

УДК 541.126,622.276.8:665.622.22

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТОПЛИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИРНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ ПАРЦИАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ C₂+

© 2017 г. В. И. Савченко, В. С. Аругюнов, И. Г. Фокин, А. В. Никитин, И. В. Седов*

Институт проблем химической физики РАН, Москва, Россия

**E-mail: isedov@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 07.06.2016 г.

Рассмотрены различные варианты предварительной подготовки жирных и попутных нефтяных газов и регулирования характеристик получаемых топливных газов. Введение дополнительной операции предварительной окислительной конверсии (предриформинга) природных и попутных нефтяных газов позволяет селективно окислить “тяжелые” низкооктановые компоненты сложной углеводородной смеси и получить топливный газ для энергоустановок с высоким метановым индексом и требуемой низшей теплотворной способностью. Топливные характеристики газов, получаемых в результате парциального окисления, могут быть дополнительно повышены за счет подмешивания к топливной смеси отработанного после газопоршневого двигателя (ГПД) газа в количестве ~100 м³/1000 м³. Описанный в статье вариант регулирования топливных характеристик сложных газовых смесей характеризуется технологической простотой, большой гибкостью в отношении сырья, а также возможностью создания простых в эксплуатации модульных автоматизированных установок для проведения процесса подготовки углеводородных газов в условиях малых и удаленных от источников энергообеспечения месторождений.

Ключевые слова: энергетические установки, топливный газ, попутный нефтяной газ, метановый индекс, теплотворная способность, парциальное окисление, окискрекинг.

DOI: 10.7868/S0028242117020162

Проблема энергообеспечения крайне остро стоит для удаленных и труднодоступных районов. Эффективная автономная генерация электроэнергии в таких регионах РФ является одной из приоритетных задач, решаемых на государственном уровне в рамках Стратегии развития энергетики РФ до 2030 г.

Альтернативу дизельным генераторам, эксплуатируемым в настоящее время с большими расходами на доставку топлива от удаленных НПЗ (в первую очередь, за счет огромных государственных субсидий), могут составить генераторы, работающие на имеющихся местных ресурсах – возобновляемых источниках энергии или газовом сырье, что особенно актуально для районов добычи нефти и газа.

Явные преимущества имеют установки, работающие на газовом сырье. Однако современные энергогенерирующие машины, особенно газопоршневые двигатели (ГПД), рассчитанные на работу на “сухом” углеводородном газе, в случае использования “жирных” или попутных нефтяных газов требуют их специальной подготовки. Компонентный состав природных газов зависит не только от района добычи и его климатических

условий, но и от сезона добычи газа, способов его подготовки и транспортировки и других условий, и при этом постоянно изменяется по мере выработки месторождения. Обычно газы, помимо метана, содержат этан, пропан, бутан и более тяжелые алканы, а также газы, инертные в процессе окисления (азот и диоксид углерода) и небольшие количества соединений серы. Так как топливные характеристики газа сильно зависят от состава входящих в него компонентов [1], все эти обстоятельства сказываются на качестве газового топлива.

Производители ГПД для обеспечения работы оборудования в нормальном режиме и достижения заявленных характеристик задают определенные требования к качеству топливного газа. Наиболее типичны: содержание метана – более 70 об. %, низшая теплотворная способность (Q_n) 30–36 МДж/м³, плотность 0.7–1.2 кг/м³ [2].

Важнейшая характеристика газового топлива – метановый индекс (MI) [3], характеризующий его антидетонационные свойства. Низкие значения MI приводят к существенному снижению номинальной мощности ГПД (дерейтингу) [4] и сокращению срока службы вследствие повышенного износа оборудования. Например, для нор-

Таблица 1. Характеристики газовых углеводородных смесей

	№ смеси	Состав газовой смеси, об. %					Топливные характеристики		
		CH ₄ , об. %	C ₂ H ₆ , об. %	C ₃ H ₈ , об. %	C ₄ H ₁₀ , об. %	C ₅ H ₁₂ , об. %	MN	Q _н , МДж/м ³	γ, кг/м ³
1	Смесь 1	72.0	2.5	22.5	3.0	—	46.4	52.1	1.086
2	Смесь 2	82.0	6.0	8.0	4.0	—	54.3	45.7	0.939
3	Смесь 3	88.0	—	6.0	—	6.0	52.9	46.0	0.945
4	Смесь 4	69.8	29.8	0.2	—	—	62.9	44.5	0.910

мальной работы двигателей компании Cummins Westport требуется газовое топливо с MN более 65, а для некоторых типов – и более 75 [5]. Только при выполнении этих требований производитель гарантирует достижение номинальных значений мощности и кпд. В то же время сырые природные газы обычно имеют MN заметно ниже 52 и низшую теплотворную способность более 40 МДж/м³.

