

УДК 661.715 : 54-44

РАЗРАБОТКА ОСНОВНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ДЛЯ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

© 2014 г. **А.П. Савостьянов**¹,
Г.Б. Нарочный¹, **Р.Е. Яковенко**¹,
А.В. Астахов¹, **Н.Д. Земляков**¹,
А.А. Меркин², **А.А. Комаров**²

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, г. Новочеркасск

² ФКП «Завод имени М.Я. Свердлова», г. Дзержинск

Материал II Российско-Азербайджанского симпозиума «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки» (сентябрь 2013 г., Санкт-Петербург)

Введение

В настоящее время в мире активно ведутся исследования в области производства синтетических углеводородов методом Фишера — Тропша (ФТ). Промышленная технология синтетических углеводородов по этому методу реализована на заводах Sasol (Сасолбург, Секунда, ЮАР), Shell (Бинтулу, Малайзия, Катар), Sasol/QP (Рос-Лаффан, Катар), PetroSA (Mossel Bay, ЮАР). Построен и готовится к пуску завод SASOL в Нигерии (Escravos), планируется строительство заводов компаниями ExxonMobil, Conoco, Syntroleum [1]. В России данная технология

просуществовала с конца 1950-х до начала 2000-х гг. на Новочеркасском заводе синтетических продуктов (НЗСП) и на сегодняшний день утрачена [2]. В то же время синтетические углеводороды, получаемые этим методом, востребованы на российском рынке. Особый интерес представляет синтетический церезин — фракция *n*-парафиновых углеводородов с температурой каплепадения не ниже 100 °С. Разработка технологии церезина методом Фишера — Тропша и внедрение ее в промышленность позволит удовлетворить потребность рынка в этом продукте, возобновить утраченные технологии и получить задел, необходимый для дальнейшего развития отрасли синтетических углеводородов в Российской Федерации.

Для решения этих задач необходимо создать опытно-промышленную установку получения синтетических углеводородов, отработать технологические режимы процесса и получить исходные данные для проектирования промышленной установки.

За годы применения этой технологии на НЗСП был накоплен большой опыт в области разработки высокопроизводительных катализаторов, отработки технологических режимов. Совместно с сотрудниками ИОХ РАН (г. Москва) и ЮРГПУ (Новочеркасский политехнический институт) были синтезированы высокоактивные каталитические системы, которые прошли испытания на пилотных и промышленных установках и были внедрены в производство. На основе полученных результатов создана

Савостьянов А.П. – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Химическая технология высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) им. М.И. Платова.
E-mail: savost@hotmail.ru

Нарочный Г.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ того же университета.
E-mail: narochgb@bk.ru

Яковенко Р.Е. – ведущий инженер кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии того же университета. E-mail: jakovenko@lenta.ru

Астахов А.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры химической технологии неорганических и органических веществ того же университета.
E-mail: astaxov@mail.ru

Земляков Н.Д. – канд. техн. наук, доцент кафедры того же университета. E-mail: zemlyakov@lenta.ru

Меркин А.А. – канд. техн. наук, зам. генерального директора по развитию и инвестициям ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова».
E-mail: merkin@sverdlova.ru

Комаров А.А. – канд. техн. наук, гл. технолог того же ФКП.
E-mail: kaa@sverdlova.ru

математическая модель процесса ФТ и проверена ее адекватность для промышленных условий. Модель позволяет производить расчеты основных показателей процесса, реакторов синтеза углеводородов, определять области их устойчивой работы и создавать АСУ технологическим процессом [3].

При разработке технологии до стадии внедрения в промышленность необходимо было выполнить комплекс работ, включающий научно-исследовательскую, опытно-конструкторскую и проектную части. В ходе научно-исследовательских работ были решены следующие задачи: разработана технологическая схема процесса, синтезирован высокопроизводительный кобальтовый катализатор, обеспечивающий высокую селективность по церезину 100, определены оптимальные условия синтеза. Установлено, что максимальные показатели (селективность, выход и производительность) процесса по церезину достигаются в интервале температур 165–190 °С, давлений 1,5–2,0 МПа и объемной скорости газа (ОСГ) 200–300 ч⁻¹. Опытно-конструкторская и проектная части включали разработку технологической схемы процесса, основного и вспомогательного оборудования, системы автоматизации, технологии катализатора.

