

Струйный плазмохимический метод (СПМ) в применении к GTL-технологии

Современное состояние разработки

*д.ф.-м.н. Р.Г. Шарафутдинов
ЗАО «Институт плазмохимических
технологий». Новосибирск.*

Современная схема переработки газообразного углеводородного сырья в полезные продукты



В настоящее время технология переработки углеводородов включает в себя стадию переработки исходного сырья в синтез-газ и последующее производство из синтез-газа необходимых продуктов. Стоимость установки по производству синтез-газа - около 60%* суммарной стоимости завода по конверсии природного газа в жидкое топливо.

* Курбатов Н. И., Зайцев А. К. Конверсия природного газа в жидкое топливо. Журнал «Потенциал», 2002. №3, с. 27.

Основные направления модернизации современной технологии:

1. Прямая переработка (без стадии получения синтез-газа) природного и попутного газа в жидкие или газообразные товарные продукты.
2. Создание компактных модульных установок непосредственно на местах добычи и переработки сырья.

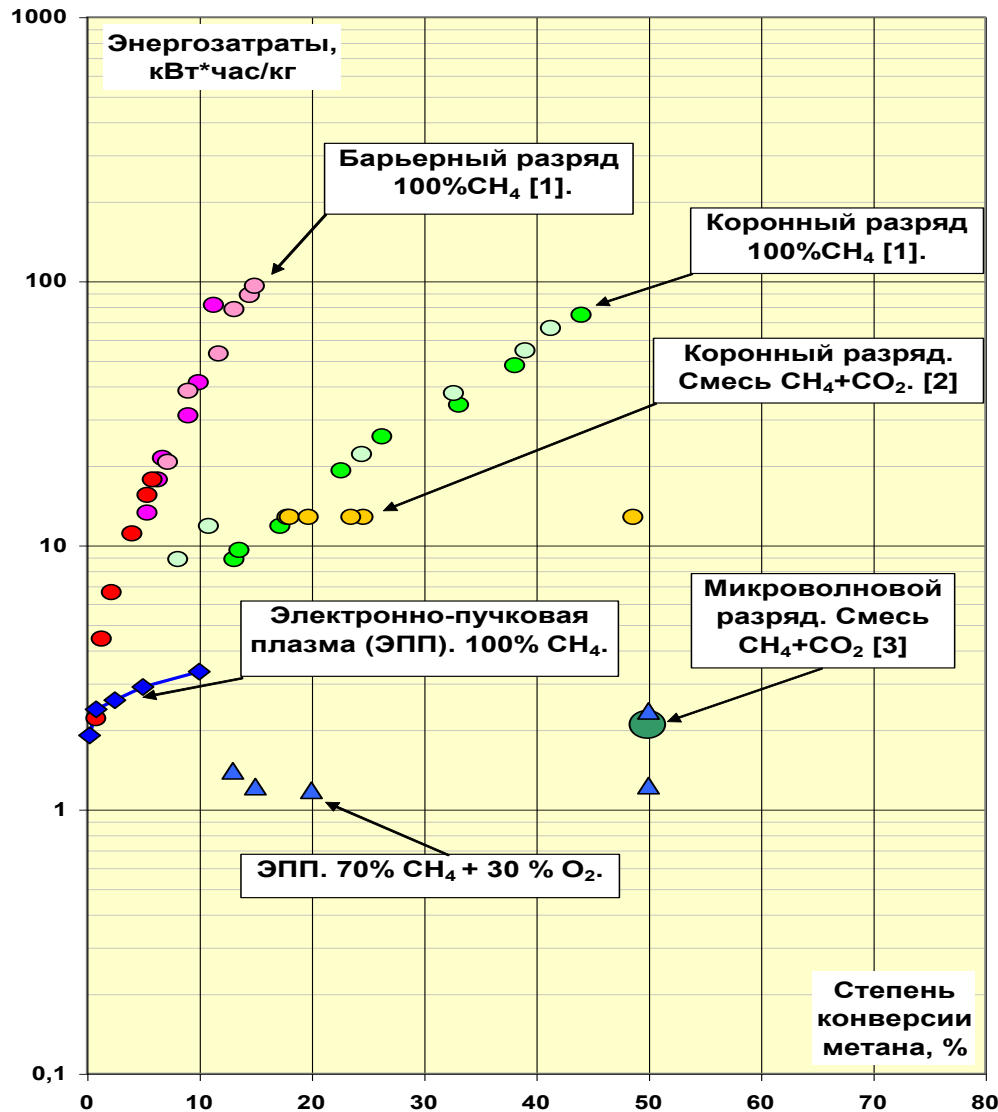
ЧТО МОЖЕТ ПЛАЗМОХИМИЯ?

Способы создания неравновесной плазмы – условия и результаты экспериментов.

