,0/1,9	
Соотношение H_2/CO в синтез/газе	2,0		2,13	
Конверсия CO, %	72		91,9	
ПГ на технологию	14329	1086	10922	828
ПГ в горелки	0	0	0	0
Отходящий газ	9936	1212	6016	580
СЖУ	5154	400	5154	400
Циркуляция CO_2 , кмоль	49,64		33,72	

Таблица 27. Основные параметры риформера.

Схема	Базовая	Каскад 2 ступени H_2 из СГ
	Температура на перевале, °С	1186
Тепловая нагрузка, кВт	4302	3235
Мощность горелок, кВт	9310	5651

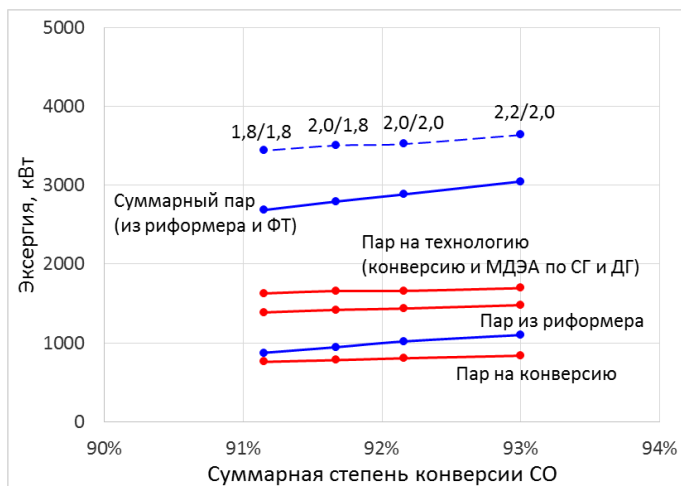


Рисунок 59. Влияние изменения соотношения H_2/CO в каскадной схеме 2-х ступенчатого синтеза ФТ на производство и потребление пара (SDR МДЭА).

Как видно из результатов, со снижением H_2/CO количество необходимого пара на конверсию слабо падает. Суммарное потребление пара блоком МДЭА при этом не меняется. Это происходит из-за того, что с одной стороны для снижения соотношения H_2/CO , необходимо подавать все большее количество CO_2 , которое извлекается из ДГ, с другой, из-за падения потребления ПГ количество произведенного CO_2 снижается. Таким образом, суммарное потребление пара блоком МДЭА-очистки не меняется. Стоит отметить, что для обеспечения требуемого H_2/CO во 2-ой ступени, необходимое соотношение в СГ на выходе из риформера должно составлять чуть больше, нежели необходимо для ступени 1. Так для схемы с соотношением 2,0/2,0 необходимо получать СГ с H_2/CO равным 2,16, а для схемы с соотношением 1,8/1,8 необходимое H_2/CO составит 2,09.

На рис. 59 количество произведенного пара риформером (в случае сжигания дополнительного топлива) не показано, поскольку из условий расчета оно равно суммарному потреблению пара технологией (конверсия и МДЭА-очистка). При этом, как видно, если не сжигать дополнительное топливо, то риформер будет производить меньше пара, чем требуется на технологию. Со снижением соотношения H_2/CO , количество вырабатываемого пара риформером снижается из-за снижения количества ПГ и подаваемой воды на конверсию.

Количество вырабатываемого пара ФТ со снижением соотношения H_2/CO также будет снижаться, в связи со снижением конверсии CO и ростом коэффициента ММР парафинов. При этом суммарный экзотермический эффект реакции СФТ падает с 2,13 МВт для 2-х ступенчатой схемы за проход с соотношением по ступеням 2,2/2,0 до 1,96 МВт в случае схемы 1,8/1,8. Соответственно снижается и суммарная выработка пара установкой. В таблице 15 приведены основные результаты расчета по производству и потреблению пара при оптимальном соотношении по ступеням 2,0/1,9 и конверсии CO равной 91,9 %.

Таблица 28. Потребление и производство пара.

Схема	Базовая		Каскад 2 ступени Н ₂ из СГ	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	2332	6464	1661	4571
Пар на конверсию	1023	2495	795	1946
Пар на МДЭА	1309	3969	866	2625
Производство, сумма:	4379	11323	2839	7131
Пар из риформера	2332	6464	984	2728
Пар из ФТ	2047	4859	1855	4403

Стоит отметить, что изменение Н₂/СО будет сказываться на потреблении свежей воды установкой. Если в 2-х ступенчатой каскадной схеме за проход требуется подавать 1,44 кг/ч свежей воды, то со снижением соотношения до 1,8/1,8 уже необходимо отводить воду с установки в количестве 25 кг/ч, что, как было сказано, связано с более глубоким использованием Н₂ в технологии.

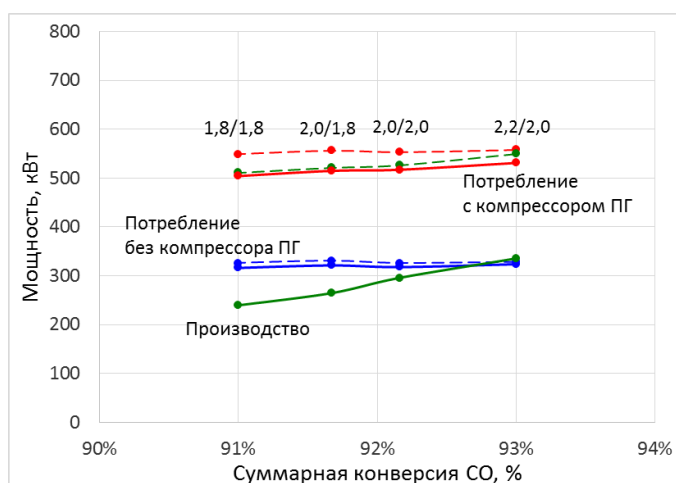


Рисунок 60. Влияние изменения соотношения Н₂/СО в каскадной схеме 2-х ступенчатого синтеза ФТ на потребление и производство электроэнергии (SDR МДЭА).

Как видно из результатов расчета, количество потребляемой электроэнергии без учета компрессора ПГ практически не зависит от соотношения Н₂/СО. Производимой электроэнергии достаточно для обеспечения всей установки без компрессора ПГ только в случае соотношения Н₂/СО равным 2,2/2,0 по ступеням. Со снижением соотношения Н₂/СО производство электроэнергии падает и его уже недостаточно. Это относится как с использованием

дополнительного топлива, так и без него. При этом, в случае с использованием дополнительного топлива, вырабатываемой электроэнергии будет уже достаточно для потребления с учетом компрессора ПГ при соотношении 2,2/2,0, но в этом случае эффективность технологии будет неизменно ниже. Потребление и производство электроэнергии оптимальной каскадной схемы показано в таблице 29.

Таблица 29. Потребление и производство электроэнергии.

Схема	Базовая	Каскад 2 ступени Н ₂ из СГ
Потребление с/без компрессора ПГ, кВт	721/463	516/319
Производство, кВт	578	280

Таким образом, применение **каскадного 2-х ступенчатого синтеза с выделением Н₂ из СГ** при оптимальном соотношении 2,0/1,9 показывает углеродную эффективность равную 55,72 %, что на 14,72 % выше показателя базовой схемы. Эксергетический КПД будет равен 0,554.

Для корректировки соотношения Н₂/СО на 2-ой ступени путем подачи **свежего СГ вместо Н₂** эффективность технологии будет немного ниже, чем с извлечением чистого Н₂. Так как в СГ помимо Н₂ содержится СО, то необходимо будет производить больше Н₂ в риформере. Это можно осуществить, только снижая количество СО₂ извлекаемого из дымовых газов, что приводит к снижению подачи углерода на технологию. Повышение количества воды в данном случае будет приводить только к росту циркуляции СО₂, извлекаемого из СГ при неизменном соотношении Н₂/СО. Также при этом произойдет перераспределение нагрузки по ступеням синтеза. Анализ показал, что для достижения такой же эффективности, как и в случае извлечения Н₂ из СГ, необходимо будет применять 3-ю ступень. В этом случае наибольшая нагрузка придется на ступень номер 2. Стоит также отметить, что применение такого синтеза более-менее выравнивает состав перерабатываемого газа по ступеням. В дальнейшем данный способ не рассматривается.

При рассмотрении 2-х ступенчатого каскадного синтеза **с извлечением Н₂ из отходящего газа синтеза** было установлено, что при соотношении Н₂/СО равное 2,0/2,0 достигается углеродная эффективность 55,63 %, равная оптимальной эффективности при извлечении Н₂ из СГ, но при меньшей конверсии СО равной 89,5 %. Температура на перевале при этом упадет до 922 °С за счет извлечения водорода из отходящего газа синтеза и соответствующего снижения его эксергии. Анализ извлечения Н₂ из отходящих газов также показывает, что уже при соотношении Н₂/СО равном 2,0/2,0, водорода в отходящем СГ не хватает для корректировки соотношения во 2-ой ступени. Если тормозить конверсию СО на 2-ой ступени, то вместо 72 % максимально можно достичь только 62,5 %. При дальнейшем снижении соотношения до 1,8 водорода будет также не

хватать, поэтому эффективность такого способа будет ниже в рассматриваемых условиях синтеза, и данный способ также в дальнейшем не рассматривается.

3.5. Повышение эффективности за счет циркуляции отходящих газов синтеза.

Как показали результаты расчета базовой схемы SDR МДЭА основными компонентами отходящего газа СФТ являются непрореагировавший СГ, легкие углеводороды, а также остаточный и образованный в результате синтеза CH_4 . В небольших количествах присутствует CO_2 .

Для увеличения эффективности технологии, часть отходящего газа можно возвращать обратно в реактор СФТ по так называемому малому циклу (МЦ) для переработки непрореагировавшего СГ тем самым повышая конверсию СО. Однако в отличии от каскадного синтеза, при циркуляции в одном реакторе будет перерабатываться смешанный газ. Также отходящие газы СФТ можно подавать в реактор конверсии метана по большому циклу (БЦ), тем самым перерабатывая легкие углеводороды, образованные в результате СФТ, а также повышая степень конверсии метана. Принципиальная технологическая схема использования циркуляции приведена на рис. 61.

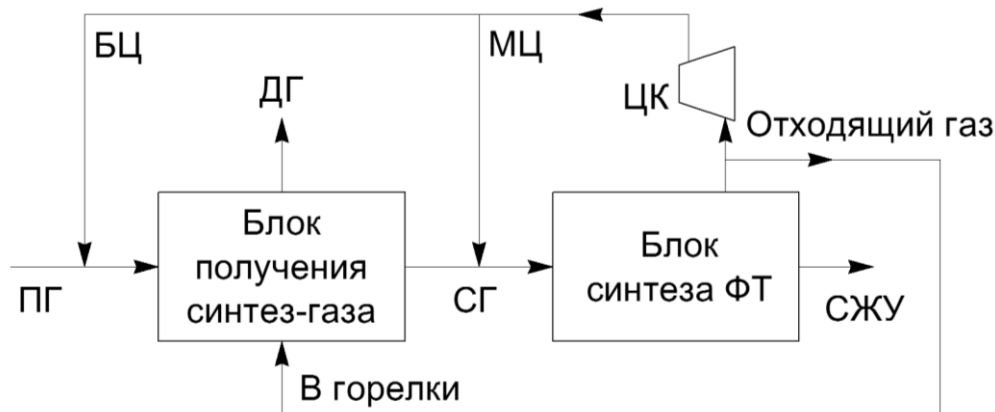


Рисунок 61. Принципиальная схема использования отходящих газов синтеза ФТ.

Поскольку в базовой схеме отходящие газы используются в качестве топлива, то как и в случае каскадной схемой, любое увеличение глубины использования отходящих газов будет приводить к снижению выделения тепла при их горении в печи риформера. Так как отходящие газы находятся в хвосте технологической цепочки, то для компенсации перепадов давления по схеме необходима установка циркуляционного компрессора (ЦК).

3.5.1. Возврат отходящих газов синтеза ФТ в реактор синтеза.

Как следует из материального баланса базовой схемы при использовании СГ с соотношением $H_2/CO = 2$ и при степени конверсии CO равной 72 %, отходящий газ будет содержать в своем составе 69 % моль непрореагировавшей смеси H_2 и CO в соотношении 1,43. Смешиваясь со свежим СГ, состав газа на входе в реактор будет меняться. На рисунке 62 показано влияние циркуляции на состав и количество перерабатываемого газа в реакторе СФТ при фиксированной производительности по СЖУ равной 400 кг/ч.

Видно, что с увеличением циркуляции до 83 % объем перерабатываемого газа возрастает с 5104 н.м³/ч до 6370 н.м³/ч. Это происходит за счет накопления в цикле углеводородов $C_1 - C_6$ и CO_2 . При циркуляции равной 83 % их содержание возрастает до 28,7 % моль и 2,7 % моль, при начальном содержании 4 % и 0,5 % соответственно. При этом видно, что мольное содержание H_2 и CO в перерабатываемом газе снижается, однако количество данных компонентов не меняется, и соотношение H_2/CO при всех значениях МЦ равно 2 и не зависит от циркуляции.

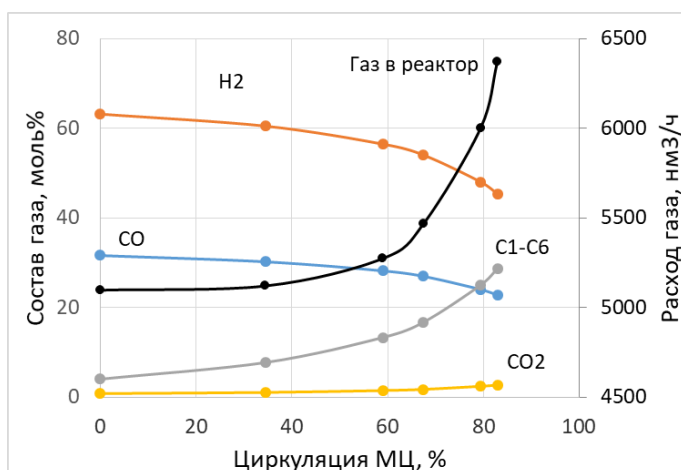


Рисунок 62. Влияние циркуляции МЦ на состав и объем перерабатываемого газа в реакторе синтеза ФТ (SDR МДЭА).

При смешении свежего с $H_2/CO = 2$ и циркулирующего газа с $H_2/CO = 1,43$ по малому циклу результирующее соотношение H_2/CO в перерабатываемом газе будет снижаться с увеличением кратности циркуляции. Поэтому для обеспечения требуемого состава СГ на входе в реактор синтеза, как и в случае с каскадной схемой, необходимо в блоке конверсии вырабатывать СГ с большим соотношением H_2/CO . При циркуляции МЦ равной 83 % соотношение необходимо повысить до 2,16. Как было показано выше, данное повышение соотношения возможно осуществить только за счет снижения количества CO_2 выделяемого из ДГ.

При циркуляции выше 30 % объем перерабатываемого газа начинает заметно расти, вследствие накопления инертных газов, что на практике влечет за собой увеличение размеров реактора синтеза. Как видно из результатов расчета, с увеличением циркуляции МЦ до 83 % объем перерабатываемого газа увеличивается на 25 %. Поэтому желательно циркуляцию МЦ сильно не увеличивать. Хотя, как было сказано в главе 1, наличие в составе инертных газов будет улучшать теплосъем, при этом больше тепла будет уходить с продуктами синтеза и меньше будет генерироваться пара в рубашке реактора синтеза, что с энергетической точки зрения не есть хорошо.

Рассмотрим влияние использования МЦ на основные эксергетические потоки рассматриваемой схемы представленные на рис. 63. Производительность по СЖУ постоянна и составляет 5154 кВт ее эксергетического эквивалента.

Как видно из полученных результатов, для базовой схемы при фиксированной производительности по СЖУ, увеличение количества циркулирующего газа до 83 % приводит к снижению потребления ПГ на технологию с 14329 кВт до 10500 кВт, на 26,72 %. Это происходит так же как и в случае с каскадной схемой синтеза, вследствие увеличения глубины переработки СГ. В отличие от базовой схемы, где конверсия СО составляла 72 %, при циркуляции 83 % она повысится до 93,8 %. Из графика видно, что за счет увеличения циркуляции МЦ эксергия потока отходящего газа ФТ снижается практически в 2 раза, с 9936 кВт до 5450 кВт, вследствие возврата части газа в реактор.

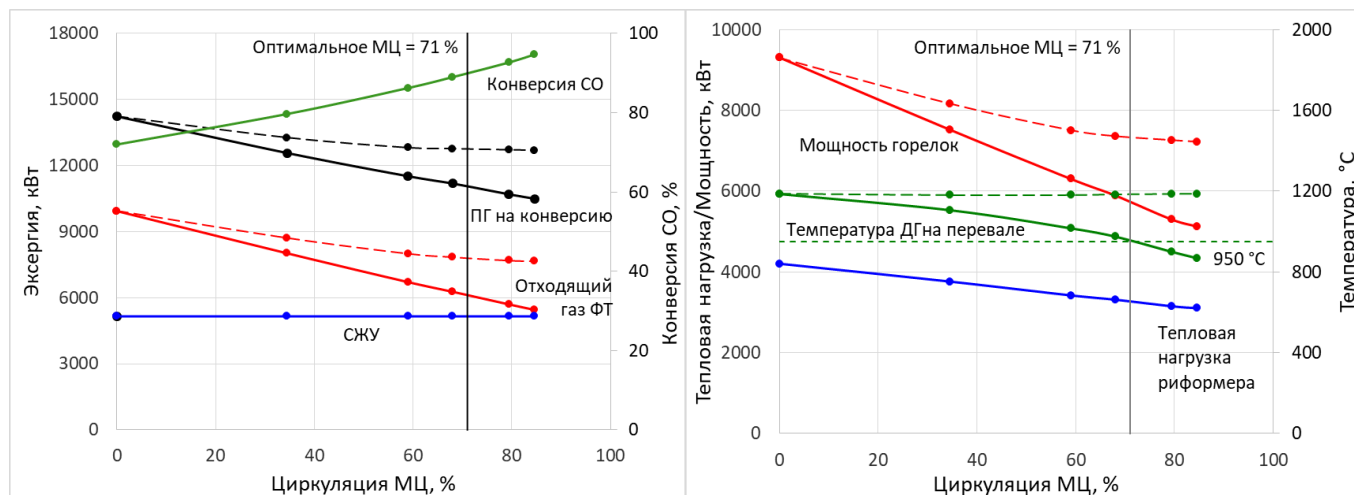


Рисунок 63 и 64. Влияние малого цикла МЦ на основные эксергетические потоки, параметры риформера и конверсию СО (SDR МДЭА).

Пунктирными линиями на рис. 63 показана суммарная эксергия потоков с учетом подачи необходимого топлива в виде ПГ в горелки для поддержания постоянного уровня производства

пара риформером. Как видно, с увеличением МЦ количество необходимого топлива увеличивается. Суммарное же потребление ПГ снижаться. Однако, как видно из результатов расчета, основное снижение будет происходить до значений МЦи равной 60 – 70 %. Данные значения циркуляции соответствуют некритичному накоплению инертов в цикле (рис. 62). Дальнейшее повышение МЦ не приводит к росту эффективности технологии.

На рисунке 64 показано изменение основных параметров риформера в зависимости от МЦ в схеме SDR МДЭА. Как видно из рисунка, при увеличении МЦ за счет снижения количества ПГ тепловая нагрузка на риформер снижается с 4204 кВт в случае базовой схемы до 3100 кВт при МЦ 83 %. Вследствие снижения эксергии потока отходящего газа СФТ мощность горелок и температура на перевале также снижаются. Как видно, при МЦ 71 % температура на перевале будет составлять 950 °С, что является минимальной температурой для выбранных условий расчета риформера. Добавление дополнительного топлива приводит к выравниванию температуры на перевале на уровне 1186 °С, мощность горелок при этом снижается на 22,45 %. Таким образом, оптимальным значением МЦ является возврат 71 % отходящего газа СФТ обратно в реактор. Основные результаты расчета представлены в таблицах 30-34.

Таблица 30. Основные параметры схемы с циркуляцией МЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая		МЦ	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Циркуляция, %	0		71	
Конверсия СО, %	72		90	
Соотношение Н ₂ /СО в синтез/газе	2,0		2,11	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
ПГ на технологию	14329	1086	11000	834
ПГ в горелки	0	0	0	0
Отходящий газ	9936	1211	6100	744
СЖУ	5154	400	5154	400
Циркуляция СО ₂ , кмоль	49,64		33,82	

Таблица 31. Основные параметры риформера.

Схема	Базовая	МЦ 71 %
Температура на перевале, °С	1186	950
Тепловая нагрузка, кВт	4302	3280
Мощность горелок, кВт	9310	5710

Рассмотрим влияние циркуляции МЦ на пароводяной цикл установки (рис. 65). На рисунке видно, что с увеличением циркуляции кол-во потребляемого и производимого установкой пара падают. Если снижение пара на конверсию связано только с общим снижением потребления ПГ риформером, то снижение пара на МДЭА-очистку связано также и с тем, что для корректировки соотношения H_2/CO в перерабатываемом газе синтеза с увеличением циркуляции необходимо все больше снижать извлечение CO_2 из ДГ. При оптимальной циркуляции МЦ равной 71 %, количество циркулирующего CO_2 снижается с 49,64 кмоль в случае базовой схемы до 33,82 кмоль.

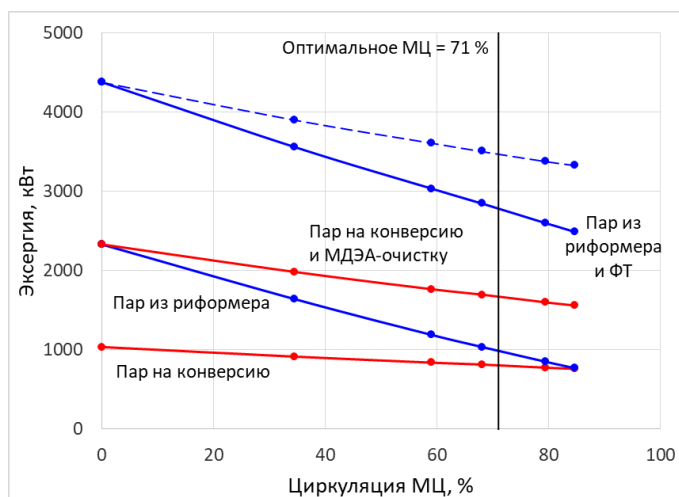


Рисунок 65. Влияние малого цикла МЦ на производство и потребление пара (SDR МДЭА).

При сжигании дополнительного топлива, количество вырабатываемого пара риформером равно суммарному потреблению пара технологией. Без потребления дополнительного топлива, выработка пара риформером с увеличением циркуляции МЦ будет снижаться вплоть до значения 83 %. При этом значении количество вырабатываемого пара риформером будет достаточным ровно для конверсии метана, а пар на МДЭА-очистку необходимо брать из блока ФТ. На это необходимо потратить порядка 45 % всего пара ФТ. В таблице 32 представлены данные по производству и потреблению пара установкой при оптимальной циркуляции МЦ равной 71 %.

Как и в случае с каскадной схемой синтеза, на количество вырабатываемого пара ФТ влияет количество инертных газов, которые уносят часть тепла синтеза и рассеивают его в холодильнике продуктов. Поэтому выработка пара за счет тепла СФТ снижается, тепловая нагрузка на реактор снижается с 2,22 кВт в случае базовой схемы до 1,97 кВт в случае оптимальной циркуляции 71 %.

Также надо отметить, что при циркуляции порядка 51 % тепла дымовых газов риформера становится недостаточным для производства пара, все тепло снимается технологическими потоками. Поэтому повышение циркуляции МЦ свыше данного значения приводит к недогреву уже данных потоков. В связи с этим, для обеспечения высоких значений циркуляции необходимо

перестраивать базовую схему, с учетом переориентирования технологических потоков на подогрев их за счет тепла горячего СГ. Таким образом, при значениях МЦ выше 51 % выработка пара в конвективной части печи риформера полностью отсутствует, что позволяет снизить стоимость риформера, хотя это и приводит к некоторым трудностям.

Таблица 32. Потребление и производство пара при оптимальной циркуляции МЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая		МЦ 71 %	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	2332	6464	1673	4602
Пар на конверсию	1023	2495	805	1970
Пар на МДЭА	1309	3969	868	2632
Производство, сумма:	4379	11323	2758	6929
Пар из риформера	2332	6464	960	2661
Пар из ФТ	2047	4859	1798	4268

Рассмотрим влияние МЦ на потребление и производство электроэнергии (рис. 66). Со снижением размеров и мощности стадии получения СГ снижаются и энергозатраты на проведение процесса. Это, как и в случае с каскадной схемой синтеза, происходит в основном из-за снижения стадии МДЭА-очистки, а точнее компрессора CO₂. При этом снижается и производство электроэнергии. Данное снижение производства связано со снижением выработки пара в риформере.

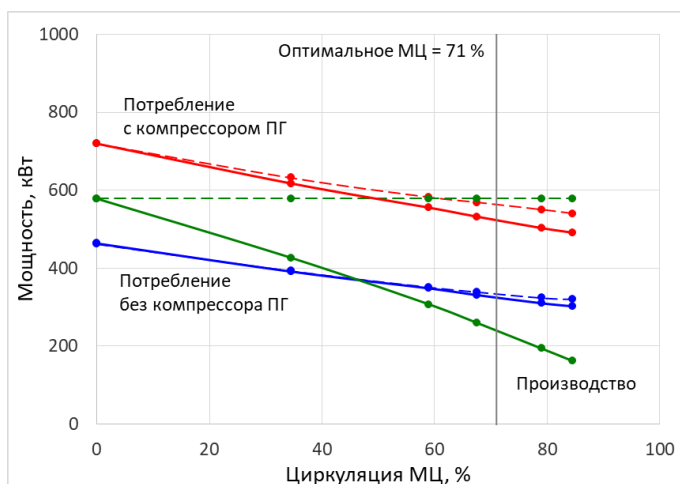


Рисунок 66. Влияние МЦ на производство и потребление электроэнергии (SDR МДЭА).

Как видно из результатов, при оптимальной циркуляции МЦ 71 % производимой электроэнергии не хватает для потребностей установки. При циркуляции 47 % производимой электроэнергии хватает на потребление установки без учета компрессора ПГ. Для того чтобы поднять выработку электроэнергии с учетом компрессора ПГ, необходимо сжигать дополнительное топливо. В случае подачи дополнительного топлива, потребление электроэнергии несколько увеличится, особенно с учетом компрессора ПГ. Производство же так же будет слабо падать, по причинам описанным выше. В таблице 33 показано производство и потребление электроэнергии при оптимальном значении циркуляции МЦ равной 71 %.

Таблица 33. Потребление и производство электроэнергии при циркуляции МЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая	МЦ 71 %
Потребление с/без компрессора ПГ, кВт	721/463	525/322
Производство, кВт	578	242

На рисунке 67 и в таблице 34 показано влияние малой циркуляции МЦ на эффективность базовой схемы SDR МДЭА. Как видно из рисунка, углеродная эффективность технологии растет с 41 % в случае базовой схемы за проход до 55,41 % при оптимальной циркуляции 71 %. Повышение эффективности технологии с малой циркуляцией МЦ, как и в случае с каскадной схемой синтеза, связано с увеличением суммарной степени конверсии CO.

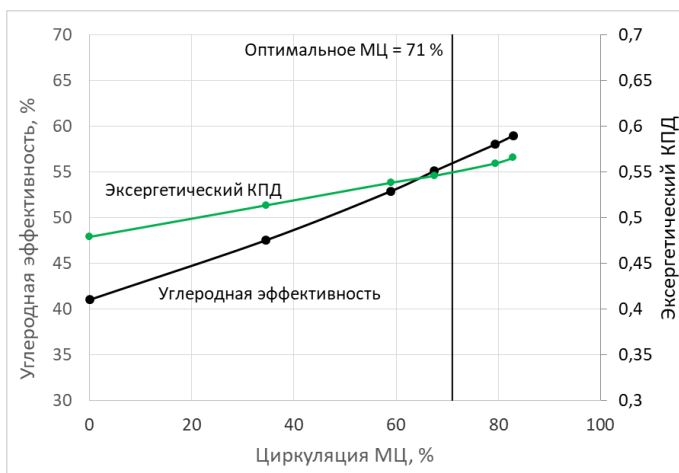


Рисунок 67. Влияние малого цикла МЦ на эффективность технологии (SDR МДЭА).

Таблица 34. Эффективность технологии получения СЖУ при циркуляции МЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая	МЦ 71 %
Углеродная эффективность, %	41	55,41
Эксергетический КПД	0,479	0,551

3.5.2. Возврат отходящих газов синтеза ФТ в реактор конверсии.

Из материального баланса базовой схемы следует, что в составе отходящих газов ФТ содержится 16,7 % моль метана и 6,7 % моль легких углеводородов. При циркуляции данного газа по большому циклу БЦ (рис. 61), он смешивается со свежим ПГ и подается сначала в предриформер, для конверсии легких углеводородов, а затем и в основной риформер. При смешении данных газов перед предриформером будет изменяться его состав. На рисунке 68 показано влияние циркуляции БЦ на суммарный состав смешанного газа, перерабатываемого в предриформере при фиксированной производительности по СЖУ.

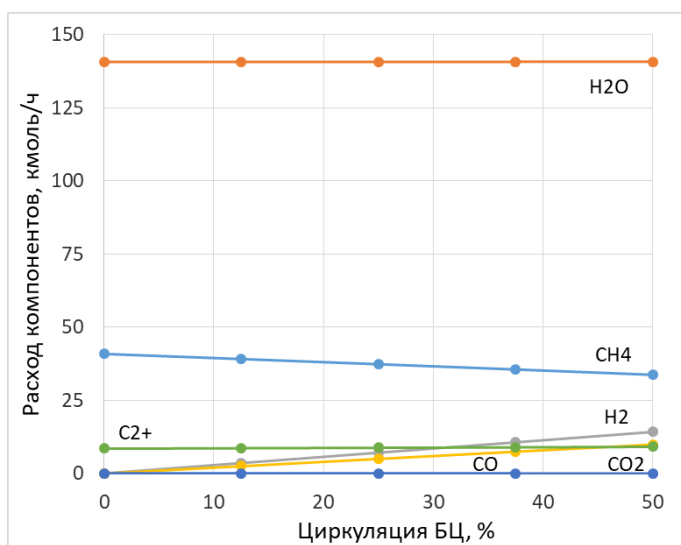


Рисунок 68. Влияние циркуляции БЦ на состав перерабатываемого газа в предриформере (SDR МДЭА).

