

Использование метана для получения органических продуктов

Научно-исследовательский инженерный центр "СИНТЕЗ"

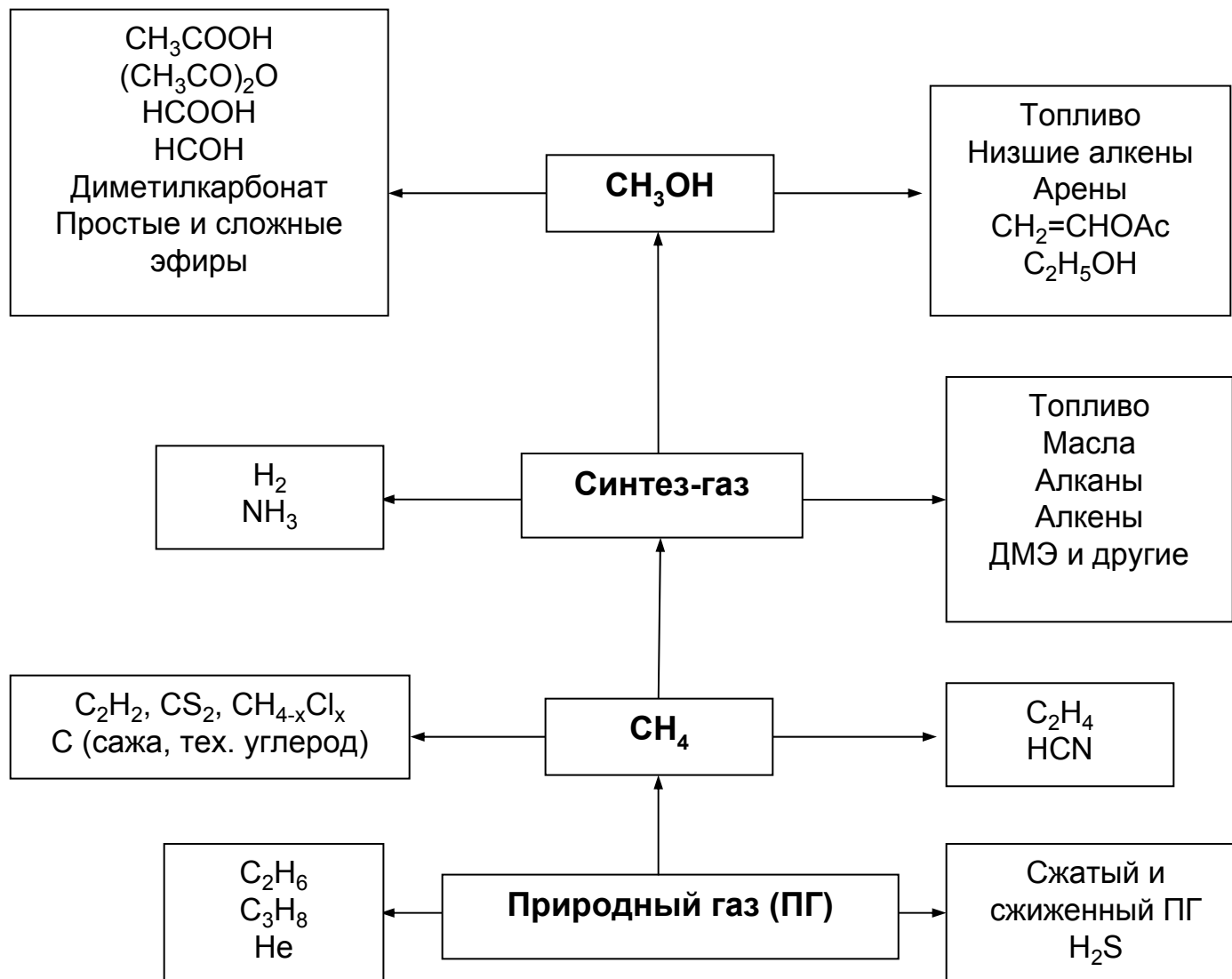
Юрий Анисимович Трегер

Генеральный директор

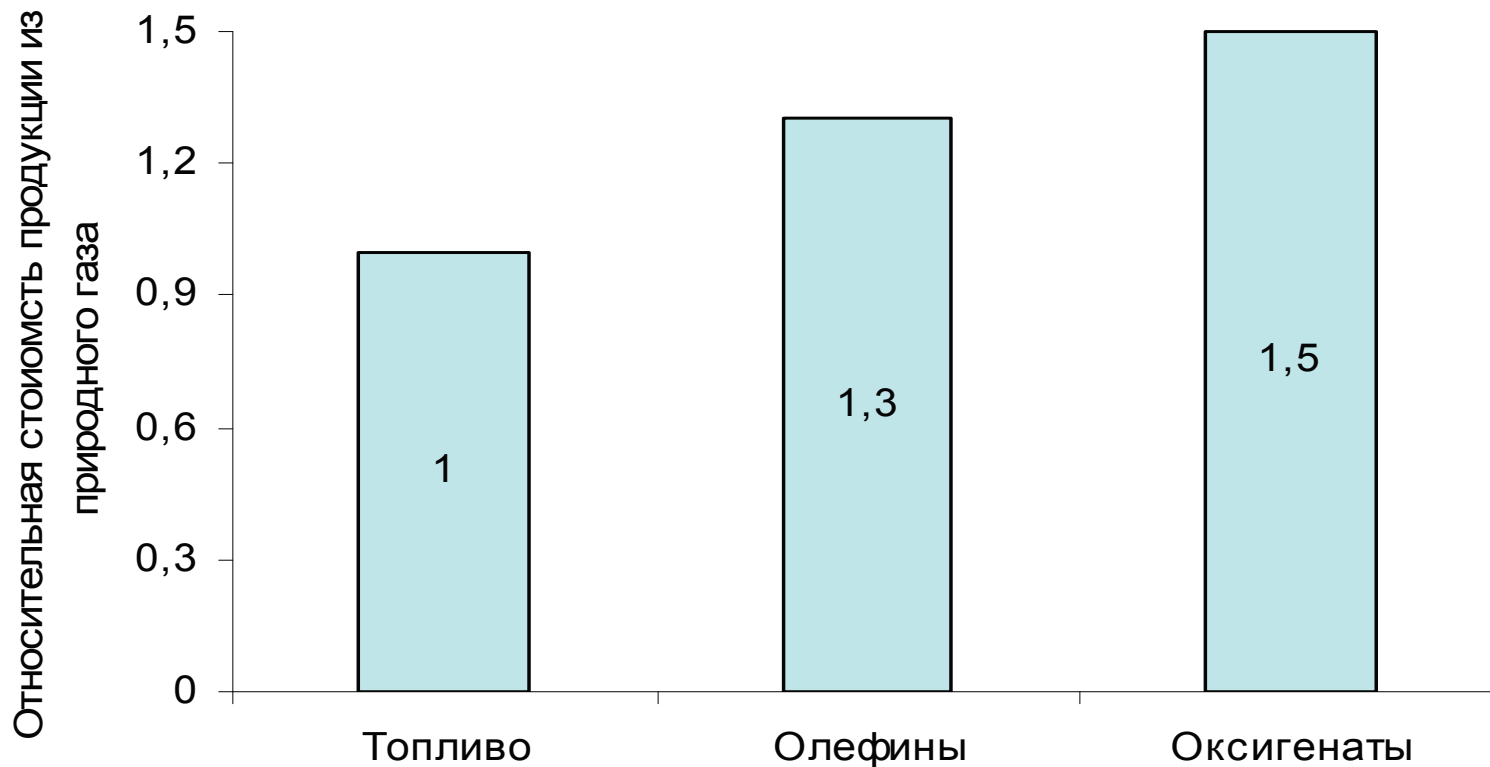
д.х.н., профессор



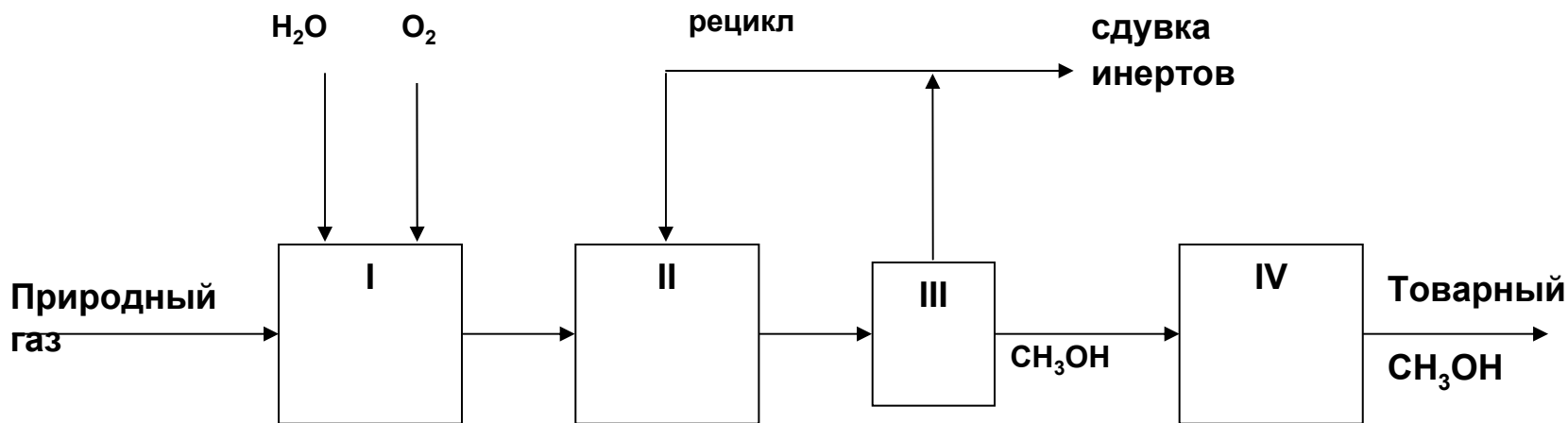
Природный газ – сырье для тяжелого органического синтеза



Относительная эффективность переработки природного газа в различные продукты (по данным фирмы "Sasol")