В последние годы в качестве возможного источника для выработки энергии для удовлетворения локальных потребителей рассматривается сланцевый газ [6] и другие нетрадиционные источники газообразного топлива [7], состав которых также непостоянен, зависит от множества факторов и может существенно отличаться от традиционного газа более высоким содержанием этана и тяжелых компонентов [8].

Наиболее известный метод подготовки “жирных” природных и попутных газов для использования в энергетических установках – извлечение тяжелых C₃+ углеводородов с использованием дорогостоящих и энергозатратных методов глубокого охлаждения [9, 10] или мембранного разделения [11, 12]. Однако сооружение и эксплуатация таких установок в удаленных местах добычи углеводородного сырья лишь в редких случаях могут быть экономически оправданными. Поэтому необходимо создание новых более простых и более гибких технологий переработки или подготовки попутного нефтяного газа, которые позволяли бы утилизировать его непосредственно на промыслах. Одно из перспективных направлений решения этого вопроса связано с селективным гомогенным окислением тяжелых компонентов ПНГ.

Нами ранее было показано, что путем предварительной окислительной конверсии (предриформинга) смесей метана с углеводородами C₂+ можно селективно окислить “тяжелые” низкооктановые компоненты и получить топливную смесь для энергоустановок с высоким метановым индексом и требуемой низкой теплотворной способностью [13]. В данной работе рассматриваются способы регулирования характеристик топливных газов, получаемых в результате парциаль-

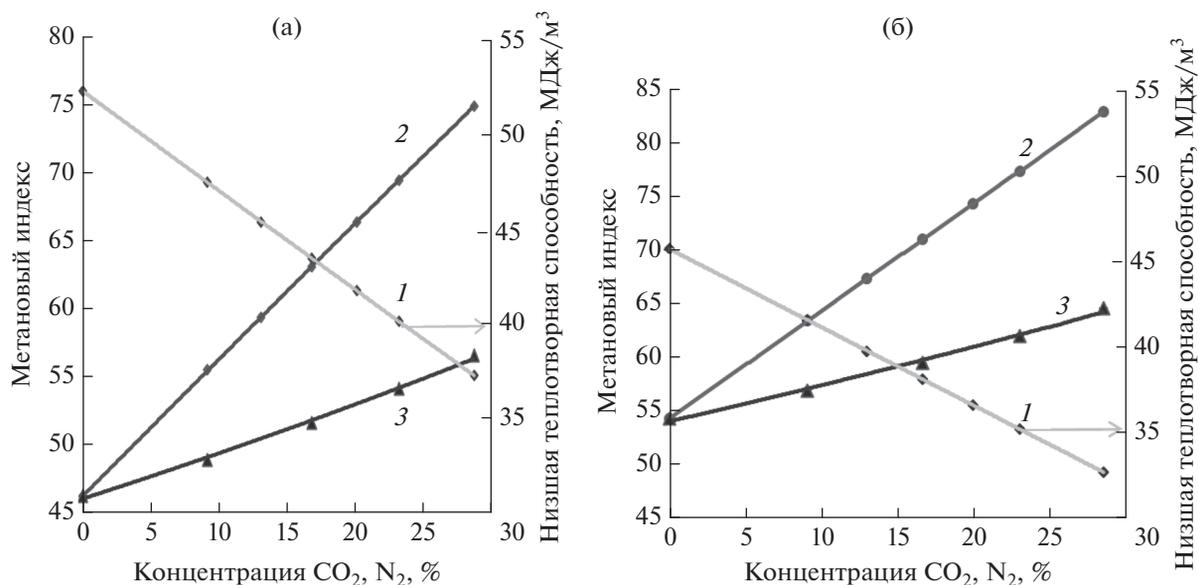
ного окисления смесей метана и углеводородов C₃+, а также метан-этановых смесей, и проводится их сравнение с требованиями, предъявляемыми к газовым смесям для энергетических установок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по парциальному окислению смесей углеводородных газов проводили с использованием реакторов проточного типа на установке высокого давления; эксперименты по окислительному крекингу при нормальном давлении – на струевой лабораторной установке с кварцевым реактором. Схемы установок и методики проведения экспериментов подробно описаны в [14–16]. Все эксперименты проводили при широком варьировании условий с использованием газовых смесей различного состава. В данной работе наиболее подробно была исследована возможность регулирования топливных характеристик на примере трех сложных смесей углеводородных газов, состав и характеристики которых приведены в табл. 1. При исследовании гомогенного парциального окисления метан-этановых смесей использовали смесь 4, характеристика которой также представлена в табл. 1.