Технологическая схема процесса включает три стадии: получение синтез-газа, синтез широкой фракции углеводородов, выделение и очистка церезина. Изготовление оборудования, его гидравлические и пневматические испытания проводили на отечественных машиностроительных предприятиях. Для производства кобальтового катализатора разработаны регламент и технические условия (ТУ 2174-001-02069125—2013), на основании которых в ЗАО «Самарский завод катализаторов» наработана опытно-промышленная партия.

Стадия получения синтез-газа

Оптимальное соотношение H_2/CO для разрабатываемого процесса равно двум. Такое соотношение может быть получено путем парвоглекислотной конверсии метана или парциальным окислением метана кислородом (воздухом). Для опытно-промышленной установки (ОПУ) предпочтительно использовать последний вариант конверсии, так как он проще в технологическом исполнении. В то же время в зависимости от используемого окислителя (кислород или воздух) получается концентрированный ($CO + 2H_2$) или разбавленный азотом синтез-газ. Использование воздуха в качестве окислителя упрощает технологию, процесс становится более безопасным, из него исключается энергоемкая стадия получения кислорода. Чтобы рекомендовать этот тип конверсии для ОПУ, необходимо определить влияние содержания азота в синтез-газе на процесс получения церезина.

В работах [4, 5] показано, что разбавление синтез-газа инертными увеличивает селективность и производительность процесса по углеводородам C_{5+} , однако влияние состава газа на показатели процесса по твердым углеводородам не изучено. С этой целью были проведены исследования влияния разбавления синтез-газа инертными на основные показатели процесса [6]. Установлено, что разбавление синтез-газа азотом в целом приводит к снижению селективности и производительности по церезину. Только при ОСГ 200 ч⁻¹ эти показатели практически совпадают. Таким образом, определена принципиальная возможность использования парциального окисления природного газа воздухом для получения синтез-газа в опытно-промышленной установке.

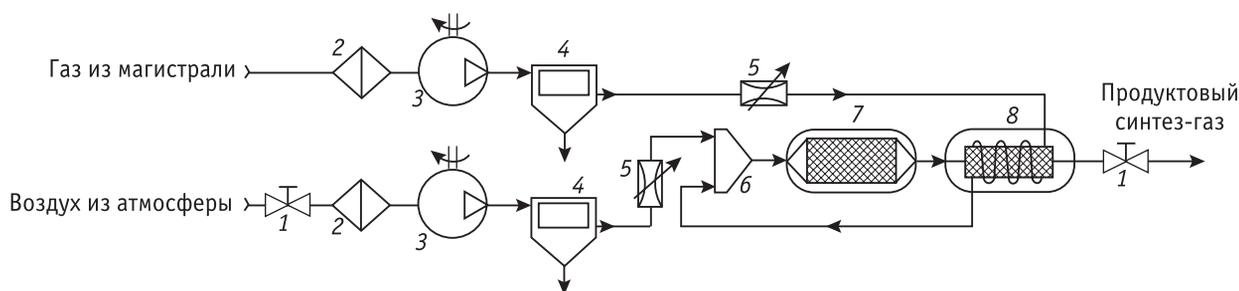


Рис. 1. Технологическая схема стадии получения синтез-газа:

1 – кран запорный; 2 – фильтры; 3 – компрессоры; 4 – сепараторы масла; 5 – регуляторы расхода газа; 6 – смеситель/горелка; 7 – реактор парциального окисления; 8 – реактор-теплообменник сероочистки

Для опытно-промышленной установки предложен вариант технологической схемы стадии получения синтез-газа методом парциального окисления метана кислородом воздуха (см. рис. 1).

Основными элементами стадии получения синтез-газа являются узел компримирования и два каталитических реактора: сероочистки и парциального окисления. Реакторы работают по схеме, в которой осуществляется противоточное движение исходных реагентов и продуктов конверсии, обеспечивающее эффективный теплообмен между ними. При температурах 900–1000 °С и давлении 1,5 МПа возможно достижение практически равновесных значений степени конверсии природного газа.