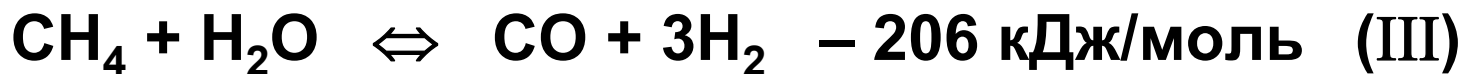


Блок-схема переработки природного газа в синтез-газ и далее в метанол

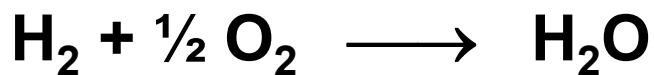
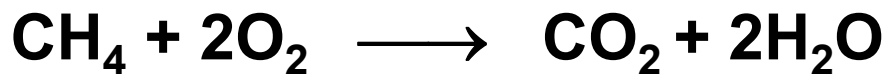


- I – получение синтез-газа
- II – синтез метанола
- III – конденсация метанола
- IV – ректификация метанола

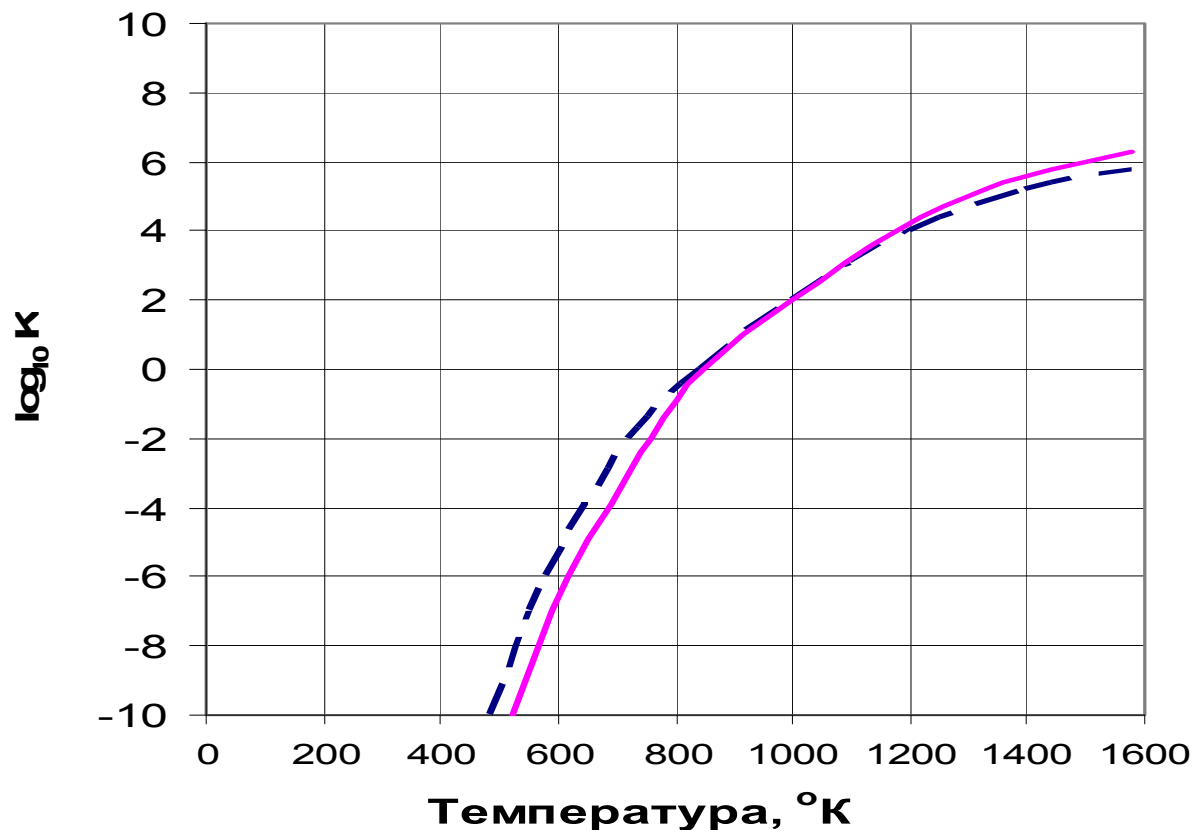
**Реакции паровой (III), углекислотной (IV) и кислородной (V)
конверсии природного газа**