Из результатов видно, что при фиксированной производительности по СЖУ с увеличением циркуляции увеличивается количество H_2 и CO в перерабатываемом газе, которые поступают с отходящим газом СФТ. Количество CH_4 при этом снижается вследствие снижения подачи ПГ на технологию. Фактически происходит замена ПГ на отходящий газ.

При этом видно, что углеводороды C_{2+} с ростом циркуляции постоянны. Это связано с тем, что в составе ПГ помимо 80 % об. CH_4 присутствуют более тяжелые углеводороды C_{2+} , которые также как и CH_4 снижаются, однако с увеличением циркуляции БЦ в поток добавляется все большее количество легких углеводородов, образованных в реакторе синтеза. Тем самым обеспечивается слабое влияние циркуляции на количество перерабатываемых C_{2+} в предриформере. Как видно, количество необходимого водяного пара при этом также постоянно. Дioxid углерода CO_2 практически не растет, только на величину CO_2 образованного в результате

синтеза, которая очень мала. Таким образом получается, что при использовании БЦ увеличение доли фактически готового СГ H_2 и CO в смешанном газе на переработку компенсируется снижением метана в ПГ. Этот эффект в данной технологии будет зависеть от жирности исходного ПГ и молекулярно-массового распределения продуктов СФТ.

На рисунке 69 показано влияние циркуляции БЦ на основные параметры работы предриформера, а также выходной состав газа. В расчетах принято, что равновесная температура на выходе из предриформера постоянна и составляет $510\text{ }^\circ\text{C}$. Как видно из представленных результатов, для получения постоянного состава газа для переработки в риформере, с увеличением циркуляции БЦ температуру на входе в предриформер необходимо снижать.

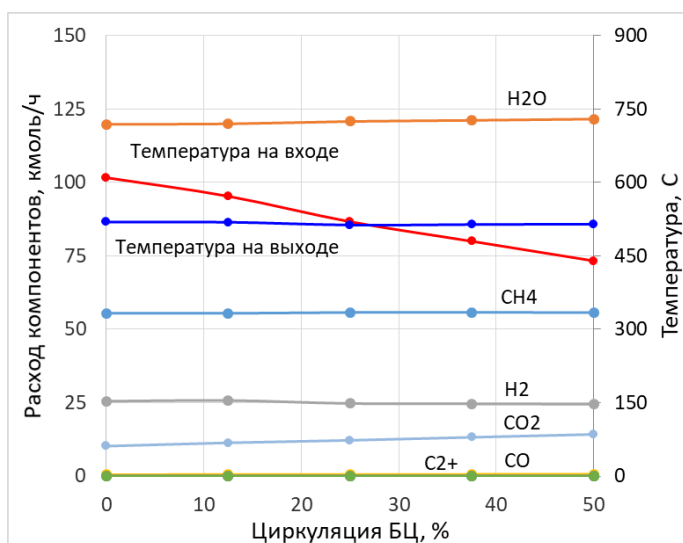


Рисунок 69. Влияние большого цикла БЦ на состав выходящего газа и основные параметры работы предриформера (SDR МДЭА).

При подаче рассматриваемого газа (рис. 68) в катализаторный слой предриформера происходит реакция окисления легких углеводородов C_{2+} с поглощением тепла, при этом тепловой эффект данной реакции не будет зависеть от значения циркуляции. Количество H_2 и CO с увеличением циркуляции растет, вследствие чего растет экзотермический эффект реакций водяного сдвига и метанирования, что влияет на суммарный тепловой эффект. Так как реактор адиабатический, то в данном случае получаемый тепловой эффект отражается на температуре входа (или выхода, если зафиксировать температура на входе).

Таким образом, для поддержания постоянной равновесной температуры на выходе из предриформера $510\text{ }^\circ\text{C}$, в случае базовой схемы без циркуляции на входе в предриформер необходимо держать высокую температуру $610\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку тепловой эффект будет эндотермический, при циркуляции БЦ равной 50 % температуру на входе наоборот необходимо

снизить до 440 °С, поскольку в данном случае происходит выделение тепла. При циркуляции 27 % суммарный тепловой эффект будет нейтральным.

Как видно из рисунка 69, с увеличением циркуляции БЦ будет расти только CO_2 . Увеличение количества H_2 и CO во входящем газе (рис. 68) способствует реакции водяного сдвига, в результате чего и происходит рост CO_2 в выходящем газе. Также видно, что протекание реакции метанирования выражается в выравнивании количества CH_4 при любом значении циркуляции БЦ. Оксид углерода CO при этом, находившийся и образовавшийся в процессе окисления гомологов метана расходуется полностью. Количество воды на выходе из предриформера практически не зависит от кратности циркуляции. Во всем диапазоне циркуляции воды тратится одинаковое значение равное 20 кмоль или 14,29 % от общего количества подаваемого на стадию конверсии.

Полученная в предриформере парогазовая смесь подогревается до 630 °С и подается в реакционные трубы парового риформера. На рисунке 70 показаны результаты расчета влияния циркуляции БЦ на основные эксергетические потоки базовой схемы SDR МДЭА. Из рисунка видно, что при фиксированной производительности по СЖУ с увеличением циркуляции до 50 %, количество необходимого ПГ на технологию равномерно снижается с 14329 кВт до 9672 кВт или на 32,5 %. Это происходит вследствие использования отходящего газа синтеза в качестве сырья для получения СГ, при этом видно, что эксергия отходящего газа с ростом циркуляции БЦ до 50% снизится в 2 раза.

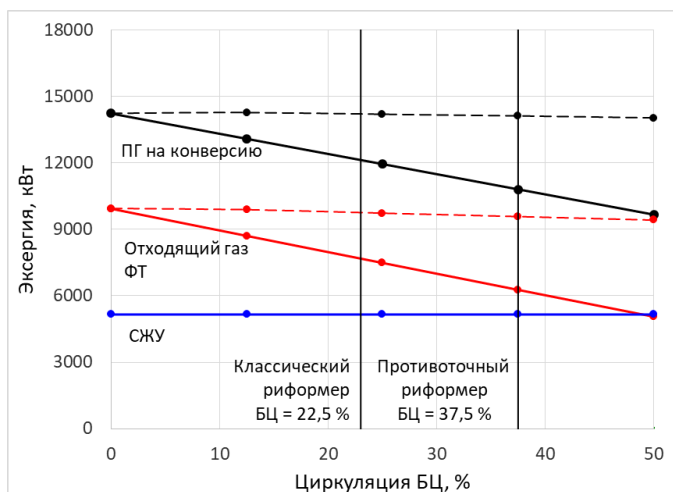


Рисунок 70. Влияние большого цикла БЦ на основные эксергетические потоки (SDR МДЭА).

Как видно из рисунка, при поддержании производства пара риформером на уровне базовой схемы, суммарное потребление ПГ на технологию и в горелки остается неизменным (пунктирная линия). Эффективность технологии соответственно тоже. Поэтому любое снижение сжигаемого

топлива приведет к росту эффективности технологии. Рассмотрим влияние циркуляции БЦ на основные параметры работы риформера (рис. 71).

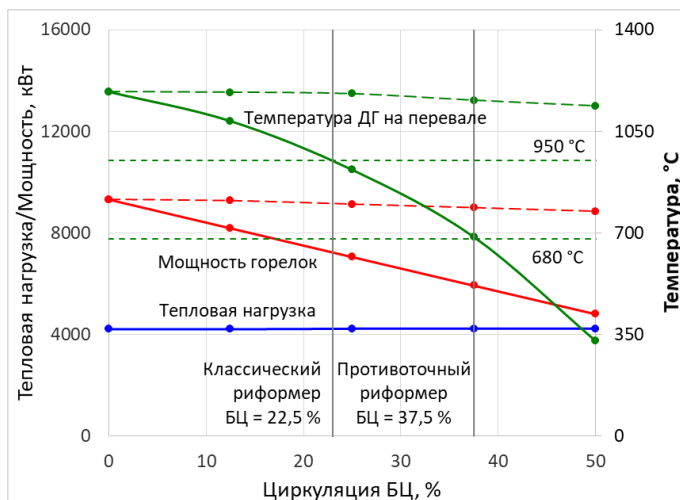


Рисунок 71. Влияние большого цикла БЦ на параметры работы риформера (SDR МДЭА).

Как видно из рисунка, тепловая нагрузка риформера при увеличении значения циркуляции БЦ не меняется, в отличие от использования МЦ. Это, как было сказано выше, связано с тем, что в предриформере получается газ одинакового состава и количества, а разность в температуре на выходе из предриформера будет компенсироваться большей нагрузкой на теплообменник TP1 конвективной части печи риформера и снижением в TP2.

При использовании дополнительного топлива температура на перевале и мощность горелок практически не меняются. При использовании в качестве топлива только отходящего газа синтеза, мощность горелок и температура на перевале уже будут снижаться согласно снижению эксергии отходящего газа, при циркуляции 50 % температура на перевале упадет аж до 328 °С, а мощность горелок до 4797 кВт.

Из представленных результатов видно, что при циркуляции 22,5 % температура на перевале будет равна минимальному принятому значению 950 °С. Таким образом, дальнейшее увеличение циркуляции БЦ возможно только в случае использования риформера, работающего в противоточном режиме с горячими дымовыми газами. Предел применимости противоточного риформера будет при циркуляции 37,5 %, при которой температура на перевале будет на 50 °С выше температуры парогазовой смеси на входе в риформер 630 °С. Дальнейший рост циркуляции БЦ возможен только в случае подачи дополнительного топлива в горелки, что не позволит поднять эффективность технологии.

Таким образом, оптимальная циркуляция БЦ в схеме SDR МДЭА будет составлять 22,5 % в случае прямоточного риформера и 37,5 % в случае использования противоточной схемы. Основные результаты расчета данных схем представлены ниже в таблицах 35 – 39.

Таблица 35. Основные параметры схемы с БЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая		БЦ		БЦ	
	0		22,5		37,5	
Риформер	Классический		Классический		Противоточный	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
ПГ на технологию	14329	1086	12183	924	10813	820
ПГ в горелки	0	0	0	0	0	0
Отходящий газ	9936	1211	7736	943	6270	764
СЖУ	5154	400	5154	400	5154	400
Циркуляция CO ₂ , кмоль	49,64		48,66		47,29	

Таблица 36. Основные параметры риформера в схеме с БЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая	БЦ 22,5 %	БЦ 37,5 %
Температура на перевале, °С	1186	950	685
Тепловая нагрузка, кВт	4302	4302	4302
Мощность горелок, кВт	9310	7370	5919

На рисунке 72 приведено влияние циркуляции БЦ на производство и потребление пара. Видно, что количество необходимого пара на конверсию не зависит от циркуляции и составляет 1023 кВт. Увеличение количества CO₂ в перерабатываемом газе (рис. 69) влияет на то, что соотношение H₂/CO в СГ будет падать. Поэтому для поддержания постоянного соотношения равного 2, необходимо немного снижать извлечение CO₂ из дымовых газов. Исходя из этого получается, что потребление пара на извлечение CO₂ из СГ постоянно, а из ДГ слабо снижается. Таким образом, общее падение извлекаемого CO₂ при циркуляции 50 % составляет 3,2 кмоль, с 49,64 кмоль до 46,44 кмоль, а суммарное потребление пара блоком МДЭА-очистки упадет до 1187 кВт.

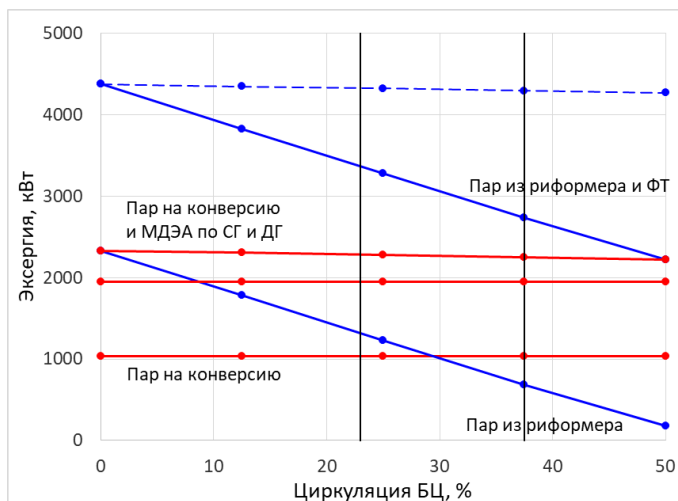


Рисунок 72. Влияние большого цикла БЦ на производство и потребление пара в схеме SDR МДЭА.

Как видно из рис. 72, без сжигания дополнительного топлива с ростом циркуляции БЦ количество вырабатываемого пара в риформере падает. При оптимальной циркуляции 22,5 % пара из риформера будет хватать только на конверсию метана и на МДЭА-очистку по ДГ. Нехватка пара будет компенсироваться паром, вырабатываемом в блоке СФТ. Как показывает анализ, при данном значении циркуляции количество пара вырабатываемого за счет тепла горячих ДГ снижается до нуля. Поэтому при более высоких значениях циркуляции, как и в случае МЦ, необходимо перестраивать базовую схему, переориентировав нагрев технологических потоков на тепло горячего СГ. Количество пара вырабатываемое блоком СФТ при этом постоянно и не зависит от циркуляции, в отличие от каскадной схемы синтеза и малой циркуляции МЦ.

При циркуляции БЦ равной 29,5 % риформер будет вырабатывать столько пара, что его достаточно будет либо на конверсию, либо на МДЭА-очистку по СГ и ДГ. При использовании противоточного риформера при циркуляции 37,5 % вырабатываемого пара риформером уже не хватает даже на конверсию метана, поэтому тут необходимо еще больше подавать пара ФТ.

При циркуляции 50 % количество вырабатываемого пара в риформере падает практически до нуля. При этом весь необходимый пар на технологию полностью вырабатывается в блоке ФТ, то есть на выработку электроэнергии пара совсем не остается, она равна нулю. Данный случай является предельным, поскольку дальнейший рост циркуляции БЦ возможен только в случае подачи дополнительного топлива в горелки, что не повлечет за собой роста эффективности технологии.

Результаты расчета по производству и выработки пара при оптимальных значениях циркуляции БЦ в схеме SDR МДЭА представлены в таблице 37.

Таблица 37. Потребление и производство пара при циркуляции БЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая		БЦ 22,5 %		БЦ 37,5 %	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	2332	6464	2285	6322	2250	6215
Пар на конверсию	1023	2495	1023	2495	1023	2495
Пар на МДЭА	1309	3969	1249	3787	1214	3680
Производство, сумма:	4379	11323	3407	8629	2733	6761
Пар из риформера	2332	6464	1360	3770	686	1902
Пар из ФТ	2047	4859	2047	4859	2047	4859

На рисунке 73 показано влияние циркуляции БЦ на производство и потребление электроэнергии установкой. Из результатов видно, что с увеличением циркуляции и без подачи дополнительного топлива, производство электроэнергии падает в связи с падением выработки пара в риформере. Потребление электроэнергии также падает, причем с учетом компрессора ПГ больше, чем без него. При поддержании постоянного уровня выработки пара риформером количество вырабатываемой электроэнергии постоянно и не зависит от значения циркуляции БЦ. Она равняется 578 кВт и вырабатывается полностью за счет тепла СФТ.

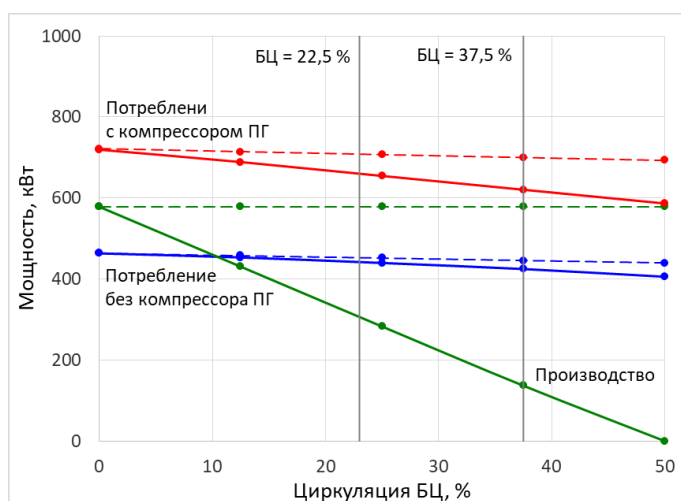


Рисунок 73. Влияние большого цикла на производство и потребление электроэнергии.

Как видно из результатов на рис. 73, производимой электроэнергии хватает только при циркуляции МЦ 10%. Для увеличения выработки необходимо сжигать дополнительное топливо, при этом эффективность технологии будет постоянна и не зависеть от циркуляции. Для того чтобы покрыть потребности установки с учетом компрессора ПГ, необходимо сжечь уже гораздо

большее количество ПГ. При этом эффективность технологии сильно упадет. В таблице 38 представлены результаты расчета потребления и выработки электроэнергии при оптимальных значениях циркуляции БЦ.

Таблица 38. Потребление и производство электроэнергии при циркуляции БЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая	БЦ 22,5 %	БЦ 37,5 %
Потребление с/без компрессора ПГ	721/463	664/440	621/425
Производство, кВт	578	310	136

На рисунке 74 и в таблице 39 представлены результаты расчета значений углеродной эффективности и эксергетического КПД технологии получения СЖУ при использовании большого цикла БЦ в схеме SDR МДЭА.

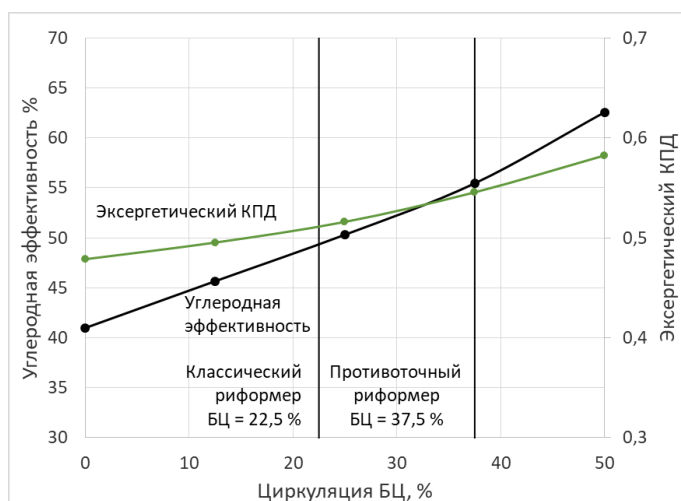


Рисунок 74. Влияние большого цикла БЦ на эффективность технологии получения СЖУ в схеме SDR МДЭА.

Таблица 39. Эффективность технологии получения СЖУ при циркуляции БЦ (SDR МДЭА).

Схема	Базовая	БЦ 22,5 %	БЦ 37,5 %
Риформер	Классический	Классический	Противоточный
Углеродная эффективность, %	41	49	55,46
Эксергетический КПД	0,479	0,514	0,537

3.6. Обсуждение полученных результатов. Выводы по главе.

Расчет схемы получения СЖУ на базе паровой конверсии SDR МДЭА с соотношением H_2/CO в СГ равное 2,0 показал, что базовая схема с температурой конверсии 900 °С и соотношением H_2O/CH_4 равное 2,1, показывает углеродную эффективность 4 %, а эксергетический КПД - 0,479. В данной схеме вырабатываемой электроэнергии хватает только на потребление установки без учета компрессора ПГ.

Анализ паровых способов конверсии метана показал, что с повышением температуры и увеличения количества подаваемой воды в риформер, эффективность технологии будет расти вследствие повышения степени конверсии CH_4 . Увеличение подачи воды на конверсию нерационально, поскольку это приводит к росту генерации CO_2 который необходимо извлекать из СГ. Соответственно увеличивается потребление пара на МДЭА-очистку, а также энергопотребление компрессором CO_2 , который является самым энергозатратным оборудованием. Помимо этого, растет все оборудование блока получения СГ. Поэтому более эффективно увеличивать температуру конверсии. При этом наоборот, происходит снижение содержания CO_2 в СГ.

Остаточный метан конверсии обладает наибольшей эксергией в потоке отходящего газа СФТ, а так как данный газ используется в качестве топлива, то при увеличении температуры или количества воды будет выделяться меньше тепла при его горении. Соответственно это приводит к снижению температуры ДГ на перевале и выработки пара в конвективной части печи риформера. Для схемы SDR МДЭА не имеющей избыточного тепла. При этом стоит отметить, что при фиксированной производительности по СЖУ тепловая нагрузка риформера практически не меняется с изменением температуры или подачи воды.

Анализ базовой схемы SDR МДЭА показал, что с увеличением температуры и соотношения H_2O/CH_4 вырабатываемого пара в блоке конверсии будет не хватать для технологии и МДЭА-очистки, поэтому при изменении параметров необходимо сжигать дополнительное количество ПГ. Расчет показал, что при сжигании данного количества эффективность технологии будет снижаться, поэтому при увеличении параметров конверсии необходимо использовать пар из блока ФТ.

Так как оставшийся пар СФТ идет на выработку электроэнергии, то она тоже будет снижаться. Однако при увеличении температуры конверсии снижение производства электроэнергии идет параллельно со снижением ее потребления. В случае же повышения воды, производимой электроэнергии хватит только до соотношения пар/газ равном 2,3, поскольку из-роста CO_2 происходит рост потребления электроэнергии.

Из результатов расчета следует, что при конверсии 960 °С температура на перевале составит 1010 °С. В случае классического риформера дальнейшее увеличение температуры конверсии нерационально, поскольку при этом необходимо будет поддерживать постоянной разницу 50 °С путем сжигания дополнительного топлива, что приводит к выходу на постоянную температуру и соответственно постоянству потребления ПГ установкой и эффективностью. Поэтому, чтобы увеличить температуру конверсии выше 960 °С, необходимо уже применять противоточную конструкцию риформера. Однако температуры будут высокими, и это сделать будет крайне сложно ввиду конструкционных решений. Следует отметить, что при соотношении пар/газ равном 3,5 также необходимо будет использовать противоточную конструкцию риформера, так как воды подается много то температурных ограничений здесь уже нет.

Таким образом, оптимальными параметрами базовой схемы являются температура конверсии 960 °С и соотношение пар/газ равное 2,1. При данных условиях максимальная углеродная эффективность схемы SDR МДЭА за проход составит 47,7 %, а эксергетический КПД 0,505. В данной схеме, выработка электроэнергии составит 458 кВт, потребление без учета компрессора ПГ равно 307 кВт, с учетом компрессора ПГ – 499 кВт.

Для того, чтобы повысить выработку электроэнергии, необходимо повысить выработку пара, однако, как сказано выше тут неизбежно происходит снижение эффективности установки. В рассматриваемой схеме SDR МДЭА это возможно осуществить двумя путями: либо снизить температуру конверсии, либо подать дополнительное топливо в виде свежего ПГ на горелки трубчатой печи. Как показал анализ, наиболее эффективно это сделать путем увеличения подачи топлива, поскольку снижение температуры конверсии одновременно приводит к росту потребления электроэнергии и ПГ, в то время как при добавлении топлива потребление электроэнергии практически не меняется, а температура конверсии остается постоянно высокой и дополнительного ПГ на технологию не надо.

Для исследования влияния количества подаваемого CO₂ на технологию паровой конверсии, было дополнительно к базовой схеме SDR МДЭА рассмотрено 2 схемы – SDR ГИБРИД и SMR МЕМБРАНА, которые потребляют меньше CO₂. При анализе данных схем было показано, что эффективность технологии получения СЖУ со снижением CO₂ будет снижаться только за счет потерь углерода в виде CO₂. В случае схемы без возврата CO₂ из ДГ – SDR ГИБРИД, углеродная эффективность схемы упадет до 31,6 %, а КПД. А если вообще не возвращать CO₂, в случае схемы SMR МЕМБРАНЫ, падение углеродной эффективности произойдет до 24 %.

Таким образом, для достижения той же производительности по СЖУ что и в базовой схеме необходимо подать больше ПГ на технологию, что приводит к росту подачи пара на конверсию, причем данное увеличение пара больше, чем эффект от его снижения на МДЭА-очистку.

Снижение подачи CO_2 выражается в росте соотношения H_2/CO в СГ или, что тоже самое, в образовании избытка H_2 в СГ, который извлекается посредством мембран и используется в качестве топлива в риформере. За счет этого растет выработка пара установкой и как следствие производство электроэнергии, для схемы SDR ГИБРИД оно составит 1294 кВт, а для SMR МЕМБРАНЫ – 2181 кВт. При этом потребление электроэнергии без учета компрессора ПГ в схеме SDR ГИБРИД снизится до 344 кВт, а в схеме SMR МЕМБРАНЫ до 225 кВт за счет снижения потребления компрессора CO_2 . В случае использования компрессора ПГ, потребление электроэнергии для всех 3-х схем будет приблизительно одинаковым, около 700 кВт.

Было также отмечено, что при фиксированной производительности по СЖУ, циркуляция CO_2 только из СГ никак не влияет на конечное соотношение H_2/CO . При этом только наблюдается увеличение блока МДЭА и необходимого пара для извлечения. Поэтому изменение соотношения H_2/CO в базовой схеме SDR МДЭА регулируется только за счет изменения количества CO_2 из ДГ.

С ростом подачи CO_2 тепловая нагрузка риформера снижается из-за снижения необходимого ПГ на технологию. Также с увеличением доли извлекаемого H_2 из мембран, повышается потребность установки в свежей воде, из-за того, что вода по факту тратиться на производство H_2 на сжигание. Так в случае максимального возврата CO_2 в схеме SDR МДЭА потребление составляет 73 кг/ч, а в случае снижения подачи CO_2 до нуля SMR МЕМБРАНЫ воды необходимо 1519 кг/ч.

Помимо изучения влияния параметров паровой конверсии, было рассмотрено и влияние соотношения H_2/CO на СФТ и энерготехнологию получения СЖУ. Как показал анализ, при снижении соотношения H_2/CO в перерабатываемом СГ происходит снижение конверсии CO , однако эффективность технологии возрастает вследствие образования более тяжелых углеводородов и снижении потерь углерода в виде CO_2 с дымовыми газами. При изменении соотношения H_2/CO с 2,0 до 1,8 углеродная эффективность базовой схемы SDR МДЭА возрастает на 0,9 % с 41 % до 41,9 % за счет снижения потребления ПГ.

Исходя из этого стоит отметить, что так как для технологии эффективней сначала повысить стадию СФТ, то для оптимизированной схемы SDR МДЭА 960-2,1 более оптимальным будет использование соотношения H_2/CO равное 1,8. При этом чтобы работать в области классического риформера необходимо снизить температуру конверсии до 950 °С. Это позволит еще поднять эффективность базовой схемы SDR МДЭА до 48,5 %.

Проведенный анализ показал, что само по себе повышение эффективности стадии получения СГ и стадии СФТ не дают максимальный прирост эффективности. Более эффективно – это использовать отходящие газы СФТ. В данной работе рассмотрены следующие пути использования отходящих газов:

- подача всех отходящих газов синтеза на следующую ступень (каскадная схема);

- подача части отходящих газов в реактор СФТ (малая циркуляция МЦ);
- подача части отходящих газов СФТ в риформер (большая циркуляция БЦ).

Как показали результаты расчета, в паровых способах конверсии метана глубина переработки отходящих газов СФТ (да и любой оптимизации) ограничена значением температуры на перевале риформера. Данный параметр в свою очередь характеризует выбор риформера, либо классический, либо противоточный. Противоточный риформер позволяет достичь большую эффективность, однако из анализа литературы следует, что данная конструкция в большей степени ограничена размерами производства, то есть он в большей степени подходит для установок малой мощности. Также имеются ограничения по доступу к данной технологии, в то время как классический риформер используется давно и повсеместно. Поэтому в анализе больший упор был сделан именно на классическую технологию конверсии метана в СГ.

Для рассматриваемых случаев использования отходящих газов ФТ в базовой схеме SDR МДЭА использование классического риформера ограничено следующими параметрами:

- максимальная циркуляция БЦ составляет 22,5 %;
- максимальная циркуляция МЦ составляет 71 %;
- 2-х ступенчатый каскадный синтез при минимальном соотношении H_2/CO равном 2,0/1,9 по ступеням.

В случае БЦ максимальная оптимизация будет ограничена работой противоточного риформера, что произойдет при циркуляции равной 37,5 %. В случае МЦ циркуляция будет ограничена допустимым значением накопления инертов, достижимой конверсией CO , а также минимальным значением H_2/CO равное 1,8, точнее необходимым количеством H_2 который тратится быстрее, чем CO . В свою очередь каскадный синтез ограничен только количеством H_2 , необходимым для корректировки соотношения H_2/CO во 2-ой ступени синтеза.

Сравним между собой схемы SDR МДЭА, полученные при различном использовании отходящих газов СФТ (рис. 75). Слева показаны результаты расчета при использовании отходящих газов ФТ в блоке получения СГ при циркуляции БЦ, а справа использовании газов в блоке СФТ при циркуляции МЦ и 2-х ступенях.

Как видно из результатов, для всех способов использования отходящих газов синтеза достигается одинаковая углеродная эффективность технологии равная в среднем 55,55 %, что больше эффективности базовой схемы SDR МДЭА на 15,06 %. При этом как показывают расчеты, в случае возврата отходящего газа на конверсию метана (циркуляция БЦ) данная эффективность достигается при использовании противоточного риформера, причем на пределе своей работы при температуре на перевале 685 °С (рис. 76), в то время как использование отходящих газов в блоке СФТ позволяет использовать классический риформер с температурой на перевале 950 °С. В случае

циркуляции БЦ применение классического риформера ограничено значением циркуляции 22,5 %, и соответственно он будет иметь меньшую эффективность, равную 49 %.

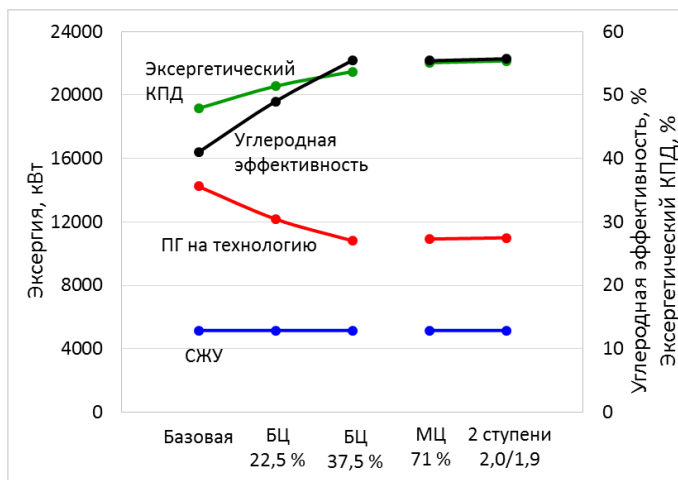


Рисунок 75. Сравнение эффективности схем паровой конверсии SDR МДЭА.