Стадия синтеза широкой фракции углеводородов

Синтез широкой фракции углеводородов (ШФУ) — сложный гетерогенный каталитический процесс, протекающий с выделением большого количества тепла. Эффективный отвод тепла в ходе синтеза представляет собой трудную задачу и требует ее решения как на стадии проектирования, так и в процессе эксплуатации реакторов. Для синтеза ФТ предложены реакторы полочного типа (аксиальные и радиальные), с псевдооживленным слоем катализатора, трехфазные суспензионные реакторы (slurry reactor), а также трубчатые. Каждый тип реактора имеет свои достоинства и недостатки, однако для синтеза церезина целесообразно использовать трубчатые реакторы [7]. В таком реакторе катализатор распределен в трубном пространстве, отвод тепла осуществляется теплоносителем в межтрубном пространстве при фазовом переходе воды в пар. При этом температура синтеза определяется температурой кипения воды при заданном давлении в пароводяном контуре.

Размеры реактора напрямую зависят от выбранной производительности процесса, соотношения скоростей стадий тепловыделения и отвода тепла реакции. На условия теплообмена влияют тип выбранного хладагента, гидродинамический режим в слое катализатора, а также диаметр, длина и количество реакционных труб в реакторе. Малый диаметр труб создает наилучшие условия для теплообмена, однако при этом растет металлоемкость контактного аппарата, его гидравлическое сопротивление. Использование труб большого диаметра снижает его массу, поверхность теплообмена и ухудшает теплоотвод, что в свою очередь приводит к увеличению темпе-

ратурного градиента в продольном и поперечном сечении каталитического слоя. Для расчета трубчатого реактора синтеза углеводородов использовали математическую модель процесса — FT-Model [3]. Расчеты показали, что для опытно-промышленной установки требуется реактор с длиной реакционных труб 2 м, диаметром труб 21 мм. При этом поверхность теплообмена составляет 62 м².

При получении тяжелой фракции углеводородов важно обеспечить режим работы катализатора, близкий к изотермическому по всей длине реакционных труб, то есть минимизировать градиент температуры по длине реакционной зоны. Предварительные расчеты показали, что реактор может находиться в стационарном устойчивом состоянии при реализации и квазиизотермического, и политермического режима (рис. 2).

Важно определить области технологических параметров процесса, в которых реактор синтеза ШФУ работает в устойчивом квазиизотермическом режиме. Политермический режим снижает селективность и производительность процесса по тяжелой фракции углеводородов, может приводить к закоксовыванию катализатора, а при большой разнице температур — к разрыву реакционных труб и аварийной ситуации.

Результаты расчетов приведены на рис. 3. Расчеты выполнены в диапазоне технологических параметров: ОСГ 100–1500 ч⁻¹, давление 1,0–2,0 МПа, температура 180–230 °С, контракция газа (К) 0–85 % (степень переработки синтез-газа). Заштрихованная область соответствует устойчивой работе реактора в квазиизотермическом режиме.

Для обеспечения изотермической работы реактора при повышенных значениях ОСГ степень пере-

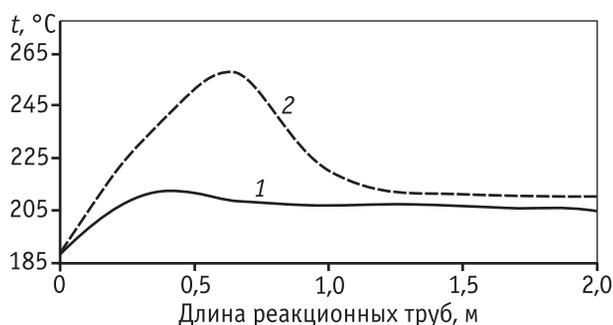


Рис. 2. Распределение температуры по длине реакционных труб, заполненных катализатором, при квазиизотермическом (1) и политермическом (2) режимах работы катализатора

работки синтез-газа необходимо снижать. С увеличением давления возрастает плотность реакционной газовой смеси, улучшаются условия теплообмена. При увеличении давления от 1,0 до 2,0 МПа контракцию синтез-газа можно повысить на 15–20 % без изменения профиля температур по высоте каталитического слоя. Необходимость обеспечения изотермического режима работы катализатора налагает ограничение на количество перерабатываемого газа в одном реакторе. При ОСГ 300 ч^{-1} и давлении 1,5 МПа в реакторе можно переработать не более 50 % синтез-газа. Для повышения степени переработки синтез-газа в опытно-промышленной установке предусмотрено две ступени синтеза. При этом реакторы могут работать как последовательно, так и параллельно, обеспечивая более высокую контракцию синтез-газа и заданную производительность процесса. В целом это позволяет отрабатывать технологические режимы в широком диапазоне параметров, обеспечивать гибкость и надежность процесса.

