

УДК 66.011

## ВЫБОР СХЕМНОГО РЕШЕНИЯ GTL-ПРОЦЕССА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ИНХС РАН

© 2016 г. С. Н. Хаджиев, М. В. Магомедова, Е. Г. Пересыпкина\*

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва*

*\*E-mail: podlesnaya@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.04.2016 г.

Представлен анализ известных схемных решений для процесса синтеза углеводородов из синтез-газа через метанол и/или диметиловый эфир (ДМЭ), которые реализованы на установках различного масштаба. Отмечены общие черты, достоинства и недостатки каждой технологии. Для разработанных в ИНХС РАН катализаторов одностадийного синтеза ДМЭ и бензина проведено расчетное исследование ряда технологических вариантов и изучено влияние состава синтез-газа на удельный выход бензина для оптимальной схемы.

**Ключевые слова:** GTL-технология, синтез бензина, метанол, ДМЭ, синтез-газ.

**DOI:** 10.7868/S0028242116060095

В 70-е гг. прошлого столетия поиск новых методов получения моторных топлив из альтернативного углеводородного сырья (газ, уголь, биомасса) в сочетании с исследованиями в области создания новых типов кристаллических металло-силикатов завершился открытием реакции конверсии метанола в жидкие углеводороды. Честь этого открытия и разработка первого промышленного процесса получения жидкого топлива из метанола, названного MTG-процессом (methanol-to-gasoline), принадлежит исследователям компании Mobil Corp. Появление данной реакции стало началом конкурентного развития технологий превращения синтез-газа в искусственное топливо через оксигенаты (метанол, диметиловый эфир). При этом синтез-газ получают по отработанным в промышленности технологиям из угля, биомассы, природного и попутного нефтяного газа.

Волнообразная динамика изменения цены на нефть приводит к волнообразной интенсивности исследований в области MTG-процесса, в частности к разработке состава катализатора и различных вариантов технологий. Одним из наиболее перспективных является вариант технологий ИНХС РАН (TIPS RAS), предусматривающий одностадийный способ получения ДМЭ из синтез-газа, объединение в единый циркуляционный контур реакторов получения ДМЭ и синтетических углеводородов, использование оригинального катализатора на основе ZSM-5, обеспечивающего низкое содержание дурола в продуктах реакции (без отдельной стадии облагораживания), варьирование состава получаемой смеси жидких

углеводородов с получением базового компонента автобензинов или легкой бессернистой синтетической нефти.

Поскольку в рамках одной технологии возможны различные схемные решения, в данной работе проведено расчетное исследование ряда вариантов реализации MTG-процесса и изучено влияние состава синтез-газа на удельный выход бензина для оптимальной схемы.

### ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Все расчеты проводились в программном пакете AspenOne, разработанном компанией AspenTech. В качестве исходного сырья выбран состав синтез-газа, отвечающий составу парового риформинга метана без блока очистки от CO<sub>2</sub> и выделения H<sub>2</sub>, характеризующийся соотношением H<sub>2</sub>/CO = 4.4. Для оценки и сопоставления удельного выхода бензина и конверсии CO<sub>x</sub> были использованы также синтез-газ автотермического и комбинированного риформинга. Расход свежего газа принят равным 100 кмоль/ч. Характеристики исходного сырья представлены в табл. 1.

Расчет реактора синтеза оксигенатов осуществлялся на основании схемы стехиометрических уравнений (1)–(3):

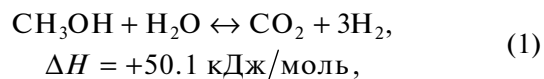


Таблица 1. Состав и основные параметры исходных потоков

Исходные параметры	Паровой риформинг	Автотермический риформинг	Комбинированный риформинг
Температура, °С	40	40	40
Давление, МПа	2	4	3.5
Состав, об. %			
CO	17.1	27.4	22.9
H <sub>2</sub>	75.0	64.3	68.5
CO <sub>2</sub>	6.9	7.3	7.6
N <sub>2</sub>	1.0	1.0	1.0



Кинетическая модель процесса для бифункционального катализатора с соотношением компонентов синтез/дегидратация метанола 2 : 1 по массе разработана в ИНХС РАН [1–3]. Расчет стадии синтеза оксигенатов проведен при давлении 5.0 и 9.0 МПа для вариантов применения адиабатического трехсекционного квенч-реактора и трубчатого реактора (диаметр трубок 30 × 2.5 мм, высота 7 м), охлаждаемого кипящей водой. Согласно экспериментальным данным, производительность катализатора по ДМЭ в расчете на входящий синтез-газ заданного состава составляет 140–160 кг/1000 нм<sup>3</sup>, поэтому загрузка катализатора в реактор для комплекса заданной мощности составляет около 700 кг.

Для синтеза углеводородов принят двухсекционный адиабатический квенч-реактор, работающий при давлении 9.0 МПа. Поскольку кинетическая модель процесса конверсии ДМЭ в синтетические углеводороды является достаточно сложной, расчет реактора проведен на основе экспериментальных показателей, полученных для цеолитного катализатора, разработанного в ИНХС РАН: конверсия оксигенатов 100%, селективность образования бензина 80 мас. %.

Расход циркулирующего газа в схемах подбирался таким образом, чтобы сохранить оптимальный температурный режим работы секций каждого реактора в интервале кратности циркуляции 4–5.

Для расчета фазовых равновесий углеводородных систем в смеси с легкими газами, в соответствии с рекомендациями [4], применяли уравнение Пенга–Робинсона:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}, \quad (4)$$

$$b = \sum_i x_i b_i, \quad (5)$$

$$a = \sum_i \sum_l x_i x_l (a_i a_l)^{0.5} (1 - k_{ij}), \quad (6)$$

$$a_i = fcn(T, T_{ci}, p_{ci}, w), \quad (7)$$

$$b_i = fcn(T_{ci}, p_{ci}), \quad (8)$$

$$k_{ij} = k_{ji}, \quad (9)$$

где  $P$  – давление;  $T$  – температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $V_m$  – молярный объем;  $a$ ,  $b$  – параметры уравнения;  $k_{ij}$  – коэффициент бинарных взаимодействий;  $T_{ci}$  – критическая температура;  $p_{ci}$  – критическое давление;  $w$  – фактор ацентричности.

Для обеспечения максимальной точности расчета были использованы параметры бинарных взаимодействий  $k_{ij}$  для некоторых компонентов (метанол–вода, CO<sub>2</sub>–вода, CO<sub>2</sub>–метанол, C<sub>4</sub>–C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> и др.), которые содержит база данных Aspen Plus. Остальные коэффициенты были рассчитаны на основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям двухкомпонентных систем, представленных в литературных источниках. В случае отсутствия литературных данных коэффициент  $k_{ij}$  определяли, исходя из следующих допущений:

- бинарные параметры CO принимались равными параметрам CH<sub>4</sub>;
- бинарные параметры *изо*-алканов принимались равными параметрам *n*-алканов;
- бинарные параметры циклоалканов принимались равными параметрам циклогептана;
- бинарные параметры ароматических соединений принимались равными параметрам C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (Ar) или C<sub>9</sub>H<sub>12</sub> (Ar) в зависимости от полученных экспериментальных данных.