Газовые смеси готовили в предварительно вакуумированных газовых баллонах, в которых их выдерживали длительное время для полного перемешивания компонентов. Использовали следующие баллонные газы: метан (ч., 99.99%), этан (ч., 99.99%), пропан (ч., 99.99%) и *n*-бутан (ч., 99.99%). В качестве окислителя использовали воздух и кислород (99.7%). Составы входящего и выходящего из реактора газов определяли хроматографически.

На основании данных по составу газовых смесей методом AVL (компании AVL List GmbH [17]), а также имеющимся в свободном доступе в Интернете специальным калькулятором компании Cummins Westport [5], определяли MN и низшую теплотворную способность исследуемых смесей углеводородных газов.



Изменение нижней теплотворной способности (кривая 1) и метанового индекса при различной концентрации добавки CO₂ (кривая 2) и N₂ (кривая 3): а) смесь 1; б) смесь 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использованные в работе газовые смеси, также как и природные жирные и попутные нефтяные газы, имеют низкое метановое число и более высокую по сравнению с сухим природным газом низкую теплотворную способность (см. табл. 1), и перед использованием в энергетических установках требуют предварительной подготовки.

Подготовка жирных и попутных нефтяных газов с использованием методов глубокого охлаждения. В процессе такой подготовки топливный газ получают, извлекая тяжелые C₃+ углеводороды [18]. В предположении, что степень извлечения углеводородов C₄+ составляет 100%, пропана 90%, а этана 10%, применительно к рассматриваемым газовым углеводородным смесям 1 и 2, могут быть получены топливные газы с характеристиками, представленными в табл. 2 (строки 1 и 2), которые удовлетворяют всем требованиям для энергетических установок. Но, как было отмечено выше, такой метод энергозатратный, дорогостоящий, и мало пригоден для удаленных мест добычи углеводородного сырья.

“Мягкий” каталитический предриформинг углеводородов C₃+. При получении синтез-газа из газовых смесей, содержащих примеси углеводородов C₃+, компания Хальдор-Топсё применяет “мягкий” каталитический предриформинг, в результате которого при температурах 450–550°C осуществляется паровая конверсия C₃+ углеводородов в CH₄, CO, CO₂ и водород [19]. В этих условиях происходит “очистка” метанового газа от указанных соединений и обеспечиваются условия для последующей паровой конверсии метана без осмоления и закоксовывания катализаторов основной стадии получения синтез-газа.

Аналогичный процесс исследован и в работе [20]. Продукты, получаемые в результате паровой конверсии, разнонаправлено влияют на метановый индекс смеси, в частности, CO имеет более высокий MN, чем углеводороды C₃+ (MN_{CO} = 73), а у водорода MN = 0. При этом эти соединения имеют невысокую нижнюю теплотворную способность (Q_{CO} = 12.6 МДж/м³, Q_{H₂} = 10.8 МДж/м³).

Рассмотрим, какие топливные характеристики могут быть получены в результате такого каталитического предриформинга газовых смесей 1 и 2 (в расчетах принято, что углеводороды C₃+ конвертируются по реакции: C_nH_{2n+2} + nH₂O = nCO + (2n + 1)H₂ и не учитывается образование CH₄ и CO₂). Данные приведены в табл. 2 (строки 3 и 4). Как видно, в этом случае имеет место значительное разбавление газовой смеси водородом (более существенное при учете CO₂), так что снижается концентрация метана, а MN и Q_n становятся существенно ниже значений, допустимых для нормальной эксплуатации энергетических установок, работающих на природном газе.

В патенте на полезную модель [21] было предложено смесь, получаемую в результате “мягкого” парового предриформинга, дополнительно подвергать каталитическому метанированию. Это приближает топливные характеристики получаемой топливной смеси к характеристикам сухого природного газа, но связано с существенным усложнением технологии и оборудования для

Таблица 2. Состав и топливные характеристики газов, полученных различными способами переработки модельных смесей 1–4