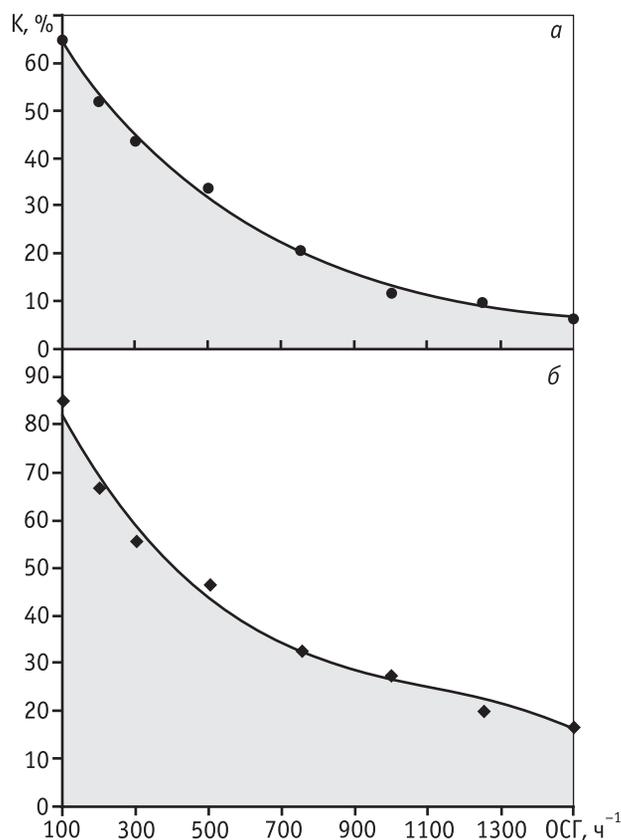


Рис. 3. Температурные области работы реактора в зависимости от контракции (К) и объемной скорости газа (ОСГ) при давлениях: а – 1,0 МПа; б – 2,0 МПа

Технологическая схема стадии синтеза углеводородов представлена на рис. 4.

Отдельной задачей на стадии синтеза ШФУ является разделение продуктов на легкую и тяжелую фракции углеводородов (ЛШФ и ТШФ). На выходе из реактора продукты синтеза содержат углеводороды (C_1-C_{60}), находящиеся в газо- и жидкофазном состоянии. Разделение фаз происходит под действием центробежной силы в аппаратах циклонного типа, для чего предусмотрено использование сепараторов, отделяющих ТШФ от ЛШФ углеводородов. Фракция тяжелых углеводородов направляется на стадию выделения и очистки церезина, фракция легких углеводородов — на дальнейшую переработку. Для промышленной установки целесообразно более детально проработать процесс извлечения индивидуальных углеводородов из ЛШФ.

Для запуска опытно-промышленной установки необходимо активировать катализатор в токе водорода до числа восстановления (отношение содержания металлического кобальта к общему) 45–55 %. Обычно катализатор восстанавливают в отдельном аппарате, а перевозку и загрузку в реактор осуществляют в токе диоксида углерода. В ОПУ реализуется колонное восстановление катализатора непосредственно в реакторе, для чего в технологической схеме предусмотрен контур генерации и подогрева водорода. При обработке водородом необходимо обеспечить равномерное восстановление катализатора по всей длине реакционных труб. Решение этой задачи состоит в подборе технологического режима восстановления. Отработка технологических режимов восстановления катализатора осуществлялась на лабораторной установке. Установлены оптимальные условия восстановления используемого катализатора: $350 \text{ }^\circ\text{C}$, ОСГ 200 ч^{-1} , продолжительность 2–4 ч.

Стадия выделения и очистки церезина

Тяжелая широкая фракция (ТШФ), поступающая на стадию выделения церезина, представляет собой смесь углеводородов, основными компонентами которых являются алканы нормального строения с содержанием *изо*-алканов до 10 % и непредельных углеводородов до 3 %. Для выделения церезина из ТШФ реализована двухстадийная перегонка: атмосферная до температуры $330-350 \text{ }^\circ\text{C}$ и вакуумная при 10 мм рт. ст. до температуры $260-300 \text{ }^\circ\text{C}$.