Для компонентов, характеризующихся значительным отклонением от идеальности (метанол, вода, ДМЭ, CO<sub>2</sub>), с целью повышения точности моделирования при определении бинарных параметров были использованы литературные данные по фазовым равновесиям 4-х компонентной системы [5, 6].

## КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СУЩЕСТВУЮЩИХ ВАРИАНТАХ MTG-ТЕХНОЛОГИИ

Основные варианты технологии, испытанные к настоящему времени в промышленных, демонстрационных или непрерывно действующих крупнопилотных установках, расположенные в хронологическом порядке, следующие:

– MTG-процесс Exxon Mobil. Усовершенствованная версия – EMRE-технология (Exxon Mobil Research and Engineering) (США), где использовано второе поколение реакторов со стационарным слоем [7] и схема, оптимизированная по тепловым потокам [8];

– TIPS RAS – технология ИНХС РАН (РФ);

– TIGAS (Topsoe Integrated Gasoline Synthesis) – процесс компании Haldor-Topsoe (Дания);

– STG+ – технология компании Primus Green Energy (США);

– технология получения синтетических жидких топлив ЗАО СТК “Цеосит” (РФ);

– Syngas to Fuels-технология совместный проект Горной Академии Фрайберга (TU BergAcademie Freiberg) и Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH (ФРГ) – TU & CAS.

**MTG-процесс Exxon Mobil.** Стадии разработки, внедрения в промышленность и освоения MTG-процесса описаны в литературе [9, 10].

На этапе разработки катализатора и аппаратного оформления компанией Mobil MTG-процесс был исследован на стендовых установках с использованием реакторов со стационарным и “кипящим” слоем катализатора. В силу ряда причин наибольшую популярность получила технология со стационарным слоем катализатора, которая была реализована в 1985 г. в г. Мотунуи (Таранаки, Новая Зеландия) на первом заводе по получению бензина мощностью около 1.4 млрд м<sup>3</sup>/год по природному газу (570 тыс. т/год по бензину). Блок-схема производства представлена на рис. 1а.

Синтез углеводородов осуществлялся при температуре 400–420°C и давлении 2.0–2.5 МПа из ДМЭ, получаемого дегидратацией метанола. Для поддержания заданного температурного режима в реакторе синтеза бензина схемой был предусмотрен рецикл газообразных продуктов на вход в реактор. Получаемый MTG-бензин содержал в своем составе около 5.5 мас. % дурола (1,2,4,5-тетраметилбензола), присутствие которого нежелательно из-за возможности коксообразования и срыва режима работы двигателя. В связи с этим, предусмотрена стадия очистки топливной фракции с температурой кипения выше 177°C от тяжелых компонентов на многофункциональном металл-кислотном катализаторе. В конечном продукте содержание дурола составляло менее 2 мас. %. Достигаемая селективность образования бензина в расчете на углеводороды в MTG-процессе составляет 85–90 мол. % [11]. Производство бензина на

данном заводе осуществлялось с 1985 по 1997 гг. и было остановлено по экономическим причинам.

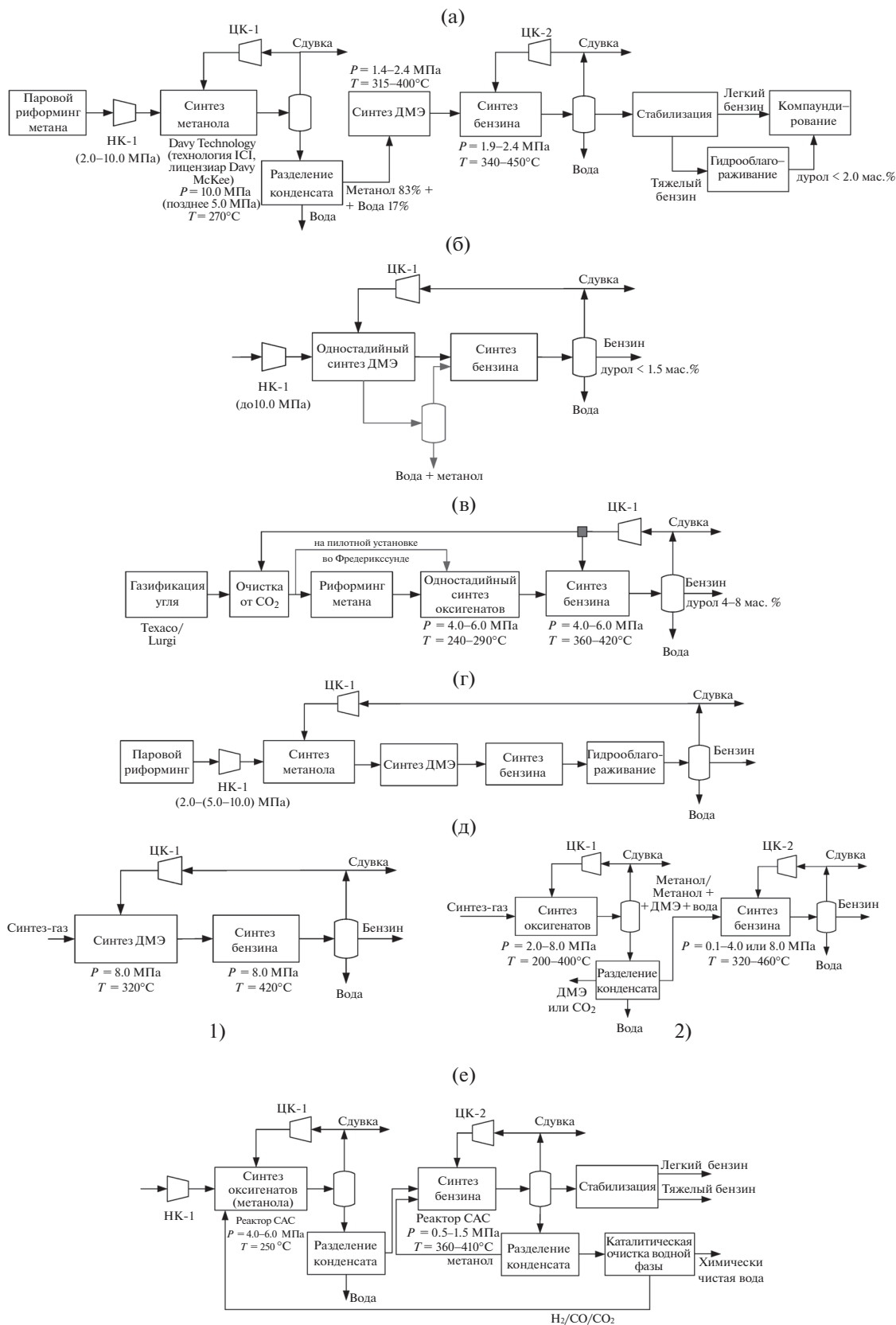
Основной недостаток технологии Mobil – осуществление различных стадий процесса – от конверсии природного газа до синтеза бензина – при разном давлении, что отражается на энергозатратах, связанных, в основном, с блоком получения синтеза-газа, его компримирования и синтезом метанола и ДМЭ.