Это происходит вследствие того, что в случае подачи отходящих газов на СФТ, повышение эффективности происходит вследствие увеличения глубины переработки уже полученного СГ, за счет роста конверсии СО. Тем самым повышается производительность блока СФТ без увеличения блока получения СГ (риформера и МДЭА-очистки), что помогает сэкономить ресурсы. В случае же возврата газа на конверсию метана, производительность блока СФТ не меняется, с единицы СГ получается столько же продукта. Производительность блока получения СГ тоже остается неизменной, а повышение эффективности происходит только за счет снижения потребления ПГ установкой. Фактически происходит замещение свежего ПГ отходящими газами СФТ, вследствие чего, как видно из рисунка 76, тепловая нагрузка риформера при использовании БЦ не меняется и составляет 4302 кВт, в то время как нагрузка в случае использования отходящих газов ФТ в блоке синтеза составляет 3260 кВт. Это говорит о том, что использование каскадной схемы синтеза или циркуляции МЦ 71 % позволяет снизить размеры риформера на 32 % по сравнению с базовой схемой или с циркуляцией БЦ.

Как видно из результатов, для противоточного риформера при БЦ 37,5 % мощность горелок сопоставима с мощностью при использовании отходящих газов в блоке СФТ и составит 5785 кВт. Для классического риформера при БЦ 22,5 % необходимо сжигать уже больше топлива для поддержания большей температуры на перевале, мощность в данном случае составит 7370 кВт. Фактически получается что разница в мощности горелок соответствует теплоте сгорания СГ на величину которого увеличена глубина его переработки в блоке ФТ.

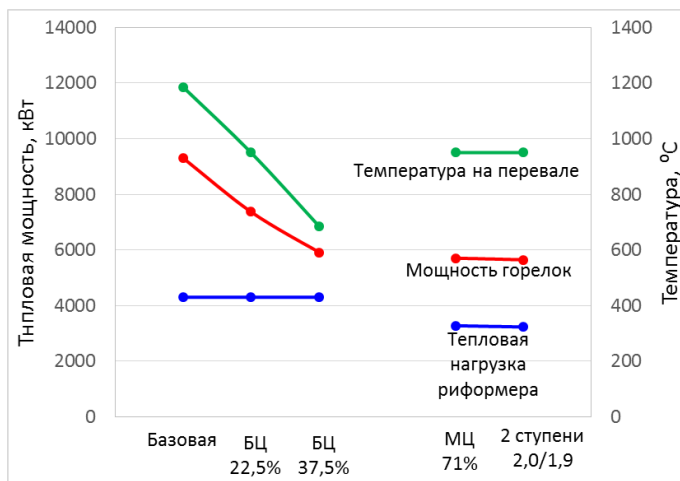


Рисунок 76. Сравнение параметров работы риформера при оптимизации паровых схем.

Так как в случае МЦ 71 % и 2-ой ступени пара необходимо произвести меньшее кол-во СГ, то на конверсию метана также надо меньше подавать пара. Вследствие этого снизится и количество образованного CO_2 в результате конверсии метана и, соответственно, потребление пара на МДЭА-очистку, снижение составит те же 32 %. Таким образом, в случае использования МЦ 71 % или 2-ой ступени синтеза вся стадия получения СГ (оборудование и материальные потоки) снижается на треть, при этом использование БЦ не приводит к каким-либо снижениям.

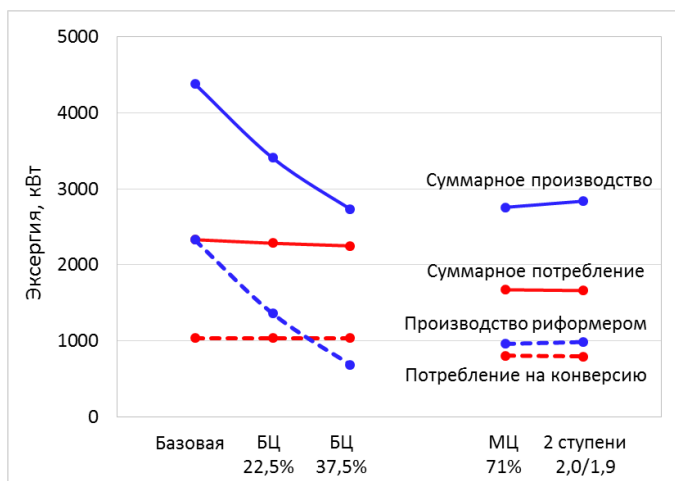


Рисунок 77. Сравнение производства и потребления пара при оптимизации паровых схем.

Произведенного пара в случае классического риформера при МЦ 71 %, 2 ступени или БЦ 22,5 % достаточно только для полного покрытия потребления пара конверсией метана. Если же использовать противоточный риформер при БЦ 37,5 %, то пара уже не будет хватать на потребность конверсии. При этом как видно из результатов, в случае одинаковой эффективности технологии производство пара риформером при МЦ 71 % или 2-ой ступени синтеза больше, чем при БЦ 37,5 %. Одновременно с этим производство пара блоком СФТ наоборот меньше, чем в

случае БЦ 37,5 %, поскольку в данном случае часть тепла уходит с циркулирующими продуктами СФТ и рассеивается в холодильнике.

Как видно из рис. 77, во всех случаях проведения оптимизации, произведенного пара риформером недостаточно для МДЭА-очистки, поэтому он покрывается частично или полностью паром СФТ. Остаток пара ФТ идет на выработку электроэнергии, представленную на рис. 78.

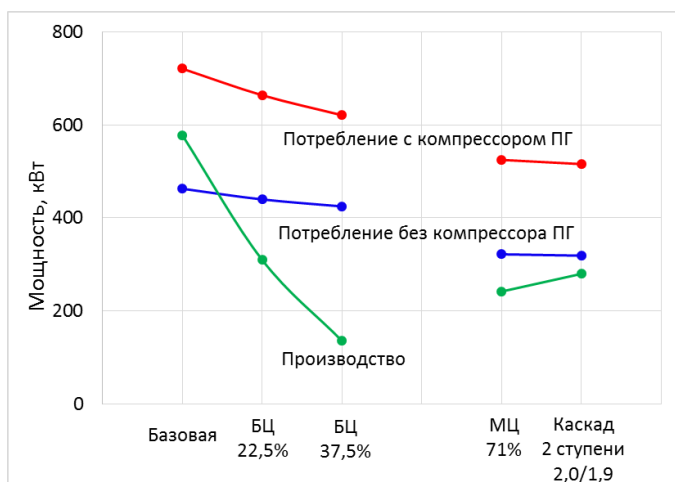


Рисунок 78. Сравнение производства и потребления пара при оптимизации схем.

Из результатов на рисунке 78 видно, что в случае использования МЦ и каскадной схемы, потребление электроэнергии ниже, чем в случае использования БЦ. Как было сказано это происходит в связи с общим снижением выработки СГ, в основном со снижением потребления компрессора CO₂. При этом, при одинаковой эффективности технологии в случае МЦ 71 % и каскада выработка электроэнергии выше, чем при БЦ 37,5 %.

Как видно из полученных результатов, ни одна из оптимизированных схем не обеспечивает выработку электроэнергии даже без учета использования компрессора ПГ. Для повышения выработки электроэнергии, необходимо сжигать дополнительное топливо или снижать циркуляцию. Во всех случаях это автоматически приводит к снижению эффективности технологии.

Таким образом, наиболее эффективной схемой с паровой конверсией метана SDR МДЭА будет схема с параметрами конверсии 900-2,1 с использованием 2-х ступенчатого каскадного СФТ при соотношениях H₂/CO равным 2,0/1,9 по ступеням, в которых H₂ необходимый для корректировки соотношения во 2-ой ступени выделяется из СГ. Углеродная эффективность данной схемы составит 55,72 %, а эксергетический КПД – 0,554 (таблица 40).

Таблица 40. Результаты оптимизации паровых схем.

Паровая схема SDR МДЭА	Базовая	БЦ 22,5 %	БЦ 37,5 %	МЦ 71 %	Каскад
Углеродная эффективность, %	41	49	55,46	55,41	55,72
Эксергетический КПД	0,479	0,514	0,537	0,551	0,554

Из анализа результатов следует, что паровые схемы SDR ГИБРИД и SMR МЕМБРАНЫ хоть и обладают меньшей эффективностью чем SDR МДЭА, однако обладают большим количеством свободного тепла, которое можно использовать для более глубокой оптимизации технологии, приближая тем самым эффективность к уровню схемы SDR МДЭА К способами более глубокой оптимизации следует отнести следующий комплекс мер:

- повышение температуры конверсии;
- использование 2-ступенчатой каскадной схемы синтеза с соотношением H_2/CO равным 1,8/1,8 по ступеням;
- использование циркуляции БЦ.

Из проведенного анализа результатов расчета по увеличению эффективности технологии получения СЖУ на базе паровых способов конверсии метана можно сделать следующие выводы:

- 1) При рассмотрении влияния CO_2 на эффективность схем с паровой конверсией метана было показано, что наибольшей эффективностью за проход обладает базовая схема SDR МДЭА с возвратом CO_2 из СГ и ДГ, при температуре конверсии 900 °С, соотношении пар/газ 2,1 и соотношении H_2/CO равном 2,0. Углеродная эффективность данной схемы составит 41 %, а эксергетический КПД – 0,479. По мере снижения использования CO_2 в случае схем SDR ГИБРИД и SMR МЕМБРАНА вследствие роста потерь углерода эффективность технологии снизится до 31,6 % и 24 % соответственно.
- 2) Анализ влияния параметров паровой конверсии метана на эффективность технологии показал, что повышение температуры и количества подаваемой воды на процесс приводит к росту эффективности, что связано исключительно с ростом конверсии CH_4 . При этом наиболее эффективно повышение температуры, поскольку это приводит к снижению образования CO_2 и соответствующих энергозатрат. Повышение количества воды, приводит к росту количества CO_2 и всего оборудования блока получения СГ, а также потребления электроэнергии. Таким образом было найдено, что оптимальное повышение температуры

конверсии с 900 до 960 °С позволяет повысить эффективность базовой схемы SDR МДЭА с 41 до 47,7 %, а эксергетический КПД до 0,505.

- 3) Анализ влияния соотношения H_2/CO на технологию показал, что при его снижении конверсия CO в процессе синтеза падает, однако эффективность технологии при этом растет за счет образования более тяжелых углеводородов, а также снижения потерь углерода в виде CO_2 с ДГ. Оптимизация параметров СФТ более действенный способ повышения эффективности технологии, нежели оптимизация параметров конверсии метана. Так, снижение H_2/CO с 2,0 до 1,8 при температуре конверсии 950 °С приводит к дальнейшему повышению эффективности базовой схемы SDR МДЭА до 48,5 %.
- 4) Так как эксергия отходящего газа во многом связана с количеством остаточного CH_4 конверсии, то рост эффективности технологии при изменении параметров конверсии метана и синтеза сопровождается снижением эксергии топлива. Это приводит к снижению температуры на перевале риформера, и если она будет ниже температуры выходящего СГ, то необходимо будет менять конструкцию риформера с классического на противоточный.
- 5) Анализ показал, что в случае переработки отходящих газов СФТ путем их возврата в реактор конверсии метана оптимальная циркуляция БЦ для базовой схемы SDR МДЭА составит 22,5 %. Данное значение является предельным для работы классического парового риформера. Углеродная эффективность такой схемы составит 49 %. Дальнейшее повышение циркуляции БЦ приводит к необходимости использования противоточной конструкции риформера, вплоть до значений 37,5 % при котором уже и противоточный риформер будет работать на пределе своих возможностей. Эффективность технологии при этом возрастет до 55,46 %. При этом она достигается только за счет замещения исходного газа ПГ отходящим газом ФТ с регулированием состава при помощи предриформера.
- 6) Анализ также показал, что наибольшее влияние на эффективность технологии получения СЖУ оказывает увеличение глубины переработки СГ в процессе СФТ, а точнее – повышение конверсии CO , путем использования циркуляции МЦ или каскадной схемы синтеза. При этом снижаются размеры всей стадии получения СГ на 32 %, а также энергозатраты на его получение.
- 7) Повышение конверсии CO в базовой схеме SDR МДЭА в случае использования циркуляции МЦ или каскадной схемы показывает одинаковое повышение эффективности технологии до 55,55 %, что будет являться максимальным значением для паровых схем. В случае циркуляции МЦ оптимальное значение составит 71 % при соотношении H_2/CO равном 2. При использовании каскада, наиболее оптимальным будет использование 2-х ступенчатой схемы с соотношением H_2/CO равным 2,0/1,9 по ступеням. В обоих случаях достигается конверсия CO равная 90-92 %, при этом, так как в процессе синтеза в большей степени

тратиться H_2 , то необходимо вырабатывать дополнительное количество водорода в блоке получения СГ. Анализ показал, что для обоих вариантов необходимое соотношение H_2/CO составит в среднем 2,13-2,09, причем в случае использования каскада целесообразнее извлекать H_2 из потока свежего СГ. Основные отличия данных схем, кроме аппаратурного оформления, заключаются в том, что в случае каскада будет производиться больше пара блоком ФТ, а также то, что при циркуляции МЦ нет необходимости в извлечении H_2 , а та же эффективность может быть достигнута при большем значении H_2/CO , только за счет увеличения степени циркуляции, в то время как в каскаде необходимо постоянно снижать соотношение.

- 8) Любое повышение эффективности технологии приводит к снижению выработки перегретого пара, который используется в частности для получения электроэнергии. Поэтому оптимальные схемы SDR МДЭА не будут вырабатывать достаточное количество электроэнергии для потребления. Для обеспечения нужд установки, необходимо либо снижать эффективность технологии, либо сжигать дополнительное топливо.
- 9) Снижение использования CO_2 приводит к тому, что для схем SDR ГИБРИД и SMR МЕМБРАНА снижаются энергозатраты на извлечение и возврат CO_2 обратно в процесс, что приводит к возрастанию свободного тепла в виде H_2 . Это говорит о том, что в данных схемах есть возможность более глубоко переработать отходящий газ СФТ, особенно в схеме SDR МЕМБРАНА. Это может компенсировать тот углерод, который теряется в указанных схемах вместе с СГ и ДГ, и тем самым возможно поднять эффективность данных схем до уровня схемы SDR МДЭА. При этом основными недостатками данных схем будут увеличенные размеры оборудования, а также большое потребление питательной воды, поскольку вода подается на производство по-сути лишнего H_2 , который не используется в процессе, а просто сжигается. По сравнению со базовой схемой SDR МДЭА с потреблением 73 кг/ч воды, схема SMR МЕМБРАНА будет потреблять уже 1520 кг/ч воды.

Глава 4. Технология получения СЖУ на базе кислородной конверсии метана.

В данной главе рассмотрена технология получения СЖУ, где в качестве стадии получения СГ используются способы конверсии, в которых основным окислителем является кислород, это парциальное окисление (схема РОХ) и автотермический риформинг (схема АТР).

Технологически данные способы отличаются друг от друга тем, что в случае АТР в риформер подается минимальное количество воды, необходимое для проведения конверсии метана в риформере. Регулировка соотношения H_2/CO осуществляется либо подачей CO_2 извлекаемое из потока СГ, либо увеличением подачи воды на конверсию. В схеме же РОХ на конверсию подается минимальное количество воды, исходя из работы реактора предриформинга, а окончательная регулировка соотношения происходит позже в реакторе конверсии CO .

Технологические схемы рассматриваемых процессов показаны на рисунках 79 и 80 соответственно.

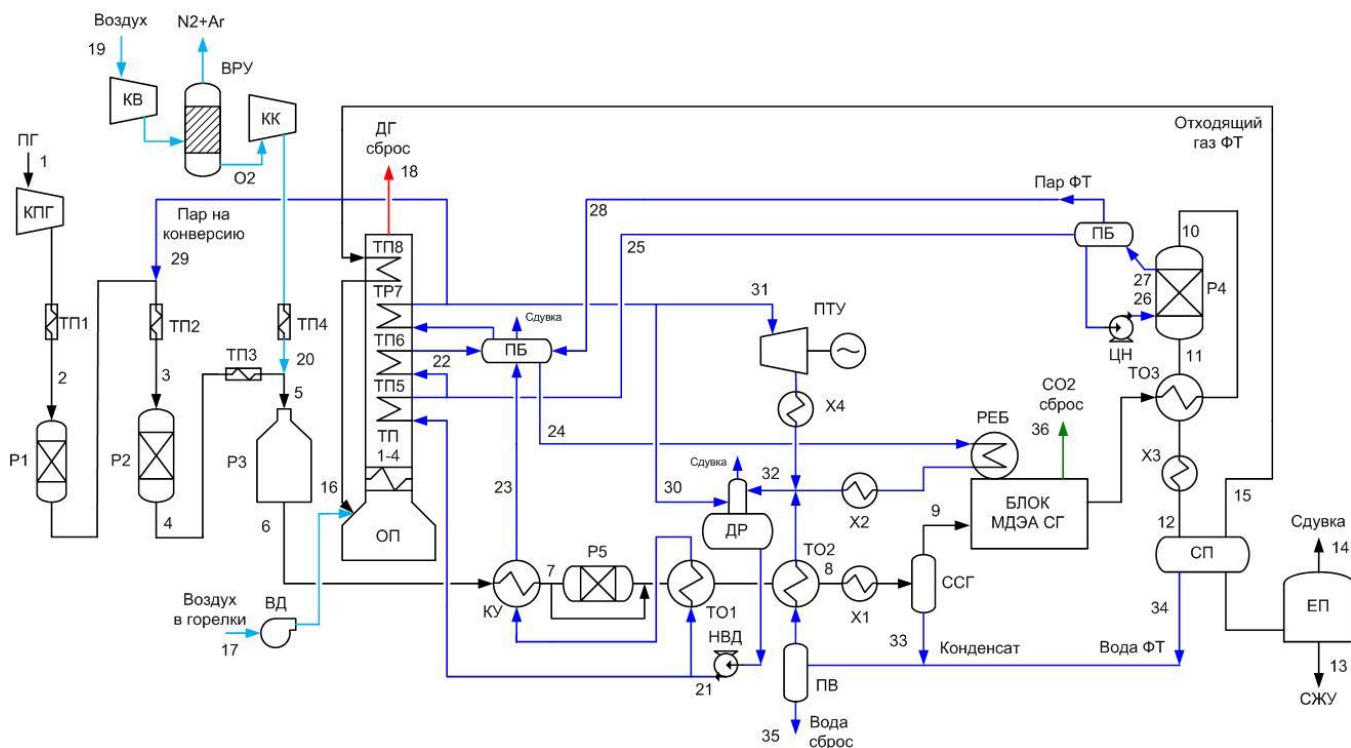


Рисунок 79. Технологическая схема получения СЖУ на базе парциального окисления (схема РОХ).

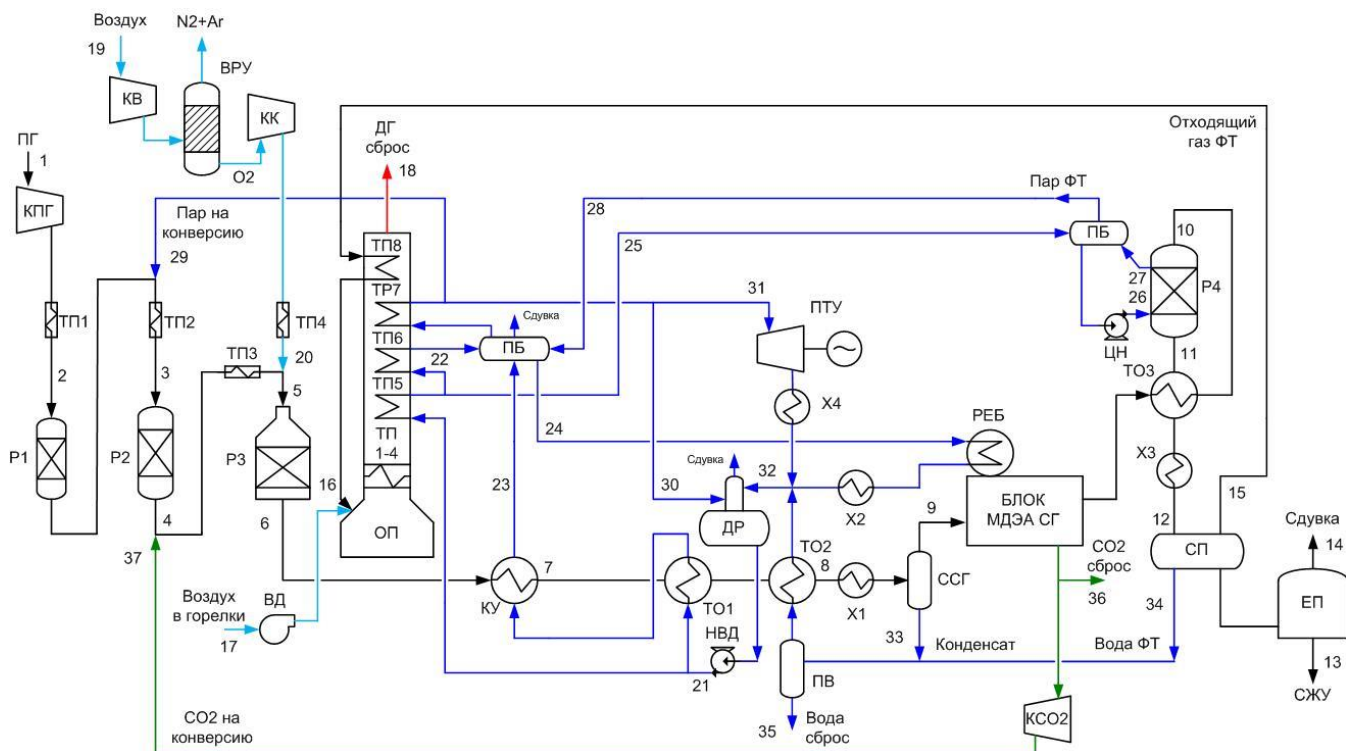


Рисунок 80. Технологическая схема получения СЖУ на базе автотермического риформинга (схема АТР).

P1 – реактор сероочистки; P2 – предриформер; P3 – реактор АТР/РОХ; P4 – реактор синтеза ФТ; P5 – реактор конверсии CO; ОП – огневого подогревателя; ТП1-8 – теплообменники огневого подогревателя; РЕБ – ребойлер; ПБ – паровой барабан; Х1-4 – холодильник; ТО1-3 – теплообменник; ПВ – приемник воды; ССГ – сепаратор СГ; СП – сепаратор продуктов; ЕП – емкость продуктов; Блок МДЭА СГ – блок извлечения CO₂ из СГ; КУ – котел-утилизатор; ВРУ – воздухоразделительная установка; КВ – компрессор воздуха; КК – компрессор кислорода; КПГ – компрессор природного газа; КСО₂ – компрессор CO₂; ВД – воздуходувка; НВД – насос высокого давления; ЦН – циркуляционный насос; ПТУ – паротурбинная установка; ДР - деаэрактор.

Данные кислородные схемы РОХ и АТР построены по тому же принципу, что и схемы паровой конверсии метана за некоторыми отличиями. В схеме РОХ вода на технологию подается только на конверсию высших углеводородов в предриформер (P2) при соотношении H₂O/C равном 0,4 (поток 3), при этом на входе в реактор РОХ (P3) количество воды снижается до минимальных значений, соотношение H₂/CO в СГ при этом получается несколько ниже 2 (поток 6). Для повышения соотношения H₂/CO необходимо дополнительно проводить стадию высокотемпературной конверсии CO. Для этого часть СГ (поток 7) после охлаждения в котле-утилизаторе КУ до 470 °С подается в реактор (P5) (рис. 80), где на катализаторе происходит окисление CO оставшимся и образованным в результате реакции горения водяным паром с образованием CO₂ и H₂. Из полученного СГ извлекается CO₂ в блоке МДЭА СГ до остаточного содержания 0,5 % об., который выбрасывается в атмосферу.

В схеме АТР вода на технологию (поток 29) подается исходя из соотношения H_2O/C равном 0,6 в реакторе конверсии метана. При этом в базовой схеме соотношение H_2/CO получается несколько выше 2. Для снижения соотношения H_2/CO в реактор конверсии метана циркуляционным компрессором необходимо подавать небольшое количество CO_2 извлекаемое из СГ. Однако в расчете базовой схемы CO_2 не подается, а необходимое соотношение H_2/CO достигается при пониженной подаче воды на конверсию, а именно при соотношении H_2O/C равном 0,34 (поток 5).

Кислород для проведения конверсии метана в обоих случаях извлекается из воздуха в ВРУ. Воздух (поток 19) при этом сжимается до 5 бар в компрессоре низкого давления КНД, а затем полученный после разделения кислород сжимается в компрессоре высокого давления КВД до 30 бар, подогревается до 400 °С (поток 20) в змеевике ТР4 расположенном в камере огневого подогревателя ОП. В данном подогревателе сжигается весь отходящий газ синтеза для подогрева потоков технологического газа и производства пара.

4.1. Термодинамический анализ технологии.

В программном комплексе ASPEN HYSYS были построены модели базовых схем РОХ и АТР представленные в ПРИЛОЖЕНИЯХ 2 и 3. Как и в анализе схем с паровым риформером, в рассматриваемых схемах расчет велся при фиксированной производительности по СЖУ равной 400 кг/ч. Материально-тепловые балансы рассматриваемых схем РОХ и АТР представлены в ПРИЛОЖЕНИЯХ 5 и 6. По представленным данным данных была составлена блок-схема процесса (рис. 81), рассчитаны значения эксергии основных потоков и эксергетический КПД.

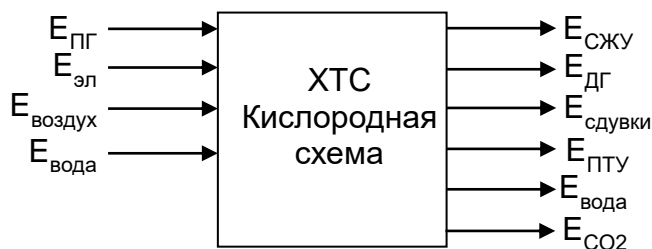


Рисунок 81. Эксергетические потоки ХТС получения СЖУ на базе кислородной конверсии.

Входные потоки: $E_{ПГ}$ – эксергия природного газа; $E_{эл}$ – необходимая мощность электроприводов машин; $E_{вода}$ и $E_{воздух}$ – эксергия питательной/охлаждаемой воды и воздуха. Выходные потоки: $E_{СЖУ}$ – эксергия целевого продукта; $E_{ПТУ}$ – электроэнергия из паровой турбины; $E_{дГ}$ – эксергия дымовых газов; $E_{вода}$ – эксергия охлаждающей воды; $E_{сдувки}$ – эксергия сдувок; E_{CO_2} – эксергия извлеченной углекислоты из синтез-газа.

Входящие потоки эксергии воды $E_{вода}$ и воздуха $E_{воздух}$ при параметрах окружающей среды равны 0, тогда полный эксергетический КПД рассматриваемой ХТС будет равен:

$$\eta_{ex} = \frac{E_{сжу} + E_{пту} + E_{дг} + E_{вода} + E_{сдувки} + E_{CO2}}{E_{пг} + E_{эл}}$$

На рисунке 82 показано влияние количества подаваемого кислорода на эффективность технологии получения СЖУ в схемах РОХ и АТР. Сплошной линией показана схема РОХ, пунктиром – АТР.

Представленные результаты показывают резкое снижение потребления ПГ на начальном этапе повышения количества подаваемого кислорода O_2 . Это происходит для обеих схем при соотношениях O_2/CH_4 равных от 0,475 до 0,58 за счет резкого снижения остаточного CH_4 в СГ, на данном участке окислителя O_2 недостаточно. При значении O_2/CH_4 равное 0,475 обе технологии одинаковы, соотношение H_2/CO на выходе из реактора РОХ будет, как и в случае АТР равно 2. При значении O_2/CH_4 равное 0,58 достигается оптимальное значение подачи O_2 , при котором потребление ПГ становится минимальным.

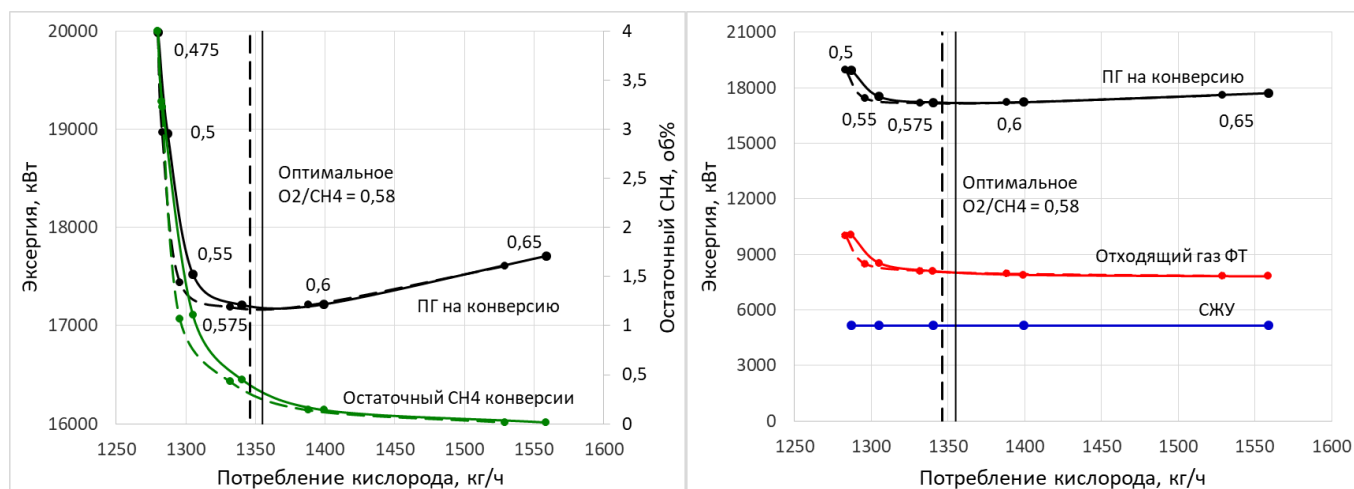


Рисунок 82. Влияние кислорода на эффективность технологии (РОХ – сплошная, АТР – пунктирная).