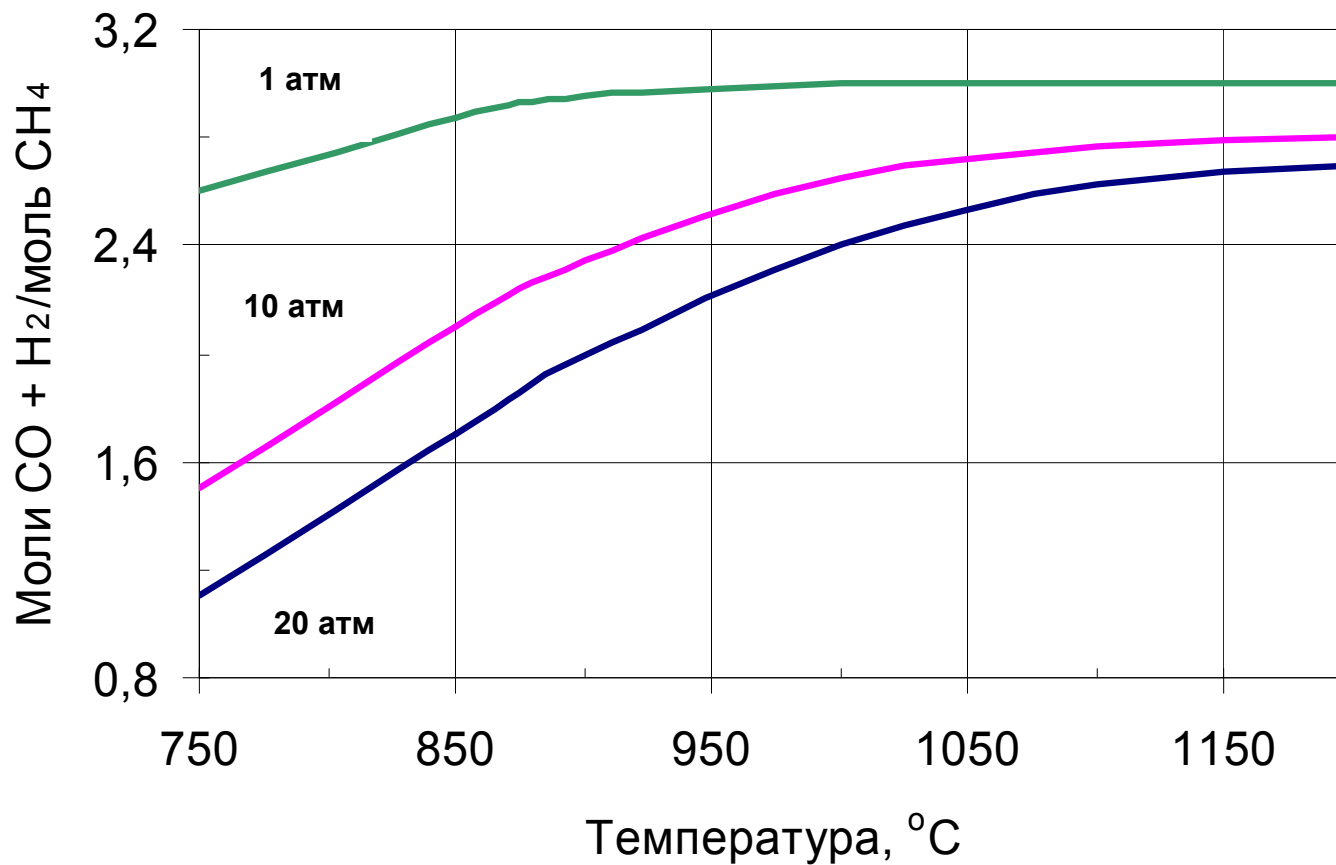
Побочные реакции



Температурная зависимость констант равновесия для процесса получения синтез-газа с помощью паровой (реакция III) и углекислотной (реакция IV) конверсии метана



Максимальный выход синтез-газа на моль исходного метана как функция температуры при разных давлениях для кислородной конверсии метана (реакция V)



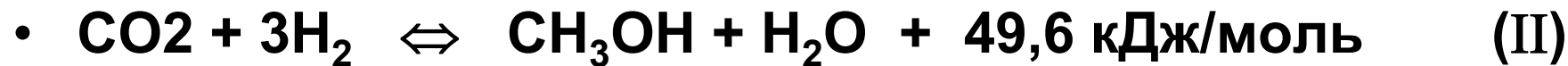
Рекомендуемый тип риформинга природного газа в зависимости от мощности производства метанола

№ п/п	Мощность производства метанола т/день	Рекомендуемый тип риформинга природного газа
1	Более 5000	Одностадийный, автотермический
2	1500-7000	Двухстадийный, паровой и кислородный
3	Менее 1500	Одностадийный, паровой