В Китае задача увеличения энергоэффективности технологии Mobil была решена за счет газификации угля при высоком давлении. В 2009 г. в провинции Шаньси была введена в эксплуатацию установка мощностью 110 тыс. т/год по бензину – проект JAMG I, где синтез бензина осуществляли с применением стационарного слоя катализатора на основе усовершенствованного MTG-процесса компании Exxon Mobil, так называемая EMRE-технология. В 2011 г. приобретена лицензия на новый MTG-комплекс мощностью в 25000 баррелей в сутки (JAMG II) [11].

В 1980-х гг. задача разработки энергосберегающей технологии независимо друг от друга была решена ИНХС РАН (РФ) и компанией Haldor Topsoe (Дания) путем использования единого циркуляционного контура для двух стадий – синтеза ДМЭ/оксигенатов и бензина. В случае Haldor Topsoe задача увеличения энергоэффективности решалась путем снижения давления на стадии синтеза метанола. Было показано, что равновесная конверсия СО и СО<sub>2</sub> в окси-содержащие продукты (метанол и ДМЭ) при относительно низком давлении выше, чем просто в метанол, а вовлечение ДМЭ в синтез бензина не препятствует его образованию. В ИНХС РАН снижение энергозатрат достигли за счет использования в качестве сырья ДМЭ, разработки бифункционального катализатора его одностадийного синтеза и разработки высокомолекулярного цеолита синтеза углеводородов, на котором при высоком давлении дурол образуется с низкой селективностью.

**TIPS RAS-технология.** В СССР конверсия метанола в углеводороды на цеолитных катализаторах была впервые осуществлена в 1978 г. в ГрозНИИ. В 1983 г. на основе результатов [12] предложено схемное решение процесса, которое предполагает синтез бензина из метанола при температуре 410–430°C, давлении 0.6–0.8 МПа в шестиступенчатом адиабатическом реакторе. Охлаждение контактного газа между ступенями в реакторе осуществляется с помощью холодных квенчей, в качестве которых используется газ рецикла после охлаждения и конденсации жидких продуктов – воды и бензина.

Открытие реакции одностадийного синтеза ДМЭ на бифункциональных катализаторах интенсифицировало в мире интерес к возможности получения бензина не только из метанола, но и из ДМЭ. При этом в первых исследовательских работах тех лет было показано, что применение чистого



**Рис. 1.** Блок-схемы GTL-процессов: (а) MTG-процесс Exxon Mobil на заводе в Новой Зеландии, (б) технология ИНХС РАН, (в) TIGAS процесс Haldor Topsoe, реализованный на пилотной и демо-установке, (г) STG+ технология Primus Green Energy, (д) GTL-технология ЗАО СТК “Цеосит”, (е) STF-технология SAC&TU Фрайберг.

ДМЭ приводит к сильному адиабатическому разогреву слоя катализатора и высокому содержанию ароматических соединений в продукте, в том числе дурола (4–8 мас. %).

В 2001 г. ИНХС РАН был предложен один из вариантов MTG-технологии [13], в котором синтез ДМЭ и бензина осуществляется в одном реакционном аппарате, работающем на проток при давлении 5.0 МПа. Снижение адиабатического разогрева в результате протекания экзотермических реакций было достигнуто за счет использования в качестве исходного сырья синтез-газа с высокой концентрацией азота (более 50 об. %) получаемого путем парциального окисления углеводородного газового сырья кислородом воздуха в проточном химическом реакторе с охлаждаемыми стенками, созданном на базе ракетного двигателя. Производимый бензин характеризовался высоким содержанием ароматических соединений (30 мас. %).

Задача получения высокооктанового бензина с низким содержанием дурола при малом адиабатическом разогреве была решена [14–16] за счет модифицирования цеолитного катализатора металлами (Pd, Zn, Zr, La), проведения процесса при высоком давлении (до 10.0 МПа) и использовании ДМЭ в смеси с синтез-газом и парами воды. Проведение процесса в проточном режиме работы двух реакторов реакционного узла (одностадийный синтез ДМЭ, синтеза бензина, [14]) показало относительно невысокую производительность катализатора – 30 г/м<sup>3</sup> синтез-газа. За счет объединения двух реакторов в единый циркуляционный контур [15, 16] было достигнуто увеличение производительности до 120 г/м<sup>3</sup> синтез-газа. Было показано, что разработанная рецептура и способ приготовления катализатора, а также способ синтеза бензина позволяют использовать в качестве исходного сырья синтез-газ различного состава. При этом получаемый бензин может содержать от 16 до 30 мас. % ароматических соединений при низкой концентрации дурола (менее 1.5 мас. %).

Позднее в ИНХС РАН были синтезированы новые катализаторы как для осуществления реакции одностадийного синтеза ДМЭ, так и для реакции синтеза бензина с высоким его выходом. С их использованием были проведены исследования возможности снижения содержания ароматических соединений в продукте за счет удаления метанола из смеси оксигенатов путем охлаждения и конденсации потока. Исследования показали, что отделение водно-метанольной фракции после реактора синтеза оксигенатов приводит не только к снижению содержания ароматических соединений в получаемой смеси углеводородов до 8 мас. %, но и к повышению селективности по углеводородам до 80 мас. % и увеличению срока службы катализатора до регенерации [17]. На основе этих исследований разработаны варианты MTG-процесса для получения базового компо-

нента автобензинов и легкой бессернистой синтетической нефти. Возможные варианты блок-схемы для технологии TIPS RAS представлены на рис. 1б.

**TIGAS-процесс Haldor Topsoe.** Испытания и отработка TIGAS-процесса были осуществлены для двух схемных решений с использованием пилотной и демо-установок. При этом в испытаниях в качестве катализатора синтеза бензина в 1980-х гг. использовался цеолитный катализатор фирмы Exxon Mobil типа HZSM-5. В настоящее время Haldor Topsoe производит катализатор для MTG-процесса – GSK-10, который применяется в Китае [18].

В обеих схемах на стадии синтеза оксигенатов использовался трубчатый реактор, а на стадии синтеза углеводородов – аппарат адиабатического типа [19]. С целью снижения концентрации CO<sub>2</sub> в системе была предусмотрена стадия аминовой очистки синтез-газа. Блок-схема процесса, реализованного при опытных пробегах, представлена на рис. 1в.