№	Способ создания плазмы	Сырьё	Процесс, продукты	Условия процесса	Энергозатраты	Степень пре-вращения	Дополнения	Авторы	Источник, ссылки	Орг-ция
1	Импульсный электронный пучок: $0.4 \cdot 10^{-3}$ с, 5-500Кэв + непрерывное и импульсное СВЧ поле: 0.2-10 ГГц, ≤ 300 и ≥ 300 в/см, 10^{-3} - 10^{-7} с	Дым. газы: SO ₂ , NO _x + NH ₃	Очистка дым. газов Окисление, абсорбция NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ /минер. удобрение/	70-100°C, 0.1 МПа, 0.2 с	0.28-5.6 эв/мол	60-85 % SO ₂ 50-70 % NO _x	Пилотная установка проточный реактор Ø 200мм, L= Излучение ⊥ потоку	Zimek Z, Chmelevski A, Артюх И, Лузов Г, Norman F	Пат. США 5397444 14.04.1995	Институт атомной химии и технологии, Польша; EVARA Corp. Япония
2	Импульсный электронный пучок: (≤ 400 Гц, 0.4 мс, 0.7-2Мэв + непрерывное и импульсное СВЧ поле: 2.4 и 1.9 ГГц (≤ 400 Гц, 0.5-8 мкс, 25 кВт)	Дым. газы: SO ₂ , NO _x + NH ₃	Очистка дым. газов Окисление, абсорбция. NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ /минер. удобрение/	5-440 м ³ дыма в час 70-100°C, 0.1 МПа,	3.85вт*ч /м ³ Дыма или 3.5 кВт*ч/кг удобрен.	23-66% SO ₂ и другие	Пилотная установка проточный реактор Ø 200мм, L= Излучение ⊥ потоку. В СВЧ импульсе E ≥ 40000 в/см	Chmelevski A, Licki J., Havelec L., Tyminski B., Zimek Z.	Plasm. Ph. & Chem. 46 (1995) p: 1159-1162	
3	Непрерывный электронный пучок: 700 Кэв, 4x260 кВт	Дым. газы: SO ₂ , NO _x + NH ₃	Очистка дым. газов Окисление, абсорбция. NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ /минер. удобрение/	70-100°C, 0.1 МПа, 0.2 с	3.85вт*ч /м ³ Дыма или 3.5 кВт*ч/кг удобрен.	До 95% SO ₂ 50-70% NO _x	Промышлен. Установка на ТЭЦ в г. Щецин: 2 проточн. реактора Ø 1600мм, L=7м; проработала 5500ч	Chmelevski A, Licki J., Havelec L., Tyminski B., Zimek Z.	Plasm. Ph. & Chem. 71 (2004), p. 439-442	
4	Непрерывный электронный пучок: 320 кВт	Дым. газы: SO ₂ , NO _x + NH ₃	Очистка дым. газов Окисление, абсорбция. NH ₄ NO ₃ + (NH ₄) ₂ SO ₄ /минер. удобрение/	0.1 МПа, 270тыс. м ³ дыма в час	1.2 вт*ч/м ³ дыма	80% SO ₂ 20% NO _x /очистка от NO _x менее актуальна/	Промышленная установка в Ченг Ду, Китай; запуск 2000 г. ?	Chmelevski A,	Plasm. Ph. & Chem. 76 (2007), p. 1480-1484	EVARA Corp. Jap
5	Непрерывный электронный пучок: 300 Кэв, 12 кВт	Дым. газы	Нейтрализация диоксинов	15 кгРэй	12 вт*ч/м ³ дыма	90%	Пилотная установка для мусороперераб. Заводов /2001 г./ 1000 м ³ дыма в час	Sueo Machi	Sci.Forum Seoul, 25.03.2002 Presentat.	Japan At. Ind. For.
6	Импульсное СВЧ поле	Дым. газы: SO ₂ , NO _x + ?	Очистка дымовых газов		3 Вт*ч/м ³ дым.газа	Разработана установка на 20000 м ³ /час дым.газов →	СВЧ -3 Вт*ч/м ³ , Эл.пучок-5 Вт*ч/м ³ Корон. разряд - 10 Вт*ч/м ³ (сравн-е)	Лысов Г.В., Кудреватова, ЛебедевЮ.А., Покровский С.	?	«ТОРИЙ», ИИХС,

7	Импульсно-период-ный псевдокоронный СВЧ разряд: 9 ГГц, 100 кВт в импульсе, длительность 1 мкс, частота повтора 1 кГц	C_4H_{10} , СПБТ и C_2H_5OH , CH_4+H_2O	Конверсия лёгких УГВД в H_2 , CO и др. Нагрев до 360-570°C, после-СВЧ поле	360-570°C, 0.1 МПа, 50-200 см ³ газа, пара в сек.	0.1-0.2 эВ электроэнергии на молекулу H_2	Пробой СВЧ разряда инициировался коронным разрядом	Проточный лаб. реактор Ø 20мм. При подаче СВЧ поля температура в реакторе снижалась на 0-70°C	Бабарицкий А.И. Баранов И.Е., Дёмкин С.А. Животов В.К., Потапкин Б.В., Русанов В.Д...	Химия выюких энергий 1999, т.33, № 6, с. 458-462	РНЦ Курчатовский институт, Москва
8	Импульсно-период-ный псевдокоронный СВЧ разряд: 9 ГГц, 100 кВт в импульсе, длительность 1 мкс, частота повтора 1 кГц	CH_4	Конверсия метана в H_2 и C Нагрев до 400-800°C, после-СВЧ поле	400-800°C, 0.1 МПа, 30-250 см ³ газа, пара в сек.	≈1 эВ суммы энергий/молекулу H_2	95% при т-ре 550°C и 0.06 эВ/мол в разряде	Проточный лаб. реактор Ø 20мм, тангенц. ввод газа. Корона с острия или с проволоки	Бабарицкий А.И. Деминский М.А. Дёмкин С.А. Животов В.К., Потапкин Б.В., Русанов В.Д...	Химия выюких энергий 1999, т.33, № 1, с. 49-56	
9	Непрерывное СВЧ поле: 2.45 ГГц, 0.5-3 кВт,	CH_4 , $C_{11}H_{24}$, O_2 воздух	Конверсия метана и керосина в H_2 , CO . Нагрев до 200-300°C, после-СВЧ поле	200-300°C, 0.1 МПа, 1-10 дм ³ газа, пара в сек.			СВЧ энергия в 1.3-1.6 раза эффективнее ускоряет процесс, чем тепловая	Бабарицкий А.И. Баранов И.Е., Дёмкин С.А. Животов В.К., Коновалов Г.М. Лысов Г.В. ...	Химия выюких энергий 2004, т.38, № 6, с. 456-460	
10	Непрерывный пучок электронов: 500 кэВ, 80 ма, 40 кВт	Смеси: метан, этан, пропан, бутан	Конверсия ПГ, ПНГ и др. в жидкие УГВД, в т.ч. в моторные топлива	0.13 МПа, $T_{вх}=30°C$	≈ 6 кВт*ч на 1 кг продуктов ?		Циркуляционный (250- 1000 м ³ /час) реактор. Получен АИ-103	Макаров И.Е., Пономарёв А.В. Ершов Б.Г.	Химия выюких энергий 2007, т.41, № 2, с.83	
11	Импульсный электрон. пучок: $6 \cdot 10^{-8}$ с, 500 КэВ, частота 0.5 Гц	CH_4 , O_2 , H_2	$CH_4 \rightarrow H_2 + C_2H_4 + C_2H_2$ и $CH_4 + H_2O \rightarrow CH_3OH$	100°C, 0.1 МПа,	18 и 0.05 эВ/мол CH_4		Лаб. установка, непроточный реактор	Пушкарёв А.И. Ремнёв Г.Е., Ежов Е.Е.	Горение и плазмохим 2005, т.3, №2 с.106-122	НИИ ВН Томск
12	Импульсный электрон. пучок: $3.5 \cdot 10^{-8}$ с, 240 КэВ + постоянное эл. поле	Метан	$CH_4 \rightarrow H_2 + C_2H_4 + C_2H_2$	30-70°C, 0.1 МПа,	5.6 эВ/мол CH_4		Лаб. установка, непроточный реактор	Кузнецов Д.Л. Кольман Е.В., Сурков Ю.С., Уварин В.В. ...	Письма в ЖТФ, 2007 т.33, №14, с. 42-47	Ин-т электрофизии Уро РАН, Екатеринбург