Перспективные разработки получения синтез-газа

- **Мембранная технология**
- **Процесс при ультрамалых временах контакта на монолитных катализаторах**
- **Многоканальный реактор с диаметром труб менее 1 мм**
- **Получение синтез-газа в реакторе – дизельном двигателе**
- **Получение синтез-газа в ракетном двигателе**

Реакции получения метанола из оксидов углерода и водорода

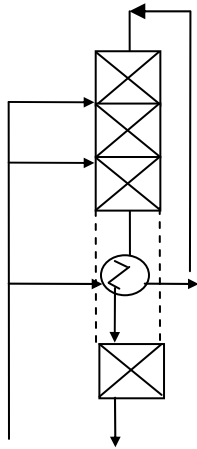


$$f = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) : (\text{CO} + \text{CO}_2)$$

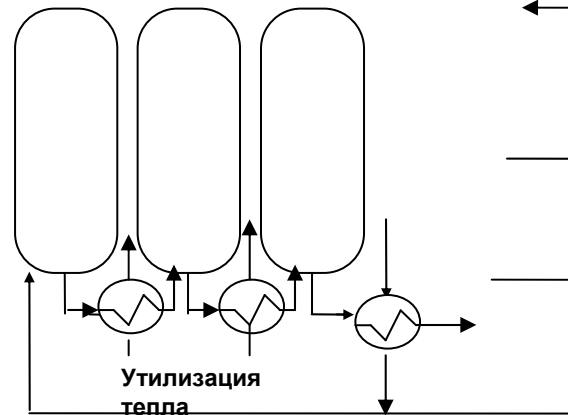
Условия процесса получения метанола

Температура	– 200-300°C
Давление	– 4-15 МПа
Конверсия CO + CO ₂ за один проход	– 15-50%
Общая конверсия CO + CO ₂ в метанол	– 97-99%
Содержание метанола в реакционном газе	– 3-5%

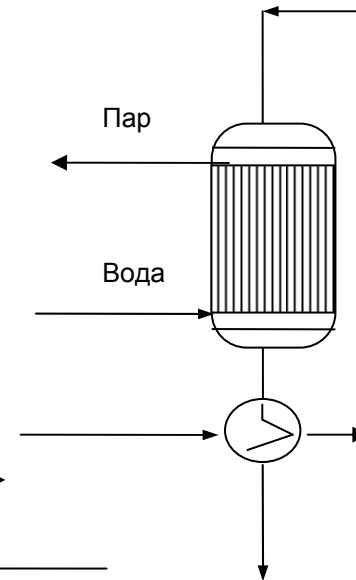
Основные типы реакторов для синтеза метанола



Адиабатический реактор
фирмы "ICI"



Адиабатический реактор
фирмы "Haldor Topsoe"



Трубчатый реактор
фирмы "Lurgi"

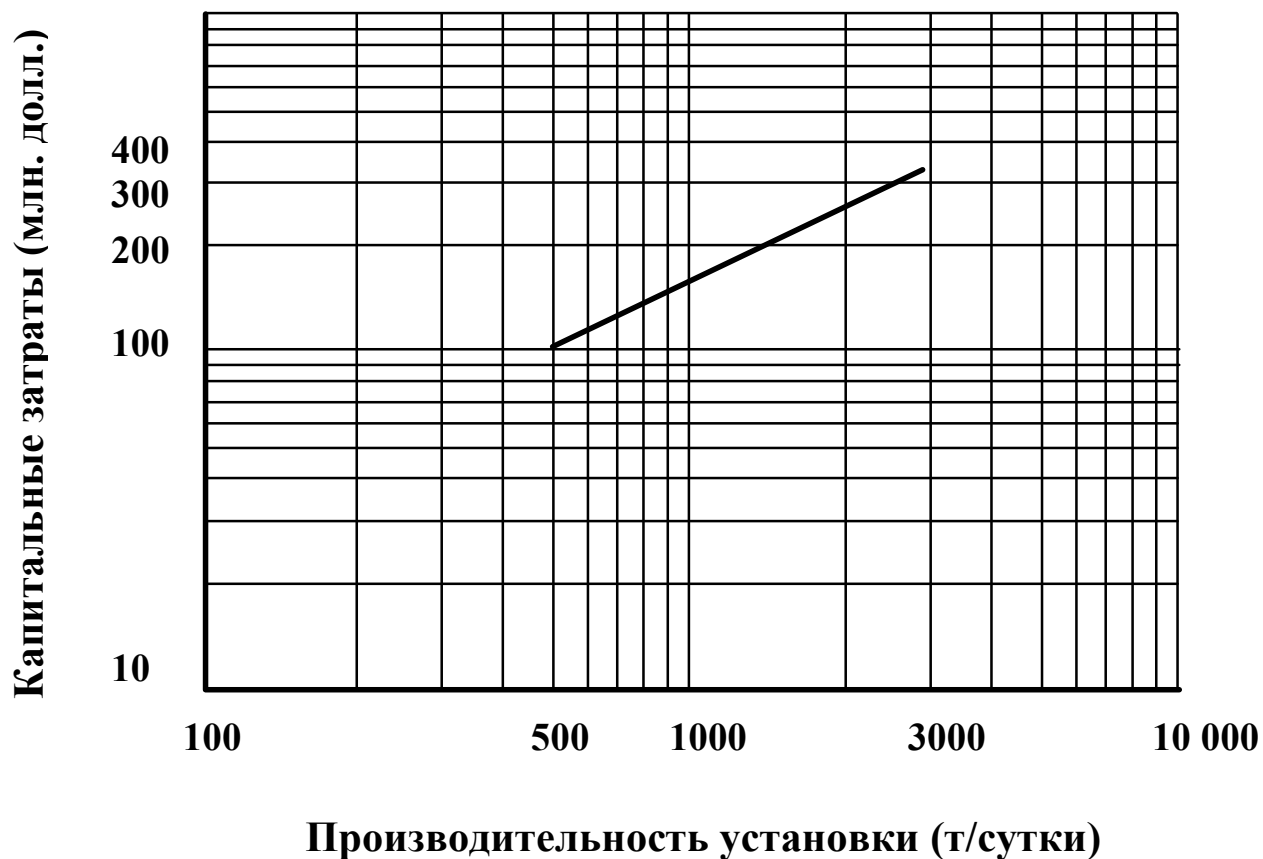
Экономические показатели трех различных схем для производства метанола

	Паровой риформинг	Комбинированный риформинг	Мега-метанол
Мощность , т/сут	2500	2500	5000
Потребность в природном газе, ММТИ/т	30	28,5	28,5
Общая фиксированная стоимость, млн.долларов	225	215	300
Себестоимость продукта, долл./т	113	108	79