Позиционируемое компанией Haldor Topsoe в разработанном варианте технологии MTG-процесса сочетание комбинированного риформинга природного газа, одностадийный синтез оксигенатов, отсутствие стадии промежуточного их выделения и испарения позволяет в схемном решении TIGAS поддерживать на всех стадиях давление, близкое к 5.0 МПа. Однако относительно высокое давление на стадии синтеза бензина приводит к тому, что получаемый продукт так же, как и в первом варианте MTG-процесса, характеризуется высоким содержанием дурола 4–8 мас. % и необходимо его последующее облагораживание. Кроме того, как отмечают сами разработчики TIGAS процесса, применение комбинированного риформинга на стадии получения синтез-газа позволяет увеличить давление синтеза и исключить стадию компримирования синтез-газа. Однако снижение затрат на компримирование компенсируется необходимостью строительства установки криогенного разделения воздуха для получения кислорода.

Наблюдаемое в последние годы расширение использования нетрадиционного углеродсодержащего сырья, таких как уголь и биомасса, привел к возобновлению интереса к разработкам Haldor-Topsoe с применением синтез-газа с высоким содержанием CO, особенно в США и Китае. Например, в основе проекта биобензин (2010), разработанного департаментом энергетики DOE (США), лежит интегрированная схема с использованием процесса термохимической конверсии древесной биомассы для получения синтез-газа. В настоящее время по данной технологии в Институте газовой технологии в Des Plaines (США) работает демонстрационная установка мощностью 25 т/сут по древесине. В будущем планируется строительство промышленных установок мощностью по древесине 1000 т/сут [7, 20].

**STG+-технология Primus Green Energy.** Идея объединения нескольких стадий использована и в разработке технологии Syngas to gasoline plus (STG+), которая предполагает проведение в едином циркуляционном контуре при давлении 5.0–10.0 МПа четырех процессов: синтеза метанола, синтеза ДМЭ, синтеза бензина и гидрооблагораживания/трансалкилирования продукта [21] (рис. 1г).

Процесс проводится при высокой кратности циркуляции — от 9 и выше, при этом на каждой стадии используется реактор со стационарным слоем катализатора. Схемой предусмотрена возможность подачи части циркулирующего синтез-газа в реактор синтеза бензина в случае, если в нем наблюдается высокая концентрация олефинов [21]. Предлагается также рецикл воды, синтезируемой в процессе, на стадию парового риформинга метана. Получаемый бензин (фракция 32–172°C) характеризуется ОЧИ 87–92 и содержанием ароматических соединений до 26 мас. % при концентрации дуrolа менее 0.1 мас. % [22].

**GTL-технология ЗАО СТК “Цеосит”** реализована ОАО “Газпром промгаз” в Каменск-Шахтинском в 2013 г. на экспериментальной установке мощностью до 100 л/сут по продукту в реакторах со стационарным слоем. Отличительная особенность технологии — получение синтетических жидких топлив из синтез-газа на бифункциональных катализаторах, разработанных на основе цеолита типа ZSM-5 или ZSM-11 и металлоксидного компонента ( $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $W_2O_5$ ).

Анализ патентной литературы показал, что фирмой ЗАО СТК “Цеосит” предлагается два схемных решения. Первое из них подразумевает конверсию синтез-газа в углеводороды в одну стадию, состоящую из двух реакционных зон [23–25]. Процесс осуществляется без конденсации и выделения продуктов между двумя зонами (рис. 1д) в едином циркуляционном контуре при кратности циркуляции равной 3–50, давлении 4.0–10.0 МПа (предпочтительно 8.0 МПа) и температуре в зонах реакции  $T_1 = 340–420^\circ\text{C}$  и  $T_2 = 340–460^\circ\text{C}$ .

Второй вариант предполагает наличие двух отдельных стадий — синтеза оксигенатов и углеводородов, для каждой из которых предусмотрен свой циркуляционный контур по газу [23, 26] (рис. 1 д2). Между стадиями контактный газ охлаждают и конденсируют с выделением воды, ДМЭ [23] или  $CO_2$  [26]. В патенте [26] отмечено, что стадия синтеза оксигенатов, в свою очередь, может так же состоять из двух реакционных зон, работающих в разном температурном режиме. Давление на стадии синтеза оксигенатов составляет 2.0–8.0 МПа и температура 200–400°C, на стадии синтеза бензина — 8.0 МПа [23] или 1.0–4.0 МПа [26] и температура 320–460°C.

Селективность образования бензина составляет 75–82 мас. %, а получаемый продукт в зависимости от состава применяемого катализатора может содержать от 20–25 до 40–50 мас. % ароматических соединений при содержании бензола 0.3–0.8 мас. %.

Технологию предлагается также использовать для переработки синтез-газа с высоким содержанием инертных ( $N_2 + CO_2$  до 30 об. %), получаемого, например, при переработке шахтного метана, метана угольных пластов, коксовых газов [27–30].

Согласно приведенным в патентах примерам особенностями технологии является необходимость использования синтез-газа с соотношением  $H_2/CO$  близким к 2.3 и высокая кратность циркуляции (10–25).

**STF-технология** — проект Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH (CAC), Горной Академии Фрайберга (TU BergAcademie Freiberg) и KIT Group. Компанией CAC разработаны для MTG-процесса оригинальные конструкции трубчатых реакторов синтеза метанола и углеводородов. Для охлаждения реактора синтеза метанола применяется кипящая вода, а в реакторе синтеза углеводородов предусмотрено два хладагента: в основном контуре для отвода тепла реакции используют расплавы солей [31, 32], а во вспомогательном контуре — расплавы солей охлаждаются кипящей водой с выработкой пара высоких параметров [33].

Конструкторские разработки компании CAC реализованы на двух пилотных установках. На первой из них в основе использована STF-технология (Syngas to Fuels), разработанная Горной Академией Фрайберга и впоследствии запатентованная совместно с CAC [33]. Блок-схема STF-процесса представлена на рис. 1е.

Отличительные черты разработки TU & CAC — наличие двух отдельных газовых циркуляционных контуров для стадий получения оксигенатов (преимущественно метанола) и синтеза бензина, а так же стадия каталитической очистки водной фазы путем конверсии метанола до водорода,  $CO$  и  $CO_2$ . Схемой предусмотрена также возможность возврата непрореагировавшего метанола в реактор синтеза бензина и дополнительный рецикл водорода и оксидов углерода на вход реактора синтеза оксигенатов.

Синтез оксигенатов осуществляется при температуре 250°C и давлении 4.0–6.0 МПа, а синтез бензина при 360–410°C и давлении 0.5–1.5 МПа [34]. Конверсия метанола на стадии синтеза углеводородов составляет 92.0–99.8%. ОЧИ бензина (фракция 20–200°C) составляет 93–95 при содержании ароматических соединений 22–30 мас. % и дуrolа до 3.0 мас. % [35].