№ пп	Условия переработки		Состав переработанного газа (об. %) и его характеристики										
	способ переработки	подача O ₂ , м ³ /1000 м ³ исх. газа	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ +	H ₂	N ₂	MN	Q _H , МДж/м ³	γ, кг/м ³
1	Смесь 1. Извлечение C ₃ + методом глубокого охлаждения	–	94.1	–	–	2.9	–	3.0	–	–	79.2	38.4	0.774
2	Смесь 2. Извлечение C ₃ + методом глубокого охлаждения	–	93.0	–	–	6.1	–	0.9	–	–	81.6	38.2	0.768
3	Смесь 1. Каталитический предриформинг	–	21.3	23.5	–	0.8	–	–	54.5	–	38.7	17.0	0.505
4	Смесь 2. Каталитический предриформинг	–	37.3	18.2	–	2.7	–	–	41.8	–	51.1	22.0	0.569
5	Смесь 1. Разбавление CO ₂	–	64.1	–	11.0	2.2	–	22.7	–	–	57.4	46.4	1.184
6	Смесь 1. Разбавление N ₂	–	60.5	–	–	2.1	–	21.4	–	16.0	51.3	39.4	1.112
7	Смесь 2. Разбавление CO ₂	–	73.0	–	11.0	5.3	–	10.7	–	–	65.4	40.7	1.053
8	Смесь 2. Разбавление N ₂	–	68.9	–	–	5.0	–	10.1	–	16.0	59.3	38.4	0.989
9	Смесь 1. Одноступенчатое окисление воздухом, 470°C	75 (+280 л/ч N ₂)	60.0	5.0	0.2	0.5	0.2	12.3	0.8	21.0	65.0	34.4	1.023
10	Смесь 2. Одноступенчатое окисление воздухом, 500°C	52 (+197 л/ч N ₂)	67.7	2.7	–	4.8	–	8.9	–	15.9	65.0	36.6	0.977
11	Смесь 1. Одноступенчатое окисление кислородом, 470°C	75	76.0	6.3	0.3	0.7	0.3	15.6	1.0	–	58.3	43.5	0.963
12	Газовая смесь оптыга 11 + CO ₂	–	70.1	5.8	9.0	0.7	–	14.4	–	–	67.2	40.0	1.060
13	Смесь 2. Двухступенчатое окисление кислородом, 500°C	95 (+5 л/ч N ₂)	78.9	6.6	–	5.2	–	8.8	0.5	–	62.2	41.6	0.922

Таблица 2. Окончание

№ пп	Условия переработки		Состав переработанного газа (об. %) и его характеристики										
	способ переработки	подача O ₂ , м ³ /1000 м ³ исх. газа	CH ₄	CO	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ +	H ₂	N ₂	MN	Q _H , МДж/м ³	γ, кг/м ³
14	Смесь 2. Трехступенчатое окисление кислородом, 500°C	142 (+8 л/ч N ₂)	77.6	9.9		4.8		7.1		0.7	67.2	39.5	0.911
15	Газовая смесь опыта 14 + CO ₂	–	70.4	9.0	9.1	4.4		6.5		0.6	76.0	36.0	1.010
16	Газовая смесь опыта 14 + N ₂	–	70.4	9.0		4.4		6.5		9.7	69.5	36.0	0.944
17	Смесь 2. Циркуляционный процесс окисления кислородом при 500°C с кратностью циркуляции 1 : 5	332 (+17.5 л/ч N ₂)	72.2	21.2		3.4		1.8		1.5	82.5	32.5	0.885
18	Смесь 3. Оксикрекинг. 750°C Окислитель – 60% O ₂ + 40% N ₂	96 (+ 64 л/ч N ₂)	72.6	6.6	0.1		7.4	2.9		4.8	66.6	35.2	0.838
19	Смесь 2 Оксикрекинг. 750°C	162 (+ 9 л/ч N ₂)	71.2	9.4	–		7.6	1.7		0.7	69.6	34.2	0.832
20	Смесь 2. Комбинированный процесс: Оксикрекинг при 750°C + парц.окисл. + + карбонилирование	238 (+ 12.5 л/ч N ₂)	78.9	11.9		3.5		0.7		3.0	85.2	33.0	0.815
21	Угледородный газ – аналог сланцевого газа + N ₂	–	76.5	–		10.8		1.8		10.9	75.4	36.1	0.867
22	Угледородный газ – аналог сланцевого газа + CO ₂	–	76.5	–	10.0	10.8		1.8		0.9	82.5	36.1	0.940

подготовки газовой смеси за счет введения двух дополнительных каталитических стадий – предриформинга и метанирования, к тому же, весьма чувствительных к каталитическим ядам.

Изменение топливных характеристик жирных и попутных нефтяных газов при их разбавлении диоксидом углерода и азотом. Известно, что введение в состав газовых углеводородных смесей диоксида углерода и азота повышает их детонационную устойчивость и метановое число. Однако в этом случае теплотворная способность топлива снижается, т.е. введение этих компонентов в газы может, с одной стороны, повысить метановое число получаемой смеси, с другой – снизить теплотворную способность, что обычно и требуется для нормальной работы двигателя в номинальном режиме. Количество вводимой добавки ограничивается возможностью снижения теплотворной способности топлива ниже предельно допустимого значения ($Q_n > 30$ МДж/м³), а также снижения концентрации метана ниже 70 об. %, предельной для горения метановых смесей.