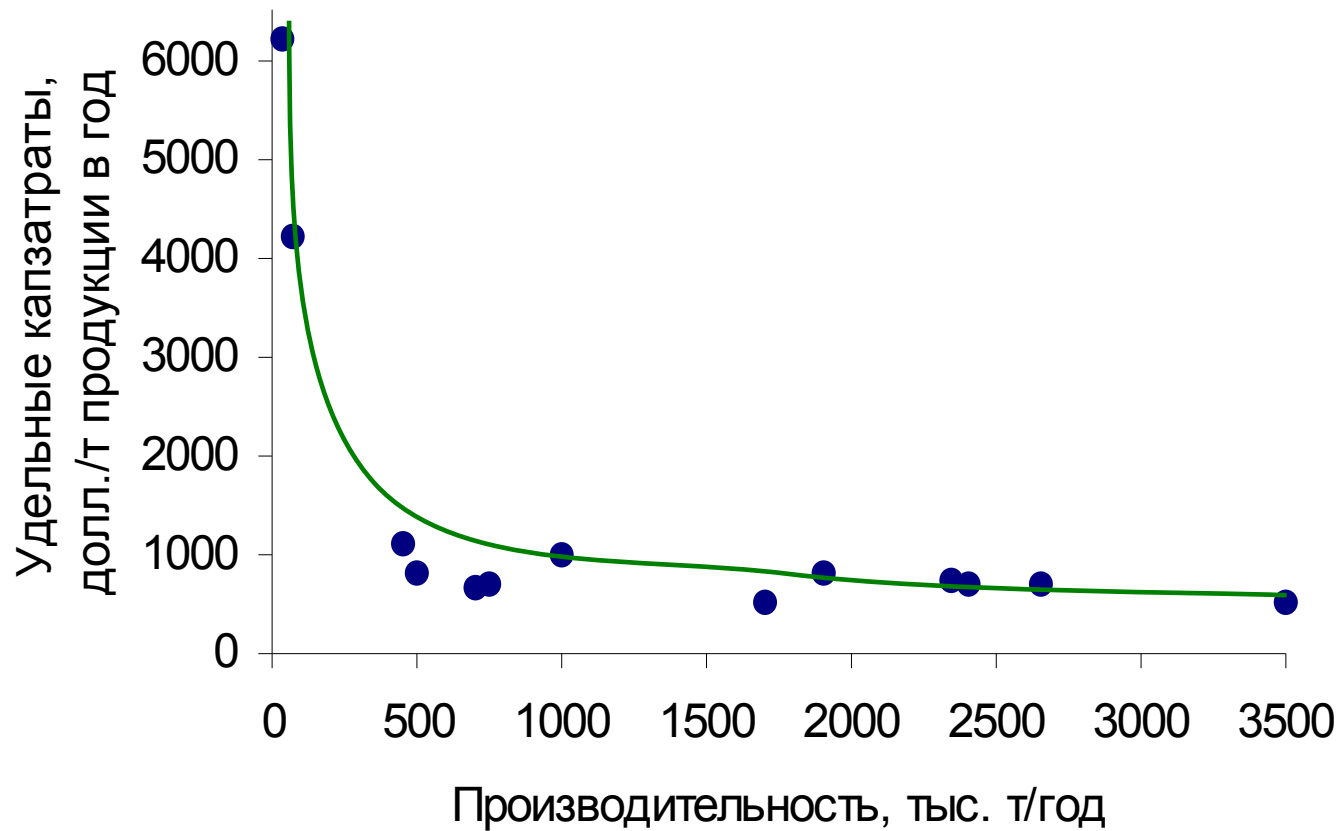
Другие перспективные разработки синтеза метанола

- **Синтез в двухступенчатом реакторе без циркуляции**
(фирма "Haldor Topsoe", Дания)
- **Многоканальный реактор с диаметром труб ~ 1,5 мм**
(фирма "Velocys", США)
- **Прямое окисление метана до метанола (Россия)**

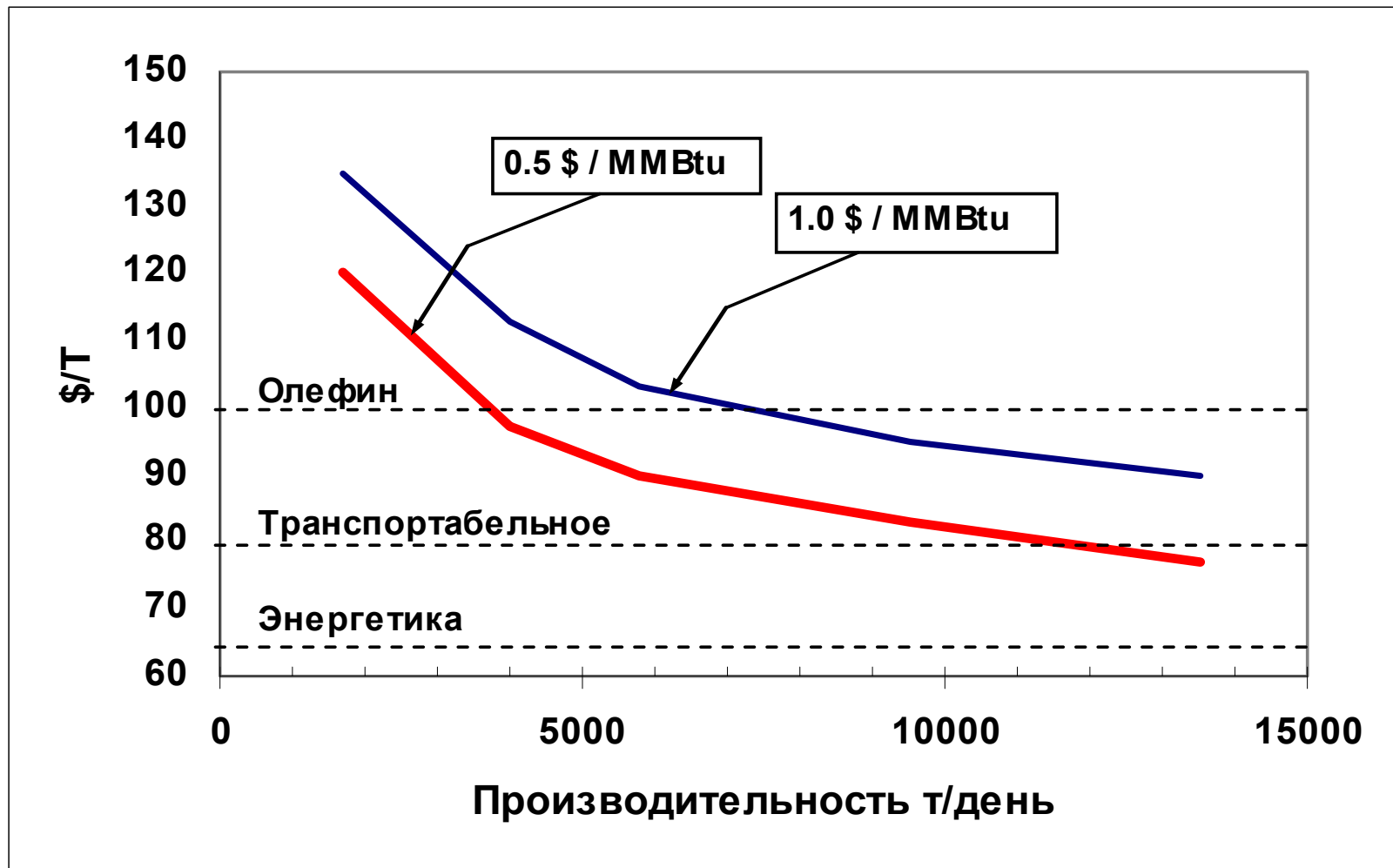
Капитальные затраты на строительство установок по производству метанола (данные фирмы "ICI")