В другом варианте технологии [32, 36] первая стадия предполагает газификацию биомассы (древесины) по технологии Lurgi с получением синтез-газа с соотношением  $H_2/CO = 1$ . Вторая

стадия представляет собой одностадийный синтез ДМЭ в трубчатом реакторе САС при температуре 250°C и давлении 5.5 МПа, работающем в своем циркуляционном контуре. Синтез бензина осуществляется при давлении 2.5 МПа ( $T = 350\text{--}450^\circ\text{C}$ ) также по схеме с рециклом.

Таким образом, анализ известных схемных решений синтеза бензина позволяет сделать следующие выводы. Во всех вариантах исходным сырьем для получения бензина являются оксигенаты, в том числе метанол, ДМЭ или их смесь. В опытных пробегах показано, что в случае использования немодифицированного цеолита ZSM-5 увеличение давления приводит к увеличению ароматических соединений, в частности дурола. В связи с этим, процесс синтеза бензина осуществляется при пониженном давлении 1.0–2.5 МПа, а в существующих схемных решениях обязательно предусмотрен блок гидрооблагораживания/гидроизомеризации.

По результатам испытаний ряда технологий бензин предпочтительно получать в условиях проточно-циркуляционной схемы. Циркуляция газа решает две технологические задачи:

- снижает коксообразование и увеличивает срок службы катализатора синтеза бензина;
- позволяет проводить процесс в условиях с приемлемым адиабатическим разогревом, что благоприятно сказывается на селективности образования бензина.

Рецикл может быть организован в нескольких вариантах:

1. Только на стадии синтеза бензина (Exxon Mobil). На стадии синтеза оксигенатов в этом случае возможно применение как адиабатического, так и трубчатого реактора.
2. Каждый блок может работать в своем циркуляционном контуре (TU & САС, ЗАО СТК “Цеосит”).
3. Несколько блоков могут работать в едином циркуляционном контуре аналогично вариантам технологии ИНХС РАН (TIPS RAS), Haldor Topse (TIGAS) и Primus Green Energy (STG+).

Наиболее многоцелевым по продуктам, с высокой селективностью по целевому продукту, с минимальным числом блоков, что крайне важно для создания модульных установок небольшой мощности, является вариант технологии ИНХС РАН (TIPS RAS). При этом необходима оптимизация схемных решений для разработанного варианта технологии MTG-процесса с учетом того, давление для каждой стадии процесса может быть как одинаковым, так и разным, в зависимости от активности катализаторов, а блок стабилизации продукта обычно реализуется в рамках стандартных решений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ПО ОПТИМИЗАЦИИ GTL-СХЕМЫ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ ИНХС РАН (TIPS RAS) И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью выбора оптимальной технологической схемы для варианта технологии ИНХС РАН были рассмотрены 5 схемных решений (см. рис. 2).

Общие черты всех схем в рамках варианта технологии ИНХС РАН:

- компримирование синтез-газа до давления стадии синтеза оксигенатов (5.0 МПа для схем № 1, 2, 5 и 9.0 МПа для схем № 3, 4);
- охлаждение, конденсация и сепарация продуктов после стадии синтеза оксигенатов – выделение газовой фазы и водного конденсата;
- разделение водного конденсата после стадии синтеза ДМЭ в ректификационной колонне с выделением воды, метанола и ДМЭ;
- использование газовой фазы после охлаждения, конденсации и разделения контактного газа синтеза ДМЭ в качестве сырья для синтеза углеводородов;
- рецикл жидкого метанола на вход в реактор синтеза оксигенатов для схем № 2–5;
- охлаждение, конденсация и сепарация контактного газа после стадии синтеза бензина в трехфазном сепараторе с выделением газовой, органической и водной фаз.

**Схема 1** предполагает синтез ДМЭ в трубчатом реакторе при давлении 5.0 МПа. Применение трубчатого реактора исключает возможность рецикла газовой и жидкой фаз во избежание срыва теплового режима. В связи с чем, выделяемый ректификацией метанол и ДМЭ в жидкой фазе подаются в реактор синтеза бензина. На стадии синтеза бензина принят двухсекционный адиабатический реактор, работающий с циркуляцией газового потока из сепаратора. Схема включает в себя три компрессора: два нагнетательных и один циркуляционный. Особенностью схемы является значительное образование  $\text{CO}_2$  16.6 мас. % (концентрация  $\text{CO}_2$  в газовом потоке на вход в реактор синтеза бензина 11.2 об. %).

**Схема 2** предполагает работу каждого реактора в отдельном циркуляционном контуре при разном давлении, т.е. предусмотрен промежуточный между стадиями дожимной компрессор.

Как было отмечено выше, в этой схеме и далее на стадии синтеза оксигенатов используется трехступенчатый адиабатический реактор, применение которого позволяет осуществлять возврат жидкого метанола после разделения водного конденсата на первую ступень катализатора, что в свою очередь решает проблему двухпродуктовости схемы и может благоприятно сказываться на качестве получаемого продукта [17].

Расчеты показали, что циркуляция непрореагировавшего синтез-газа на блоке синтеза ДМЭ