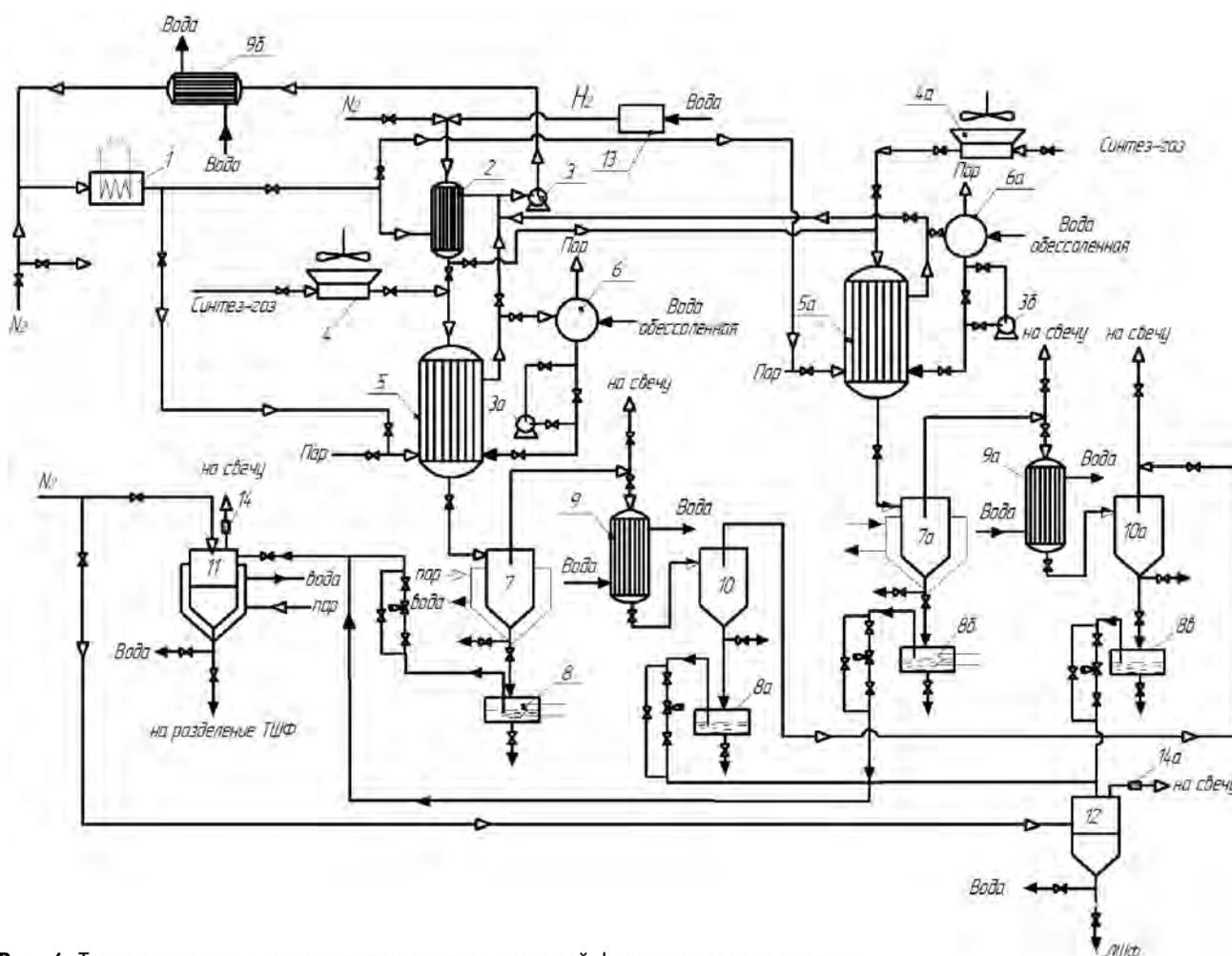


Рис. 4. Технологическая схема стадии синтеза широкой фракции углеводородов:

1 – подогреватель газа; 2, 9, 9а, 9б – теплообменники; 3, 3а, 3б – циркуляционные насосы; 4, 4а – воздушные теплообменники; 5, 5а – реакторы синтеза; 6, 6а – паросборники; 7, 7а – сепараторы ТШФ; 8, 8а, 8б, 8в – сборники углеводородов; 10, 10а – сепараторы ЛШФ; 11 – отстойник ТШФ; 12 – отстойник ЛШФ; 13 – генератор водорода; 14, 14а – пламегасители

В результате атмосферной перегонки получают жидкие и твердые углеводороды. Жидкие углеводороды могут быть использованы для получения моторных топлив или реактивов. Твердые углеводороды вакуумной перегонкой разделяют на парафин и церезин. Выделенный церезин из кубового остатка перегонки при 10 мм рт. ст., по данным газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), содержит преимущественно фракцию углеводородов C_{24+} (рис. 5).