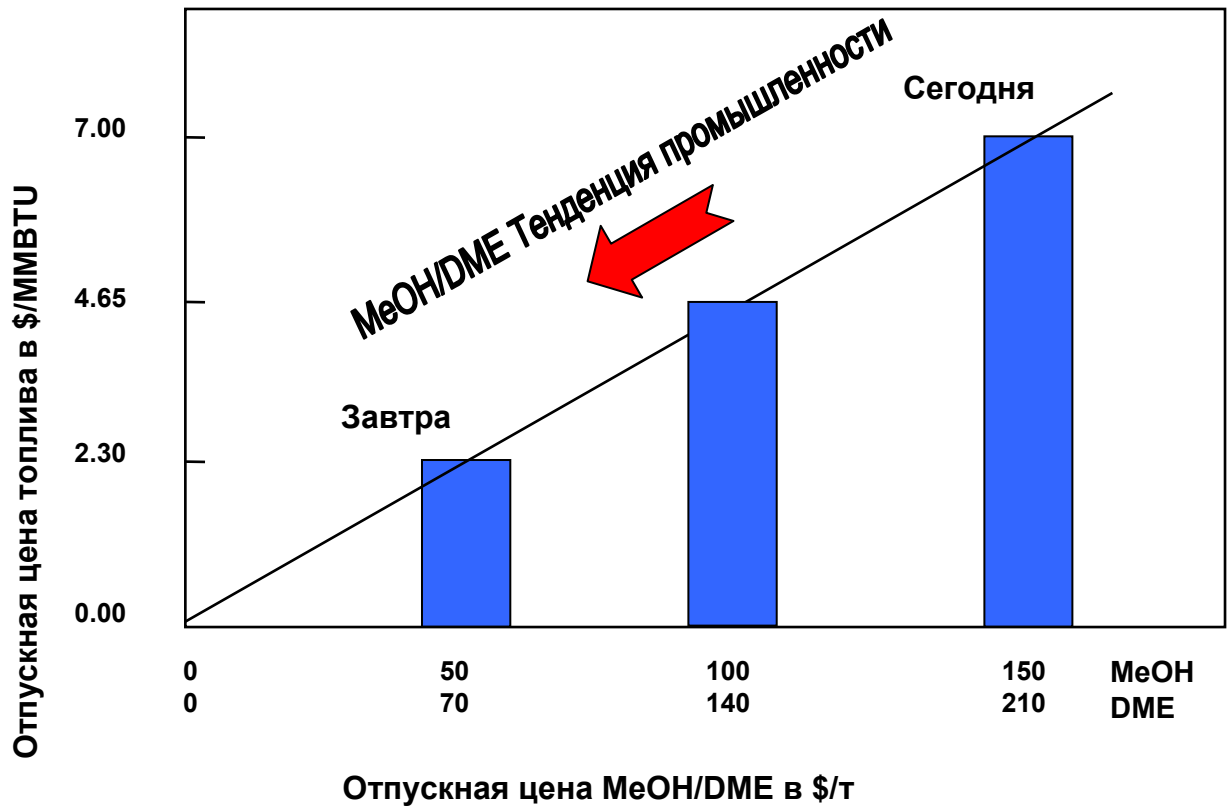
Зависимость удельных капзатрат при производстве синтетических жидких углеводородов от производительности предприятия



Отпускная стоимость метанола как функция мощности для различной стоимости природного газа.



Переход :химикаты в топливо / химикаты для бизнеса



MeOH – CH₃OH, DME – (CH₃)₂O

Реакции, протекающие при синтезе диметилового эфира из синтез-газа

- $3\text{CO} + 3\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 + 245,7 \text{ кДж/моль} \quad (\text{VI})$
- $2\text{CO} + 4\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} + 204,8 \text{ кДж/моль} \quad (\text{VII})$
- $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + 90,8 \text{ кДж/моль} \quad (\text{I})$
- $2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 23,4 \text{ кДж/моль} \quad (\text{VIII})$
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 40,9 \text{ кДж/моль} \quad (\text{IX})$