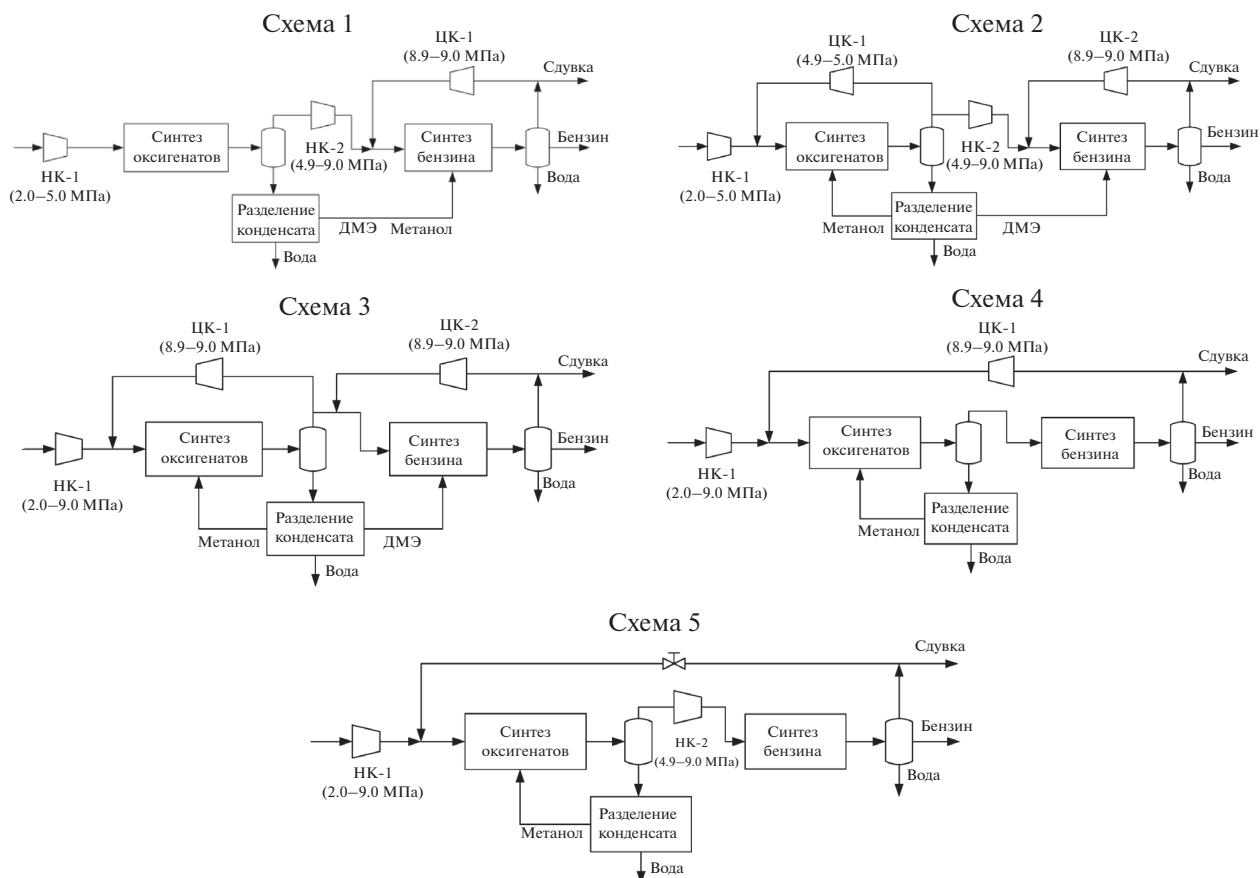


Рис. 2. Блок-схемы, принятые для расчета.

приводит к увеличению концентрации водорода в потоке на вход в реактор, и как следствие, достигается увеличение конверсии  $\text{CO}_x$ . Кроме того, происходит накопление диметилового эфира в контуре, и его концентрация в жидкой фазе так же увеличивается. Таким образом, выделяемый отдельным потоком в ректификационной колонне жидкий диметилловый эфир частично используется в качестве квенча в реакторе синтеза бензина.

**Схема 3.** С целью увеличения производительности катализатора синтеза оксигенатов и снижения количества компрессоров расчет схемы 2 проведен для случая одинакового давления на обеих стадиях – 9.0 МПа (схема 3). При этом наблюдается увеличение растворимости ДМЭ в водном конденсате 1-ой стадии: соотношение ДМЭ(ж)/ДМЭ(г) на входе в реактор синтеза бензина составляет 3.1 по массе. Для сохранения оптимального температурного режима катализатора синтеза бензина, жидкий ДМЭ, в отличие от схемы 2, используется как основной поток, а газовая фаза после блока сепарации стадии синтеза ДМЭ – в качестве квенча между ступенями катализатора.

**Схема 4** представляет собой систему двух реакторов, работающих в едином циркуляционном контуре при давлении 9.0 МПа. От всех рассмотренных выше она отличается наименьшим количеством компрессоров и отсутствием жидкого потока ДМЭ.

**Схема 5** – дополнительно нами рассмотрен вариант осуществления процесса в едином контуре, но при разном давлении стадий: синтез ДМЭ при 5.0 МПа, синтез бензина при 9.0 МПа. В связи с этим в схему включен нагнетательный компрессор, находящийся внутри циркуляционного контура.

В качестве параметров для сравнения были приняты удельный выход бензина в расчете на поданный углерод  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (кг/кг<sub>C</sub>), конверсия  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (%), массовое соотношение ДМЭ и метанола на входе в реактор синтеза бензина, суммарная мощность компрессоров. Результаты расчетного исследования представлены в табл. 2.

Сопоставление результатов расчетного исследования схем 1 и 2 показывает, что применение адиабатического многоступенчатого реактора по сравнению с трубчатый реактором для принятого катализатора синтеза ДМЭ более выгодно: снижение конверсии по  $\text{CO}$  с 71.0 до 56.3% компенсиру-



**Таблица 2.** Основные показатели работы схем. Результаты расчетов

Исходные данные	Схема 1	Схема 2	Схема 3	Схема 4	Схема 5
Удельный выход бензина на входящий углерод CO и CO <sub>2</sub> , кг/кг <sub>C</sub>	0.33	0.37	0.65	0.92	0.70
Конверсия, %					
CO	71.0	56.3	80.1	97.0	82.8
CO <sub>2</sub>	Образуется	38.3	52.0	93.2	71.5
CO + CO <sub>2</sub>	36.7	51.1	72.0	95.5	79.6
Концентрация CO <sub>2</sub> в газовой фазе на вход в реактор синтеза бензина, об. %	11.2	6.5	5.1	2.2	5.0
ДМЭ/метанол, мас/мас на входе в реактор бензина	1.52	18.5	53.4	1.79	1.83
Мощность компрессоров, кВт	163.9	189.4	192.3	200.0	505.7

ется увеличением конверсии по CO<sub>2</sub> до 38.3%, что приводит к увеличению общей конверсии CO<sub>x</sub> с 36.7 до 51.1% и выходу бензина с 0.33 до 0.37 кг/кг<sub>C</sub>. Следует отметить, что при этом увеличивается массовое соотношение ДМЭ/метанол с 1.52 до 18.5 и возрастает общая мощность компрессоров с 163.9 до 189.4 кВт за счет мощности циркуляционного компрессора.

Увеличение давления на стадии синтеза ДМЭ (сопоставление схем 3 и 2), как и ожидалось, привело к увеличению общей конверсии CO<sub>x</sub> с 51.1 до 72.0%, увеличению выхода ДМЭ почти в два раза и соответственно удельного выхода бензина с 0.37 до 0.65 кг/кг<sub>C</sub>. Суммарная мощность компрессоров при этом осталась практически неизменной.

Как видно из табл. 2, объединение двух реакторов в единый циркуляционный контур (сопоставление схемы 4 и 3) привело к значительному увеличению удельного выхода бензина с 0.65 до 0.92 кг/кг<sub>C</sub>. Полученный результат объясняется увеличением выхода оксигенатов (ДМЭ + метанол) за счет смещения равновесия в системе реакции одностадийного синтеза. Смещение равновесия достигается путем расходования образовавшегося ДМЭ в реакции синтеза углеводородов. Иными словами, отсутствие отдельного циркуляционного контура на блоке синтеза ДМЭ и его мгновенное расходование в реакции синтеза углеводородов сказывается на процессе благоприятно. А единый циркуляционный контур позволяет поддерживать высокую конверсию CO<sub>x</sub> и температурный режим работы реакторов.

Отметим, что основные энергозатраты для схемы 4 связаны с нагнетательным компрессором синтез-газа мощностью 165 кВт, поэтому общая мощность компрессоров в схеме 4 отличается от схем 2 и 3 незначительно (см. табл. 2).