Сравнение удельных энергозатрат на конверсию метана различными плазменными методами

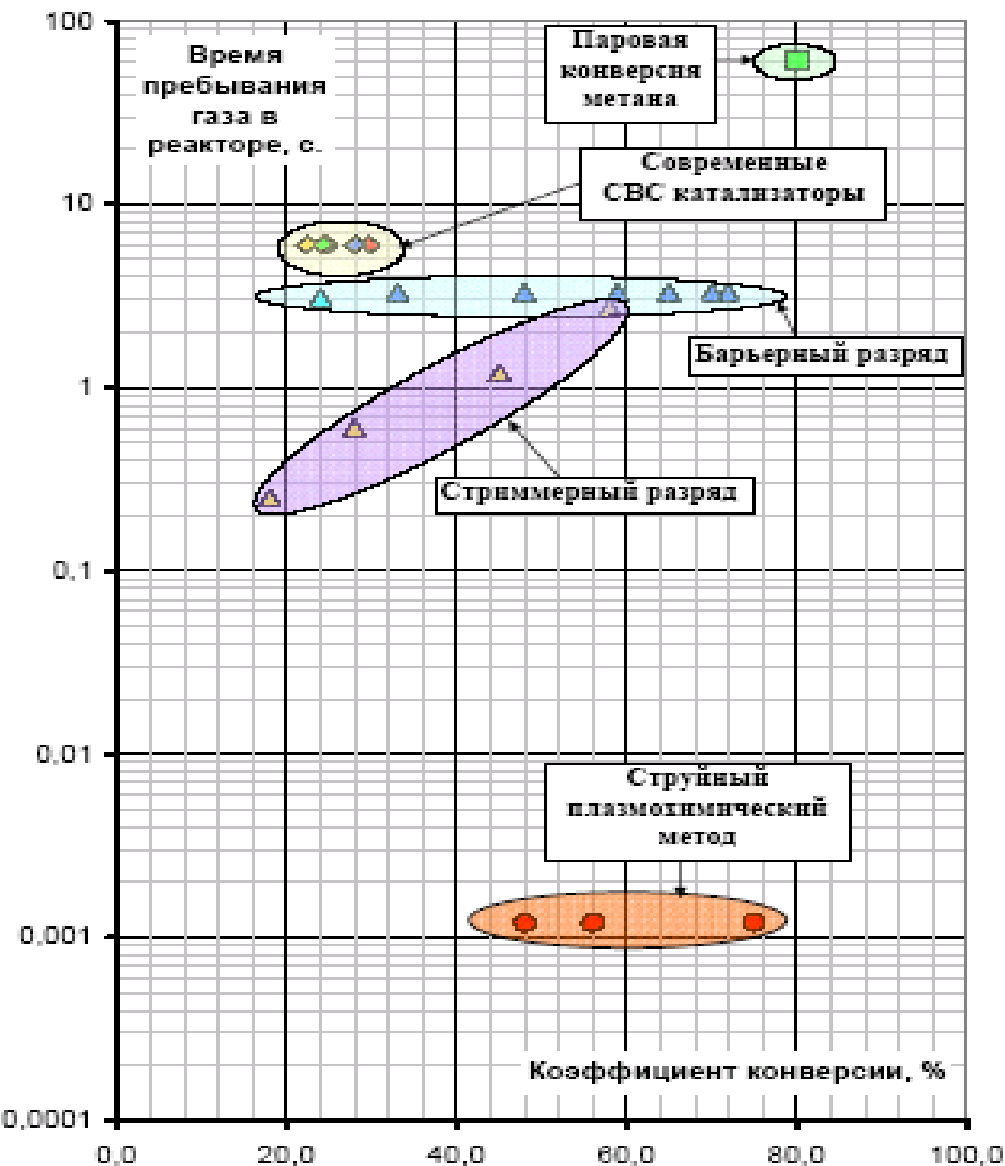


1. Yun Yang. "Direct Non-oxidative Methane Conversion by Non-thermal Plasma: Experimental Study" // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2003. V. 23, №2, pp. 283-296.

2. Ji-Jun Zou, Yue-ping Zhang, Chang-Jun Liu, Yang Li, Baldur Eliasson. "Starch-enhanced Synthesis of Oxygenates from Methane and Carbon Dioxide using Dielectric-barrier Discharges" // Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.23, №1, March 2003, pp. 69-82.

3. R. Azizov, M. Krotov, M. Deminskiy, B. Potapkin, "Methane conversion to CO+H₂ in high power continuous microwave discharge" // 14th international symposium on PLASMA CHEMISTRY, Vol. IV, 1999, pp. 2279-2283.

Времена конверсии метана при разных способах инициации химических реакций



Вывод: Минимальное время конверсии в струйном плазмохимическом методе.

Следствие: Возможность создать компактные устройства для переработки.

Сравнение схемы процесса переработки природного и попутного нефтяного газа с традиционной технологией



В отличие от традиционной, струйный плазмохимический процесс осуществляется в одну стадию и не требует предварительной очистки сырья. 8

Радиационная очистка дымовых газов

(пример промышленного применения холодной ЭП-плазмы)

Блок-схема процесса электронно-лучевой очистки дымовых газов, разработанная корпорацией Ebara (Japan)