Кроме того, существуют ограничения на количество вводимых инертных, обусловленные характеристиками воспламенения топлива и его горения в ГПД. Так, ГОСТ 27577-2000 на природный топливный газ для двигателей внутреннего сгорания ограничивает содержание инертных компонентов величиной не более 7%. В соответствии с расчетами по программе компании Cummins Westport, максимальное допустимое разбавление для сухого метана не превышает 11% CO₂ и 16% N₂.

На рисунке представлены данные по изменению топливных характеристик модельных смесей **1** и **2** при разбавлении их азотом и диоксидом углерода. Видно, что их введение в состав смесей в интервале до 30% приводит к линейному снижению из-за разбавления низшей теплотворной способности для смеси **1** от 52.1 до 36 МДж/м³, а для смеси **2** от 45.7 до 32 МДж/м³, то есть для обеих смесей не выходит за предельное значение в 30 МДж/м³. Метановый индекс получаемых смесей в указанном интервале разбавления инертным газом возрастает при введении CO₂ для смеси **1** от 46 до 76, а для смеси **2** от 54 до 84 (т.е. примерно на единицу на каждый процент вводимой добавки CO₂), а при введении N₂, соответственно от 54 до 65 и от 46 до 57 (т.е. примерно на 0.36 на каждый процент вводимой добавки N₂). Однако за счет разбавления смеси инертными компонентами содержание метана в получаемой газовой смеси снижается для смеси **1** от 72 до 51, а для смеси **2** от 82 до 57, то есть опускается ниже допустимой границы в 70%.

Если принять для рассматриваемых смесей **1** и **2** такие же ограничения по количеству вводимых добавок, как и для сухого метана, т.е. на уровне

11% CO₂ и 16% N₂, то это дает характеристики топливных смесей, представленные в табл. 2 (соответственно строки 5, 6 для смеси **1** и 7, 8 для смеси **2**). Видно, что только в варианте разбавления смеси **2** диоксидом углерода почти достигаются топливные характеристики для работы устройств в номинальном режиме. В остальных случаях эти характеристики находятся вне интервала допустимых значений. Отметим, что во всех случаях плотность получаемых смесей существенно выше, чем у метана (0.717 кг/м³ при 0°C и 101.325 kPa) и заметно повышается при введении добавки 11% CO₂ для смеси **1** от 1.086 до 1.184 и от 0.939 до 1.053 для смеси **2**.

Таким образом, разбавление диоксидом углерода и азотом жирных и попутных нефтяных газов, хотя и приводит к улучшению их топливных характеристик, но обычно не позволяет достигнуть значений, необходимых для работы энергетических установок в номинальном режиме.

Окислительная конверсия углеводородов C₃+, приводящая к повышению метанового индекса. Большой интерес могут представлять способы конверсии углеводородов C₃+, в результате которых получается дополнительный метан. В нашей работе [14] было показано, что при гомогенном парциальном окислении смесей метана и углеводородов C₃+ в струевом реакторе при давлении 25–40 бар и температурах 500–650°C при начальной концентрации кислорода выше 5% наблюдается эффективное снижение концентрации углеводородов C₃–C₄ при одновременном повышении концентрации метана в смеси. Основные продукты окислительной конверсии углеводородов C₃+ в этих условиях – легко конденсируемые вода и оксигенаты (метанол, этанол, формальдегид), и газовая фаза, представляющая собой метан, непрореагировавшие углеводороды C₂+, CO и небольшие примеси CO₂, H₂ и этилена. Метан, CO₂ и CO увеличивают MN газовой смеси, получаемой в результате окисления, и уменьшают ее низшую теплотворную способность, и, следовательно, включение такого процесса в операцию подготовки исходного углеводородного газа может приводить к улучшению его топливных характеристик. Это иллюстрируют данные табл. 2 (строки 9–17), где приведены топливные характеристики газовых смесей, получаемых в различных вариантах парциального гомогенного окисления смесей **1** и **2** под давлением.

Как видно, парциальное окисление углеводородных смесей при давлении около 30 бар и температурах ~500°C, содержащих C₃+ углеводороды и имеющих невысокий метановый индекс и повышенную по сравнению с номинальной низшую теплотворную способность, приводит к увеличению MN и снижает Q_n. Хотя требуемые значения

MN и Q_n легче достигаются при использовании в качестве окислителя воздуха (строки 9–10 табл. 2), однако при избытке окислителя наблюдается разбавление азотом и снижение содержания метана в смеси ниже установленных норм. Для того чтобы содержание азота в получаемой смеси при окислении воздухом не превышало 16%, количество подаваемого воздуха должно быть менее $250 \text{ м}^3/1000 \text{ м}^3$ исходного газа.

