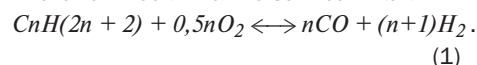


Новые направления технологии получения синтез-газа из ПНГ

С.А. Филипченко
/ЗАО "Ренфорс -
Новые Технологии",
г. Самара/

Технология GTL только начинает свое распространение, некоторые аспекты были освещены нами в предыдущих номерах журнала. Пока GTL-проекты, реализующие технологию Фишера-Тропша, рентабельны только при достаточно больших объемах перерабатываемого сырья (от 1,4-2,0 млрд м³ в год). Обычно GTL-проект рассчитан на утилизацию метана, однако современные исследования в области фильтрационного горения газа (ФГГ) в пористых средах, а также парциального окисления в свободнопоршневом двигателе доказывают, что процесс может быть реализован и для углеводородных фракций С3-С4 и соответственно применен для переработки ПНГ. Трудности получения синтетических углеводородов из ПНГ заключаются в нестабильности его состава, который изменяется на протяжении суток, а иногда и часов. Это не позволяет организовать стационарный режим конверсии углеводородов в синтез-газ с использованием каталитических реакторов из-за опасности отравления активной поверхности элементарным углеродом вследствие реакции Будуара.

Самым распространённым способом конверсии смеси сложных углеводородов является процесс парциального окисления, который схематически можно записать как



Реакция (1) является экзотермичной, однако тепла, выделяющегося в ходе реакции, не хватает для обеспечения самоподдерживающегося режима без использования подвода внешней энергии. В этом случае перспектив-

ным является процесс парциального окисления на основе сверхадиабатического эффекта в условиях ФГГ. Уникальные свойства пористой матрицы как рекуператора тепловой энергии позволяют проводить процесс конверсии ПНГ с минимальным содержанием кислорода в смеси и осуществлять реакцию (1) в самоподдерживающемся режиме. Внутренняя рекуперация тепла реакции происходит за счет передачи части теплоты сгорания входящему газу по цепочке: фронт пламени (продукты сгорания) - пористая матрица - проходящий по каналам матрицы газ. Таким образом, подогрев входящего газа до фронта пламени происходит за счет газа, сгоревшего ранее и уже покинувшего систему, теплота сгорания которого частично аккумулирована каркасом реакторной полости матрицы. Поэтому такая химическая система является открытой, и термодинамический расчет температуры продуктов к ней принципиально неприменим. Продукты, покидающие систему, по сравнению с продуктами адиабатического горения имеют более низкую температуру за счет интенсивного охлаждения газа путем конвективного и радиационного отвода тепла к каркасу пористой матрицы, что позволяет применять более дешевые конструкционные материалы. Температура внутренней поверхности матрицы определяется равновесием между притоком тепла от сгоревшего газа, радиационными теплотерями в окружающую среду и уносом тепла с проходящим сквозь матрицу холодным газом, который при этом нагревается и с соответствующей температурой поступает в зону горения. Эта темпе-

ратура может быть принята за начальную температуру газа, поступающего во фронт пламени, хотя реально она может быть и выше за счет радиационного и конвективного нагрева газа непосредственно перед фронтом. В самом фронте пламени химические процессы протекают столь быстро, что их можно было бы считать практически адиабатическими, если бы не интенсивный конвективно-радиационный обмен с каркасом матрицы.

Начальный подогрев газа за счет рекуперации тепла реакции и многократное снижение радиационных потерь при запираии излучения в геометрически замкнутой полости матрицы обеспечивают расширение пределов воспламенения и делают возможным горение очень богатых смесей с $\alpha \leq 0.4$. Риформинг смеси гомологов метана и его самого протекает за миллисекундные времена в очень узкой, порядка 1-2 мм, зоне фронта пламени вблизи поверхности матрицы. Состав продуктов определяется

исключительно кинетикой газофазного горения и, конечно, не является равновесным. При таких температурах за фронтом пламени даже в отсутствие кислорода с заметной скоростью могут протекать процессы пиролиза и конденсации остаточного метана и его гомологов, продуктами которого может быть большое число разнообразных соединений, начиная от более тяжелых углеводородов и кончая сажей.

В статье показана возможность использования пористых матриц для организации стационарного процесса риформинга богатых метано-воздушных смесей при значениях $\alpha \sim 0.4$

и низкой (500-700 °С) температуре продуктов сгорания с получением близких к термодинамически равновесным значениям концентраций водорода и оксида углерода. Исключение радиационных потерь позволяет реализовать химическое превращение смесей, горение которых в нормальных условиях практически неосуществимо. В перспективе возможно изменение состава газовой смеси и радиационного поля по геометрическим координатам объемной матрицы, что позволит управлять режимом фильтрационного горения газа и оптимизировать состав и выход целевых продуктов.

Литература

- 1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана.** - М.: Наука, 1998.
- 2. Футько С.И., Жданок С.А. Химия фильтрационного горения газов.** - Минск: Бел. наука, 2004.
- 3. Доброго К.В., Жданок С.А. Физика фильтрационного горения газов.** - Минск: ИТМО НАНБ, 2002.
- 4. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа.** - М.: РГУ им. И.М. Губкина, 2009.