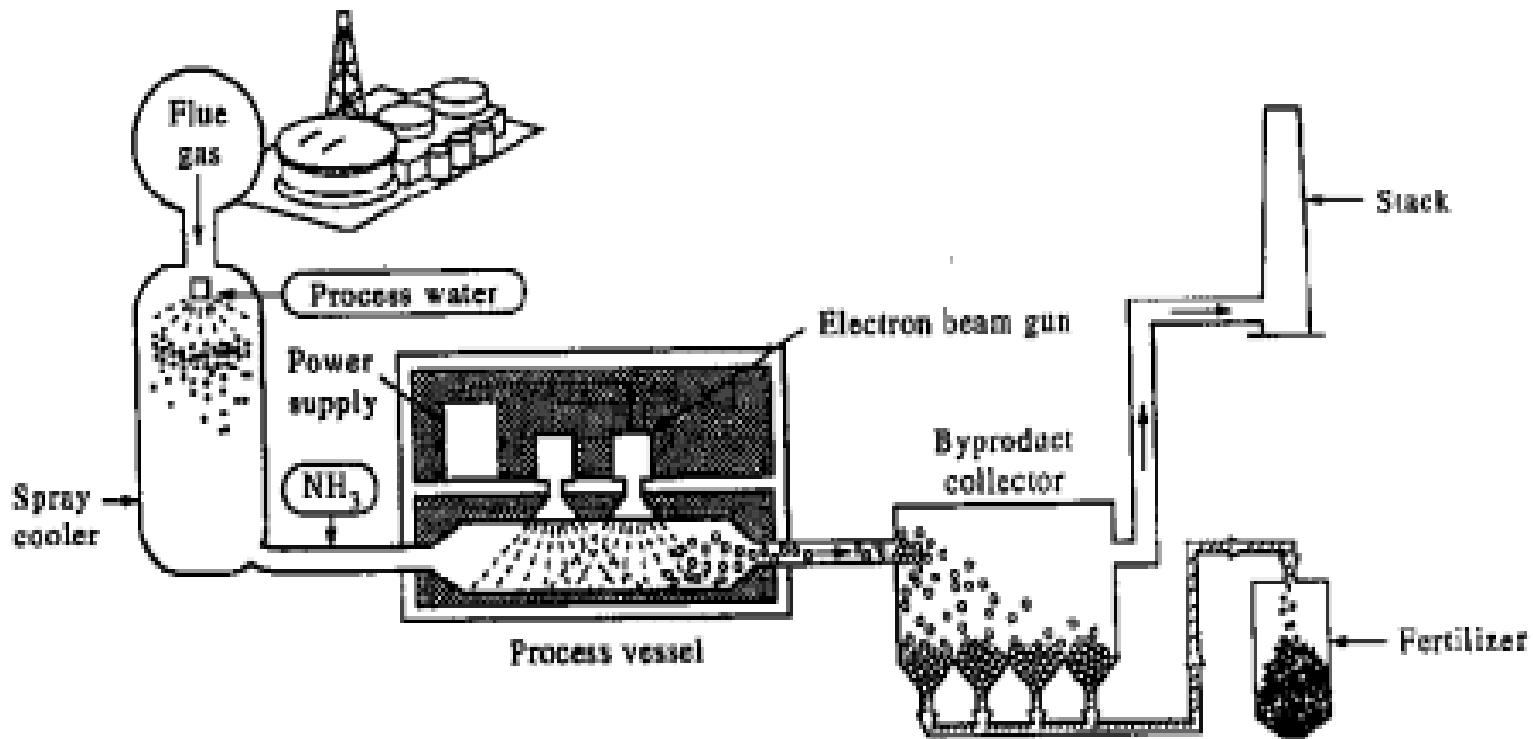


Схема адаптирована многими исследовательскими группами для предприятий Германии, Польши, Китая и Бразилии.



Пилотный завод в Японии. 1999 год.

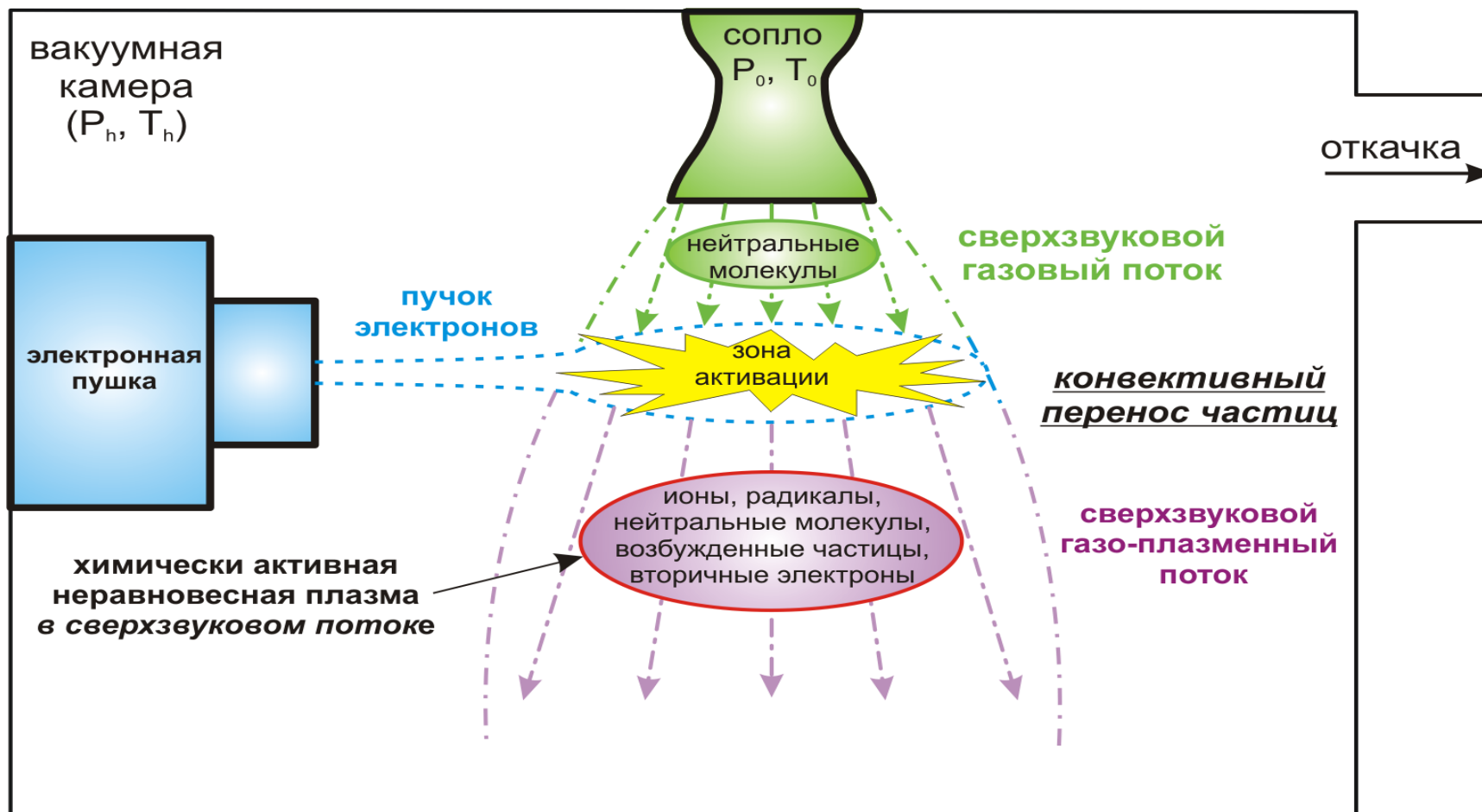


Пилотная установка по очистке SO₂ and NO_x производительностью до 12000 н.м³/ч дымовых газов мощностью электронного ускорителя ~ 36 кВт. 1999 год.