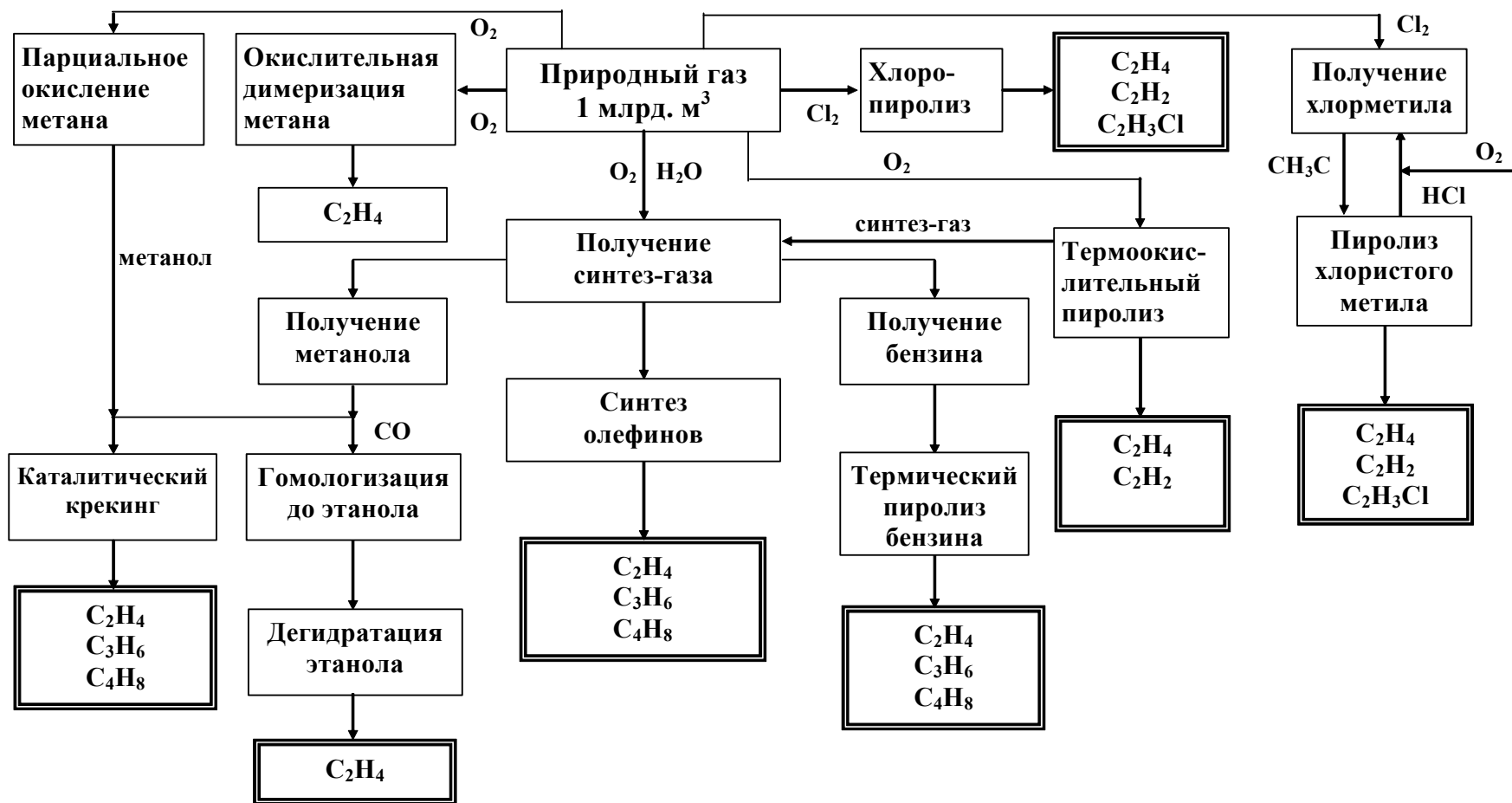
Параметры процессов синтеза метанола, метанола + ДМЭ и ДМЭ

(Японская корпорация NKK и Токийский университет)

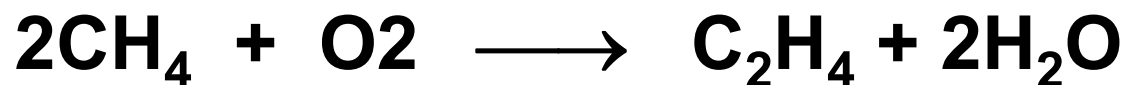
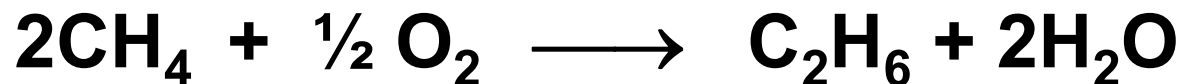
Параметр	Метанол	Метанол + ДМЭ	ДМЭ
Соотношение рециркуляции	5	5	2
Доля газов выброса, %	23	15	5
Конверсия за один проход, %	14	18	50
Общая конверсия, %	77	85	95

ДМЭ – диметиловый эфир

Различные варианты получения этилена и других олефинов из природного газа



Показатели процесса окислительной димеризации метана



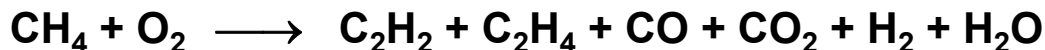
- Выход углеводородов C_2 – до 25%
- Селективность по углеводородам C_2 – до 80%
- Селективность по этилену – до 55%

Другие рассмотренные способы получения этилена

- Переработка природного газа и/или хлористого метила в присутствии хлора



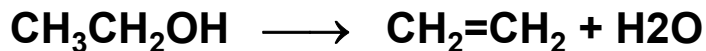
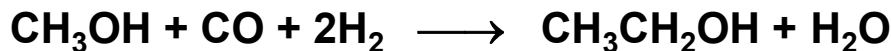
- Переработка природного газа термоокислительным пиролизом



- Получение олефинов пиролизом топлива, синтезированного методом Фишера-Тропша



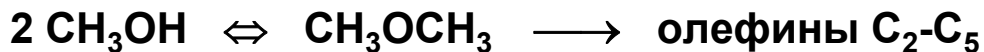
- Синтез этилена гомологизацией метанола с последующей дегидратацией полученного этанола