При парциальном окислении смесей углеводородных газов, направленном на целевое получение оксигенатов, для сохранения высокой селективности образования метанола и температурного режима $\sim 500^\circ\text{C}$ процесс проводят при относительно низкой концентрации кислорода в реакционной смеси и невысокой конверсии алканов. В этих условиях, если вести одноступенчатое окисление кислородом, степень окисления низкооктановых компонентов углеводородного газа низка и MN и Q_n , изменяются незначительно (строка 11 табл. 2).

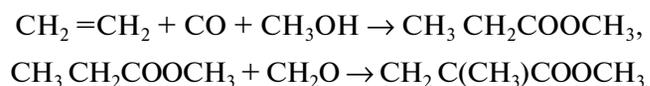
Обычно для повышения конверсии алканов используют двух- и трехступенчатое окисление или окисление в циркуляционном режиме с различными коэффициентами циркуляции. Нами рассмотрены топливные характеристики получаемых в результате такой переработки газов при различных вариантах организации процесса парциального окисления углеводородной смеси **2** (строки 11–17). Как видно, MN более заметно возрастает при двухступенчатом (строка 13) и трехступенчатом окислении (строка 14), а наиболее существенно – в режиме с рециркуляцией (строка 17). В последнем случае происходит высокая конверсия углеводородов C_3+ и обеспечиваются достижения требований, предъявляемые к топливу для ГПД. Интересно отметить, что добавка к получаемым топливным смесям $\sim 10\%$ азота и особенно диоксида углерода позволят еще более повысить MN и снизить Q_n (строки 12 и 15–16). На практике такая добавка может быть осуществлена путем подмешивания к реакционной смеси, получаемой в результате парциального окисления углеводородного газа, отработанных газов ГПД в количестве $\sim 100 \text{ м}^3/1000 \text{ м}^3$.

Еще один способ переработки тяжелых компонентов ПНГ с получением метана в качестве одного из продуктов – окислительный крекинг при нормальном давлении и температурах около 750°C . При этом, наряду с метаном образуются соединения, менее склонные к детонации, чем конвертируемые насыщенные углеводороды C_3+ (этилен, CO , CO_2), а также H_2 [22]. Эти соединения действуют разнонаправленно на величины MN и Q_n , и варьируя концентрацию кислорода можно получить газовые смеси с различными топливными характеристиками. Так, при окислительном крекинге при 750°C смеси **3**, содержа-

щей, помимо метана, по 6% пропана и пентана и имеющей $MN = 52.9$ и $Q_n = 46 \text{ МДж/м}^3$, MN повышается до 66.6, а Q_n снижается до 35.2, то есть до уровня номинальных значений для энергоустановок. В тех же условиях для смеси **2** также достигаются требуемые характеристики получаемого топливного газа (строки 18, 19 табл. 2).

Карбонилирование компонентов газовых смесей как способ одновременного повышения топливных характеристик смесей углеводородных газов и получения ценной нефтехимической продукции. Учитывая, что одним из продуктов окислительной переработки смесей углеводородных газов является CO , то, как показано нами [23–26], его можно использовать в реакциях карбонилирования соединений, одновременно получаемых при такой окислительной переработке. Подходящие субстраты для процесса карбонилирования – метанол и/или формальдегид, получаемые при парциальном окислении углеводородных газов под давлением при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$, или этилен, получаемый при оксикрекинге при температурах около 750°C . При этом становится возможным как получение топливного газа с требуемыми оптимальными характеристиками, так и ценных нефтехимических продуктов, таких как метилацетат, диметилкарбонат, метилпропионат, этилидендиацетат, диэтилкетон, олигокетоны, поликетоны и другие. В таком процессе из-за расхода части CO (и в некоторых процессах этилена) в отходящем газе повышается содержание метана, и соответственно улучшаются топливные характеристики газа.

Рассмотрим комбинированный процесс, в котором одна часть исходного углеводородного газа подвергается гомогенному парциальному окислению под давлением около 30 бар и температуре $\sim 500^\circ\text{C}$ с получением в качестве основных продуктов метанола и CO , а другая – перерабатывается оксикрекингом при нормальном давлении и температуре $\sim 750^\circ\text{C}$ с получением этилена и CO и с последующим метоксикарбонилированием получаемого этилена. В таком процессе из газовой смеси **2** можно одновременно получить переработанный газ для энергоустановок с топливными характеристиками, близкими к сухому природному газу (табл. 2, строка 20) и одновременно 175 кг на 1000 м^3 исходного углеводородного газа метилпропионата – растворителя и полупродукта для синтеза метилметакрилата:



Таким образом, использование рассматриваемого выше комбинированного процесса позволяет получить одновременно топливный газ для энергоустановок и ряд ценных нефтехимических продуктов.