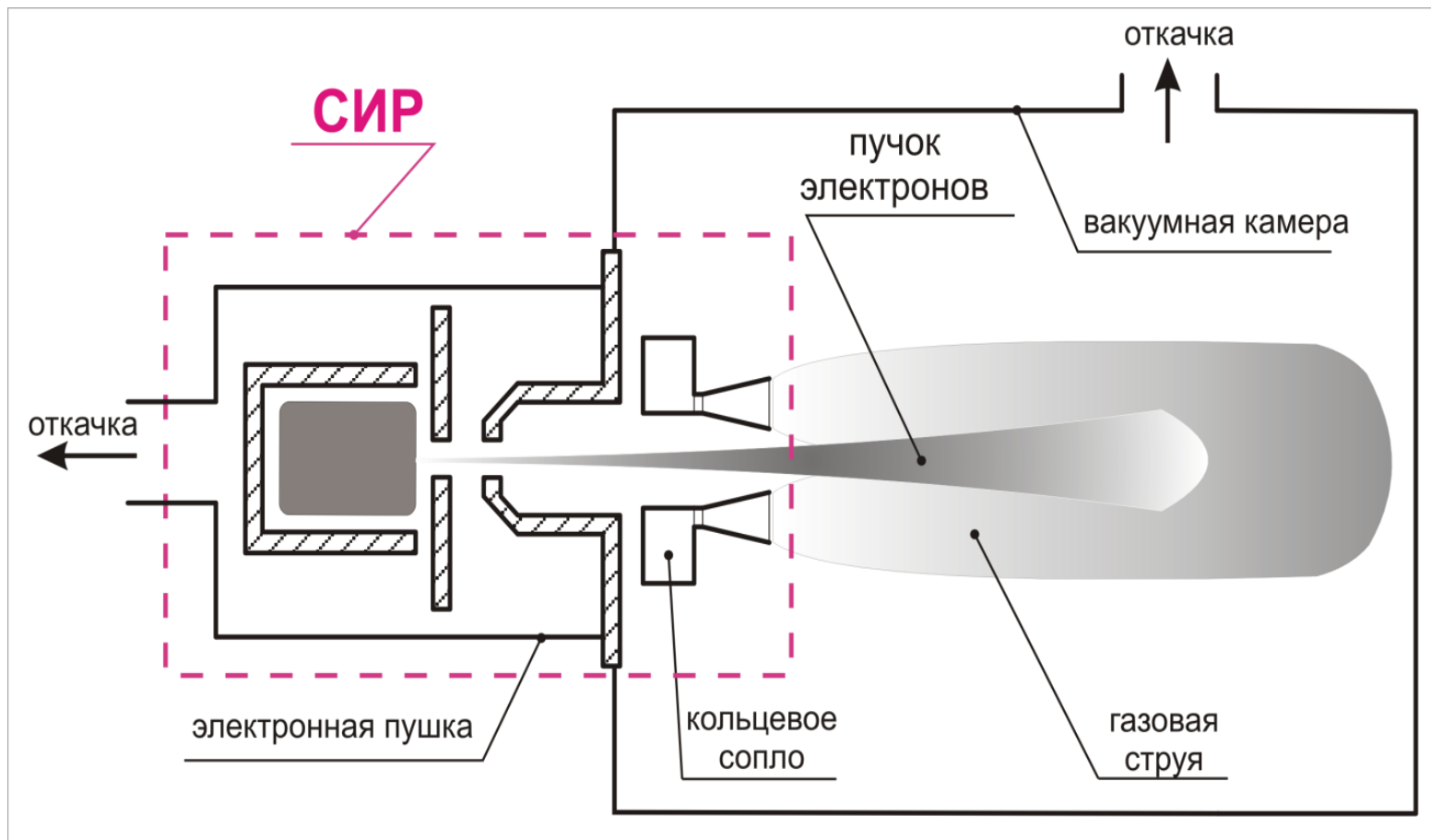
Промышленная демонстрационная установка производительностью 270,000 н.м³/ч дымовых газов, использующая ЭЛ-технологии, стартовала в Польше в 2000 г.