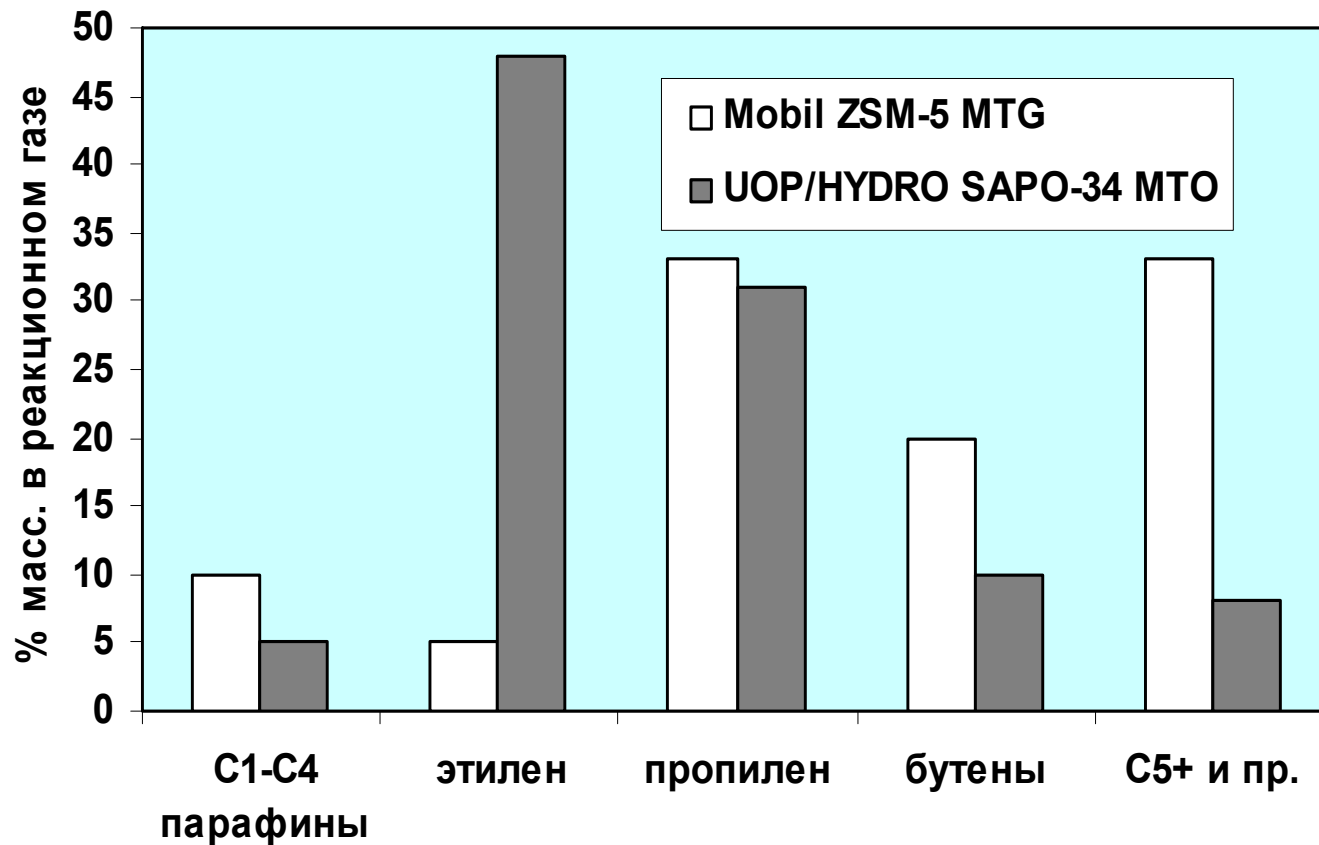
- Синтез олефинов методом Фишера-Тропша



- Синтез олефинов из метанола



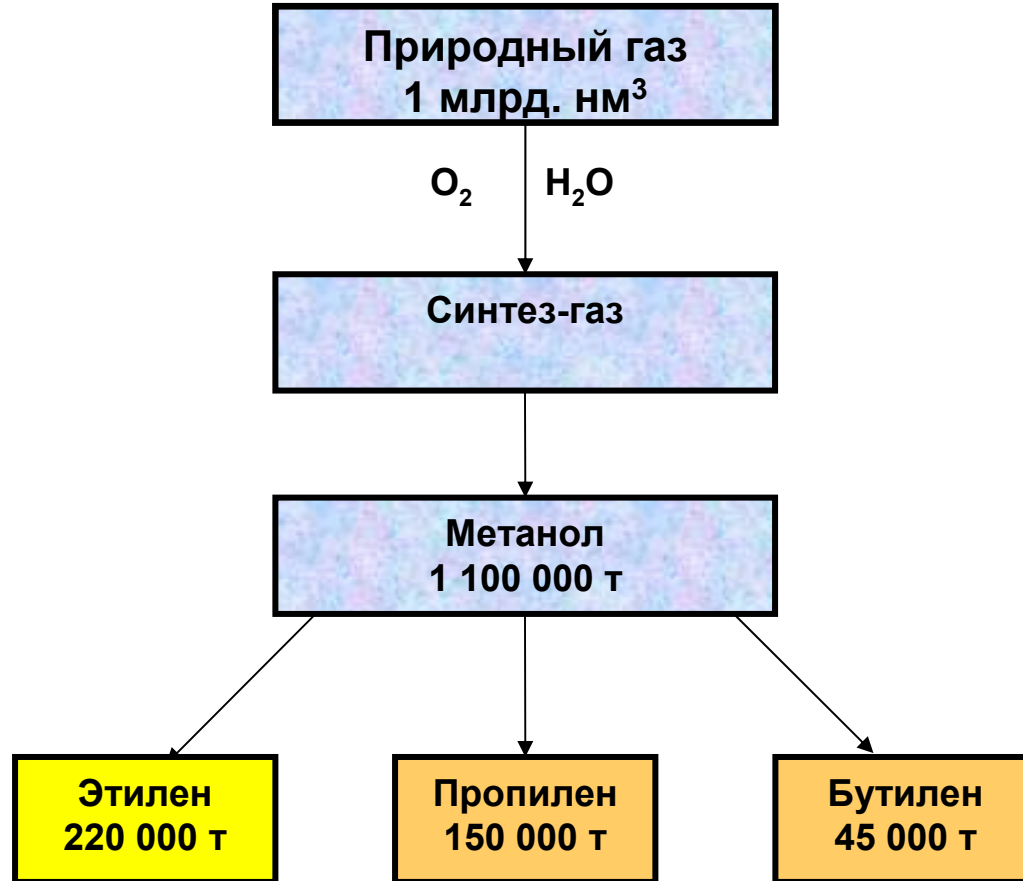
Сравнительный анализ катализаторов SAPO-34 и ZSM-5 в процессах превращения метанола



Технология превращения метанола в олефины (MTO) UOP/Hydro

- Конверсия метанола ~ 100%
- Выход C_2H_4 и C_3H_6 ~ 80%
- То же с рециклом C_4-C_6 – 85-89%
- Производительность
опытной установки – 500 кг/сутки

Переработка природного газа в олефины через метанол



Выводы

- Природный газ является универсальным сырьем для производства многочисленных продуктов органического синтеза. Разработаны высокоэффективные технологии для их получения.
- Ведутся интенсивные исследования для переработки метана в этилен и другие непредельные углеводороды, являющиеся сырьем для получения ряда важных промышленных продуктов.
- При определенных условиях переработка природного газа в химическую продукцию становится экономически целесообразной и выгодной.