При проведении высокотемпературной перегонки углеводородов в церезиновой фракции происходят деструктивные процессы с образованием непредельных углеводородов и смолистых веществ, понижающих товарные качества церезина. В лабораторной установке эти процессы протекают в незначительной степени. Однако при переходе к опытно-промышлен-

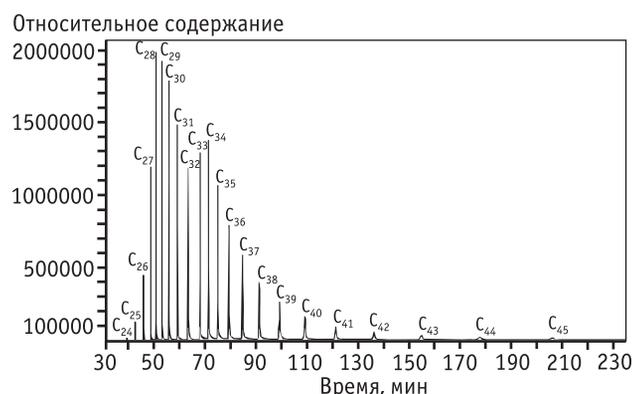


Рис. 5. Типичная хроматограмма синтетического церезина марки 100

ной и тем более промышленной установке требуется дополнительная стадия очистки. Использование дополнительной адсорбционной очистки отбелива-

ющими глинами позволило повысить температуру каплепадения церезина на 2–3 °С.

Выводы

Возобновление технологии и промышленное использование синтеза ФТ в России невозможно без стадии отработки новых конструктивных и технологических элементов процесса. Российский рынок уже испытывает потребность в продуктах этой технологии, в частности в синтетическом церезине.

На основе результатов предварительных исследований процесса синтеза углеводородов в лабораторных условиях, инженерных расчетов и с учетом опыта эксплуатации аналогичного производства на ОАО «Новочеркасский завод синтетических продуктов» предложены основные технологические решения для создания опытно-промышленной установки синтеза широкой фракции углеводородов. Для получения синтез-газа обосновано использование метода парциального окисления метана (природного газа) воздухом. Определены условия синтеза углеводородов и области устойчивой работы трубчатых реакторов на кобальтовом катализаторе с использованием разбавленного синтез-газа: температура — до 230 °С, давление — до 2,0 МПа, ОСГ — до 1000–1500 ч⁻¹.

Гибкость и надежность работы ОПУ, возможность отработки технологических параметров в широком диапазоне обеспечиваются установкой двух реакторов, которые могут быть подключены как последовательно (двухступенчатый синтез), так и параллельно. Конструкция реактора и технические решения позволяют проводить восстановление и

активацию катализатора непосредственно в реакторах синтеза.

Выделение целевых продуктов синтеза, в том числе церезина 100, осуществляется путем ступенчатого фракционирования при атмосферном и пониженном (до 10 мм рт. ст.) давлениях при температурах до 360 °С.

Предложенный вариант опытно-промышленной установки позволит отработать технологические режимы и получить исходные данные для проектирования полномасштабной промышленной установки синтеза жидких и твердых углеводородов, в том числе церезина.

Литература

1. *David A. Wood, Chikezie N.* // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2012. Vol. 9. P. 196–208.
2. *Крылова А.Ю.* // Химия твердого топлива. 2007. № 6. С. 16–25.
3. *Лapidус А.Л., Будцов В.С., Савостьянов А.П., Высочин Н.В.* // Химия твердого топлива. 2008. Т. 4. № 5. С. 111–114.
4. *Лapidус А.Л., Елисеев О.Л., Крючков М.В.* // Технология нефти и газа. 2011. № 5. С. 26–28.
5. *Лapidус А.Л., Каторгин Б.И., Елисеев О.Л., Крючков М.В.* // Химия твердого топлива. 2011. № 3. С. 26–29.
6. *Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Астахов А.В.* // II конференция молодых ученых «Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения». 2013. Кемерово. С. 56.
7. *Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Земляков Н.Д.* // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2012. № 5. С. 106–111.