ОСНОВЫ СТРУЙНОГО ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНВЕРСИИ

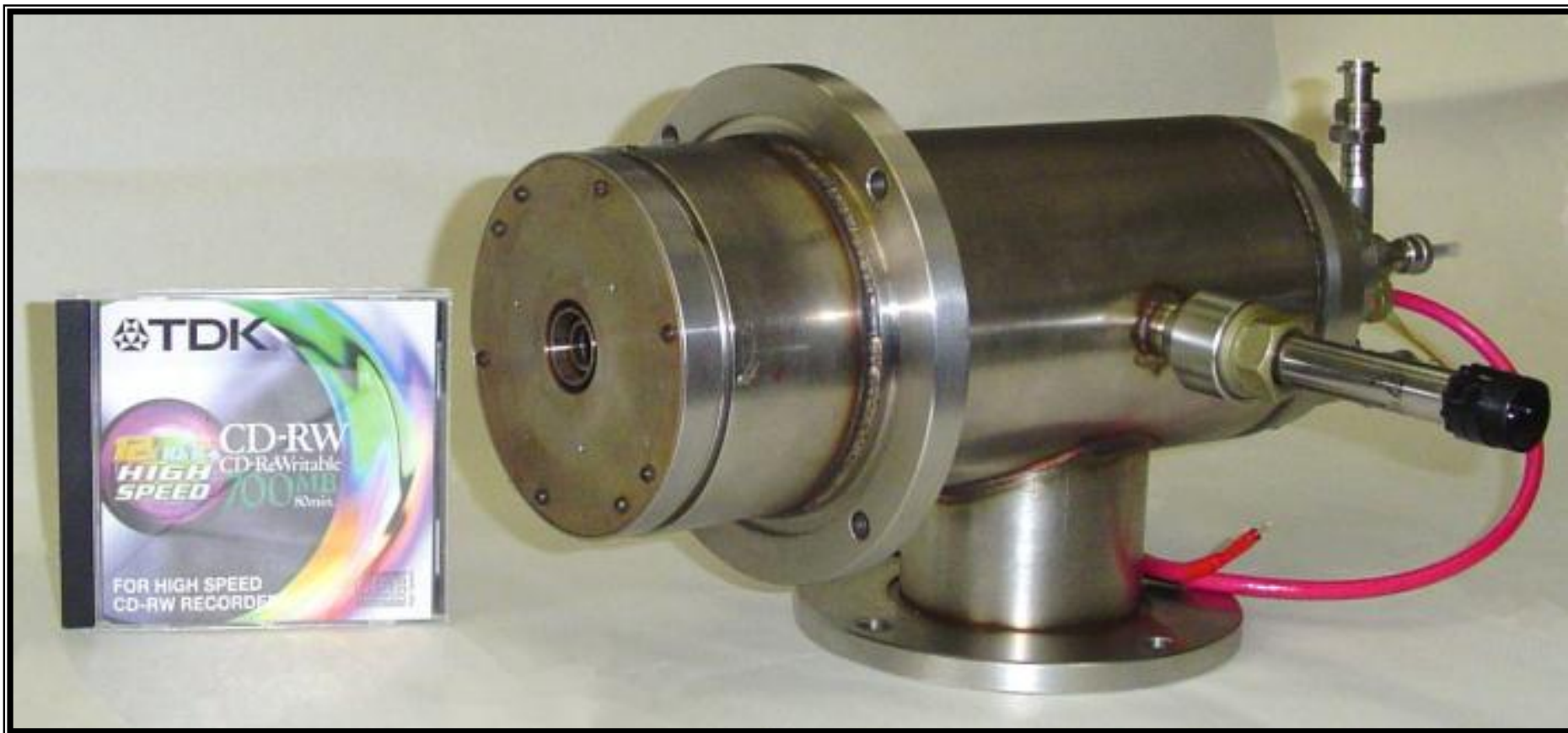
Принципиальные основы СПМ



Блок-схема промышленного варианта СПМ



Фотография струйного источника радикалов (СИР)



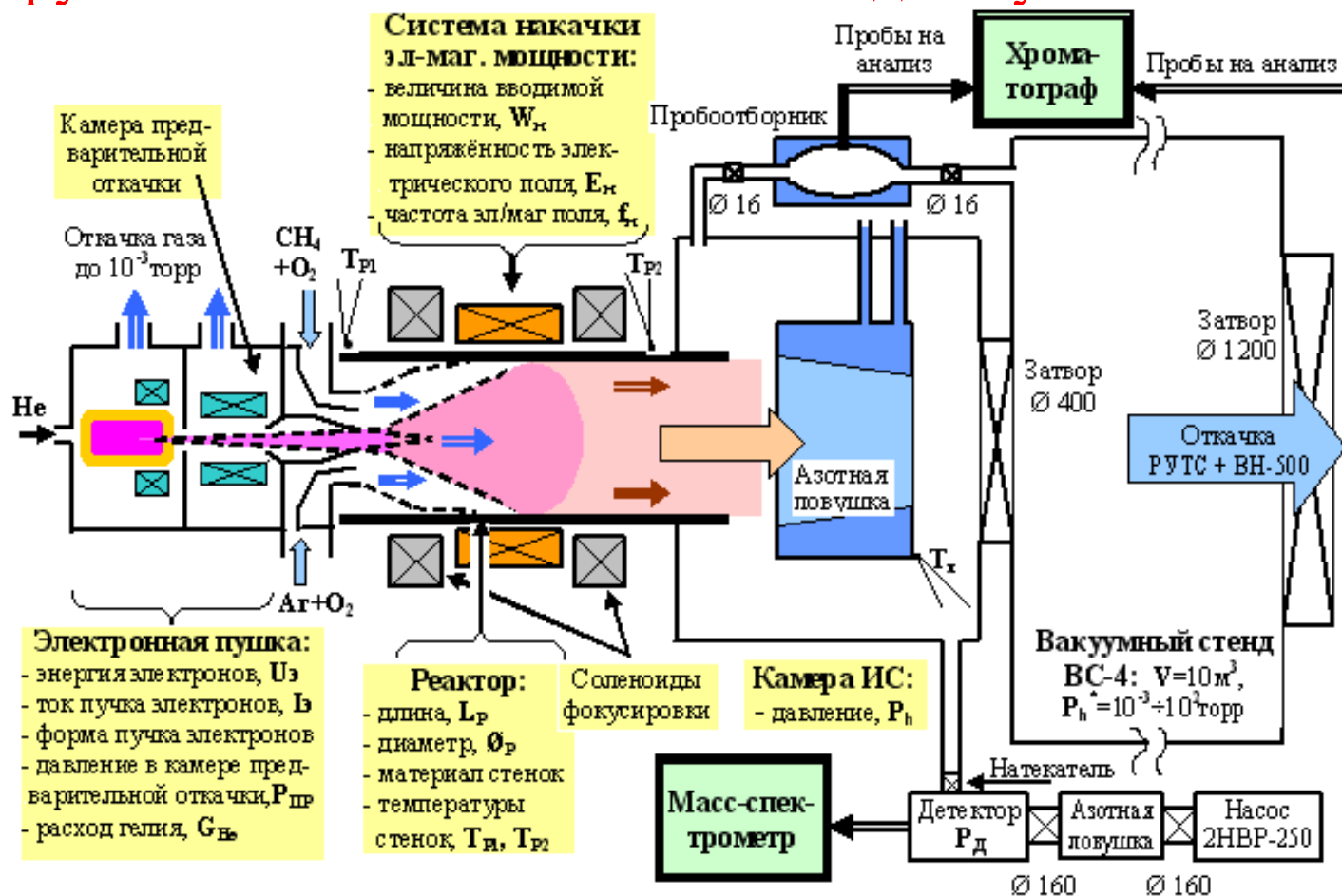
Основные принципы струйного источника радикалов защищены российским и международным патентами:

Патент РФ No. 2200058 от 10.03.2003. Р.Г. Шарафутдинов, В.М. Карстен, А.А. Полисан, О.И. Семенова, В.Б. Тимофеев, С.Я. Хмель. «Способ проведения гомогенных и гетерогенных реакций с использованием плазмы». Приоритет от 12.02.2002.