Дальнейшее увеличение количества кислорода приводит уже к увеличению потребления ПГ на технологию. Это связано с тем, что кислорода становится в избытке, и он начинает сильнее вступать в реакцию с H_2 с образованием H_2O , в результате чего с ростом количества кислорода соотношение H_2/CO в СГ падает (см. рис. 83). При этом наблюдается уже плавное снижение остаточного метана в смеси.

Таким образом, с увеличением подачи O_2 растет и количество конденсата конверсии с 596 кг/ч при O_2/CH_4 равном 0,475 до 758 кг/ч при O_2/CH_4 равное 0,65. В связи с этим потребление

свежей воды установкой снижается. Как видно, для кислородных способов необходимо мало воды на технологию, поэтому воду необходимо постоянно отводить с установки. При оптимальном значении подачи кислорода в схеме РОХ производится 641 кг/ч воды. При этом в схеме АТР данное количество немного меньше 634 кг/ч из-за меньшего потребления кислорода и большего потребления пара.

Вследствие снижения остаточного метана, эксергия потока отходящего газа СФТ таким же образом снижается с 10000 кВт до 7800 кВт в рассматриваемом диапазоне 0,475-0,65. При оптимальном O_2/CH_4 равном 0,58 эксергия отходящего газа равна в среднем 8120 кВт.

Как видно из результатов расчета на рис. 82 во всем диапазоне значений O_2/CH_4 потребление кислорода в случае АТР несколько меньше, при оптимальном значении 0,58 потребление составляет 1331 кг/ч против 1346 кг/ч в случае РОХ. Это связано с тем, что так как в случае АТР подается больше воды, то часть метана окисляется водяным паром, причем окисление происходит преимущественно в предриформере.

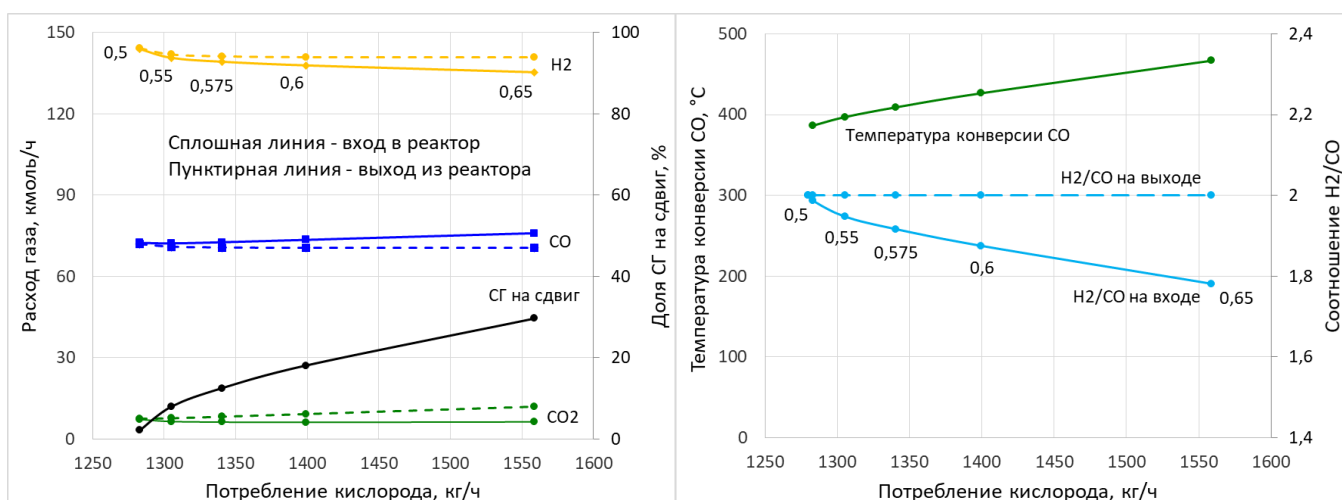


Рисунок 83. Влияние стадии конверсии CO на состав СГ и параметры процесса в схеме РОХ.

На рисунке 83 представлены результаты расчета по регулированию соотношения H_2/CO в реакторе конверсии CO базовой схемы РОХ. На рисунке слева показаны входной и выходной поток из реактора, а также количество СГ, подаваемое в реактор, справа – температура в реакторе и соотношение H_2/CO на входе и выходе из реактора.

Как видно, с увеличением O_2 количество H_2 на входе в реактор конверсии CO (на выходе из риформера) падает, а CO напротив растет, таким образом падение соотношения H_2/CO в СГ на выходе из риформера составляет 0,22, с 2 при $O_2/CH_4 = 0,425$ до 1,78 при $O_2/CH_4 = 0,65$. Это говорит о том, что для достижения требуемого соотношения H_2/CO равное 2, с увеличением O_2 необходимо подавать больше СГ в реактор конверсии CO, что показано на рисунке слева. При

O_2/CH_4 равном 0,65 количество СГ на конверсию СО составит 30 % от общего количества, а при оптимальном соотношении O_2/CH_4 всего 12-15 %. Из анализа следует, что при полной подаче СГ в реактор конверсии СО, соотношение H_2/CO возрастет до 2,75. В случае АТР соотношение можно повысить еще больше, путем увеличения количества воды.

В результате роста СГ необходимого для конверсии СО в схеме РОХ, количество образованного CO_2 будет также расти вследствие реакции конверсии СО. При оптимальном значении $O_2/CH_4 = 0,58$ оно составит 3,75 % об. в расчете на сухой СГ. С ростом температуры конверсии метана, а также количества СГ на конверсию СО, растет и температура конверсии СО от 447 до 528 °С.

В случае АТР, при оптимальном значении $O_2/CH_4 = 0,58$ количество CO_2 в СГ также составит 3,65 % об. в расчете на сухой СГ. Это говорит о том, что обе технологии получения СГ очень близки. Только в одном случае CO_2 производится прямо в риформере, а в другом в реакторе конверсии СО.

В обеих схемах, вследствие увеличения количества кислорода O_2 подаваемого на процесс растет тепловая нагрузка риформера и температура конверсии метана, как показано на рисунке 84. Температура конверсии метана растет с 1000 °С при 0,425 до 1300 °С при 0,65 в случае АТР и до 1400 °С случае РОХ. При этом тепловая нагрузка риформера возрастает почти в 2 раза.

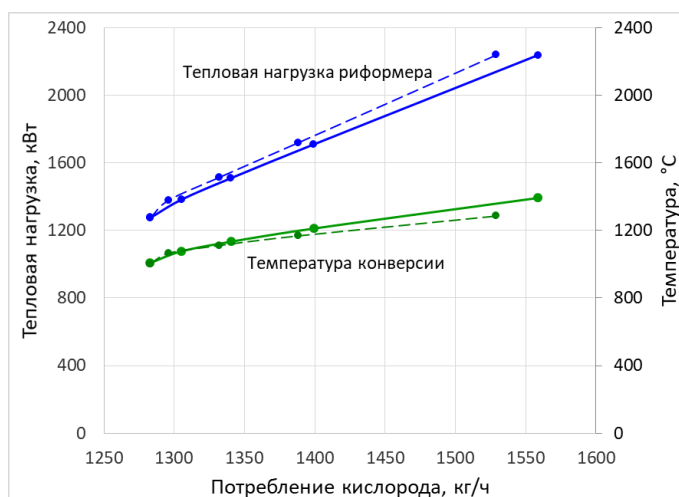


Рисунок 84. Влияние кислорода на основные параметры работы риформера (РОХ – сплошная, АТР – пунктирная).

Температура конверсии АТР несколько ниже вследствие подачи большего количества воды. Тепловая нагрузка при этом будет наоборот более высокая. При оптимальном количестве O_2 температура конверсии составит 1133 °С в случае РОХ и 1110 °С для АТР. В таблицах 41 – 45

представлены результаты расчета основных параметров рассматриваемых схем при оптимальном соотношении O_2/CH_4 равном 0,58.

Таблица 41. Основные параметры схем POX и ATR.

Схема	POX		ATR	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Соотношение O_2/CH_4	0,58		0,58	
Количество O_2 , кг/ч	1346		1331	
H_2O/CH_4 на входе в риформер	0,21		0,34	
ПГ на технологию	17357	1315	17258	1308
Отходящий газ	8134	1091	8103	1087
СЖУ	5154	400	5154	400
CO_2 в сухом СГ, % об.	3,75		3,65	

Таблица 42. Основные параметры работы риформеров в схемах POX и ATR.

Схема	POX	ATR
Тепловая нагрузка, кВт	1510	1516
Температура конверсии, °C	1133	1110

На рисунке 85 показано влияние кислорода O_2 на производство и потребление пара в схемах POX и ATR. В данных схемах пар вырабатывается при охлаждении СГ, сжигания топлива в огневом подогревателе ОП при охлаждении дымовых газов ДГ и за счет тепла СФТ. Из представленных результатов видно, что обе схемы производят можно сказать одинаковое количество водяного пара по всем 3-м источникам тепла, только при разном количестве O_2 . Также видно, что схема ATR потребляет больше пара на технологию, чем POX, а потребление при этом пара на МДЭА как видно одинаковое.

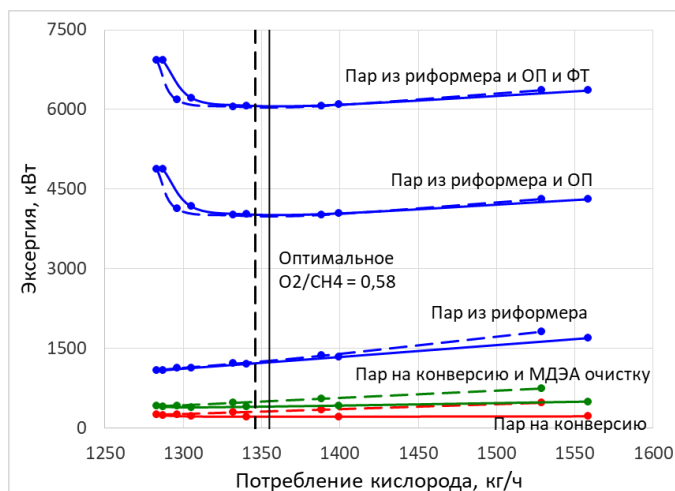


Рисунок 85. Влияние кислорода на производство и потребление пара (POX – сплошная, ATR – пунктирная).

Выработка пара риформером по СГ почти в 3 раза больше чем необходимо на конверсию и МДЭА-очистку. Пар вырабатываемого из дымовых газов ДГ еще больше. Весь этот пар, вместе с паром производимым в блоке ФТ идет на выработку электроэнергии (рисунок 86). В таблице 43 представлены данные по производству и потреблению пара схемами РОХ и АТР при оптимальном количестве кислорода 0,58.

Таблица 43. Потребление и производство пара в оптимальных схемах РОХ и АТР.

Схема	РОХ		АТР	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	403	1097	476	1272
Пар на конверсию	214	524	293	717
Пар на МДЭА	189	573	183	555
Производство, сумма:	6047	14550	6057	14515
Пар из риформера	1207	3001	1216	3026
Пар из огневого подогревателя	2819	6690	2794	6630
Пар из ФТ	2047	4859	2047	4859

Как видно из результатов представленных на рис. 86, потребление электроэнергии равномерно возрастает с увеличением количества кислорода O_2 , из которой основная часть необходима на стадию получения кислорода ВРУ. Если в расчет не брать компрессор ПГ, то потребление ВРУ составит порядка 80 % от всего потребления электроэнергии.

Потребление электроэнергии в случае РОХ и АТР будет практически одинаковым во всем диапазоне с учетом или без учета компрессора ПГ, в среднем 1171 кВт и 860 кВт соответственно, при оптимальном значении O_2/CH_4 равное 0,58.

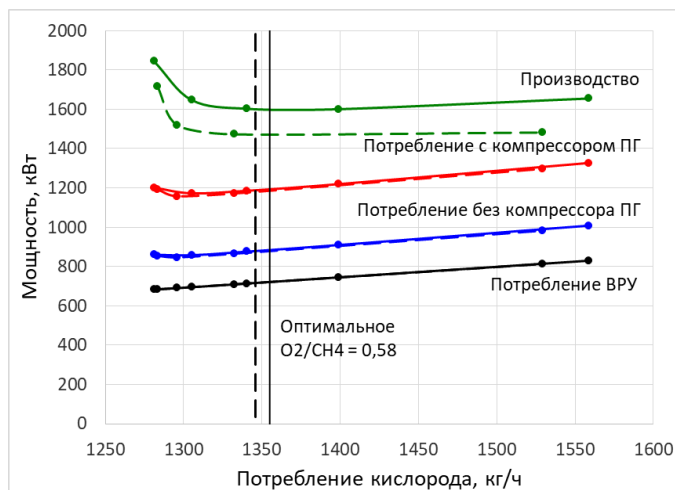


Рисунок 86. Влияние кислорода на производство и потребление электроэнергии (РОХ – сплошная, АТР – пунктирная).

Из данных по производству электроэнергии можно сказать, что для обеих схем ее вырабатывается больше, чем требуется. Производство электроэнергии в схеме с АТР меньше чем в РОХ (табл. 44), так как данная технология потребляет больше пара на получение требуемого соотношения H_2/CO . Производство электроэнергии в схеме РОХ при оптимальном количестве O_2 составит 1602 кВт, а в схеме АТР – 1519 кВт.

Таблица 44. Потребление и производство электроэнергии в РОХ и АТР при оптимальном O_2 .

Схема	РОХ	АТР
Блок получения СГ, кВт:	1071	1044
- компрессор ПГ	310	308
- получение кислорода ВРУ	714	692
- остальной блок	47	44
Блок МДЭА-очистки, кВт:	23	22
Блок синтеза ФТ, кВт:	11	11
ПТУ, кВт	81	79
Потребление с/без компрессора ПГ, кВт:	1186/876	1156/845
Производство, кВт	1602	1519

На рисунке 87 представлены данные по влиянию количества кислорода O_2 на эффективность технологии получения СЖУ в схемах РОХ и АТР.

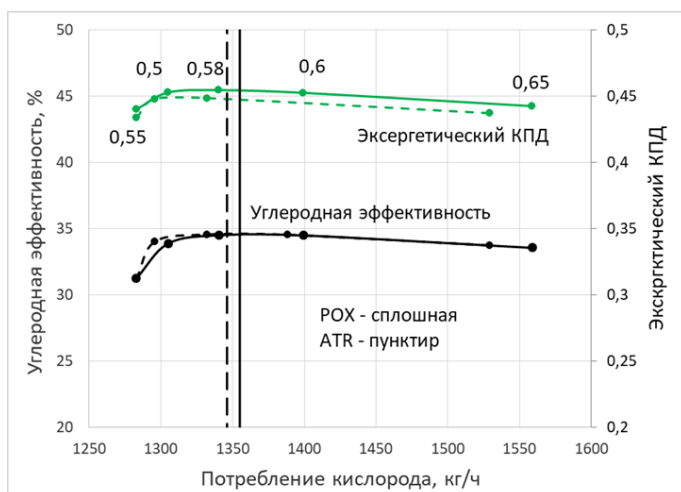


Рисунок 87. Влияние кислорода эффективность технологии (РОХ – сплошная, АТР – пунктирная).

Из результатов видно, что эффективность технологии имеет максимум при соотношении O_2/CH_4 равном 0,58, соответствующее минимальному количеству потребления ПГ. В таблице 45 представлена эффективность схем POX и ATR при оптимальной подаче кислорода.

Таблица 45. Эффективность технологии на базе кислородных способов конверсии POX и ATR.

Схема	POX	ATR
Углеродная эффективность, %	34,13	34,27
Эксергетический КПД	0,454	0,448

Как видно, эффективность рассматриваемых схем одинаковая. Анализ показал, что сами схемы также практически одинаковые, однако, как было сказано, в схеме POX имеется несколько больше тепла, которое можно полезно использовать, что характеризуется несколько большим значением эксергетического КПД. Таким образом, дальнейший анализ будем вести по чисто кислородной схеме POX.

Анализ показывает, что в схемах за проход кислородные способы конверсии менее эффективные, чем паровые. Однако, к кислородным способам не надо подводить тепло, что выливается в более высокое производство пара. Данное тепло можно использовать в повышении глубины переработки отходящего газа СФТ. Поэтому в кислородных схемах следует ожидать более глубокой переработки отходящего газа синтеза, чем в паровом риформинге.

Как указывалось выше, при анализе способов повышения эффективности технологии на базе парового риформинга, предпочтительным вариантом является использование отходящих газов ФТ внутри блока синтеза, или увеличение конверсии СО. Оптимальным при этом будет либо каскадная схема с 2-мя ступенями, либо использование циркуляции внутри блока синтеза МЦ равной 71 %. Также ранее, при анализе влияния соотношения H_2/CO на СФТ было показано, что для увеличения эффективности технологии необходимо СФТ проводить при пониженных соотношениях H_2/CO . Поэтому в данном случае, анализ повышения эффективности будем вести при соотношении H_2/CO равном 1,8. Так как кислородные способы конверсии обладают большим количеством тепла и в принципе неограничены параметрами работы риформера, то после оптимизации блока СФТ возможно использовать остаток отходящих углеводородных газов синтеза путем возврата их в риформер при циркуляции БЦ.

4.2. Повышение эффективности за счет возврата отходящих газов синтеза ФТ в реактор конверсии.

Для начала рассмотрим влияние инертного азота N_2 на его накопление в цикле при возврате отходящих газов СФТ в реактор конверсии, которое представлено на рис. 88.

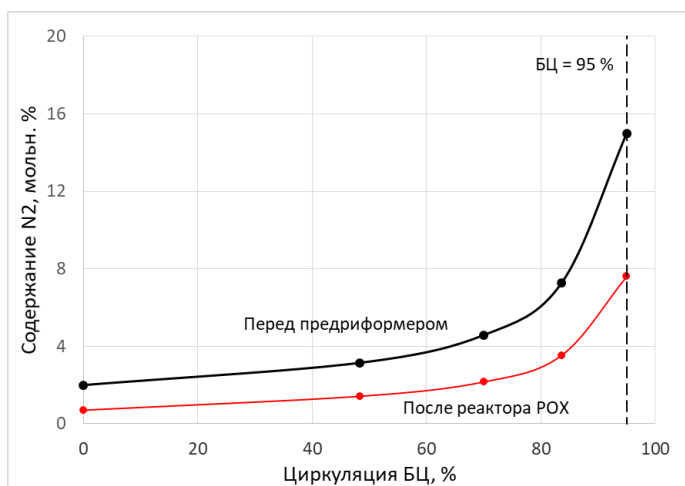


Рисунок 88. Влияние циркуляции БЦ в схеме РОХ на накопление азота в цикле.

Как видно из результатов расчета, при увеличении циркуляции БЦ до 95 % количество азота в перерабатываемом газе возрастает в 6 раз, с 2,5 % до 15 % мольн. При этом основной рост происходит после значения циркуляции равной 70 %. Накопление в цикле азота N_2 приводит к дополнительным затратам связанным с перекачкой данного газа и к его нагреву, что в конечном итоге снижает эффективность технологии. Помимо этого будут увеличиваться размеры оборудования. Азот в кислородных способах появляется вместе с O_2 со стадии разделения воздуха ВРУ. Так как вследствие наличия N_2 невозможно обеспечить 100 % циркуляцию БЦ, то в анализе схемы РОХ ограничились циркуляцией БЦ равной 95 %.

На рисунке 89 показано влияние циркуляции БЦ на изменение состава перерабатываемого в предриформере газа, вследствие смешения свежего ПГ и циркулирующего отходящего газа СФТ. Из рисунка видно, что аналогично схеме с паровой конверсией происходит такое же изменение суммарного состава газа. Повышение H_2 и CO в смеси, а также слабый рост CO_2 происходят вследствие увеличения подачи циркулирующего газа, а снижение содержания CH_4 – вследствие снижения подачи свежего ПГ на технологию. Количество легких углеводородов C_{2+} растет очень слабо по причине того, что одновременно с их подачей с циркулирующим газом, происходит их снижение из-за уменьшения подачи ПГ, количество воды на технологию при этом постоянно.

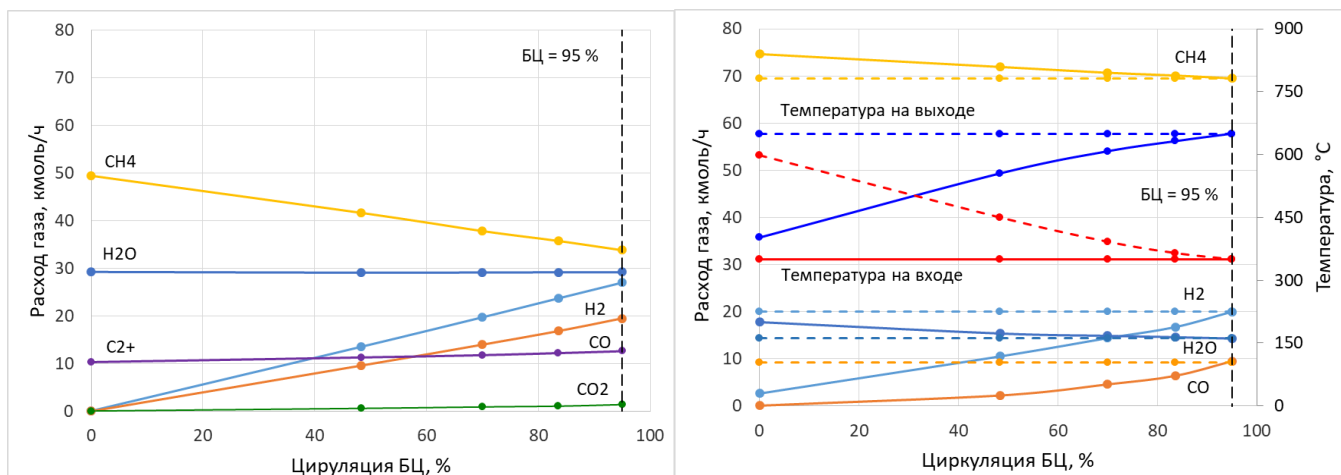


Рисунок 89. Влияние циркуляции БЦ на состав перерабатываемого в предриформере газа (слева) и параметры работы предриформера (справа) в схеме РОХ.

Слабое повышение CO_2 происходит вследствие его постоянного выделения в блоке МДЭА-очистки. Сама стадия ФТ вырабатывает незначительное количество диоксида углерода, поэтому влияние CO_2 будет незначительным, хотя это и повышает эффективность технологии.

На рисунке 89 (справа) показаны варианты переработки данного газа в предриформере с повышением циркуляции БЦ и соответствующее этому изменение состава газа на выходе из предриформера. Сплошной линией показан вариант, при котором фиксируется температура на входе в предриформер, соответствующая нижнему пределу $350\text{ }^\circ\text{C}$, пунктирной линией – при котором контролируется температура на выходе равная $650\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующая верхнему рабочему пределу (красный – вход, синий - выход).

Как видно из результатов расчета, при контроле входной температуры перерабатываемого в предриформере газа равной $350\text{ }^\circ\text{C}$, с ростом циркуляции БЦ температура на выходе будет возрастать с $402\text{ }^\circ\text{C}$ в случае без циркуляции до $650\text{ }^\circ\text{C}$ при циркуляции равной 95% . При этом состав газа на выходе будет меняться. С увеличением БЦ будет расти доля H_2 и CO , а CH_4 и H_2O напротив снижаться.

Анализ показал, что для поддержания постоянным состав газа на выходе из предриформера независимо от циркуляции БЦ, необходимо поддерживать температуру на выходе равной $650\text{ }^\circ\text{C}$. С увеличением циркуляции это достигается постоянным понижением температуры газа на входе в предриформер с $598\text{ }^\circ\text{C}$ (в случае без циркуляции) до $350\text{ }^\circ\text{C}$ при циркуляции равной 95% .

В данном случае циркуляция БЦ 95% является предельным для работы существующих катализаторов предриформинга, температура поднимается с 350 до $650\text{ }^\circ\text{C}$. Так как, в кислородных способах необходимо подавать гораздо меньше воды, чем в паровых, то в отличие от паровой конверсии, с увеличением циркуляции БЦ в предриформере будет более высокая температура, что как показывает анализ может оказаться недопустимо для нормальной работы катализатора

предриформинга, особенно в схеме РОХ. При переработке более жирного ПГ, с количеством метана менее 80 % об., количество циркуляции БЦ будет ограничено работой катализатора предриформинга.

Стоит также отметить, что изменение температуры предриформинга никак не влияет на тепловой баланс схемы, фактически нагрузка перераспределяется между 2-мя наиболее горячими змеевиками ТП2 и ТП3 в огневом подогревателе ОП. Однако, так как температура 350 °С соответствует температуре сероочистки, а 650°С соответствует температуре входа в реактор конверсии, то получается, что при циркуляции БЦ 95 % из схемы можно исключить 2 змеевика подогревателя ОП.

На рисунке 90 приведены результаты расчетов по влиянию циркуляции БЦ на основные эксергетические потоки схемы РОХ.

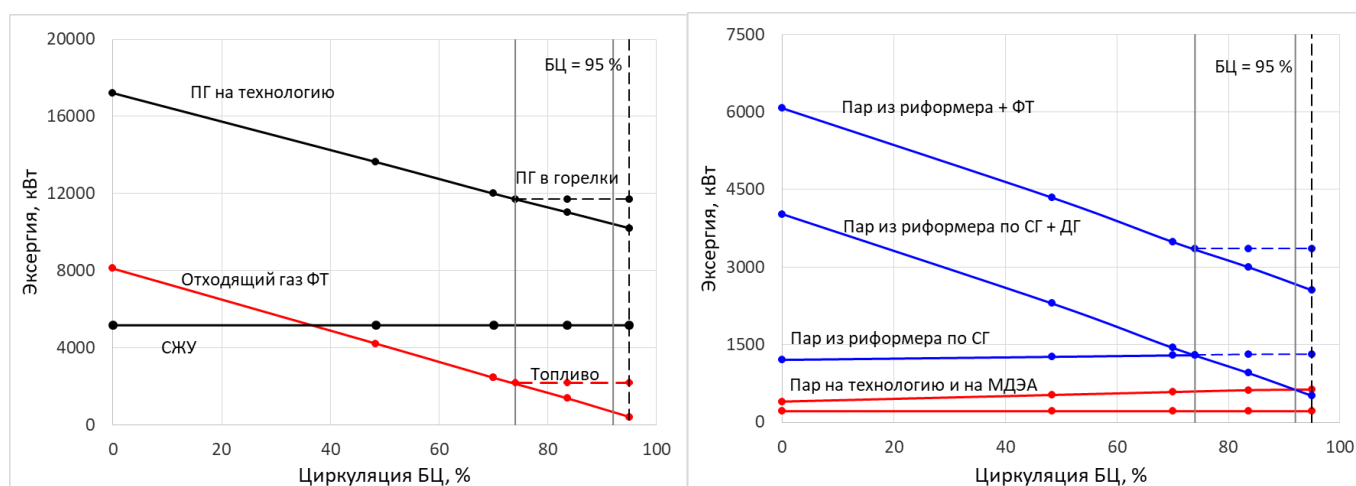


Рисунок 90. Влияние циркуляции БЦ на основные эксергетические потоки в схеме РОХ.

Из представленных результатов видно, что при увеличении циркуляции БЦ до 95 % количество ПГ необходимое на технологию равномерно снижается с 17357 кВт до 10200 кВт при фиксированной производительности по СЖУ равной 5154 кВт. Эффективность технологии возрастает на 40,7 %.

За счет возврата части отходящих газов СФТ в реактор РОХ, количество отходящего газа ФТ на сжигание снижается пропорционально снижению ПГ на технологию с 8134 кВт до 400 кВт. С уменьшением количества сжигаемого газа снижается и выработка пара из ДГ (рис 90, справа). На рисунке это видно по суммарному падению эксергии производимого пара в риформере по СГ и ДГ, в то время как выработка пара по СГ слабо растет вследствие накопления инертв в перерабатываемом газе. Влияние инертв на выработку пара блоком СФТ приводит к снижению его выработки на 5 % по мере роста циркуляции БЦ до 95 %. Из результатов также видно, что потребление пара на конверсию с увеличением циркуляции БЦ не меняется и составляет 214 кВт,

а потребности в паре МДЭА-очисткой возрастает приблизительно в 2 раза, вследствие роста доли CO_2 в перерабатываемом газе.

При циркуляции БЦ равной 74 %, тепла от сжигания отходящего газа ФТ становится недостаточно для выработки пара из ДГ, его выработка становится равной нулю, в подогревателе ОП греются только газовые потоки. Дальнейшее увеличение циркуляции БЦ приводит к тому, что тепла ДГ не хватает уже на подогрев газовых потоков, требуется сжигание дополнительного топлива, что показано на рисунке 90 горизонтальной пунктирной линией. В этом случае эффективность технологии расти не будет. Для дальнейшего подъема степени циркуляции необходимо использовать тепло СГ для нагрева газовых потоков. При этом уже будет происходить снижение выработки пара по СГ вплоть до циркуляции 95%.

Как видно из результатов, с технологической точки зрения целесообразнее держать циркуляцию БЦ равную 92 %, при этом пара из риформера будет как раз хватать на конверсию и МДЭА-очистку. При дальнейшем повышении циркуляции БЦ тепло на МДЭА-очистку необходимо брать уже из СФТ. В таблицах 46 и 47 представлены основные эксергетические потоки в схеме РОХ при использовании максимальной циркуляции БЦ.

Таблица 46. Основные параметры схемы РОХ при максимальной циркуляции БЦ.

Схема	РОХ		РОХ БЦ 95%	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Соотношение O_2/CH_4	0,58		0,58	
Количество O_2 , кг/ч	1346		1346	
$\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ на входе в риформер	0,21		0,21	
ПГ на технологию	17357	1315	10200	773
Отходящий газ	8134	1091	400	54
СЖУ	5154	400	5154	400

Так как предриформер выравнивает состав газа, то независимо от циркуляции БЦ на выходе из риформера выходит СГ практически одного состава. Как показали результаты расчета, с увеличением циркуляции БЦ до 95 % соотношение H_2/CO упадет с 1,92 (без циркуляции) до 1,66. С увеличением циркуляции БЦ в перерабатываемом газе увеличивается количество H_2 , который вступает в реакцию с кислородом с образованием H_2O . Количество отводимой воды с установки возрастает с 641 кг/ч до 664 кг/ч при циркуляции 95 %. Тепловая нагрузка риформера немного

возрастет с 1510 кВт до 1600 кВт, температура же конверсии в среднем не меняется и составляет 1133 °С, вероятно из-за того, что часть тепла отводится инертами.