Проведение стадий синтеза ДМЭ и углеводородов при разном давлении, но в едином циркуляционном контуре, для принятых катализаторов не привело к увеличению ключевых показателей технологии (сопоставление схем 5 и 4, табл. 2), а энергозатраты, обусловленные межстадийным компримированием, выросли значительно: с 200.0 до 505.7 кВт.

Таким образом, наиболее эффективной схемой осуществления GTL-процесса с участием каталитических систем, разработанных в ИНХС РАН, является схема 4. Ее применение позволяет достичь наибольшей конверсии CO и CO<sub>2</sub> и удельного выхода бензина при незначительном увеличении мощности компрессоров.

С целью оценки влияния состава исходного синтез-газа на показатели процесса при реализации оптимальной схемы 4 был проведен ее расчет с использованием синтез-газа автотермического и комбинированного риформинга при сохранении загрузки катализатора синтеза ДМЭ ( $V_{\text{кат}} = \text{const}$ ). Было найдено, что удельный выход бензина увеличивается с 0.82 до 0.92 с увеличением соотношения H<sub>2</sub>/CO от 2.35 до 4.4, что обусловлено увеличением конверсии CO + CO<sub>2</sub> с 80.0 до 95.5% (см. рис. 3 и 4, сплошная линия). Полученный результат связан как с увеличением концентрации водорода в циркуляционном контуре при переходе от синтез-газа автотермического риформинга к паровому, так и со снижением нагрузки по CO + CO<sub>2</sub> на катализатор синтеза ДМЭ, поскольку содержание CO<sub>x</sub> в разном синтез-газе отличается.

Поэтому для более корректного сопоставления показателей работы схемы 4 нами был проведен расчет для случая одинаковой суммарной нагрузки по CO и CO<sub>2</sub> в свежем синтез-газе на

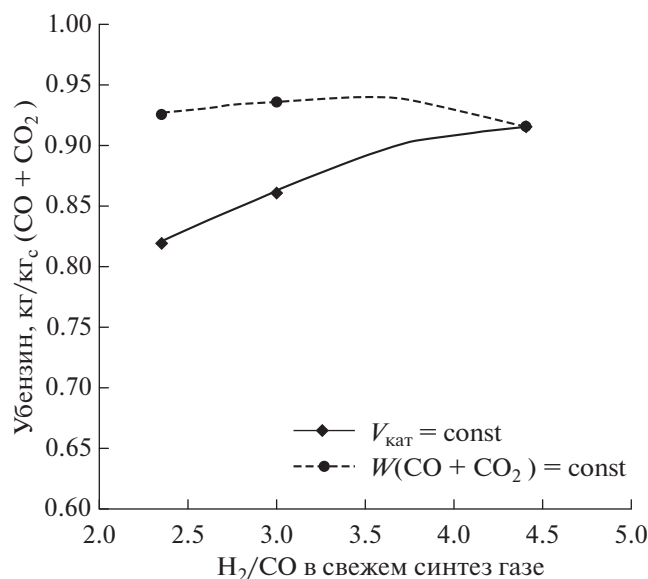


Рис. 3. Зависимость выхода бензина от соотношения  $H_2/CO$  в синтез-газе при постоянной загрузке катализатора (сплошная линия) и нагрузке по  $CO + CO_2$  (штрихпунктирная линия).

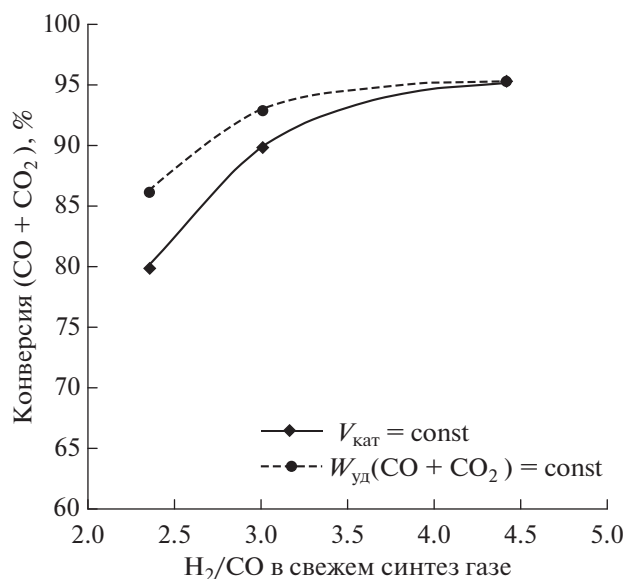


Рис. 4. Зависимость конверсии  $CO + CO_2$  от соотношения  $H_2/CO$  в синтез-газе при постоянной загрузке катализатора (сплошная линия) и нагрузке по  $CO + CO_2$  (штрихпунктирная линия).

катализатор синтеза ДМЭ  $0.79 \text{ м}^3/\text{кг}_{кат} \cdot \text{ч}$ . С учетом постоянного расхода свежего синтез-газа  $100 \text{ кмоль/ч}$  загрузка катализатора в реактор синтеза ДМЭ при использовании синтез-газа парового, комбинированного и автотермического риформинга составила 680, 870 и 980 кг, соответственно. Результаты расчета удельного выхода бензина и конверсии  $CO + CO_2$  представлены штрихпунктирной линией на рис. 3 и 4.

Удельный выход бензина при изменении состава синтез-газа, но сохранении количества подаваемого углерода в систему, практически не изменился и составил около  $0.93 \text{ кг/кг}_C (CO + CO_2)$ . Однако, поскольку исходный синтез-газ имеет разное давление (табл. 1), то наиболее эффективно с точки зрения энергии использовать автотермический и комбинированный риформинг, для которых общая мощность компрессоров составляет 119 и 135 кВт соответственно, что в 1.5 раза меньше, чем для парового риформинга (см. табл. 2).

С учетом принятой нагрузки по  $CO_x$  мы оценили нормы расхода сырья для получения 1 кг бензина из синтез-газа разного состава. Результаты представлены в табл. 3. Наименьший расход на 1 кг бензина наблюдается для синтез-газа, полученного автотермическим риформингом:

Расход синтез-газа, $\text{м}^3/\text{кг}$ бензина		
паровой риформинг	автотермический риформинг	комбинированный риформинг
8.5	5.8	6.5