International patent No. WO 03/068383 A1 21.08.2003. R.G. Sharafutdinov, V.M. Karsten, A.A. Polisan, O.I. Semenova, B.V. Timofeev, S. Ya. Khmel. "The method for carrying out homogeneous and heterogeneous chemical reactions using plasma". Priority of invention of 05.09.2002.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Газоструйный плазмохимический метод получения метанола



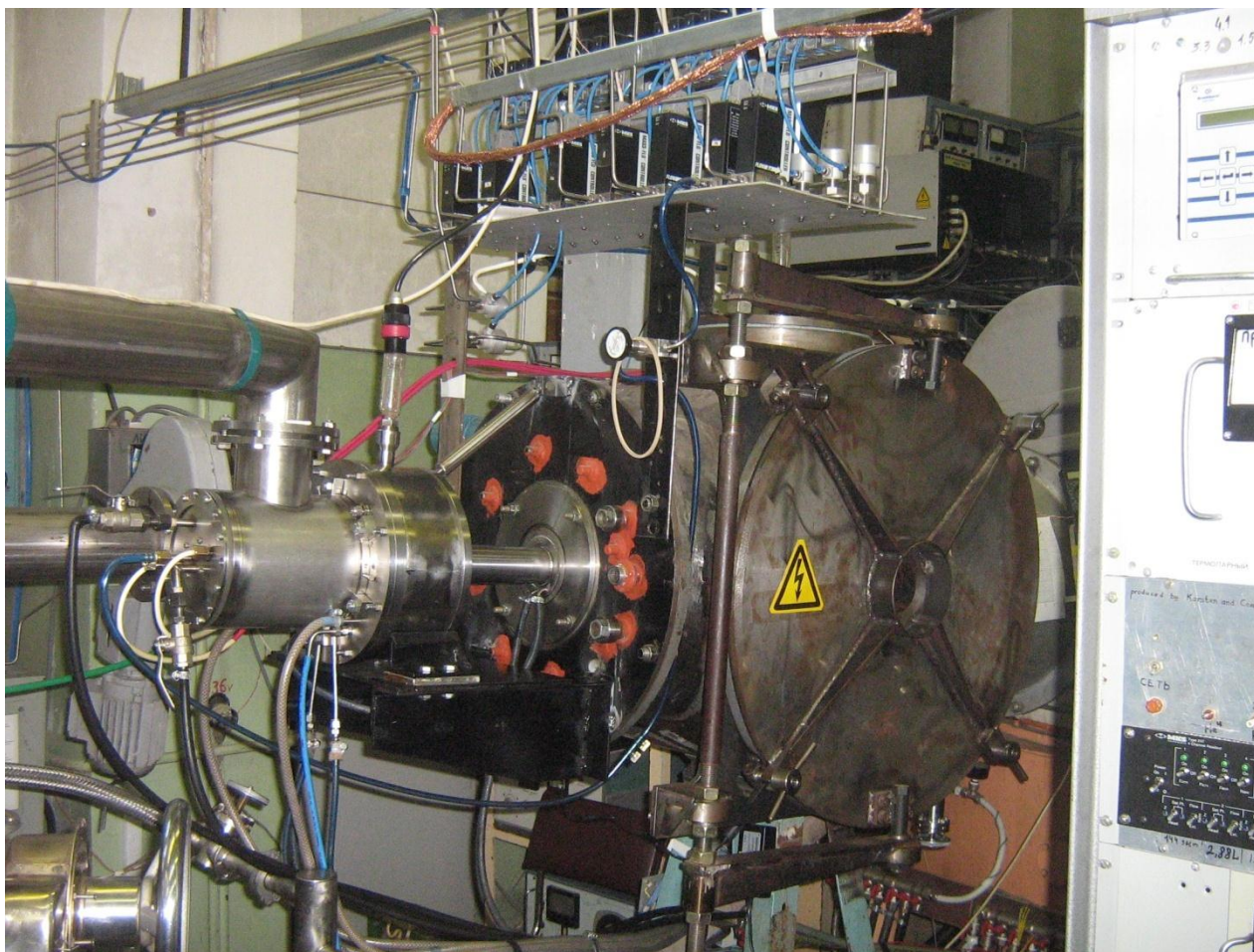
- Сырье (рабочий газ) подается на переработку в реактор в виде сверхзвуковой струи, обеспечивая газовый затвор и быстрое удаление продуктов реакций.

- Для инициации реакций используется электронно-пучковая плазма.

Вследствие этого обеспечивается:

- высокая скорость протекания процесса.
- компактная проточная система.