Таблица 47. Потребление и производство пара в схеме РОХ при максимальной циркуляции БЦ.

Схема	РОХ		РОХ БЦ 95%	
	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч	Эксергия, кВт	Расход, кг/ч
Потребление, сумма:	403	1097	634	1794
Пар на конверсию	214	524	214	524
Пар на МДЭА	189	573	420	1271
Производство, сумма:	6047	14550	2455	5885
Пар из риформера	1207	3001	510	1268
Пар из огневого подогревателя	2819	6690	0	0
Пар из ФТ	2047	4859	1945	4617

Для того чтобы повысить соотношение H_2/CO в СГ с 1,66 до необходимых 2, необходимо в реактор конверсии CO подать порядка 37 % от всего объема СГ, выходящего из реактора РОХ, что в 3 раза больше, чем в случае без использования циркуляции БЦ. Вследствие этого, с ростом циркуляции количество CO_2 на выходе из реактора возрастает в 2 раза, что говорит о росте нагрузки на блок МДЭА-очистки (см. рис. 96, справа). Температура конверсии CO при этом практически не меняется и составляет порядка 458 °С.

На рисунке 91 представлены результаты по влиянию циркуляции БЦ на потребление и производство электроэнергии. Так как с ростом циркуляции выработка пара по СГ и ДГ снижается, то соответственно снижается и производство электроэнергии с 1602 кВт до 517 кВт при циркуляции БЦ 95 %. Потребление же электроэнергии без учета компрессора ПГ практически не меняется, снижаясь в диапазоне с 876 кВт до 840 кВт. С учетом компрессора ПГ потребление имеет более явное падение, с 1186 кВт до 1050 кВт.

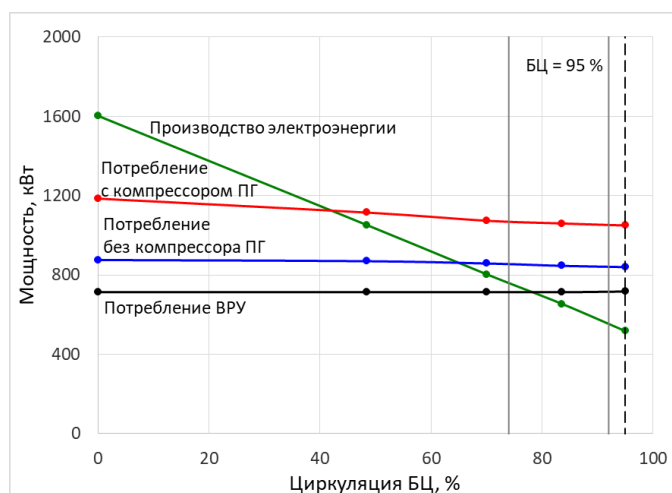


Рисунок 91. Влияние циркуляции БЦ на потребление и производство электроэнергии в схеме РОХ.

Как видно, наиболее существенные затраты в технологии связаны с получением кислорода. При максимальной циркуляции БЦ 95 % произведенной электроэнергии не хватает для обеспечения работы всей установки. При циркуляции 78 % хватает только на стадию ВРУ, при 65 % на работу установки без компрессора ПГ, а при 42 % с его учетом. Со снижением циркуляции БЦ эффективность технологии соответственно будет падать. В таблице 48 приведены результаты расчета по потреблению и производству электроэнергии схемы РОХ при максимальной циркуляции БЦ 95 %.

Таблица 48. Потребление и производство электроэнергии при циркуляции БЦ в схеме РОХ.

Схема	РОХ	РОХ БЦ 95 %
Потребление с/без компрессора ПГ, кВт:	1186/876	1050/840
Производство, кВт	1602	517

Таким образом, анализ результатов расчета по влиянию циркуляции БЦ на эффективность технологии получения СЖУ в схеме РОХ показал, что с увеличением циркуляции БЦ от 0 до 95 % происходит рост эффективности технологии с 34,13 % до 60 %. Таким образом, возврат отходящих газов СФТ по циркуляции БЦ в реактор РОХ позволяет существенно повысить эффективность технологии получения СЖУ. Количество потребляемого ПГ на технологию снижается на 41 %. При этом тепла хватает для того, чтобы полностью переработать все количество отходящего газа СФТ, то есть без его сжигания. Ограничением в данном случае является накопление инертного азота в цикле.

4.3. Повышение эффективности технологии комбинированным способом.

Как было показано в главе 3, наилучшим способом повышения эффективности технологии является увеличение глубины переработки СО в блоке СФТ. Это достигается при использовании каскадной 2-х ступенчатой схемы синтеза, либо при возврате отходящего газа обратно в реактор синтеза посредством циркуляции МЦ.

Рассмотрим вариант использования 2-х ступенчатой каскадной схемы синтеза при соотношении H_2/CO равное 1,8/1,8 по ступеням в схеме РОХ. В данном случае потребление ПГ на технологию падает с 17357 кВт до 12587 кВт или на 27,5 % (см. рис. 92 ниже). Это соответствует использованию только циркуляции БЦ равной 63 % (см. главу 4.2). При этом анализ показывает, что в отличие от БЦ 63 % при использовании каскадной схемы синтеза в остатке остается больше эксергии отходящего газа ФТ. Это говорит о том, что следует ожидать более высокого увеличения

эффективности технологии в случае использования комбинированной схемы – каскад и БЦ, нежели только БЦ.

Анализ показал, что при использовании каскада, в остатке остается порядка половины всей эксергии отходящего газа СФТ. При этом в отходящем газе остаются в основном легкие углеводороды, из которых можно получить дополнительный СГ в риформере посредством циркуляции БЦ. Результаты расчета представлены на рисунках 92 – 94. Как было показано выше, в процессе циркуляции БЦ происходит накопление азота в цикле. Поэтому в случае комбинированной схемы также ограничимся максимальной циркуляцией БЦ 95 %.

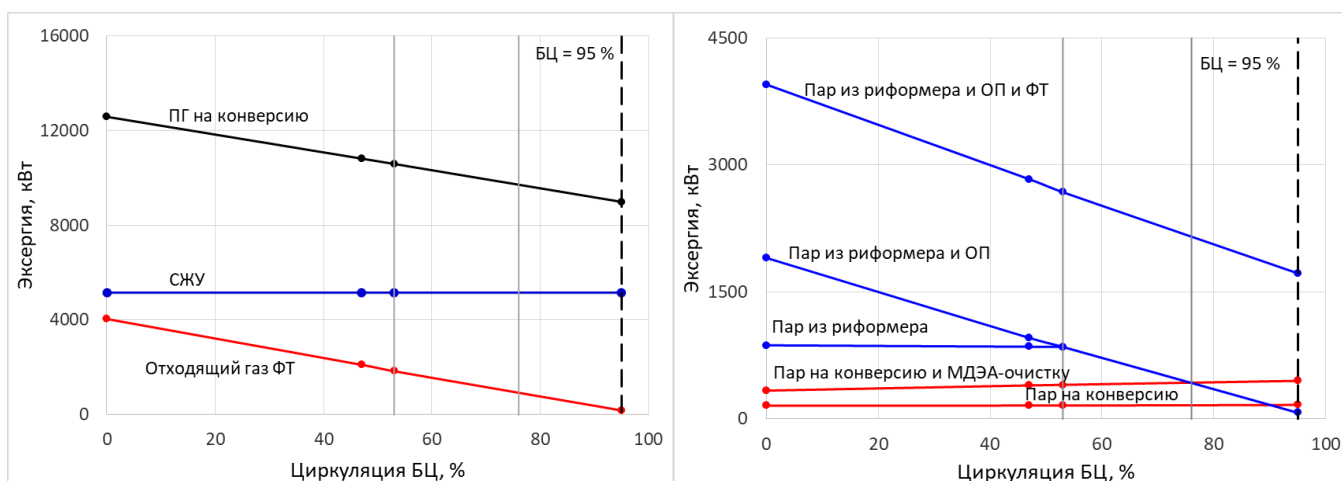


Рисунок 92. Влияние циркуляции БЦ на основные эксергетические потоки в каскадной схеме РОХ 1,8/1,8.

Как видно из полученных результатов, в каскадной схеме при циркуляции БЦ 95 % потребление ПГ снижается с 12587 до 8990 кВт. При этом общее снижение в случае комбинированной схемы составит с 17357 кВт до 8990 кВт или на 48,2 %. Производство пара также снижается, при циркуляции БЦ более 76 % вырабатываемого пара риформером недостаточно для нужд МДЭА-очистки, а при циркуляции БЦ более 89 % уже для нужд конверсии метана. Поэтому в данном случае необходимо использовать пар СФТ. При этом потребление пара на конверсию метана практически постоянно, а потребление на МДЭА-очистку растет, вследствие накопления CO_2 в цикле. Также, поддержание определенного уровня выработки пара в риформере требует сжигания дополнительного топлива в горелках ОП, что в свою очередь не повышает эффективность технологии получения СЖУ.

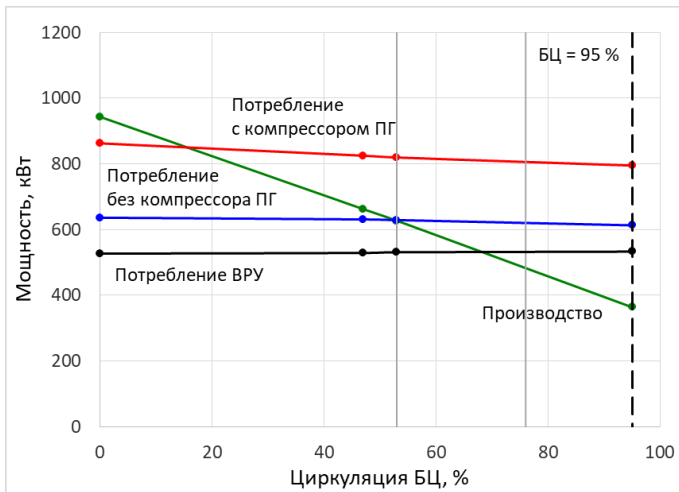


Рисунок 93. Влияние циркуляции БЦ на потребление и производство электроэнергии в каскадной схеме РОХ 1,8/1,8.

Как видно, в остатке остается порядка 74 % от пара ФТ. Вырабатываемой из него электроэнергии недостаточно на потребление даже ВРУ, только при циркуляции БЦ 68 %. Для обеспечения необходимого потребления установки без компрессора ПГ необходимо держать БЦ 53 %, а с учетом компрессора ПГ – БЦ 15 %. При этом использование комбинированной схемы снижает потребление электроэнергии на 25 % в сравнении с использованием только БЦ.

Эффективность комбинированной схемы РОХ показана на рисунке 95. Как видно эффективность схемы с ростом циркуляции БЦ возрастает с 47,5 % в случае каскадной схемы РОХ 1,8/1,8 до 68,53 % с увеличением циркуляции БЦ до 95 %.

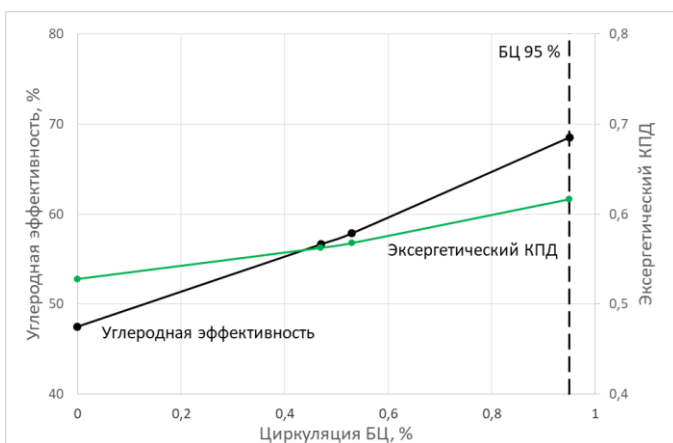


Рисунок 94. Влияние циркуляции БЦ на эффективность каскадной схемы РОХ 1,8/1,8.

Как видно максимальная оптимизация базовой схемы РОХ позволяет в 2 раза повысить эффективность технологии получения СЖУ с 34,13 до 68,53 %. Эксергетический КПД составит 0,617. При этом возможно практически полностью переработать весь отходящий газ СФТ. В таблице 49 представлены основные параметры комбинированной схемы РОХ.

Таблица 49. Основные параметры комбинированной схемы РОХ.

Схема	РОХ 2,0	РОХ 1,8/1,8
	БЦ 0%	БЦ 95%
Углеродная эффективность, %	34,13	68,53
Эксергетический КПД	0,454	0,617
Основные эксергетические потоки, кВт:		
ПГ на технологию	17357	8990
Отходящий газ	8134	170
СЖУ	5154	5154
Пароводяной цикл, кВт:		
Потребление, сумма:	403	450
- Пар на конверсию	214	165
- Пар на МДЭА	189	285
Производство, сумма:	6047	1877
- Пар из риформера	1207	0
- Пар из огневого подогревателя	2819	74
- Пар из ФТ	2047	1803
Электроэнергия, кВт:		
Потребление с/без компрессора ПГ	1186	795
Производство	1602	364

4.5. Обсуждение полученных результатов. Выводы по главе.

В данной главе была рассмотрена технология получения СЖУ ПГ на базе кислородных способов конверсии метана, а именно парциального окисления РОХ и автотермического риформинга АТР, а также пути повышения эффективности технологии.

Анализ показал, что потребление ПГ в рассмотренных способах имеет минимальное значение при оптимальной подаче кислорода на конверсию O_2/CH_4 равном 0,58. При данном значении конверсия метана максимальная. Если подавать меньше кислорода, то конверсия метана снизится, а при подаче больших значений кислород будет вступать во взаимодействие с H_2 и эффективность технологии также будет снижаться. При этом расчеты показали, что при оптимальном значении O_2/CH_4 и H_2/CO потребление ПГ в обеих схемах становится одинаковыми. Таким образом, и углеродная эффективность обеих технологий РОХ и АТР в базовых схемах одинакова и составляет 34,2 %.

Главным отличием данных технологий заключается в количестве подаваемой воды на процесс конверсии ПГ в СГ. Для каталитического автотермического риформинага АТР воды необходимо подавать больше, чем в некаталитический РОХ. При этом минимальное значение H_2O/C в действующих установках АТР в настоящий момент составляет 0,6. При таком значении, соотношение H_2/CO в СГ получается выше 2, а именно 2,13 при оптимальном количестве кислорода. Для снижения этого соотношения до требуемых 2 необходимо возвращать часть CO_2 выделяемого из СГ в блоке МДЭА-очистки в реактор конверсии АТР посредством компрессора или же снижать количество подаваемой воды до соотношения H_2O/C равное 0,34, что на данный момент развития технологии осуществить невозможно, хотя ведутся разработки для работы АТР на сверхнизких значениях H_2O/C .

Так как в реакторе РОХ катализатор конверсии метана не используется, то в риформере ограничений по воде нет. Однако в схеме РОХ минимальное количество воды будет определяться катализатором предриформинга, для которого в настоящий момент минимальное H_2O/C в составляет 0,4. Таким образом, на выходе из реактора предриформинга и его входе в реактор конверсии РОХ вследствие гидрирования высших углеводородов C_{2+} количество воды в перерабатываемом газе снижается до H_2O/C равное 0,21. Сам СГ получается с H_2/CO равным 1,92, то есть ниже требуемых по расчету 2. Поэтому полученный СГ необходимо скорректировать в каталитическом реакторе конверсии CO водяным паром в CO_2 и H_2 , тем самым повысив H_2/CO .

В отличие от АТР, в схеме РОХ окисление происходит водой, которая образовалась в результате реакции горения в реакторе парциального окисления. Данной воды вполне достаточно для проведения среднетемпературной конверсии CO . При этом для поднятия H_2/CO до 2 необходимо подать порядка 13% от всего полученного СГ в реакторе РОХ. При полной подаче потока СГ, соотношение H_2/CO вырастит до 2,75. Таким образом, получается, что эксергетический КПД схем на базе РОХ несколько выше, чем для АТР, 0,454 против 0,448 соответственно.

Надо отметить, что в данной работе анализ АТР велся из расчета получения требуемого состава СГ без возврата CO_2 в риформер, то есть только подачей воды. При этом в обеих схемах РОХ и АТР при оптимальных параметрах в СГ образуется одинаковое количество CO_2 . Если возвращать этот CO_2 , то это положительно скажется на углеродной эффективности технологии, однако дальнейший анализ показал, что это не так. При оптимизации данной схемы с использованием БЦ, количество воды в АТР возрастает выше значения 0,6 за счет возврата части воды с отходящим газом СФТ, однако при этом возвращается и CO_2 с газом синтеза. При использовании же оптимизации блока СФТ, то есть при увеличении степени конверсии CO , необходимо поднимать H_2/CO в СГ. Поэтому в данных схемах влияние CO_2 минимально, а с увеличением глубины переработки отходящих газов ФТ возврат CO_2 не требуется.

Таким образом, в схемах ATR и POX состав сухого СГ будет одинаковым. Обе схемы производят одинаковое количество пара, при этом ATR потребляет больше воды, поэтому в данной схеме будет вырабатываться меньшее количество свободного пара для выработки электроэнергии. Это значение будет меньше на 100 кВт или на 5 %. Так как в реактор ATR подается больше водяного пара, то большая часть метана окисляется водой, как в реакторе предриформера, так и в основном риформере. Вследствие этого снижается и потребление O_2 схемой ATR при одинаковом потреблении ПГ. Так как на получение кислорода расходуется до 80% затрат всей технологии, то в схеме ATR потребление электроэнергии снижается на 3,5 %. Также в рассматриваемых схемах вода производится практически в равных количествах 640 кг/ч.

Проведенный анализ технологии получения СЖУ на базе кислородных способов конверсии метана POX и ATR показывает, что эффективность данных схем за проход очень низкая. При этом в данных схемах выделяется очень большое количество тепла. Тепла СГ хватает на выработку в 2,5 раза больше пара, чем требуется по технологии. С учетом тепла от сжигания отходящих газов СФТ, пара вырабатывается уже на порядок больше, а если учесть пар, вырабатываемый за счет тепла СФТ, то значение по сути лишнего тепла очень высокое. Вследствие этого вырабатывается в 2-2,5 раза больше электроэнергии, чем требуется для работы всей установки, поэтому данный избыток тепла необходимо рационально использовать поднимая тем самым эффективность технологии.

При возврате отходящих газов в реактор конверсии с использованием циркуляции БЦ, как и в случае с паровой конверсией метана приводит к снижению потребления ПГ за счет его замены отходящими газами СФТ. Вследствие этого, количество отходящих газов ФТ подаваемых в качестве топлива будет снижаться, что приводит к снижению выработки пара блоком конверсии.

Как показали результаты расчета, в схеме POX тепла хватает чтобы переработать весь отходящий газ синтеза ограничением является накопление инертных в цикле, в частности N_2 . Помимо азота присутствующего в сырье, в цикле он накапливается вместе с азотом подаваемом с кислородом со стадии извлечения воздуха ВРУ при степени извлечения O_2 равной 99,6 %. Таким образом анализ показывает, что при циркуляции больше 70 % происходит сильное накопление инертных, которые увеличивают затраты на перемещение сред, их нагрев и охлаждение, а также увеличивают размеры оборудования. Однако дальнейшее увеличение БЦ положительно сказывается на эффективности технологии, поэтому в расчетах принято максимальная степень циркуляции БЦ равная 95 %. Углеродная эффективность при этом возрастет до 60 %.

Как видно, в данном случае практически нет необходимости сжигать отходящий газ для подогрева потоков и выработки пара для конверсии и МДЭА-очистки. Для этой цели хватает тепла СГ выходящего из риформера. При этом в остатке остается практически все тепло СФТ, которое используется на производство электроэнергии в количестве 517 кВт.

Данного количества не хватает даже на стадию ВРУ с потреблением 714 кВт. С ростом циркуляции БЦ потребление стадии ВРУ не меняется, в то время как потребление электроэнергии остальными стадиями будет снижаться. В случае без использования компрессора ПГ это снижение составит с 876 до 840 кВт, а в случае использования компрессора ПГ потребление упадет с 1186 до 1050 кВт. Для того чтобы обеспечить потребление установки без учета компрессора ПГ необходимо снизить циркуляцию БЦ до 65 %, а для того чтобы обеспечить и работу компрессора ПГ, необходимо снизить БЦ до 42 %. Эффективность технологии при этом естественно упадет.

Анализ использования БЦ в схеме АТР показал, что как и в случае РОХ оптимальная циркуляция составит те же 95 %, углеродная эффективность будет та же. В остатке останется меньше тепла СФТ, однако его все равно будет хватать на потребление установки.

Стоит отметить, что в случае использования катализатора СФТ с большим количеством образующегося CO_2 (например, железного) необходимо осторожно подходить к увеличению циркуляции БЦ, особенно в схеме РОХ. В данном случае для повышения циркуляции возможно необходимо будет извлекать CO_2 из потока отходящего газа, либо направлять данный поток на дополнительную паровую конверсию метана, что часто применяют в промышленности.

Из проведенного анализа видно, что отходящие газы ФТ наиболее эффективно использовать на самой стадии синтеза, за счет повышения степени конверсии CO , это циркуляция МЦ и 2-х ступенчатый каскадный синтез. Также необходимо снижать соотношение H_2/CO , вследствие этого происходит рост производительности установки из-за роста коэффициента ММР конечного продукта и снижения потерь углерода в виде CO_2 извлекаемом из СГ. Однако в рассматриваемой каскадной технологии получения СЖУ есть ограничение по образованию твердых углеводородов и количеству H_2 , что не позволяет сильно снизить соотношение H_2/CO , максимум до значения 1,8.

При переработке газа в 1-ой ступени соотношение H_2/CO снижается. Для увеличения H_2/CO во 2-ой ступени необходимо повысить соотношение в свежем СГ. В случае РОХ для этого необходимо увеличить поток СГ на конверсию CO , а в схеме АТР необходимо увеличивать количество воды на технологию. Это приводит к тому, что в схеме РОХ высвобождается еще больше тепла для выработки пара, однако “свободного” тепла в схеме АТР все еще достаточно для проведения процесса. При этом что там, что там количество CO_2 в СГ будет одинаково.

Таким образом, использование 2-х ступенчатого каскадного синтеза (или циркуляцию МЦ) при соотношении H_2/CO равное 1,8 в схемах РОХ и АТР можно повысить углеродную эффективность технологии до 47,5 % на 13 % в сравнении с базовой схемой. При этом тепла оставшихся отходящих газов более чем достаточно, поэтому возможно дальнейшее увеличение их глубины переработки, возвращая в риформер посредством циркуляции БЦ.

В данной комбинированной схеме, тепла хватает также до циркуляции БЦ 95 % и выше. Анализ каскадной схемы РОХ 1,8/1,8 БЦ 95 % показал, что эффективность данной схемы

составляет 68,53 %, что выше эффективности схемы РОХ 2,0 БЦ 95 % равной 60 % и эффективности базовой схемы РОХ 2,0 равной 34,13 %.

Анализ показал, что в рассмотренной каскадной схеме при данной циркуляции БЦ в риформере вообще не производится пара, поэтому весь пар вырабатывается только за счет тепла СФТ. При этом в остатке остается порядка 74 % тепла синтеза, остальные 26 % затрачиваются на конверсию и МДЭА-очистку. Стоит отметить, что в случае схемы АТР возможно достичь такой же эффективности что и РОХ при максимальной циркуляции БЦ 95 %. Только в этом случае, вследствие потребления большего количества воды, в остатке останется не 74% тепла СФТ, а около 50 %.

Электроэнергии в данном случае, как и в схеме РОХ 2,0 БЦ 95% не хватает даже на стадию разделения воздуха ВРУ, для этого необходимо снижать циркуляцию БЦ и, соответственно, эффективность технологии. При циркуляции БЦ 68 % электроэнергии хватает только на стадию ВРУ. Для обеспечения необходимого потребления установки без компрессора ПГ необходимо держать БЦ 53 %, а с учетом компрессора ПГ – БЦ 15 %. При этом использование комбинированной схемы снижает потребление электроэнергии на 25 % в сравнении с использованием только циркуляции БЦ.

Из проведенного анализа результатов расчета по увеличению эффективности технологии получения СЖУ на базе кислородных способов конверсии метана можно сделать следующие выводы:

1) Эффективность кислородных схем РОХ и АТР одинаковая. Значение углеродной эффективности базовых схем РОХ/АТР составляет 34,2 %. Оптимальное соотношение O_2/CH_4 в обоих случаях составляет 0,58, при данном значении потребление ПГ минимально. Помимо аппаратного оформления, все различия схем РОХ и АТР заключаются в количестве подаваемой воды на процесс конверсии метана. В случае АТР необходимо подавать больше воды, вследствие чего снижается потребление O_2 и соответственно потребление электроэнергии. При этом схемы производят одинаковое количество пара, однако в случае АТР из-за большего потребления воды снижается производство электроэнергии на 5 % в базовом варианте. Поэтому эксергетический КПД схем на базе РОХ несколько выше, чем для АТР, 0,454 против 0,448 соответственно. Как показал анализ, обе схемы обладают большим избытком тепла, что приводит к выработке электроэнергии в 2 раза большим, чем требуется по технологии. Это позволяет переработать весь отходящий газ СФТ. Самой затратной стадией является стадия криогенного извлечения кислорода ВРУ, на которую приходится порядка 70-80 % всех энергозатрат технологии.

2) В случае переработки отходящего газа ФТ в блоке получения СГ из-за накопления инертных в цикле максимальная циркуляция БЦ составит 95 %. Эффективность данных схем

возрастает с 34,2 до 60 %. Количество инертного азота в перерабатываемом газе возрастает в 6 раз, с 2,5 % до 15 % мольн. При этом основной рост происходит после значения циркуляции равной 70 %. Накопление в цикле N_2 приводит к дополнительным затратам связанным с перекачкой данного газа и к его нагреву. Помимо этого будут увеличиваться размеры оборудования. Азот в схеме поступает вместе с кислородом со стадии ВРУ с чистотой 99,5%, поэтому со снижением его чистоты, количество азота и затраты будут расти.

3) Повышение конверсии СО в блоке СФТ посредством использования каскадной схемы или циркуляции МЦ, а также оптимизация соотношения H_2/CO приводит к росту эффективности технологии с 34,2 до 47,5 %. Анализ показал, что после оптимизации стадии СФТ остаточного тепла достаточно для переработки всего оставшегося отходящего газа с использованием циркуляции БЦ. Таким образом, максимальная эффективность кислородных схем РОХ/АТР достигается при комбинированном способе переработки отходящего газа СФТ с циркуляцией БЦ равной 95 % и составляет 68,53 %. При этом весь пар по схеме вырабатывается только за счет тепла СФТ. В схеме РОХ в остатке остается порядка 74 % тепла СФТ, в схеме АТР около 50 %. Остаточного тепла СФТ в комбинированных схемах недостаточно для выработки нужного количества электроэнергии даже на стадию получения кислорода ВРУ. Поэтому, как и в случае с паровой конверсией необходимо либо снижать циркуляцию БЦ, либо сжигать дополнительный ПГ, все это приводит к снижению эффективности технологии. При этом использование комбинированной схемы снижает потребление электроэнергии на 25 % в сравнении с использованием только циркуляции БЦ.

4) На каждой стадии переработки отходящего газа ФТ комбинированной схемы АТР, необходимо увеличивать подачу воды на конверсию, в то время как в схеме РОХ дополнительной воды подавать не надо. При повышении степени конверсии СО необходимо вырабатывать дополнительный H_2 , то есть повышать соотношение H_2/CO в СГ, а в случае циркуляции БЦ необходимо компенсировать подачу CO_2 вместе с отходящими газами СФТ. Таким образом это приводит к тому, что в схеме АТР остается меньше остаточного тепла, но его все равно достаточно для переработки всего отходящего газа СФТ. С другой стороны, увеличение подачи воды приводит к тому, что в схеме АТР снижается потребление O_2 и соответствующие энергозатраты. Данная разница будет возрастать с ростом необходимого соотношения H_2/CO в СГ.

5) В рассматриваемом процессе, СФТ вырабатывает очень малое количество CO_2 , поэтому его возврат с отходящими газами синтеза не вызывает трудностей. Однако при использовании катализатора синтеза с большим производством CO_2 (например, железным) достигнуть высокой эффективности затруднено. Для переработки данного газа, его необходимо подавать отдельно в паровой риформер, либо выделять из потока CO_2 .

Глава 5. Сравнение паровых и кислородных схем технологии получения СЖУ.

В данной работе был проведен эксергетический анализ технологии получения СЖУ из ПГ. Была рассмотрена 2-х стадийная технология, в которой СЖУ напрямую получают на стадии синтеза, без стадии гидрооблагораживания продукта. В качестве 1-ой стадии получения СГ для блока синтеза были рассмотрены паровая (SMR) и пароуглекислотная (SDR) конверсия метана, а также кислородная конверсия (POX и ATR). В качестве 2-ой стадии технологии был рассмотрен процесс СФТ в котором производятся только жидкие и газообразные углеводороды.

Было рассмотрено влияние основных параметров конверсии метана, таких как температура, соотношение пар/газ, а также количество подаваемого CO_2 и O_2 на энерготехнологию получения СЖУ. В части блока СФТ в работе рассмотрено влияние соотношения H_2/CO в перерабатываемом СГ на параметры синтеза и энерготехнологию в целом. Проанализированы варианты использования отходящих газов СФТ при переработки их в реакторе СФТ с целью повышения конверсии CO , а также в реакторе конверсии метана, для переработки образовавшихся в результате синтеза углеводородов и получения дополнительного количества СГ.

Найдено, что в случае базовых схем, при использовании отходящих газов ФТ только в качестве топлива, наиболее эффективной будет схема с пароуглекислотной конверсией SDR МДЭА с температурой конверсии $960\text{ }^\circ\text{C}$ и соотношением пар/газ равным 2,1. Эффективность данной схемы выше эффективности оптимальной схемы POX/ATR с соотношением O_2/CH_4 равным 0,58 на 13,5 %. В таблице 50 представлены основные параметры данных схем.