Таблица 3. Характеристики процесса двухступенчатого парциального окисления метан-этановой смеси, содержащей ~70 об. % метана и 30 об. % этана, при давлении 30 бар и начальной температуре 400 °С

Состав, характеристика	Подача, м ³ /ч		Продукты, м ³ /ч		
	исходная смесь	кислород (воздух)	жидкая фаза, кг/ч	отходящий газ (окисление кислородом)	отходящий газ (окисление воздухом)
	1000	кислород – 87 (воздух – 413)	124.2	1025	1350
	состав (об. %)		состав (об. %)		
C ₂ H ₆	29.8	–	–	23.2	17.6
CH ₄	69.8	–	–	68.3	51.9
O ₂	–	100 (21)	–	–	–
N ₂	0.1	–	–	0.05	24.2
CO	–	–	–	5.3	4.0
CO ₂	0.1	–	–	0.6	0.4
H ₂	–	–	–	1.9	1.4
C ₂ H ₄	–	–	–	0.65	0.5
C ₂ H ₅ OH	–	–	10.1	–	–
CH ₃ OH	–	–	38.2	–	–
CH ₂ O	–	–	12.9	–	–
H ₂ O	–	–	38.8	–	–
MN	62.9	–	–	65.7	73.6
Q _н , МДж/м ³	44.5	–	–	40.8	30.9
γ, кг/м ³	0.91	–	–	0.89	0.98

Сланцевый газ и метан-этановые смеси как топливо для энергетических установок. В состав сланцевого газа обычно входят метан, этан, пропан и примеси CO₂ и N₂. Например, средний состав газов сланцевых формаций Albany Barnett и Marcellus (США) составляет (об. %): метан 85–87, этан 7–12, пропан 2–3, CO₂ 0.4–1.7, N₂ 0.3–2.9 [27], хотя и отмечается, что состав газа может сильно отличаться от среднего для различных скважин даже в пределах одного месторождения

Все перечисленные компоненты имеют высокий MN и, как правило, топливные характеристики сланцевого газа (за исключением формаций с содержанием большого количества азота) отвечают требованиям и нормам, предъявляемым к углеводородным газам для энергетических установок. Так, для углеводородного газа состава 85% CH₄, 12% C₂H₆, 2% C₃H₈ и 1% N₂, принятого нами в качестве аналога сланцевого газа, MN = 72.5, Q_н = 40.1 МДж/м³. Топливные характеристики такого газа могут быть дополнительно улучшены за счет ввода добавок азота (строка 21 табл. 2), и особенно за счет добавок CO₂ (строка 22 табл. 2). В последнем случае, при концентрации CO₂ в га-

зовой смеси около 10% метановый индекс повышается на 10 единиц – до 82.5, а Q_н снижается до 36.1 МДж/м³. Правда, плотность газовой смеси при нормальных условиях повышается от 0.825 до 0.94 кг/м³ (у метана – 0.717 кг/м³).

Метан-этановые смеси методом парциального гомогенного окисления при давлении около 30 бар и температуре ~400 °С могут быть переработаны с получением оксидата, обогащенного формальдегидом и метанолом, и отходящего топливного газа [28, 29]. При такой окислительной конверсии часть этана конвертирует в СО и оксигенаты, которые отделяют охлаждением и сепарацией реакционной смеси.

В табл. 3 приведены характеристики проточного двухступенчатого процесса окисления метан-этановой смеси состава ~70 об. % метана и 30 об. % этана при давлении 30 бар и начальной температуре 400 °С. Как видно, в результате такого процесса при переработке 1000 м³/ч метан-этановой смеси может быть получено 47.4 кг/ч метанола, 12.5 кг/ч этанола и 64 кг/ч 25%-ного водного раствора формалина. Отходящий газ после выделения из него жидких продуктов имеет топлив-