Подчеркнем, что в данном случае количество углерода, присутствующего в синтез-газе в виде  $CO$  и  $CO_2$ , одинаковое, поэтому и расход исходного газа (метана), используемого непосредственно в синтезе бензина, практически не изменяется и составляет  $2.0 \text{ м}^3/\text{кг}$ . Вместе с тем, применение печей риформинга для получения синтез-газа (паровой и комбинированный риформинг) требует дополнительных затрат исходного газа в виде топлива, которые в случае парового риформинга составляют 40–50%, а в случае комбинированного – до 25% общего объема перерабатываемого газа. Снижение расхода исходного газа может быть достигнуто путем использования в качестве топлива газов сдвухи, удельная теплота сгорания которых составляет  $4100\text{--}4700 \text{ ккал/м}^3$ . Их применение позволяет снизить расход газа на обогрев на 55–85% в случае парового риформинга или совсем исключить его в случае комбинированного риформинга.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные в данной работе расчетные исследования различных схемных решений варианта технологии ИНХС РАН, отличающейся минимальным числом стадий и многоцелевым назначением получаемой смеси жидких углеводородов с высокой селективностью ее образования, показали возможность достижения почти предельных значений выхода бензина (до  $0.93 \text{ кг/кг}_C (CO + CO_2)$ ) при очень высокой конверсии  $CO + CO_2$ , достигающей 95.5%. Расход ме-

тана на единицу веса продукта одинаков для всех методов получения синтез-газа. Показатели расхода синтез-газа на единицу веса бензина располагаются в ряду: паровой риформинг  $\gg$  комбинированный риформинг  $>$  автотермический риформинг. Применение газов сдвухи в качестве топлива позволяют значительно снизить суммарный расход метана и увеличить степень использования углерода. С учетом требований безопасности производства для малотоннажных модульных установок предпочтительным является производство синтез-газа паровым риформингом попутного или природного газа.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы” по Соглашению с Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI60714X0025).”

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мочалин В.П., Лин Г.И., Розовский А.Я. / Химическая промышленность. 1984. № 1. С. 11.
2. Розовский А.Я. / Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 3. С. 391.
3. Лин Г.И., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Графова Г.М., Волнина Э.А., Кипнис М.А. / Научная конференция ИНХС РАН, посвященная 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ. Сборник тезисов. 2014. С. 52
4. Aspen Properties User Guide, Aspen Technology, Inc, 2000.
5. Laursen T., Rasmussen P., Andersen S.I. / J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. p. 198
6. Song H.J., Zhang H.T., Ying W.Y., Fang D.Y. / J. East China Uni. Sci. Tech. 2007. V. 33. p. 301.
7. Aakko-Saksa P., Koponen P., Kihlman J., Reinikainen M., Skyttä E., Rantanen-Kolehmainen L., Engman A. Biogasoline options for conventional spark-ignition cars / VTT Working Papers: 187, VTT, Espoo, 2011. 200 p.
8. Synthetic fuels: [электронный ресурс] // exxon mobil. url: <http://corporate.exxonmobil.com/en/company/worldwide-operations/catalysts-and-licensing/synthetic-fuels> (дата обращения 28.03.2016).
9. Tabak S.A., Yurchak S. / Catalysis Today. 1990. V. 6. P. 307.
10. Yurchak S. / Stud. Surf. Sci. Catal. (Methane Conversion). Elsevier, Amsterdam. 1988. V. 36. P. 251.
11. Helton T., Hindman M. / GTL Technology Forum 2014. CityCentre Houston, Texas. 30–31 July 2014.
12. Энгель Н.В., Круглова Л.Э., Фрид М.Н., Александрова И.Л., Прохоренко В.И., Хаджиев С.Н., Агабалян Л.Г. / Патент SU № 1153501.1996.
13. Лин Г.И., Колбановский Ю.А., Розовский А.Я., Мортиков Е.С., Андришкин С.М. / Патент RU № 2196761. 2003.
14. Сливинский Е.В., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Розовский А.Я., Лин Г.И., Колбановский Ю.А. / Патент RU № 2248341. 2003.
15. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Кулумбегов Р.В. / Патент RU № 2442650. 2012.
16. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Лин Г.И., Маркова Н.А., Букина З.М., Ионин Д.А., Графова Г.М. / Патент RU № 2442767. 2012.
17. Хаджиев С.Н., Колесниченко Н.В., Лин Г.И., Ионин Д.А., Букина З.М., Кипнис М.А., Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Окнина Н.В. / Заявка на Патент RU № 2015141374. 2015.
18. Bellussi G., Millini R., Pollesel P. / J. of Catalysis. 2015. V. 328. P. 11.
19. Haldor Topsoe A. / S. EUR 11808 Selective hydrocarbon synthesis. Demonstration project. 1988. 23 p.
20. Joensen F. / DTU International Energy Conference. 2013, Lyngby, Denmark, 10–12 September 2013.
21. Fang H.L., Ben-Reuven M., Boyle R.E., Koros R.M. / Patent. US 2012/0116137 A1. 2012.
22. The Primus Gas-to-Gasoline System. Simple. Robust. Economical / Primus Green Energy: [Электронный ресурс]. URL: <http://www.primusge.com/wp-content/uploads/2015/06/Primus-Green-Energy-Gasoline-Brochure.pdf> (Дата обращения 07.04.2016).
23. Мысов В.М., Ионе К.Г., Пармон В.Н. / Патент RU № 2143417.1999.
24. Мысов В.М., Ионе К.Г. / Патент RU № 2284312. 2005.
25. Мысов В.М., Степанов В.Г., Ионе К.Г. / Патент RU № 2339603. 2008.
26. Мысов В.М., Степанов В.Г., Ионе К.Г. / Патент RU № 2375407. 2009.
27. Ионе К.Г., Мысов В.М., Савин П.А., Рыжиков Е.А. / Патент RU № 2510388. 2014.
28. Мысов В.М., Лукашов В.П., Фомин В.В., Ионе К.Г., Ващенко С.П., Соломичев М.Н. / Патент RU № 2473663. 2013.
29. Мысов В.М., Степанов В.Г., Ионе К.Г. / Патент RU № 2342354. 2008.
30. Инновационная технология получения высокооктановых бензинов из дегазируемого шахтного метана/MyShared [Электронный ресурс] URL: <http://www.myshared.ru/slide/282506/> (Дата обращения 07.04.2016).
31. Schmidt S., Kuschel M., Seifert P., Meyer B. / 7th International Freiberg/Inner Mongolia in Huhhot, Inner Mongolia, China. 7–11. June 2015.
32. Высокооктановый бензин из синтез-газа. “Хемилангагенбау Хемниц ГмбХ”: [Электронный ресурс] URL: [http://www.cac-chem.de/ru/Portaldata/1/Resources/publikationen/cac\\_stf\\_der.pdf](http://www.cac-chem.de/ru/Portaldata/1/Resources/publikationen/cac_stf_der.pdf) (Дата обращения 28.03.2016).
33. Engelmann J., Falkevich G., Sarsenov R.T. / Pat CA № 2780483 A1. 2009.
34. Stahlschmidt R., Krzack S., Meyer B. / FNR Symposium “New Biofuels 2010”, Berlin, Germany. 23–24 June 2010.
35. Stahlschmidt R., Seifert P., Kuschel M., Meyer B. / 6th International Freiberg Conference in Dresden/Radelbeul, Germany. 19–22 May 2014.
36. Dinjus E., Dahmen N. / Motortechnische Zeitschrift. 2010. V. 71. P. 7.