Из результатов расчета видно, что базовая схема с паровым риформером SDR МДЭА показывает эффективность 47,7 %, а с кислородным риформером POX/ATR всего 34,2 %. В случае кислородной схемы вырабатывается более чем в 2 раза больше пара от сжигания отходящего газа ФТ, это происходит вследствие того, что для парциального окисления подвод тепла не нужен, в отличие от парового риформинга. При этом для получения СГ необходимо затратить в 5 раз меньше водяного пара, что также снижает образование CO_2 и соответственно затрат тепла на его извлечение. Все это приводит к тому, что в схеме POX в остатке остается гораздо больше свободного тепла в виде водяного пара, который поступает на выработку электроэнергии. Паровые схемы потребляют в среднем в 2 раза меньше электроэнергии, чем кислородные, в основном из-за отсутствия стадии извлечения кислорода. Производство же электроэнергии наоборот ниже в 3,5 раза.

Таблица 50. Основные параметры эффективных базовых схем за проход.

Схема	SDR МДЭА	POX/ATR
	960-2,1	0,58
Углеродная эффективность, %	47,7	34,2
Эксергетический КПД	0,505	0,454
Основные эксергетические потоки, кВт:		
ПГ на технологию	13000	17357
Отходящий газ	8680	8134
СЖУ	5154	5154
Пароводяной цикл, кВт:		
Потребление, сумма:	1950	403
- Пар на конверсию	913	214
- Пар на МДЭА	1037	189
Производство, сумма:	3667	6047
- Пар из риформера	1620	1207
- Пар из огневого подогревателя	-	2819
- Пар из ФТ	2047	2047
Электроэнергия, кВт:		
Потребление с/без компрессора ПГ	618/380	1186/876
Производство	458	1602

В кислородных схемах в отличие от паровых наблюдается более высокая степень конверсии метана, которая позволяет получать больше СГ с единицы ПГ. Однако при этом, в кислородных схемах происходит большие потери углерода в виде CO_2 образованном в СГ при конверсии метана и в ДГ при сжигании отходящих газов СФТ. В случае схемы SDR МДЭА потери углерода составят 3,06 кг CO_2 /кг СЖУ, а в случае POX/ATR – 5,19 кг CO_2 /кг СЖУ. Стоит отметить, что без возврата CO_2 , углеродная эффективность паровых схем SDR ГИБРИД и SMR МЕМБРАНЫ будет ниже эффективности кислородных.

Также, в результате конверсии в кислородных способах образуется много воды, тогда как в паровых образуется много H_2 , поэтому в кислородных способах ее надо отводить с установки, тогда как паровая требует подачи питательной воды. Для снижения подачи питательной воды в паровых схемах необходимо увеличивать глубину использования H_2 в процессе.

Рассмотрим результаты по повышению эффективности технологии за счет переработки отходящих газов СФТ. Как показал анализ, наиболее эффективным способом является увеличение

степени конверсии СО в процессе СФТ. Это достигается применением каскадной схемы или с помощью МЦ. Оставшиеся после этого углеводороды в отходящем газе ФТ целесообразно перерабатывать в блоке получения СГ для увеличения его производства.

Так как, для проведения стадии паровой конверсии метана необходимо подводить тепло, а также то, что паровая конверсия потребляет очень много пара для которого также необходимо тепло, то в данных схемах нет возможности глубоко переработать отходящий газ СФТ. Поэтому для паровых схем наиболее оптимальным будет только повышение степени конверсии СО в блоке СФТ. В отличие от паровых схем, кислородные обладают большим количеством свободного тепла, поэтому здесь возможно переработать практически весь отходящий газ синтеза, путем применения комбинированного способа переработки отходящего газа ФТ. Ограничением является только накопление инертнов в цикле. В таблице 51 представлены основные параметры оптимизированных схем получения СЖУ на базе паровой (SDR МДЭА) и кислородной (РОХ) конверсии метана.

Таблица 51. Основные параметры оптимизированных схем.

Схемы	SDR МДЭА каскад 2,0/1,9 БЦ 0 %	РОХ каскад 1,8/1,8 БЦ 95 %
Углеродная эффективность, %	55,72	68,53
Эксергетический КПД	0,554	0,617
Основные эксергетические потоки, кВт:		
ПГ на технологию	10922	8990
Отходящий газ на топливо	6016	170
СЖУ	5154	5154
Пароводяной цикл, кВт:		
Потребление, сумма:	1661	450
- Пар на конверсию	795	165
- Пар на МДЭА	866	285
Производство, сумма:	2839	1877
- Пар из риформера	984	0
- Пар из огневого подогревателя	-	74
- Пар из ФТ	1855	1803
Электроэнергия, кВт:		
Потребление с/без компрессора ПГ	516/320	795/613
Производство	280	364

Как видно из результатов расчета, максимальная эффективность технологии получения СЖУ будет в случае использования кислородных схем получения СГ. Эффективность комбинированной схемы РОХ составляет 68,53 %, в то время как наиболее эффективная паровая схема SDR МДЭА показывает углеродную эффективность равную 55,72 %. Стоит отметить, что данная паровая схема оптимальная для случая классического парового риформера. Дальнейшее повышение эффективности паровых схем возможно только с использованием противоточной конструкции риформера, в которой происходит значительная экономия топлива. Таким образом, при дальнейшей оптимизации паровых схем можно достигнуть максимальной эффективности порядка 62,59 %, но это все равно ниже эффективности, достигаемой в кислородных схемах. В настоящий момент технология конвектного риформера ограничена и целесообразна только для заводов очень малой мощности.

Как показывают результаты сравнения в таблице 51 в кислородной схеме отходящие газы практически не сжигаются, а полностью перерабатываются для получения синтез-газа и конечного продукта. Тем самым потери углерода происходят только в основном на стадии МДЭА-очистки СГ и составляют 1,02 кг CO₂/кг СЖУ. В то время как в паровой схеме эти потери составят 2,21 кг CO₂/кг СЖУ.

Оптимизированная кислородная схема потребляет почти в 4 раза меньше пара и производит в 1,5 раза меньше, причем пар производится только за счет тепла СФТ. Это говорит о высокой экономии стоимости оборудования пароводяного цикла завода, а также на печи подогревателя. При этом производство электроэнергии оптимальной кислородной схемы остается выше, чем в паровой. Единственный недостаток кислородной схемы заключается в наличии стадии разделения воздуха, вследствие чего потребление электроэнергии в кислородных схемах в 2 раза выше, нежели в паровых.

Глава 6. Практическая реализация технологии.

Рассматриваемая в данной работе 2-х ступенчатая технология получения СЖУ из ПГ по методу синтеза Фишера-Тропша уже в течении нескольких лет отработывается в компании ООО “ИНФРА технологии”. Так как сердцем данной технологии является непосредственно катализатор СФТ, то на первых этапах основное внимание было уделено именно получению катализатора, позволяющего получать СЖУ непосредственно после реактора синтеза, минуя стадию гидрооблагораживания. Данный катализатор и различные его модификации был многократно испытан в лабораторном масштабе в трубе $\phi 12,7 \times 2000$ мм. Испытания проводились на 4-х оригинальных лабораторных стендах на базе ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк. В процессе испытания были успешно подтверждены его заявленные свойства и характеристики.

После этого, в 2010 году на технологической площадке компании ООО “ИНФРА технологии” в г. Дзержинский, была спроектирована, построена и введена в эксплуатацию опытная установка полного цикла получения СЖУ из метана представленная на рис. 95. Данная установка была предназначена для проведения испытаний катализатора синтеза в реакторе близком к промышленному масштабу, подтверждения и демонстрации технологии получения СЖУ.



Рисунок 95. Экспериментальная установка MARK 1 [170].

Установка состоит из стадии очистки метана от серосодержащих соединений, конверсии метана в СГ, очистки полученного СГ от CO_2 , осушки и компримирования очищенного СГ и непосредственно стадии СФТ. Технологическая схема установки представлена на рис. 96.

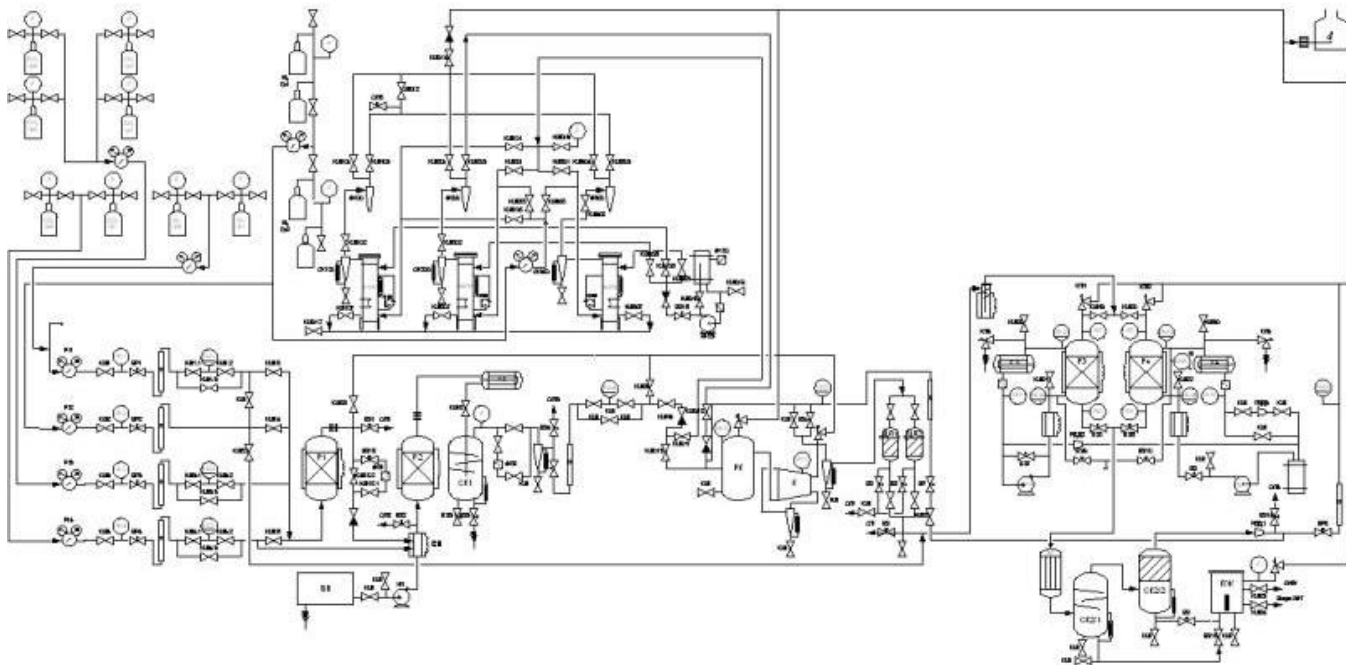


Рисунок 96. Технологическая схема экспериментальной установки МАРК 1.

Метан под давлением 6 бар подается из баллонов на сероочистку, которая осуществляется при температуре $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего очищенный газ смешивается с перегретым паром и CO_2 также поступающим из баллонов и подается в реактор конверсии метана при температуре $750\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$. После этого полученный СГ охлаждается до комнатной температуры и из него в сепараторе отделяется влага. Полученный сухой СГ далее подается в абсорбтер для щелочной очистки от CO_2 и сжимается в компрессоре до 22 бар. После прохождения осушки на цеолитовых ловушках готовый СГ поступает на стадию СФТ. Сама стадия синтеза состоит из 2-х параллельно соединенных реакторов, полученные продукты синтеза охлаждаются и разделяются на газообразные и жидкие углеводороды, а также воду. Жидкие углеводороды поступают в приемник продуктов, а газообразные подаются на сжигание на свечу.

Данная установка была рассчитана на переработку до $1,5\text{ м}^3/\text{час}$ по метану с производительностью по СЖУ равной до 14 л/сутки. Установка прошла опробацию, была подтверждена как сама технология СФТ, так и вся технология получения СЖУ. Были проведены исследования работы различных однотрубных реакторов синтеза с размерами трубы до $\phi 19,05 \times 3000\text{ мм}$. Испытаны различные катализаторы синтеза при различных условиях и режимах

работы. В последствие данная установка была приобретена ООО “ВНИИГАЗ Газпром” в части получения СГ.

С целью увеличения функциональности, в компании была спроектирована и изготовлена установка следующего поколения МАРК 2, которая позволяет испытывать реактора СФТ с большими размерами труб до $\phi 25,4 \times 6000$ мм (рис. 97). Пуск установки произошел в июле 2014 года и по сегодняшний день успешно эксплуатируется на технологической площадке компании.

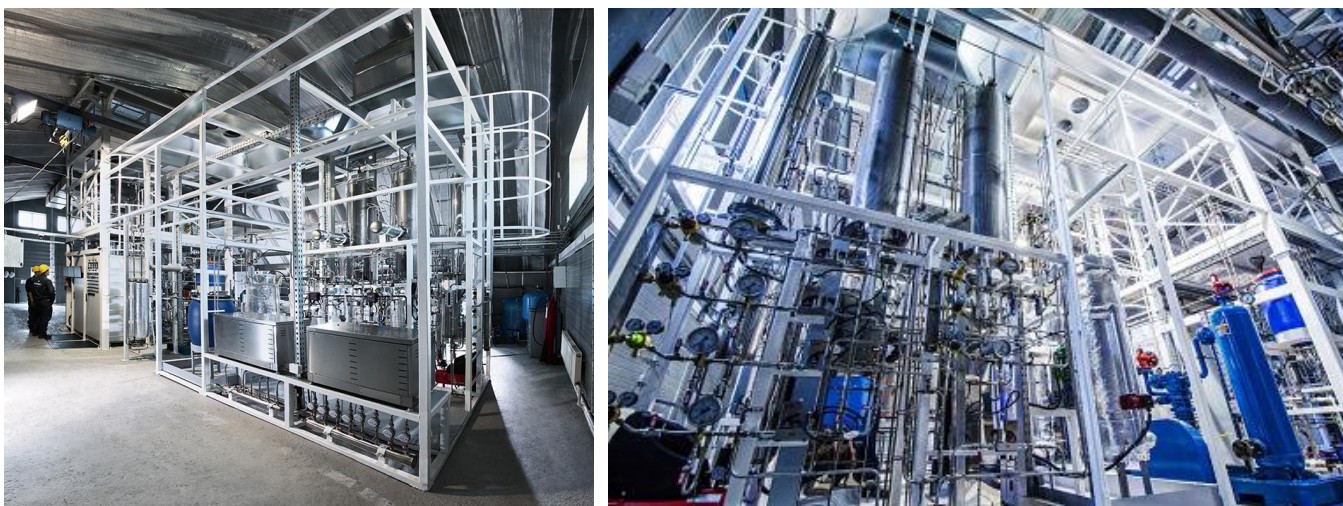


Рисунок 97. Экспериментальная установка МАРК 2 [170].

Производительность данной установки также составляет до 14 л/сутки СЖУ, при потреблении метана до 1,5 н.м³/ч метана. Технологическая схема данной установки ничем не отличается от 1-го варианта МАРК 1, однако в данном случае конверсия метана проводится при более высокой температуре до 900 °С, а очистка от CO₂ осуществляется циркулирующим раствором МДЭА с выделением CO₂ в регенераторе. Также данная установка характеризуется высокой степенью автоматизации и контроля основных технологических параметров.

На основе экспериментальных данных многочасовых пробегов, полученных с описанных выше установок, а также по результатам проведения термодинамического анализа различных технологий, представленных в данной работе, была спроектирована и построена демонстрационная установка МАРК 100 (рис. 98). Данная установка располагается в г. Вартон, штат Техас, Америка и рассчитана на потребление до 10 млн.м³/год ПГ при проектной мощности по СЖУ равной 4100 т/год.



Рисунок 98. Демонстрационная установка получения СЖУ МАРК 100 [171].

В демонстрационной установке МАРК 100 нами была предложена схема, соответствующая рассмотренной в данной работе схеме SDR ГИБРИД. Основными техническими решениями, заложенными в установке, являются:

- 1) Очистка от серосодержащих соединений за счет их гидрирования водородом, выделяемого из мембран;
- 2) Предриформинг;
- 3) Пароуглекислотная конверсия метана при температуре 900 °С и соотношении пар/газ равном 2,5;
- 4) Извлечение CO_2 из СГ посредством МДЭА-очистки и его возврат на стадию конверсии метана;
- 5) Регулировка окончательного соотношения H_2/CO за счет мембранного блока;
- 6) Каскадный 2-х вухступенчатый СФТ за проход, с соотношением H_2/CO по ступеням равном 2,15/2,0;
- 7) Возможность циркуляции БЦ отходящих газов ФТ в блок конверсии.

На рисунке 99 представлена принципиальная блок-схема данной установки МАРК 100.

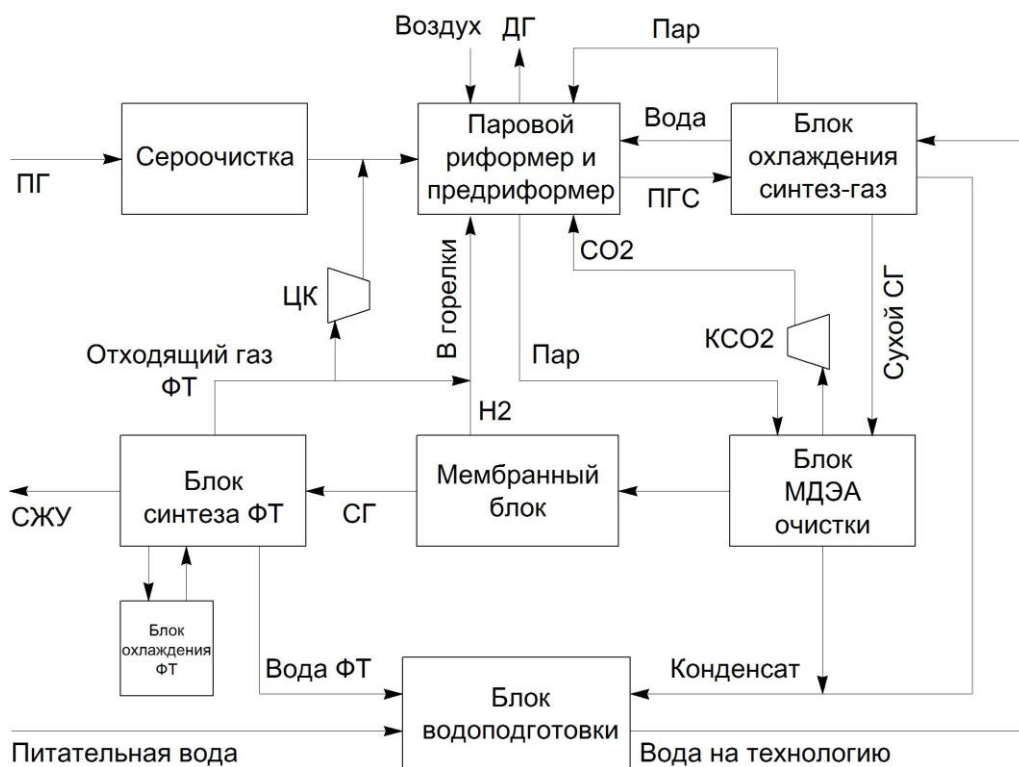


Рисунок 99. Принципиальная блок-схема демонстрационной установки MARK 100.

Благодаря принятым техническим решениям, установка получилась компактной и капиталоемкой с высокой эффективностью переработки. Все модули располагаются в габаритах морских контейнеров, что обеспечивает легкую транспортабельность установки. Открытие завода состоялось 30 декабря 2016 года, в настоящее время происходит его пуско-наладка [172]. Выход на рабочий режим планируется к концу 2018 года.

Основные результаты и выводы.

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 метана и снижать количество подаваемой воды. Оптимизация параметров синтеза ФТ является более действенным способом повышения эффективности процесса, чем оптимизация параметров конверсии метана. 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 ФТ 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 синтеза ФТ. Вследствие этого достигается большая эффективность по сравнению с паровой конверсией. Таким образом, максимальная углеродная эффективность технологии получения СЖУ из ПГ составит 68,53 %.

Список использованной литературы:

1. Key World Energy Statistics. International Energy Agency (IEA), France, 2016. URL: <http://large.stanford.edu/courses/2017/ph241/kwan1/docs/KeyWorld2016.pdf> (дата обращения: 25.10.2017).
2. Писаренко Ж.В., Духно С.И. Тенденции развития государственного регулирования энергетических рынков // Записки горного института. 2008. Т.179. С. 120-121.
3. Национальное Рейтинговое Агенство. Развитие нефтегазового комплекса в России за 2014 год. По состоянию на 02.02.2015. URL: http://www.national.ru/sites/default/files/other/neftegaz_2014.pdf (дата обращения: 16.09.2017).
4. Куниловский А.П. Россия в энергетической сфере // Мировая энергетика. 2006. № 6.
5. Всероссийская научно-практическая конференция: проблемы и перспективы комплексного использования низконапорного газа в устойчивом развитии социальной сферы газодобывающих регионов (Надым, март 2003 г.): материалы / М., ООО ИРЦ Газпром, 2003, стр. 214.
6. David A. Wood, Chikezie Nwaoha, Brian F. Towler. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2012. V. 9. P. 196-208.
7. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. LII. № 6. С. 53-62.
8. Глебова О.С. Эффективность промышленного производства синтетических углеводородов из природного газа в России: дис... канд. экон. наук. М., 2013. 171 с.
9. Tan S., Liang R., Xu Y., Dong L. Techno-economic comparison of Gas-to-liquids with Liquefied natural gas – Technical development, Plant efficiency, market potential and capital cost // Hydrocarbon world. 2009. V. 4. № 1. P. 75-77.
10. Taylor G., Azeez T. Synthetic fuels – the contractor viewpoint based on the Pearl GTL project. 2011. P.8
11. Rostrup-Nielsen J., Dybkjaer I., Aasberg Petersen K. Synthesis Gas for Large Scale Fischer-Tropsch Synthesis / American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry: Preprints Washington, DC, 2000. V. 45. P. 186-189.
12. International conference DGMK (Dresden, October 2006): Zenarro R., Hugues F., Caprani E. Synthesis Gas Chemistry. 2006. P. 108.
13. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Иностранная литература, 1954. 516 с.

14. Синтетическая нефть, способ ее получения, катализатор для этого способа и способ получения катализатора: пат. 2326101 Рос. Федерация. № 2006146570/04; заявл. 27.12.06; опубл. 10.06.08, Бюл. № 16. 7 с.
15. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша. Исторический обзор // Катализ в промышленности. 2015. V. 15. № 5.
16. Катализатор для синтеза углеводородов из СО и Н₂ и способ его получения: патент 2405625 Рос. Федерация. № 2009122688/04; заявл. 16.06.09; опубл. 10.12.10, Бюл. № 34. 15 с.
17. Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в синтезе Фишера-Тропша на кобальтовых катализаторах // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 11. С. 1176-1189.
18. Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолитсодержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша // Нефтехимия. Т. 55. № 1. С. 48-53.
19. Sineva L.V., Morkovich V.Z., Khatkova E.Yu. Fischer-Tropsch synthesis in the presence of composite catalysts with different types of active cobalt // Mendeleev Communications. 2013. № 23. P. 44-45.
20. Калечица И.В. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1980. 615 с.
21. Steynberg A., Dry M.E. Fisher-Tropsch Technology. Elsevier Science & Technology, 2004. 722 p.
22. Maitlis P.M. de Klerk A. Greener Fischer-Tropsch process for fuels and feedstocks. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co, KGaA, 2013. 372 p.
23. Adesina A.A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 138(2). P. 345-367.
24. Dry M.E. Catalysis, Science and Technology. – Berlin Heidelberg New York.: Springer, 1981. V. 1, 159 p.
25. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. М.: Мир, 1987. 248 с.
26. Udaya V., Rao S., Gormley R.J. Bifunctional catalysis in syngas conversion // Catal. Today. 1990. V. 6. P. 207.
27. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. 2000. Т. XLIV. № 1. С. 43-55.
28. Jacobs P.A., D van Wouwe. Selective synthesis of hydrocarbons via heterogeneous Fischer-Tropsch chemistry // Journal of Molecular Catalysis. 1982. V. 17. P. 145-160.
29. Jager B., Espinoza R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis // Catal. Today. 1995. V. 23. P. 17-28.

30. Хасин А.А. Основные пути переработки природного газа в компоненты топлив и ценные химические продукты: учебное пособие для магистрантов и аспирантов. Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ 2015. 100 с.
31. Eilers J., Posthuma S. A., Sie S. The shell middle distillate synthesis process (SMDS) // *Catal. Lett.* 1990. V. 7. P. 253-270.
32. Veolia Water Technologies. Case Study Pearl GTL (Shell), Zero Liquid Discharge Plant. URL: <http://www.veoliawaterstna.com/news-resources/case-studies/shellpearlgtl.htm> (дата обращения: 02.11.2016).
33. В. Кайма. Катализ в С1-химии. Л.: Химия, 1987. 296 с.
34. Лapidус А.Л. Научные основы синтеза жидких углеводородов из СО и Н₂ в присутствии кобальтовых катализаторов // *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1991, № 12, с. 2681—2698.
35. Shi B., Keogh R.A., Davis B.H. Fischer–Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2005. V. 234. Iss. 1–2. P. 85-97.
36. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer – Tropsch Catalysts for Synthesis of LongChain Hydrocarbons and Clean Fuels // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 1692–1744.
37. Cano F.M. Manganese promotion in titania-support cobalt Fischer-Tropsch catalysis: PhD thesis. Netherlands, 2006. 178 p.
38. Davis B.H. Fischer-Tropsch synthesis: comparison of performances of iron and cobalt catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46 (26). P. 8938-8945.
39. Steynberg A.P., Espinoza R.L., Jager B., Vosloo A.C. High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice// *Appl. Catal. A: General.* 1999. V. 186. P. 41-54.
40. Steyns M., Froment G.F. Hydroisomerization and hydrocracking. Kinetic analysys of rate data for n-decane and n-dodecane// *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981. V. 20. P. 660-668.
41. Lampert A. Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons. Upton, N.Y.: Brookhaven National Laboratory, 1983.
42. Hoek A. Synthesis Gas Chemistry (Dresden, Germany, October 2006): proc. of the DGMK/SCI-Conference. 2006. P. 75.
43. Zhang Y., Jacobs G., Sparks D.E., Dry M.E., Davis B.H. CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts // *Catal. Today.* 2002. V. 71. P. 411-418.
44. Akin A.N., Ataman M., Aksoylu A.E., Onsan Z.I. CO₂ fixation by hydrogenation over coprecipitated Co/Al₂O₃ // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 2002. V. 76. P. 265-270.
45. Rohani A.A., Khorashe F., Safekordi A.A., Tavassoli A. Effect of recycle gas composition of the performance of Fischer-Tropsch catalyst // *Petrol. Sci. and Technol.* 2010. V. 28. P. 458.

46. T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz, G. Schaub, S. Nam, K. Jun, M. Choi, G. Kishan, K. Lee. Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 186. P. 201-213.
47. V. Mordkovich, L. Sineva, V. Ermolaev, E. Mitberg, I. Solomonik. SynFuel Symposium (Munich, Germany, 29-30 June 2012): CO₂ tolerant highly productive composite Fischer-Tropsch Co catalyst.
48. Сайт компании Velocys. URL: <http://www.velocys.com> (дата обращения: 13.09.2017).
49. Хасин А.А. Новые подходы к организации процесса синтеза Фишера-Тропша. Использование реакторов с каталитически активными мембранами // *Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.* 2003. Т. XLVII. № 6. С. 36-47.
50. Peter M. Maitlis, Arno de Klerk. Greener Fischer-Tropsch Processes. Weinheim, Germany.: Wiley-VCH, 2013. 372 p.
51. Лapidус А.Л., Елисеев О.Л. Синтез углеводородов из СО и Н₂ // *Газохимия.* 2008. № 1. С. 26-30.
52. Ullman's encyclopedia of Industrial chemistry. Weinheim, Germany.: Wiley-VCH, 2007.
53. Spath P.L., Dayton D.C. Preliminary Screening Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass Derived Syngas. Golden: National Renewable Energy Lab Golden Co., 2003.
54. Rostrup-Nielsen J.R. Steam reforming catalysts. Copenhagen: Danish Technical Press, 1975.
55. Крылов О.В. Новое в водородной технологии // *Катализ в промышленности.* 2004. № 3. С. 57.
56. Lurgi. Hydrocarbons, Gas and Chemicals. 1999. URL: <http://www.lurgi.com> (дата обращения: 06.11.16).
57. Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Norskov J.K. Hydrogen and synthesis gas by steam and CO₂ reforming// *Advances in Catalysis.* 2002. V. 47. P. 65-139.
58. Slagtern A., Oblbye U., Blom R., Dahl I. M., Fjellvag H. In situ XRD characterization of La-Ni-Al-O model catalysts for CO₂ reforming of methane// *Applied Catalysis A: General.* 1996. V. 145. P. 375-388.
59. Subramani V., Sharma P., Zhang L., Liu K., Song C. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies // *Hydrocarbon Processing for H₂ Production.* - New-York.: Wiley, 2010. P. 14-126.
60. Вакк Э.Г., Шуклин Г.В., Лейтес И.Л. Получение технологического газа для производства аммиака, метанола, водорода и высших углеводородов: учебное пособие. М., 2011. 480 с.

61. Aasberg-Petersen, K., Bak Hansen, J.-H., Christiansen, T.S., Dybkjær, I., Seier Christensen, P., Stub Nielsen, C., Winter Madsen, S.E.L., Rostrup-Nielsen, J.R. Technologies for large-scale gas conversion // *Appl. Cat. A: General*. 2001. V. 221. P. 379-387.
62. Зевелев Е.Д., Вакк Э. Г., Семенов В. П. и др. Влияние геометрических параметров зернистого слоя гранул катализатора на порозность, в кн.: *Химия и технология азотных удобрений. Производство синтез газа и аммиака* // Труды ГИАП. 1976. Вып. 41. С. 24-30.
63. Aasberg-Petersen, K., Christensen, T.S., Dybkjær, I., Sehested, J., Østberg, M., Coetzen, R.M., Keyser, M.J., Steynberg, A.P. *Fischer-Tropsch Technology*. Elsevier, 2004. 258 p.
64. Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П. *Теория и практика химической энерготехнологии*. М.: Химия, 1988. 280 с.
65. Rostrup-Nielsen J.R., Rostrup-Nielsen T. Large-scale hydrogen production // *Cattech*. 2002. V. 6 (4). P. 150-159.
66. *International Symposium on Large Chemical Plants (Antwerp, Belgium, 1998): Madsen S.W. Advanced Reforming Technologies for Synthesis Gas Production*, 1998.
67. *Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака.* / под редакцией Мельникова Е.Я. М.: Химия, 1986. 512 с.
68. Семенов В.П. *Производство аммиака*. М.: Химия, 1985. 368 с.
69. Özkara-Aydınoglu, S. Thermodynamic Equilibrium Analysis of Combined Carbon Dioxide Reforming with Steam Reforming of Methane to Synthesis Gas // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 12821-12828.
70. Teuner C., Neumann P. Linde. CO through CO₂ reforming. The Calcor standart and Calcore economy process // *Oil Gas European Magazine*. 2001. № 27(3). P. 44-46.
71. Оголаджи Ч.Ч., Анищенко О.В. Анализ работы установки регенерации МЭА // *Современные наукоемкие технологии*. 2014. Т. 2. С. 103.
72. *Gas purification* / Kohl, Arthur L.– 5th ed. Houston, Texas.: Gulf Publishing company, 1997.
73. Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Norskov J.K. Hydrogen and Synthesis gas production be steam and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. 2002. V. 47. P. 65-139.
74. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation// *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 212. P. 17-60.
75. Song X., Guo Z. Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas // *Energy Conversion and Management*. 2006. V. 47. P. 560-569.
76. Rostrup-Nielsen J.R. Primary reforming of liquid hydrocarbon process field streams // *Ammonia plant safety*. 1973. V. 15. P. 82.