ные характеристики, близкие к требованиям для энергетических установок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ различных вариантов повышения топливных характеристик “жирных” газов показывает, что проведение предварительной окислительной конверсии (предриформинга) кислородом или воздухом (последнее во многих случаях даже более предпочтительно) позволяет селективно окислить “тяжелые” низкооктановые компоненты сложной углеводородной смеси. При этом получают топливную смесь для энергоустановок с высоким метановым индексом и требуемой низшей теплотворной способностью. Одновременно могут быть получены такие важные нефтехимические продукты, как метанол, формальдегид, этилен, а при введении дополнительной стадии каталитического карбонилирования – продукты, некоторые из которых могут быть использованы для промышленных нужд или в качестве эффективных добавок к топливному газу.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.607.21.0131. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI60715X0131.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kakaee A.-H., Rahnama P., Paykani A.* // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2015. V. 25. P. 58.
2. *Иванов С.С., Тарасов М.Ю.* // Нефтяное хозяйство. 2011. № 1. С. 102.
3. *Gupta S.B., Biruduganti M., Bihari B. and Sekar R.* Natural Gas Fired Reciprocating Engines for Power Generation: Concerns and Recent Advances, Chapter 10. InTech. 2012. P. 211.
4. *Meher-Homji C.B., Zachary J., Bromley A.F.* // Proceedings of the Thirty-Nine Turbomachinery Symposium. 2010. P. 155.
5. Natural gas as fuel. Fuel Quality Calculator. URL: <http://www.cumminswestport.com/fuel-Quality-calculator> (дата обращения: 18.03.2016).
6. *Armor J.N.* // J. Energy Chem. 2013 V. 22. № 1. P. 21.
7. *Moliere M.* // Proceedings of ASME TURBO EXPO 2002 June 3–6, 2002, Amsterdam, The Netherlands GT-2002-30017
8. *Bullin K.A., Krouskop P.E.* // Oil & Gas Journal. 2009. V. 107. № 10. P. 50.
9. Популярная нефтехимия. Под ред. Костина А.М. М.: ЭКСМО, 2011. 96 с.
10. Газоподготовка попутного газа для использования в качестве топлива для ГПС/ГТС. URL: http://apg.globotek.ru/product/pjerjerabotka-npg/main_03 (дата обращения: 18.03.2016).
11. *Булавинов С.Л.* // Теоретические и прикладные проблемы сервиса. 2010. № 1. С. 11
12. *Scholes C.A., Stevens G.W., Kentish S.E.* // Fuel. 2012. V. 96. P. 15.
13. *Savchenko V.I., Arutyunov V.S., Fokin I.G., Nikitin A.V., Sedov I.V., Makaryan I.A.* // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2016. V. 31. P. 9.
14. *Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шверденкин Е.В.* // ТОХТ. 2005. Т. 39. № 5. С. 516. [Theoretical foundations of chemical engineering. V. 39. № 5. P. 487]
15. *Магомедов Р.Н., Никитин А.В., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 584. [Kinetics and Catalysis. 2014. V. 55. № 5. P. 556].
16. *Фокин И.Г., Савченко В.И., Арутюнов В.С.* // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 4. С. 22. [Russian Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 8. № 2. P. 148].
17. *Leiker M., Christoph K., Rankl M., Cantellieri W., Pfeifer U.* Evaluation of anti-knocking property of gaseous fuels by means of methane number and its practical application to gas engines. (AVL, Graz, Austria), ASME-72-DGP-4. 1972.
18. *Kerry F.G.* Industrial Gas Handbook: Gas Separation and Purification. Boca Raton: CRC Press: 2007. 539 p.
19. *Рострун-Нильсон Т.* // Патент РФ 2263627. Б.И. 2005. № 31. С. 479.
20. *Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Amosov Yu.I., Belyaev V.D., Kireenkov V.V., Kuzin N.A., Vernikovskaya M.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A.* // Fuel. 2013. V. 108. P. 282.
21. *Снытников П. В., Кириллов В.А.* // Патент РФ 125190 U1. Б.И. 2013. № 6. С. 88
22. *Арутюнов В.С., Магомедов Р.Н.* // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 9. С. 790. [Russ. Chem. Rev. 2012. V. 81. № 9. P. 790].
23. *Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С.* // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 21.
24. *Makaryan I., Sedov I. and Savchenko V.* // Johnson Matthey Technology Review. 2015. V. 59. № 1. P. 14.
25. *Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Fokin I.G., Nikitin A.V., Strekova L.N.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 282. P. 206.
26. *Savchenko V.I., Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Nikitin A.V., Sedov I.V., Belov G.P., Fokin I.G.* // Appl. WO 4209170 A1 (2014).
27. *Герашенко И.О., Липидус А.Л.* // Вестн. РАН. 2014. Т. 84. № 5. С. 430.
28. *Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Шверденкин Е.В.* // Патент РФ 2283829. Б.И. 2006. № 26. С. 115.
29. *Шверденкин Е.В., Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И., Соколов О.В.* // ТОХТ. 2004. Т. 38. № 3. С. 332. [Theoretical foundations of chemical engineering. V. 38. № 3. P. 311].