77. API Standard 530 / Calculation of Heated-tube Thickness in Petroleum Refineries. - 7th edition, 2015. P. 264.
78. Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J., Bak Hansen J.-H. Activity of steam reforming catalysts: Role and assessment // *All. Cat.* 1988. V. 43. P. 287-303.
79. Dybkjær I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes // *Fuel Proc. Techn.* 1995. V. 42. P. 85-107.
80. Chemical Reactor Technology for Environmentally Safe Reactors and Products (Ontario, Canada, Aug-Sept 1991): NATO ASI Study / Dordrecht. Kluwer Academic Publishers, 1991. P. 249.
81. Rostrup-Nielsen J.R. Catalytic Steam Reforming // *Catalysis, Science and Technology.* - Berlin: Springer, 1984. - P. 1.
82. Mohri T., Takemura K., Shibasaki T. Feature of Creep Rupture Damage of Nb containing Catalyst Tubes for Steam Reformer Furnace / *Ammonia Plant Saf.* 1993. V. 33. P. 86.
83. Rostrup-Nielsen T. High flux steam reforming // *Hydrocarb. Eng.* 2002. V. 7(8). P. 51-57.
84. Gøl J.N., Dybkjær I. Options for hydrogen production // *HTI Quarterly Summer.* 1995. P. 27.
85. Christensen T.S., Rostrup-Nielsen J.R. Deactivation and testing of hydrocarbon processing catalysts // *ACS Symposium Series.* 1996. V. 634.
86. Jurriaan Boon, Eric van Dijk. Adiabatic Diesel Pre-reforming. Literature Survey, 2008. URL: <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2008/e08046.pdf> (дата обращения 18.12.2016).
87. Dybkjær I., Madsen S.W. Advanced reforming technologies for hydrogen production // *Int. J. Hydrocarb. Eng.* 1998. V. 3 (1). P. 56.
88. Sarah Lögdberg, Hugo A. Jakobsen. The Reforming and Fischer-Tropsch processes. Natural gas conversion: compendium. 1995.
89. Sircar S., Golden T.C. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption // *Separation Science and Technology.* 2000. V. 35. № 5. P. 667-687.
90. Kikuchi E. Membrane reactor application to hydrogen production // *Catalysis Today.* 2000. V. 56 P. 97-101.
91. Сайт компании Haldor Topsoe. URL: www.topsoe.com (дата обращения: 26.11.2017).
92. Aasberg-Petersen K. Christensen T.S. Nielsen C.S., Dybkjær I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications // *Fuel Processing Technology.* 2003.
93. Christensen T.S., Østberg M., Hansen J.H.B. Process demonstration of autothermal reforming at low steam-to-carbon ratios for production of synthesis gas (Reno, Nevada, USA, November 4-9, 2001): *AIChE Annual Meeting*, 2001.

94. Liu K., Deluga G.D., Bitsch-Larsen A., Schmidt L.D., Zhang L. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies // Hydrocarbon Processing for H₂ Production. New-York: Wiley, 2010. – P. 127-155.
95. Rostrup-Nielsen J.R. New Aspects of Syngas Production and Use // Catalysis Today. 2000. V. 63. P. 159-164.
96. Halabi M.H., M.H.J.M. de Croon, J. van der Schaaf, Cobden P.D., Schouten J.C. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer // Chemical Engineering Journal. 2008. V. 137. P. 568-578.
97. Subramani V., Sharma P., Zhang L., Liu K., Song C. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies // Hydrocarbon Processing for H₂ Production. New-York: Wiley, 2010. - P. 14–126.
98. Aasberg-Petersen K., Bak Hansen J. H., Christensen T. S., Dybkjaer I., Seier Christensen P., Stub Nielsen C., Winter Madsen S. E. L., Rostrup-Nielsen J. R. Technologies for large-scale gas conversion // Applied Catalysis A. 2001. V. 221. P. 379.
99. Lee H.D., Applegate D.V., Ahmed S., Calderone S.G., Harvey T.L. Hydrogen from natural gas: part I—autothermal reforming in an integrated fuel processor // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V. 30. P. 829-842.
100. Dybkjær I. Synthesis Gas Technology // Hydrocarbon Engineering. 2006. V. 33.
101. Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T.S., Dybkjaer I. Steam reforming of liquid hydrocarbons // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 113. P. 81-95.
102. Dybkjær I., Christensen T.S. Technologies for large-scale gas conversion // Stud. Surf. Sci. Catal. 2001. V. 136. P. 435.
103. Per K. Bakkerud. Update on synthesis gas production for GTL // Catalysis Today. 2005. V. 106. P. 30-33.
104. Dahl P. J., Christensen T. S., Winter-Madsen S., King S. M. Proven autothermal reforming technology for modern large-scale methanol plants. Nitrogen + Syngas 2014 International Conference & Exhibition (Paris 24-27 February 2014). URL: http://www.topsoe.com/sites/default/files/proven_atr_technology_for_modern_large_scale_methanol_plants_nitrogen_syngas_conference_feb_2014.ashx__0.pdf (дата обращения 19.12.2016).
105. Пуртов С.Н., Тарасова Е.Ю. Установки разделения воздуха для производства технологического кислорода // Технические газы. 2009. № 2. С. 38-46.
106. International conference and exhibition Nitrogen+Syngas (Mar-Apr 2012): Methanol plants keep getting bigger. 2012. V. 316. P. 50-61.
107. Gedde-Dahl A., Holm-Larsen H. Start-up and Initial Operation of a 2,400 MTPD Methanol Plant // Ammonia Plant Saf. 1999. V. 39 P. 14-23.

108. York A.P.E., Xiao T.C., Green M.L.H., Claridge J.B. Methane oxyforming for synthesis gas production // *Catalysis Reviews*. 2007. V. 49. P. 511-560.
109. Arun Basu, Howard Meyer, Jim Aderhold, Bruce Bryan, Andrew Kramer, Vann Bush. Partial oxidation gas-turbine based turbo-POX syngas generation technology for GTL applications / International Gas Union Research Conference. Gas Technology Institute, 2014.
110. Liu K., Deluga G.D., Bitsch-Larsen A., Schmidt L.D., Zhang L. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies // *Hydrocarbon Processing for H2 Production*. - New-York: Wiley, 2010. - P. 127-155.
111. Hoek A. Synthesis Gas Chemistry (Dresden, Germany, October 2006): DGMK/SCI-Conference, 2006. P. 75.
112. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas // *Topics in Catal*. 2003. V. 22. P. 345-358.
113. Liu, J.A. Kinetics, Catalysis and Mechanism of Methane Steam Reforming: master thesis of science in chemical engineering. Worcester Polytechnic Institute, Worcester, 2006.
114. Dissanayake D., Rosynek M. P., Kharas K. C., Lunsford J. H. Partial oxidation of methane to CO and H2 over a Ni/Al2O3 catalyst // *J. Catal*. 1991. V. 132. P. 117-127.
115. Семенова Т.А., Лейтес И.Л. Очистка технологических газов. М., Химия, 1977. 487 с.
116. Семенов В.П., Семенова Т.А. Производство аммиака по энерготехнологической схеме: учебное пособие для рабочих профессий. М., НИИТЭХИМ, 1979. 79 с.
117. Twigg M.V., Lywood W.J., Lloyd j., Ridler D.E. *Catalyst Handbook*. London: Wolfe Publishing, 1989.
118. Wesenberg M.H. Gas Heated Steam Reformer Modelling: doctoral thesis. Trondheim, Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences and Technology, 2006. P. 167.
119. Установка конверсии природного газа для производства аммиака по технологии «Тандем». ГИАП. URL: <http://www.giap-m.com/designs/tandem> (дата обращения: 19.12.2016).
120. Sogge J., Strom T., Sundset T. Technical. Economic Evaluation of Natural Gas Based Synthesis Gas Production Technologies // SINTEF. Trondheim: Norway. 1994. URL: <https://www.sintef.no> (дата обращения: 22.12.2016).
121. Loock S., Ernst W.S., Thomsen S.G., Jensen M.F. Improving carbon efficiency in an auto-thermal methane reforming plant with Gas Heated Heat Exchange Reforming technology / 7th World Congress of Chemical Engineering, Glasgow. Paper no. O96-001, 2005.
122. Gyde Thomsen S., Han P.A., Lock S., Werner E. The First Industrial Experience with the Haldor Topsøe Exchange Reformer// *AIChE Technical Manual*. 2006. V. 47. P. 259.

123. Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C.V., Schjødt N.C., Sehested J., Thomsen S.G. Invited Review: Natural Gas to Synthesis Gas-Catalysts and Catalytic Processes // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2011. V. 3. P. 423-459.
124. Per K. Bakkerud. Update on synthesis gas production for GTL // *Catalysis Today*. 2005. V. 106. P. 30-33.
125. Aasberg-Petersen K., Nielsen Stub C., Dybkjær I. Very Large Scale Synthesis Gas Production and Conversion to Methanol or Multiple Products // *Stud. Surf. Sci. Cat.* 2007. V. 167. P. 243.
126. Abbott J., Crewdson B. Gas heated reforming improved Fischer-Tropsch process // *Oil & Gas J.* 2002. V. 100 (16). P. 64.
127. Choudary V.R., Mammon A.S., Sansare S.D. Selective Oxidation of Methane to CO and H₂ over Ni/MgO at Low Temperatures // *Angewandte Chemie International Edition in English*. 1992. V. 31. P. 1189-1190.
128. Hickman D.A., Schmidt L.D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths // *J. Catal.* 1992. V. 138. P. 267-282.
129. Bizzi M., Basini L., Saracco G., Specchia V. Modeling of Transport Phenomenon Limited Reactivity in Short Contact Time Catalytic Partial Oxidation Reactors // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2003. V. 42. P. 62-71.
130. Rydén M., Lyngfelt A., Mattisson T. Production of H₂ and Synthesis Gas by Chemical-Looping Reforming (Trondheim, Norway, 19-22 June 2006): GHGT-8, 2006. P. 295.
131. Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F., Gayan P., L.F. de Diego. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies // *Prog. Ener. Comb. Sci.* 2012. V. 38. P. 215-282.
132. Hendriksen P.V., Larsen P.H., Mogensen M., Poulsen F.W., Wiik K. Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes // *Catalysis Today*. 2000. № 56. P. 283-295.
133. Арутюнов В.С. Итоги 7-го Междунар. Симпозиума по конверсии природного газа (NGCS-7) // *Катализ в промышленности*. 2004. № 5. С. 54-59.
134. Udovich C.A. Ceramic membrane reactors for the conversion of natural gas to syngas // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 119. P. 417-422.
135. Bouwmeester H.J.M., Gellings P.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. Enschede: CRC Press, 1996. P. 482-542.
136. Aasberg-Petersen K., Stub Nielsen C., Lægsgaard-Jørgensen S. Membrane reforming for hydrogen // *Catal.Today*. 1998. V. 46. P. 193-201.
137. Prasad P., Elnashaie S.S.E.H. Novel circulating fluidized bed membrane reformer for the efficient production of ultraclean fuels from hydrocarbons // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, V. 41. P. 6518-6527.

138. Song, C. Tri-Reforming: A New Process for Reducing CO₂ Emission // *Chemical Innovation*. 2001. V. 31. P. 21-26.
139. Song, C.S. and Pan, W. Tri-Reforming of Methane: A Novel Concept for Catalytic Production of Industrially Useful Synthesis Gas with Desired H₂/CO Ratios // *Catalysis Today*. 2004. V. 98. P. 463-484.
140. Halaasz I., Agarwal M., Senderov E., Marcus B., Cormier J.M. Molecular spectroscopic study of the fine structure of aluminum deficient, hydrophobic zeolites // *J. Phys. Chem D*. 2005. V. 34. P. 647-654.
141. A. de Klerk, E. Furimsky. *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*. Cambridge, UK: RSC Publishing, 2010. 279 p.
142. Справочник химика (в 7 томах) / Никольский Б.П.. Л.: Издательство, 1962. Т. 1.
143. Schweitzer J.M., Vigiú J.C. Reactor Modeling of a Slurry Bubble Column for Fischer-Tropsch Synthesis // *Oil & Gas Science and Technology*. 2009. V. 64. № 1. P. 63-77.
144. Peter M., Diane H. A Process Synthesis Approach to Investigate the Effect of the Probability of Chain Growth on the Efficiency of Fischer-Tropsch Synthesis // *Ind. Eng.Chem. Res*. 2006. V. 45. P. 5928-5935.
145. Klerk A. Distillate production by oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins over Solid phosphoric Acid // *Energy & Fuels*. 2006. V. 20. P. 439-445.
146. Recycling of low boiling point products to a Fischer-Tropsch reactor: Appl. no.: PCT/US2004/016133. WO2004106461A3; заявл. 20.05.04; опубл. 02.06.05.
147. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д., Яковенко Р.Е. Обоснование использования циркуляционных схем в синтезе углеводородов из СО и Н₂ // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т. 12. № 4 (3). С. 686-690.
148. Логинов В.А. Влияние рециркуляции синтез-газа на процесс синтеза углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах: дисс... канд. техн. наук. М., 2016.
149. Rajе A.P., Davis B.H. Fischer-Tropsch Synthesis over Iron-Based Catalysts in a Slurry Reactor. Reaction Rates, Selectivities and Implications for Improving Hydrocarbon Productivity // *Cat.Today*. 1997. V. 36. P. 335-345.
150. Optimization of a Multi stage Fischer-Tropsch synthesis process: App. no.: PCT/EP2007/056455. WO2008000784A1; заявл. 28.06.2007; опубл. 03.01.08..
151. Dybkjaer I., Madsen S. W. Advanced Reforming Technologies for Hydrogen Production // *The International Journal of Hydrocarbon Engineering*. 1997-1998. Vol. December-January.
152. Hansen R., Sogge J., Wesenberg M.H., Olsvik O. Selecting optimum syngas technology and process design for large scale conversion of natural gas into Fischer-Tropsch products (GTL) and methanol // *Stud. Surf. Sci. Catal*. 2001. P. 405-410.

153. Iglesia E. Design, synthesis, and use cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 161. P. 59-78.
154. Данилов О.Л., Клименко А.В. Энергосбережение в теплоэнергетике и теплотехнологиях: учебник для вузов. М.: МЭИ, 2010. 424 с.
155. Додж Б. Ф. Химическая термодинамика. М.: Издательство. 1950, 785 с.
156. Рант З. Вопросы термодинамического анализа. М.: Мир., 1965. С. 11-14.
157. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия. М.: Энергия, 1968. 280 с.
158. Бродянский В.М, Фратшер В., Михалец К. Эксергетический метод и его приложения. М.: Энергоатомиздат, 1988. 288 с.
159. Кафаров В.В., Перов В.Л., Иванов В.А., Бобров Д.А. Системный подход к оптимальному проектированию химико-технологических систем// ТОХТ. 1972. Т. 6. № 5. С. 908-915.

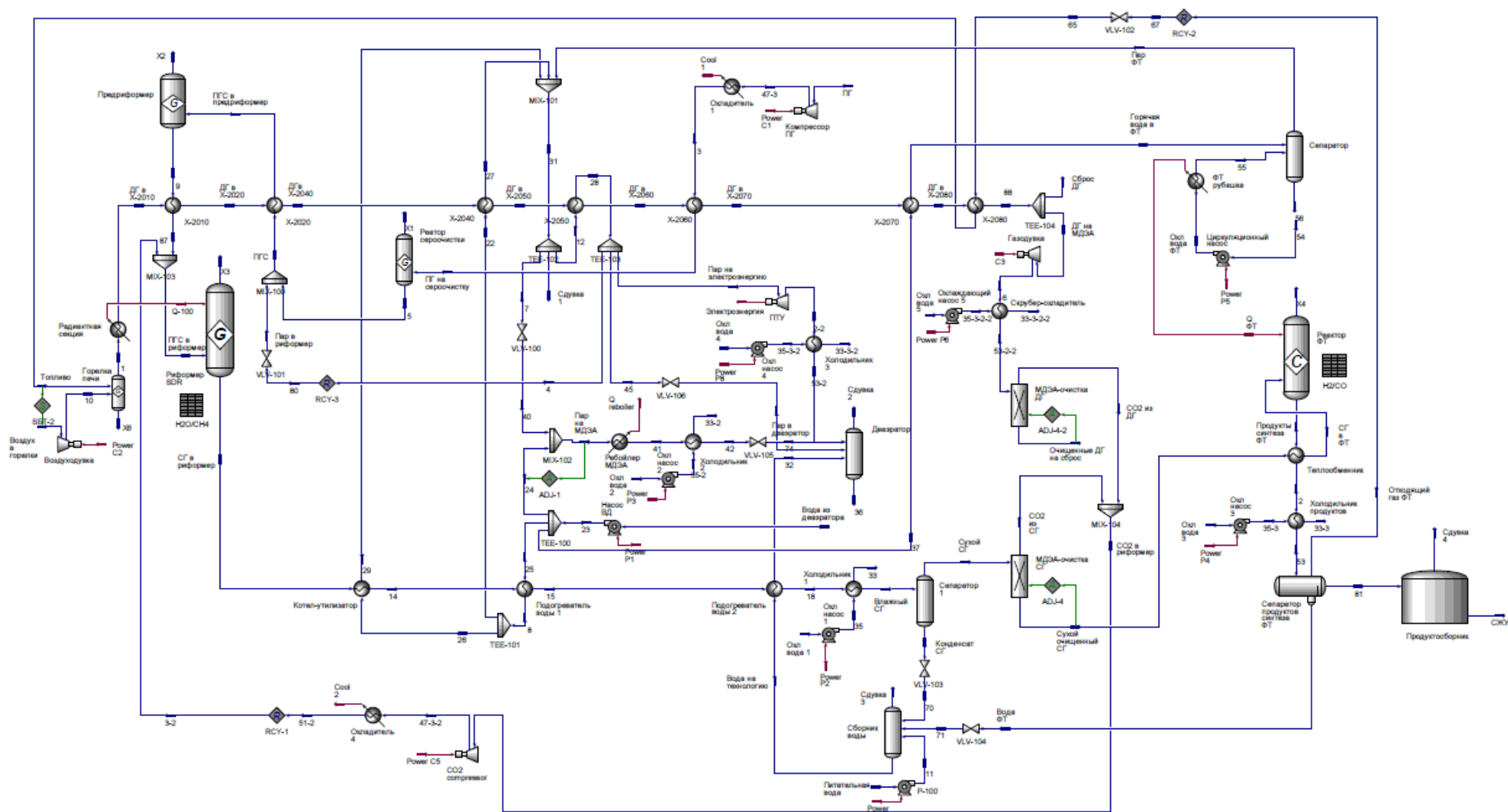
160. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. 491 с.
161. Лейтес И. Л. Термодинамические основы эффективной технологии абсорбционной очистки газов: дисс... док. техн. наук. М.: 1980. 477 с.
162. Степанов В.С. Химическая энергия и эксергия веществ. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1990. 163 с.
163. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968.
164. Сталл Д., Вестрем Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.
165. Лейтес И. Л., Платонов В. М. Экономия энергии в химической технологии // Хим. пром. 1984. № 8. 450-454 с.
166. Волков М.М., Михеев А.Л., Конаев К.А. Справочник работника газовой промышленности. М.: Энергоатомиздат, 1989.
167. Linnhoff B., Turner J.A. Simple concept in process synthesis given energy savings and elegant design // Chem. Eng. 1980. P. 742.
168. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1991. 352 с.
169. Шляхин П.Н., Бершадский М.Л. Краткий справочник по паротурбинным установкам. М., Энергия, 1970.
170. Сайт компании ИНФРА технологии. URL: <http://ru.infratechnology.com> (дата обращения: 13.09.2017).
171. Popov D. GTL viewpoint: New wave of GTL technology offers solutions for stranded gas, environmental // Gas processing. Gulf Publishing Company, 2017 URL:

<http://www.gasprocessingnews.com/columns/201706/gtl-viewpoint.aspx> (дата обращения: 13.09.2017).

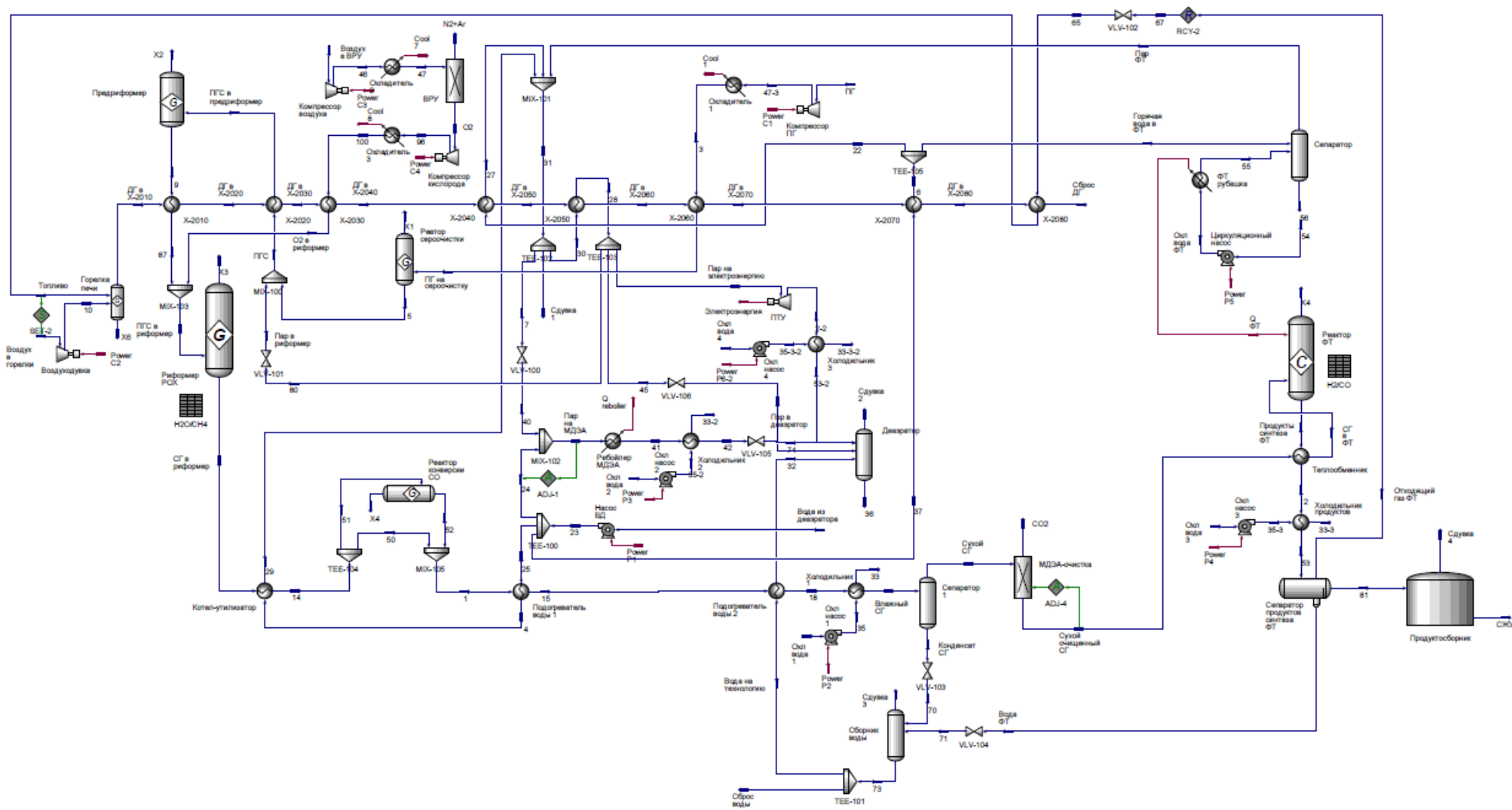
172. Evelyn Carriere. New plant brings 20 jobs to city // Wharton journal spectator, 2016.

Приложения.

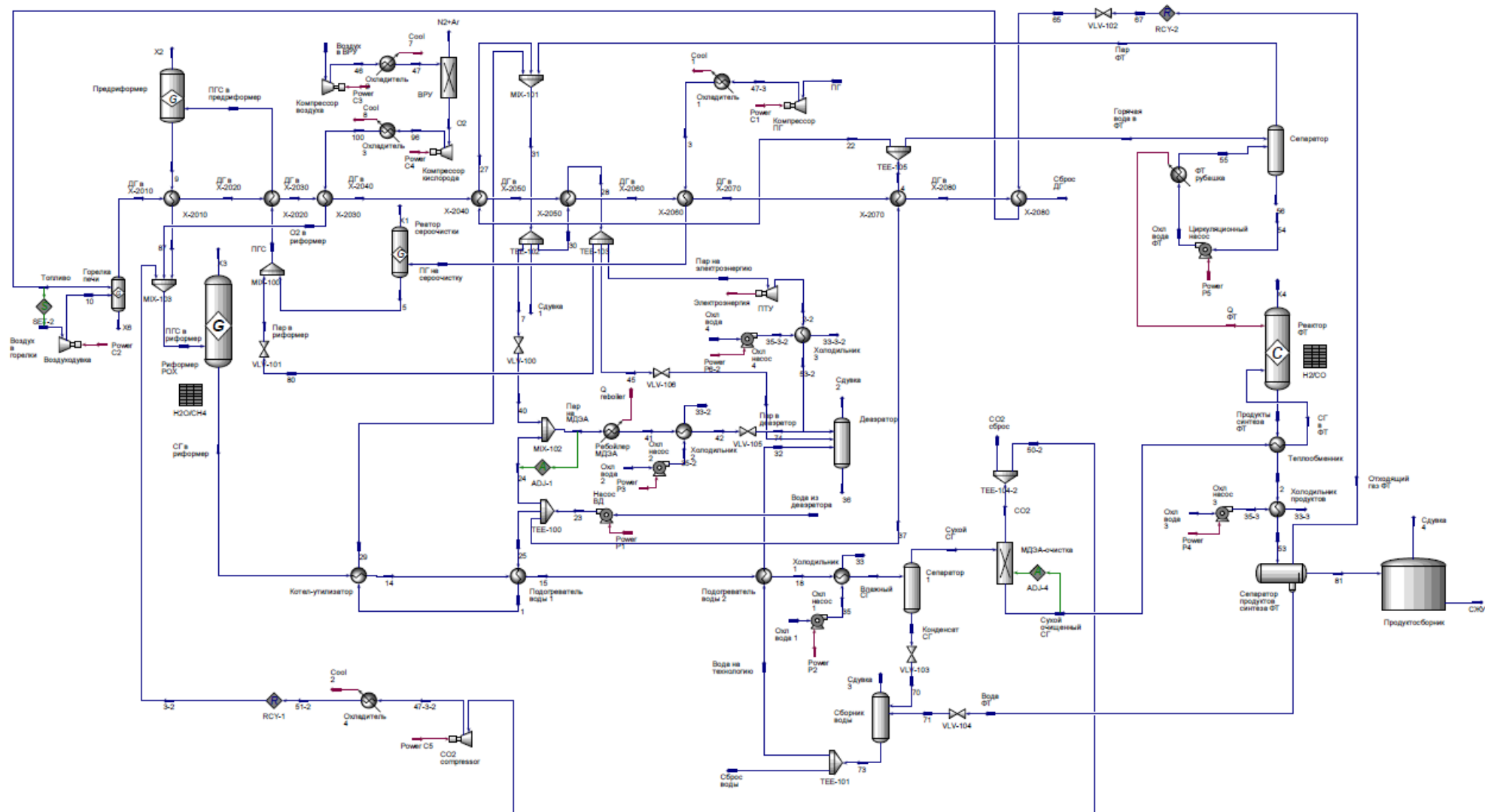
Приложение 1. Расчетная модель HYSYS базовой схемы SDR МДЭА.



Приложение 2. Расчетная модель HYSYS базовой схемы РОХ.



Приложение 3. Расчетная модель HYSYS базовой схемы ATR.



Приложение 4. Материально-тепловой баланс базовой схемы SDR МДЭА.

Номер потока	1	2	3	4	5	6	7
Название потока	ПГ	ПГ на сероочистку	ПГС в п/риформер	ПГС из п/риформера	ПГС в риформер	СГ из риформера	СГ
Температура, °С	25	350	550	484,6116	630	900	157,5683
Давление, бар	1,0132	26,8	26,4	26,2	26	25	24,2
Мольная доля газовой фазы	1	1	1	1	1	1	0,9677
Расход мольный, кмоль/ч	51,5272	51,5272	190,0123	208,5547	258,4106	356,069	356,069
Расход массовый, кг/ч	1086	1086	3580,8167	3580,8315	5767,2705	5767,2275	5767,2275
Расход объемный (жид), нм3/ч	3,0448	3,0448	5,5396	6,3531	9,0013	10,7755	10,7755
Расход объемный (газ), нм3/ч	1154,9125	1154,9125	4258,8677	4674,4707	5791,9229	7980,8052	7980,8052
Энтальпия, МВт	-1,1044	-0,856	-9,2419	-9,2419	-13,889	-9,6115	-12,361
Состав, мольн. %							
Водород	0,1	0,1	0,026792	9,589388	7,802741	40,403259	40,403259
Оксид углерода	0	0	0	0,13339	0,127777	20,205332	20,205332
Диоксид углерода	0,07	0,07	0,018982	4,329357	22,703786	10,077647	10,077647
Азот	3,659999	3,659999	0,992512	0,904269	0,729806	0,529643	0,529643
Вода	0	0	72,88214	57,644743	46,523178	26,449159	26,449159
Кислород	0	0	0	0	0	0	0
Аргон	0	0	0	0	0	0	0
Метан	79,639983	79,639977	21,596982	27,398026	22,112045	2,334828	2,334828
Этан	7,799985	7,799984	2,115186	0,000823	0,000665	0,000082	0,000082
Пропан	4,000012	4,000012	1,084716	0	0	0	0
Бутан	2,000005	2,000005	0,542358	0	0	0	0
Пентан	2,730021	2,730021	0,740322	0	0	0	0
Гексан	0	0	0	0	0	0	0
Гептан	0	0	0	0	0	0	0
Октан	0	0	0	0	0	0	0
Нонан	0	0	0	0	0	0	0
Декан	0	0	0	0	0	0	0
Ундекан	0	0	0	0	0	0	0
Додекан	0	0	0	0	0	0	0
Тридекан	0	0	0	0	0	0	0
Тетрадекан	0	0	0	0	0	0	0
Пентадекан	0	0	0	0	0	0	0
Гексадекан	0	0	0	0	0	0	0
Гептадекан	0	0	0	0	0	0	0
Октадекан	0	0	0	0	0	0	0
Нонадекан	0	0	0	0	0	0	0
Эйкозан	0	0	0	0	0	0	0
Генейкозан	0	0	0	0	0	0	0
Докозан	0	0	0	0	0	0	0
Трикозан	0	0	0	0	0	0	0
Тетракозан	0	0	0	0	0	0	0
Пентакозан	0	0	0	0	0	0	0
Гексакозан	0	0	0	0	0	0	0
Гептакозан	0	0	0	0	0	0	0
Октакозан	0	0	0	0	0	0	0
Нонакозан	0	0	0	0	0	0	0
Триконтан	0	0	0	0	0	0	0
Этилен	0	0	0,000006	0,000001	0	0,000041	0,000041
Пропилен	0	0	0,000001	0	0	0	0
1-бутен	0	0	0	0	0	0	0
1-пентен	0	0	0	0	0	0	0
1-гексен	0	0	0	0	0	0	0
1-гептен	0	0	0	0	0	0	0
1-октен	0	0	0	0	0	0	0
1-нонен	0	0	0	0	0	0	0
1-децен	0	0	0	0	0	0	0
1-ундецен	0	0	0	0	0	0	0
1-додецен	0	0	0	0	0	0	0
1-тридецен	0	0	0	0	0	0	0
1-тетрадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-пентадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-гексадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-гептадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-октадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-нонадецен	0	0	0	0	0	0	0

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
СГ	Сухой неочищ. СГ	СГ в реактор ФТ	Горячие продукты СФТ	Холодные продукты СФТ	СЖУ	Сдвукa СЖУ	Отходящий газ ФТ	Топливо в горелки	Воздух в горелки
149,6487	40	170	260	35	25	25	35	180	25
23,8	23,4	22	22	21,1	1,0132	1,0132	21	3,5	1,0132
0,9172	1	1	1	0,5875	0	1	1	1	1
356,069	262,5909	227,7352	126,7232	126,7232	3,6924	0,0066	70,7743	70,7743	422,8
5767,2275	4080,6172	2554,3293	2554,345	2554,345	400,1741	0,3081	1211,6855	1211,6855	12246,2529
10,7755	9,0875	7,2375	4,4247	4,4247	0,5739	0,0006	2,9068	2,9068	14,0886
7980,8052	5885,6206	5104,376	2840,3291	2840,3291	82,7601	0,1489	1586,3102	1586,3101	9476,4893
-12,575	-6,321	-2,288	-4,5	-5,4632	-0,23342	-0,00016761	-1,1304	-1,0232	-0,014654
40,403259	54,780936	63,093412	22,686608	22,686629	0,000074	5,607811	40,612972	40,612978	0
20,205332	27,395305	31,565452	15,88341	15,883408	0,000068	4,334477	28,433445	28,433445	0
10,077647	13,624826	0,499552	0,968576	0,968576	0,013755	0,873683	1,722166	1,722167	0,03
0,529643	0,718138	0,828052	1,488097	1,488097	0,000003	0,278204	2,664079	2,664079	78,089851
26,449159	0,31514	0,363374	41,354424	41,354421	0,226277	3,511043	0,267812	0,267812	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,95015
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,930001
2,334828	3,16548	3,649971	9,341882	9,341883	0,000098	3,977919	16,721156	16,721158	0
0,000082	0,000111	0,000128	1,611314	1,611314	0,002139	0,059171	2,884964	2,884965	0
0	0	0	1,208313	1,208313	4,138403	31,001341	1,934621	1,934621	0
0	0	0	0,906235	0,906235	8,440965	17,993367	1,174041	1,174041	0
0	0	0	0,679676	0,679676	12,587805	8,049971	0,556384	0,556384	0
0	0	0	0,509757	0,509757	13,690811	2,701956	0,197125	0,197125	0
0	0	0	0,382318	0,382318	12,036954	0,72123	0,056191	0,056191	0
0	0	0	0,286738	0,286738	9,559151	0,176121	0,014603	0,014603	0
0	0	0	0,215054	0,215054	7,309538	0,042329	0,003687	0,003687	0
0	0	0	0,16129	0,16129	5,5182	0,009519	0,000897	0,000897	0
0	0	0	0,120968	0,120968	4,147487	0,002112	0,000214	0,000214	0
0	0	0	0,090726	0,090726	3,112686	0,0005	0,000053	0,000053	0
0	0	0	0,068044	0,068044	2,334971	0,000149	0,000016	0,000016	0
0	0	0	0,051033	0,051033	1,751412	0,000022	0,000003	0,000003	0
0	0	0	0,038275	0,038275	1,313584	0,000005	0,000001	0,000001	0
0	0	0	0,028706	0,028706	0,985196	0,000001	0	0	0
0	0	0	0,02153	0,02153	0,738897	0	0	0	0
0	0	0	0,016147	0,016147	0,554175	0	0	0	0
0	0	0	0,01211	0,01211	0,41563	0	0	0	0
0	0	0	0,009083	0,009083	0,311724	0	0	0	0
0	0	0	0,006812	0,006812	0,233792	0	0	0	0
0	0	0	0,005109	0,005109	0,175345	0	0	0	0
0	0	0	0,003832	0,003832	0,131509	0	0	0	0
0	0	0	0,002874	0,002874	0,098631	0	0	0	0
0	0	0	0,002155	0,002155	0,073975	0	0	0	0
0	0	0	0,001617	0,001617	0,055479	0	0	0	0
0	0	0	0,001212	0,001212	0,041609	0	0	0	0
0	0	0	0,000909	0,000909	0,031208	0	0	0	0
0	0	0	0,000682	0,000682	0,023404	0	0	0	0
0	0	0	0,000512	0,000512	0,017556	0	0	0	0
0,000041	0,000056	0,000064	0,843698	0,843698	0,000088	1,103118	1,509027	1,509027	0
0	0	0	0,455535	0,455535	1,272888	11,973392	0,744132	0,744132	0
0	0	0	0,245989	0,245989	1,916313	5,209891	0,338083	0,338083	0
0	0	0	0,132834	0,132834	2,187102	1,807033	0,122876	0,122876	0
0	0	0	0,07173	0,07173	1,82829	0,454638	0,032822	0,032822	0
0	0	0	0,038734	0,038734	1,194175	0,091301	0,007006	0,007006	0
0	0	0	0,020917	0,020917	0,692084	0,016378	0,001336	0,001336	0
0	0	0	0,011295	0,011295	0,382996	0,00277	0,000241	0,000241	0
0	0	0	0,006099	0,006099	0,20851	0,000457	0,000042	0,000042	0
0	0	0	0,003294	0,003294	0,112899	0,000071	0,000007	0,000007	0
0	0	0	0,001779	0,001779	0,061012	0,000015	0,000002	0,000002	0
0	0	0	0,00096	0,00096	0,032957	0,000002	0	0	0
0	0	0	0,000519	0,000519	0,0178	0	0	0	0
0	0	0	0,00028	0,00028	0,009611	0	0	0	0
0	0	0	0,000151	0,000151	0,005191	0	0	0	0
0	0	0	0,000082	0,000082	0,002804	0	0	0	0
0	0	0	0,000044	0,000044	0,001513	0	0	0	0
0	0	0	0,000024	0,000024	0,000817	0	0	0	0
0	0	0	0,000013	0,000013	0,000443	0	0	0	0

Приложение 5. Материально-тепловой баланс базовой схемы РОХ.

Номер потока	1	2	3	4	5	6	7
Название потока	ПГ	ПГ на сероочистку	ПГС в п/риформер	ПГС из п/риформера	ПГС в риформер	СГ из риформера	СГ
Температура, °С	25	350	550	536,1015	587,4977	1133,0537	470,3176
Давление, бар	1,0132	26,8	26,4	26,2	26	25	24,6
Мольная доля газовой фазы	1	1	1	1	1	1	1
Расход мольный, кмоль/ч	62,3925	62,3925	91,4926	106,6607	148,7373	250,2737	39,6
Расход массовый, кг/ч	1315	1315	1839,2483	1839,2598	3184,8318	3184,7678	503,9155
Расход объемный (жид), нм3/ч	3,6868	3,6868	4,2111	4,8887	6,0842	7,5608	1,1963
Расход объемный (газ), нм3/ч	1398,444	1398,444	2050,6826	2390,655	3333,7463	5609,5459	887,5804
Энтальпия, МВт	-1,3372	-1,0365	-2,5885	-2,5887	-2,2926	-2,2927	-0,60725
Состав, мольн. %							
Водород	0,1	0,1	0,067376	8,406356	6,028262	55,94973	55,949724
Оксид углерода	0	0	0	0,964479	0,691635	29,179204	29,179201
Диоксид углерода	0,07	0,07	0,047736	6,186913	4,436683	2,517698	2,517698
Азот	3,659999	3,659999	2,495902	2,140962	1,676747	0,996489	0,996489
Вода	0	0	31,805858	14,026368	10,058417	10,903953	10,903952
Кислород	0	0	0	0	28,147778	0	0
Аргон	0	0	0	0	0	0	0
Метан	79,639983	79,639965	54,310608	68,263555	48,952317	0,452887	0,452887
Этан	7,799984	7,799982	5,319125	0,011326	0,008122	0,000008	0,000008
Пропан	4,00001	4,00001	2,727769	0,00001	0,000007	0	0
Бутан	2,000005	2,000005	1,363885	0	0	0	0
Пентан	2,730021	2,730021	1,861712	0	0	0	0
Гексан	0	0	0	0	0	0	0
Гептан	0	0	0	0	0	0	0
Октан	0	0	0	0	0	0	0
Нонан	0	0	0	0	0	0	0
Декан	0	0	0	0	0	0	0
Ундекан	0	0	0	0	0	0	0
Додекан	0	0	0	0	0	0	0
Тридекан	0	0	0	0	0	0	0
Тетрадекан	0	0	0	0	0	0	0
Пентадекан	0	0	0	0	0	0	0
Гексадекан	0	0	0	0	0	0	0
Гептадекан	0	0	0	0	0	0	0
Октадекан	0	0	0	0	0	0	0
Нонадекан	0	0	0	0	0	0	0
Эйкозан	0	0	0	0	0	0	0
Генейкозан	0	0	0	0	0	0	0
Докозан	0	0	0	0	0	0	0
Трикозан	0	0	0	0	0	0	0
Тетракозан	0	0	0	0	0	0	0
Пентакозан	0	0	0	0	0	0	0
Гексакозан	0	0	0	0	0	0	0
Гептакозан	0	0	0	0	0	0	0
Октакозан	0	0	0	0	0	0	0
Нонакозан	0	0	0	0	0	0	0
Триконтан	0	0	0	0	0	0	0
Этилен	0	0	0,000014	0,000035	0,000025	0,000034	0,000034
Пропилен	0	0	0,000002	0	0	0	0
1-бутен	0	0	0	0	0	0	0
1-пентен	0	0	0	0	0	0	0
1-гексен	0	0	0	0	0	0	0
1-гептен	0	0	0	0	0	0	0
1-октен	0	0	0	0	0	0	0
1-нонен	0	0	0	0	0	0	0
1-децен	0	0	0	0	0	0	0
1-ундецен	0	0	0	0	0	0	0
1-додецен	0	0	0	0	0	0	0
1-тридецен	0	0	0	0	0	0	0
1-тетрадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-пентадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-гексадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-гептадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-октадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-нонадецен	0	0	0	0	0	0	0

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
СГ	Сухой неочищ. СГ	СГ в реактор ФТ	Горячие продукты СФТ	Холодные продукты СФТ	СЖУ	Сдвуха СЖУ	Отходящий газ ФТ	Топливо в горелки	Воздух в горелки
158,6466	40	170	259,8592	35	25	25	35	180	25
23,7	23,3	22	21,5	21,1	1,0132	1,0132	21	3,5	1,0132
1	1	1	1	0,5673	0	1	1	1	1
250,2737	225,8573	218,2676	118,7787	118,7786	3,7375	0,0093	63,6518	63,6518	339,8241
3184,7698	2744,7549	2418,4526	2418,4685	2418,4707	400,7626	0,4484	1090,7183	1090,7184	9842,8828
7,6238	7,1836	6,7846	4,0142	4,0142	0,5761	0,0008	2,5096	2,5096	11,3237
5609,5459	5062,2856	4892,1733	2662,2637	2662,2607	83,7721	0,2093	1426,6686	1426,6686	7616,6973
-4,5365	-3,147	-2,1068	-4,2931	-5,2233	-0,23383	-0,00023822	-0,95915	-0,86468	-0,011778
56,817532	62,958002	65,07206	24,269924	24,269666	0,000059	4,514815	45,279053	45,279053	0
28,311399	31,371051	32,43807	16,690286	16,690554	0,000054	3,429125	31,138262	31,138262	0
3,385504	3,748143	0,500203	0,993598	0,993215	0,014137	0,897945	1,839256	1,839256	0,029999
0,996489	1,104191	1,142587	2,099616	2,099618	0,000003	0,295308	3,91739	3,91739	78,090024
10,036147	0,316747	0,327761	43,371326	43,372011	0,227047	3,478517	0,267808	0,267808	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,949982
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,929992
0,452887	0,501822	0,519272	3,87806	3,877604	0,000031	1,244775	7,233161	7,233162	0
0,000008	0,000009	0,000009	1,692944	1,692971	0,002285	0,063625	3,159036	3,159036	0
0	0	0	1,269695	1,269716	4,431468	33,370769	2,092346	2,092346	0
0	0	0	0,952271	0,952286	8,899681	19,048919	1,24409	1,24409	0
0	0	0	0,714203	0,714215	12,888429	8,26657	0,571271	0,571271	0
0	0	0	0,535653	0,535661	13,645804	2,697962	0,196736	0,196736	0
0	0	0	0,401739	0,401746	11,82027	0,708727	0,055182	0,055182	0
0	0	0	0,301305	0,30131	9,331222	0,171841	0,014239	0,014239	0
0	0	0	0,225979	0,225982	7,120194	0,041167	0,003583	0,003583	0
0	0	0	0,169484	0,169487	5,371333	0,00924	0,00087	0,00087	0
0	0	0	0,127113	0,127115	4,036129	0,002047	0,000207	0,000207	0
0	0	0	0,095335	0,095336	3,028882	0,000484	0,000052	0,000052	0
0	0	0	0,071501	0,071502	2,272055	0,000144	0,000016	0,000016	0
0	0	0	0,053626	0,053627	1,704199	0,000021	0,000003	0,000003	0
0	0	0	0,040219	0,04022	1,278171	0,000004	0,000001	0,000001	0
0	0	0	0,030165	0,030165	0,958634	0,000001	0	0	0
0	0	0	0,022623	0,022624	0,718976	0	0	0	0
0	0	0	0,016968	0,016968	0,539234	0	0	0	0
0	0	0	0,012726	0,012726	0,404425	0	0	0	0
0	0	0	0,009544	0,009544	0,303319	0	0	0	0
0	0	0	0,007158	0,007158	0,227489	0	0	0	0
0	0	0	0,005369	0,005369	0,170617	0	0	0	0
0	0	0	0,004026	0,004027	0,127963	0	0	0	0
0	0	0	0,00302	0,00302	0,095972	0	0	0	0
0	0	0	0,002265	0,002265	0,07198	0	0	0	0
0	0	0	0,001699	0,001699	0,053983	0	0	0	0
0	0	0	0,001274	0,001274	0,040487	0	0	0	0
0	0	0	0,000956	0,000956	0,030367	0	0	0	0
0	0	0	0,000717	0,000717	0,022773	0	0	0	0
0	0	0	0,000538	0,000538	0,017083	0	0	0	0
0,000034	0,000037	0,000039	0,886508	0,886522	0,00007	0,880907	1,652348	1,652348	0
0	0	0	0,478676	0,478683	1,364179	12,900843	0,806538	0,806538	0
0	0	0	0,258485	0,258489	2,030157	5,54264	0,360123	0,360123	0
0	0	0	0,139582	0,139584	2,254498	1,868433	0,127034	0,127034	0
0	0	0	0,075374	0,075375	1,830428	0,456046	0,032905	0,032905	0
0	0	0	0,040702	0,040703	1,175171	0,089919	0,006894	0,006894	0
0	0	0	0,021979	0,021979	0,676132	0,015995	0,001304	0,001304	0
0	0	0	0,011869	0,011869	0,373174	0,002695	0,000234	0,000234	0
0	0	0	0,006409	0,006409	0,202978	0,000444	0,000041	0,000041	0
0	0	0	0,003461	0,003461	0,10987	0,000069	0,000007	0,000007	0
0	0	0	0,001869	0,001869	0,05937	0,000014	0,000001	0,000001	0
0	0	0	0,001009	0,001009	0,032069	0,000002	0	0	0
0	0	0	0,000545	0,000545	0,01732	0	0	0	0
0	0	0	0,000294	0,000294	0,009351	0	0	0	0
0	0	0	0,000159	0,000159	0,005051	0	0	0	0
0	0	0	0,000086	0,000086	0,002728	0	0	0	0
0	0	0	0,000046	0,000046	0,001472	0	0	0	0
0	0	0	0,000025	0,000025	0,000795	0	0	0	0
0	0	0	0,000014	0,000014	0,000431	0	0	0	0

28	29	30	31	32	33	34	35	36
Пар ФТ	Пар на конверсию	Пар в деаэрактор	Пар на выработку эл/энергии	Вода в деаэрактор	Конденсат конверсии	Вода ФТ	Питательная вода	CO2 на сброс
260	308,231	275,6747	330	105,0173	40	35	35	40
46,9207	27	1,7	46,8107	1,7	23,3	21	21	1,7
1	1	1	1	6,16E-05	0	0	0	1
269,6665	29,1	11,1019	747,0334	819,1102	24,4164	51,3799	35,5261	7,5897
4858,042	524,2365	200	13457,8057	14756,7129	440,0149	926,5418	640,6468	326,3024
4,858	0,5242	0,2	13,4578	14,7573	0,4402	0,9278	0,6415	0,3989
6044,21	652,2371	248,8334	16743,7422	18359,248	547,2606	1151,6111	796,269	170,1122
-17,792	-1,8869	-0,71987	-48,439	-63,702	-1,9318	-4,0692	-2,8136	-0,80656
0	0	0	0	0,00072	0,016795	0,01131	0,01131	2,160831
0	0	0	0	0,000433	0,008958	0,008599	0,008599	0,685142
0	0	0	0	0,00124	0,031008	0,016339	0,016339	97,154027
0	0	0	0	0,000021	0,000214	0,000739	0,000739	0
100	100	100	100	99,996686	99,942797	99,917233	99,917179	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,000067	0,000225	0,003132	0,003132	0
0	0	0	0	0	0	0,000025	0,000025	0
0	0	0	0	0,000286	0	0,014772	0,014772	0
0	0	0	0	0,000182	0	0,009378	0,009378	0
0	0	0	0	0,000084	0	0,004334	0,004334	0
0	0	0	0	0,000028	0	0,001468	0,001468	0
0	0	0	0	0,000008	0	0,000407	0,000407	0
0	0	0	0	0,000002	0	0,000103	0,000103	0
0	0	0	0	0	0	0,000025	0,000025	0
0	0	0	0	0	0	0,000006	0,000006	0
0	0	0	0	0	0	0,000001	0,000001	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0,000044	0	0,002265	0,002265	0
0	0	0	0	0,000113	0	0,00585	0,00585	0
0	0	0	0	0,000053	0	0,002743	0,002743	0
0	0	0	0	0,000019	0	0,000971	0,000971	0
0	0	0	0	0,000005	0	0,000252	0,000252	0
0	0	0	0	0,000001	0	0,000052	0,000052	0
0	0	0	0	0	0	0,00001	0,00001	0
0	0	0	0	0	0	0,000002	0,000002	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0

Приложение 6. Материально-тепловой баланс базовой схемы АТР.

Номер потока	1	2	3	4	5	6	7
Название потока	ПГ	ПГ на сероочистку	ПГС в п/риформер	ПГС из п/риформера	ПГС в риформер	СГ из риформера	СГ
Температура, °С	25	350	550	526,2528	590,0189	1109,5476	473,1613
Давление, бар	1,0132	26,8	26,4	26,2	26	25	24,6
Мольная доля газовой фазы	1	1	1	1	1	1	1
Расход мольный, кмоль/ч	62,0604	62,0604	101,8466	117,7535	159,373	259,7825	259,7825
Расход массовый, кг/ч	1308	1308	2024,7599	2024,7721	3355,7275	3355,6655	3355,6655
Расход объемный (жид), нм3/ч	3,6672	3,6672	4,384	5,0976	6,2801	7,7774	7,7774
Расход объемный (газ), нм3/ч	1390,9995	1390,9995	2282,7549	2639,2844	3572,1306	5822,6724	5822,6724
Энтальпия, МВт	-1,3301	-1,031	-3,2473	-3,2476	-2,9248	-2,9249	-4,4816
Состав, мольн. %							
Водород	0,1	0,1	0,060204	9,17684	6,780349	54,545105	54,545105
Оксид углерода	0	0	0	0,654919	0,48389	27,210653	27,210653
Диоксид углерода	0,07	0,07	0,042655	6,136262	4,533804	3,163708	3,163708
Азот	3,659998	3,659998	2,230224	1,928953	1,555788	0,954455	0,954455
Вода	0	0	39,064816	20,93406	15,467222	13,69223	13,69223
Кислород	0	0	0	0	25,983992	0	0
Аргон	0	0	0	0	0	0	0
Метан	79,639983	79,639977	48,529503	61,161655	45,189559	0,433813	0,433813
Этан	7,799983	7,799982	4,752929	0,007303	0,005396	0,000007	0,000007
Пропан	4,00001	4,00001	2,437411	0,000005	0,000004	0	0
Бутан	2,000005	2,000005	1,218706	0	0	0	0
Пентан	2,730021	2,730021	1,663542	0	0	0	0
Гексан	0	0	0	0	0	0	0
Гептан	0	0	0	0	0	0	0
Октан	0	0	0	0	0	0	0
Нонан	0	0	0	0	0	0	0
Декан	0	0	0	0	0	0	0
Ундекан	0	0	0	0	0	0	0
Додекан	0	0	0	0	0	0	0
Тридекан	0	0	0	0	0	0	0
Тетрадекан	0	0	0	0	0	0	0
Пентадекан	0	0	0	0	0	0	0
Гексадекан	0	0	0	0	0	0	0
Гептадекан	0	0	0	0	0	0	0
Октадекан	0	0	0	0	0	0	0
Нонадекан	0	0	0	0	0	0	0
Эйкозан	0	0	0	0	0	0	0
Генейкозан	0	0	0	0	0	0	0
Докозан	0	0	0	0	0	0	0
Трикозан	0	0	0	0	0	0	0
Тетракозан	0	0	0	0	0	0	0
Пентакозан	0	0	0	0	0	0	0
Гексакозан	0	0	0	0	0	0	0
Гептакозан	0	0	0	0	0	0	0
Октакозан	0	0	0	0	0	0	0
Нонакозан	0	0	0	0	0	0	0
Триконтан	0	0	0	0	0	0	0
Этилен	0	0	0,000013	0,000016	0,000012	0,000024	0,000024
Пропилен	0	0	0,000001	0	0	0	0
1-бутен	0	0	0	0	0	0	0
1-пентен	0	0	0	0	0	0	0
1-гексен	0	0	0	0	0	0	0
1-гептен	0	0	0	0	0	0	0
1-октен	0	0	0	0	0	0	0
1-нонен	0	0	0	0	0	0	0
1-децен	0	0	0	0	0	0	0
1-ундецен	0	0	0	0	0	0	0
1-додецен	0	0	0	0	0	0	0
1-тридецен	0	0	0	0	0	0	0
1-тетрадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-пентадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-гексадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-гептадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-октадецен	0	0	0	0	0	0	0
1-нонадецен	0	0	0	0	0	0	0

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
СГ	Сухой неочищ. СГ	СГ в реактор ФТ	Горячие продукты СФТ	Холодные продукты СФТ	СЖУ	Сдвка СЖУ	Отходящий газ ФТ	Топливо в горелки	Воздух в горелки
157,0144	40	170	259,8587	35	25	25	35	180	25
23,9	23,5	22	21,5	21,1	1,0132	1,0132	21	3,5	1,0132
1	1	1	1	0,5667	0	1	1	1	1
259,7825	224,8989	217,563	118,3108	118,3108	3,7317	0,0095	63,3196	63,3196	338,35
3355,6655	2727,0247	2411,8909	2411,9075	2411,9075	400,006	0,4549	1087,2441	1087,2441	9800,1865
7,7774	7,1485	6,7631	3,9993	3,9993	0,575	0,0008	2,498	2,498	11,2746
5822,6724	5040,8042	4876,3799	2651,7759	2651,7759	83,641	0,2121	1419,2223	1419,2223	7583,6577
-5,1996	-3,1131	-2,1013	-4,2826	-5,2101	-0,23339	-0,0002416	-0,95661	-0,8626	-0,011727
54,545105	63,002855	65,051824	24,168807	24,168807	0,000058	4,435604	45,148924	45,148924	0
27,210653	31,429836	32,465699	16,71643	16,71643	0,000053	3,388315	31,226677	31,226677	0
3,163708	3,6497	0,500195	0,994356	0,994356	0,014143	0,898299	1,8437	1,8437	0,029999
0,954455	1,102465	1,139639	2,095694	2,095694	0,000003	0,290789	3,915102	3,915102	78,090024
13,69223	0,314052	0,324642	43,433011	43,433011	0,227022	3,476872	0,267807	0,267807	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	20,949981
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,929992
0,433813	0,501066	0,517961	3,880911	3,880911	0,00003	1,229167	7,248644	7,248645	0
0,000007	0,000008	0,000008	1,695594	1,695594	0,002289	0,063744	3,168003	3,168003	0
0	0	0	1,271684	1,271684	4,440403	33,4434	2,097429	2,097429	0
0	0	0	0,953763	0,953763	8,913861	19,081673	1,24629	1,24629	0
0	0	0	0,715322	0,715322	12,897359	8,273047	0,571714	0,571714	0
0	0	0	0,536492	0,536492	13,644157	2,69779	0,196717	0,196717	0
0	0	0	0,402369	0,402369	11,813623	0,708342	0,05515	0,05515	0
0	0	0	0,301777	0,301777	9,32434	0,171712	0,014227	0,014227	0
0	0	0	0,226332	0,226332	7,114504	0,041132	0,00358	0,00358	0
0	0	0	0,169749	0,169749	5,366926	0,009232	0,000869	0,000869	0
0	0	0	0,127312	0,127312	4,032789	0,002045	0,000207	0,000207	0
0	0	0	0,095484	0,095484	3,026369	0,000483	0,000052	0,000052	0
0	0	0	0,071613	0,071613	2,270168	0,000144	0,000016	0,000016	0
0	0	0	0,05371	0,05371	1,702783	0,000021	0,000003	0,000003	0
0	0	0	0,040282	0,040282	1,277108	0,000004	0,000001	0,000001	0
0	0	0	0,030212	0,030212	0,957838	0,000001	0	0	0
0	0	0	0,022659	0,022659	0,718379	0	0	0	0
0	0	0	0,016994	0,016994	0,538786	0	0	0	0
0	0	0	0,012746	0,012746	0,404089	0	0	0	0
0	0	0	0,009559	0,009559	0,303067	0	0	0	0
0	0	0	0,007169	0,007169	0,2273	0	0	0	0
0	0	0	0,005377	0,005377	0,170476	0	0	0	0
0	0	0	0,004033	0,004033	0,127857	0	0	0	0
0	0	0	0,003025	0,003025	0,095893	0	0	0	0
0	0	0	0,002268	0,002268	0,07192	0	0	0	0
0	0	0	0,001701	0,001701	0,053938	0	0	0	0
0	0	0	0,001276	0,001276	0,040454	0	0	0	0
0	0	0	0,000957	0,000957	0,030341	0	0	0	0
0	0	0	0,000718	0,000718	0,022754	0	0	0	0
0	0	0	0,000538	0,000538	0,017068	0	0	0	0
0,000024	0,000027	0,000028	0,887877	0,887877	0,000069	0,87072	1,656999	1,656999	0
0	0	0	0,479425	0,479425	1,36693	12,929004	0,808554	0,808554	0
0	0	0	0,25889	0,25889	2,033684	5,552995	0,36082	0,36082	0
0	0	0	0,139801	0,139801	2,256527	1,870297	0,12716	0,12716	0
0	0	0	0,075492	0,075492	1,830451	0,45608	0,032906	0,032906	0
0	0	0	0,040766	0,040766	1,174584	0,089876	0,006891	0,006891	0
0	0	0	0,022014	0,022014	0,67565	0,015983	0,001303	0,001303	0
0	0	0	0,011887	0,011887	0,372879	0,002692	0,000234	0,000234	0
0	0	0	0,006419	0,006419	0,202812	0,000443	0,000041	0,000041	0
0	0	0	0,003466	0,003466	0,109779	0,000069	0,000007	0,000007	0
0	0	0	0,001872	0,001872	0,059321	0,000014	0,000001	0,000001	0
0	0	0	0,001011	0,001011	0,032042	0,000002	0	0	0
0	0	0	0,000546	0,000546	0,017305	0	0	0	0
0	0	0	0,000295	0,000295	0,009344	0	0	0	0
0	0	0	0,000159	0,000159	0,005047	0	0	0	0
0	0	0	0,000086	0,000086	0,002726	0	0	0	0
0	0	0	0,000046	0,000046	0,001471	0	0	0	0
0	0	0	0,000025	0,000025	0,000795	0	0	0	0
0	0	0	0,000014	0,000014	0,000431	0	0	0	0