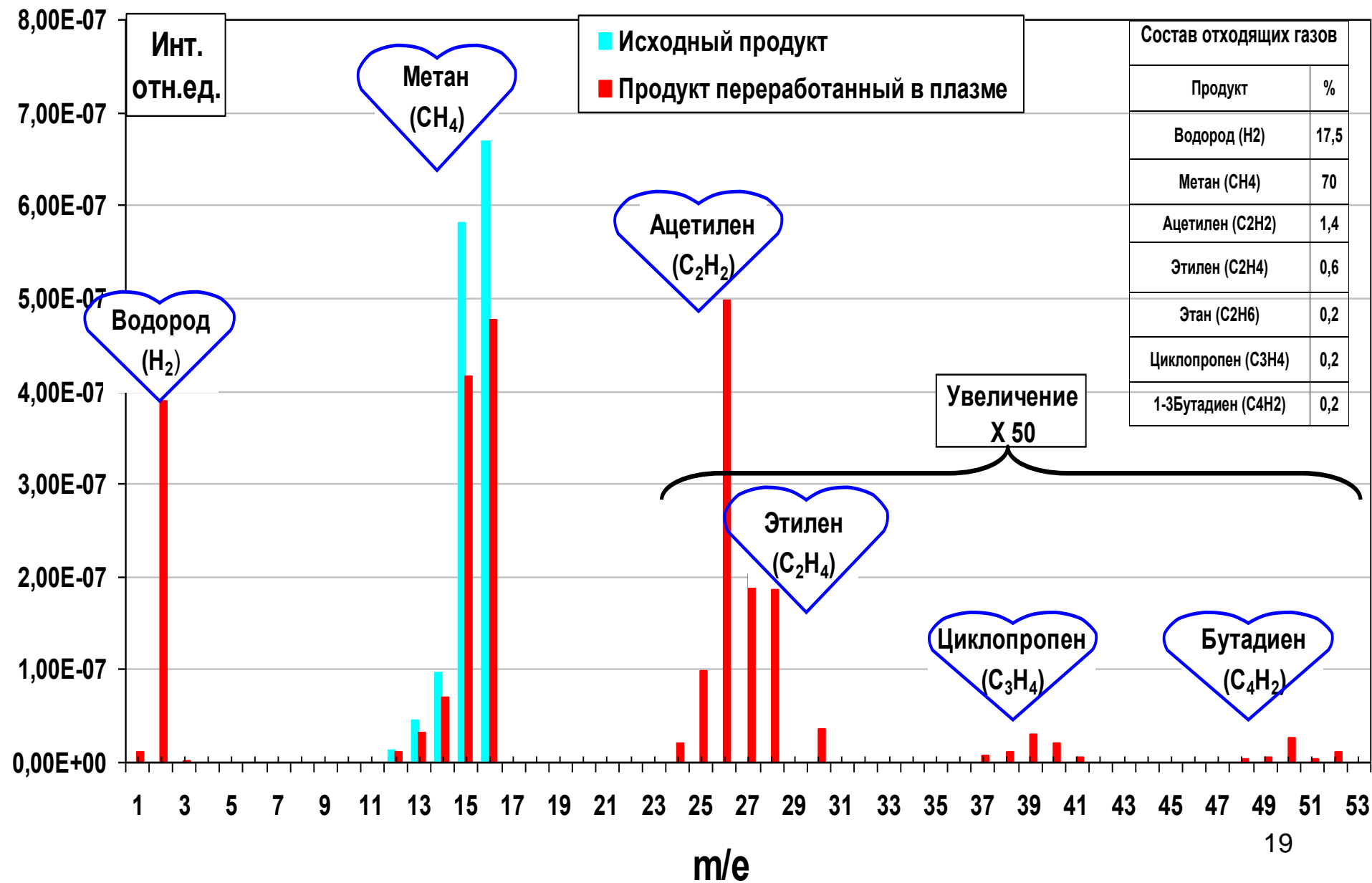
Фотография лабораторного прототипа плазмохимического модуля



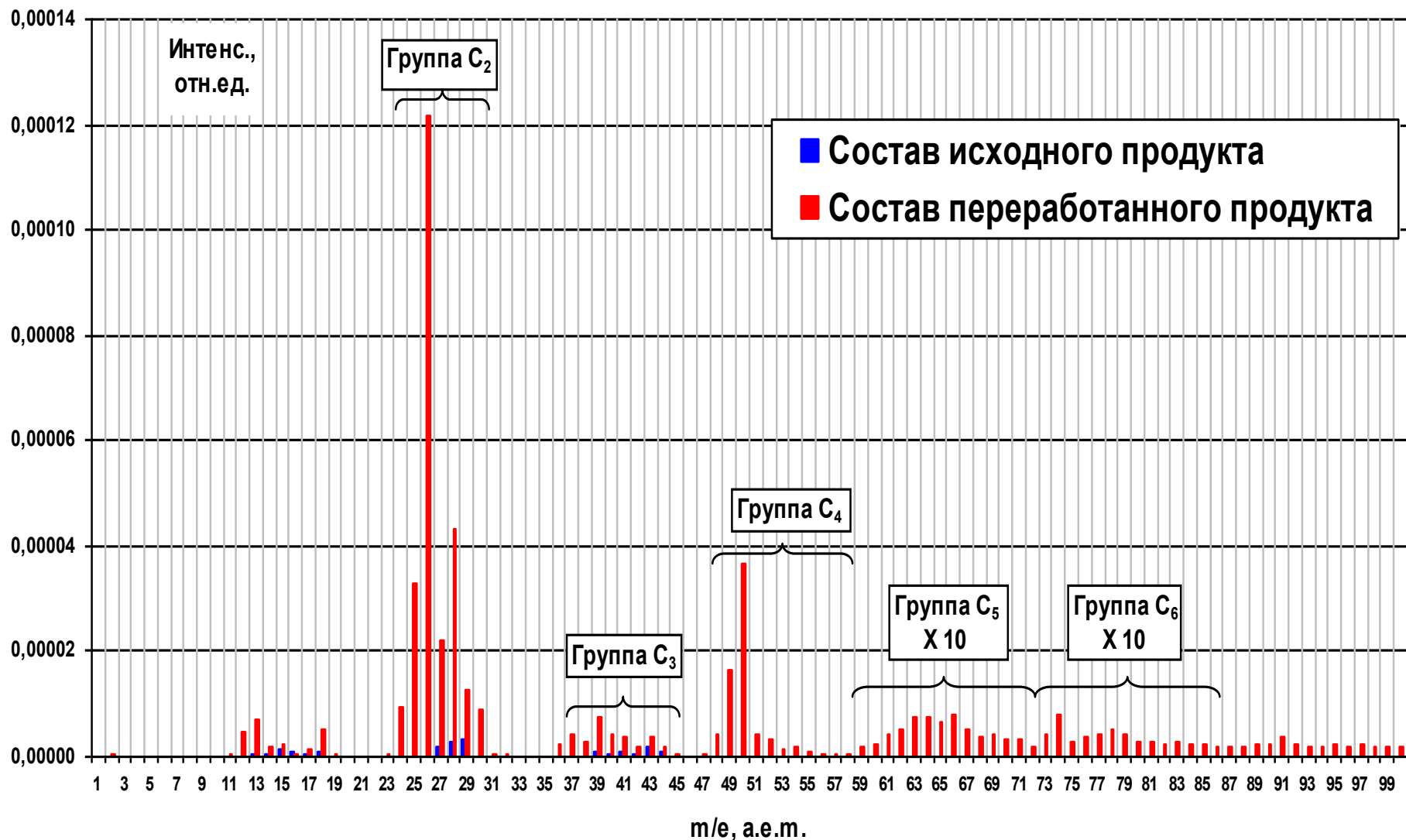
Методы диагностики количества и состава продуктов конверсии природного газа

- Масс-спектрометрия газообразных продуктов реакции непосредственно из камеры отбора пробы.
- Регистрация зависимостей давления насыщенных паров продуктов от температуры камеры отбора пробы.
- Газожидкостная хроматография продуктов реакций.
- Измерение полного давления паров образовавшихся продуктов реакции.
- Измерение объема жидкой фракции.

Воздействие плазмы на природный газ (безокислительная конверсия)



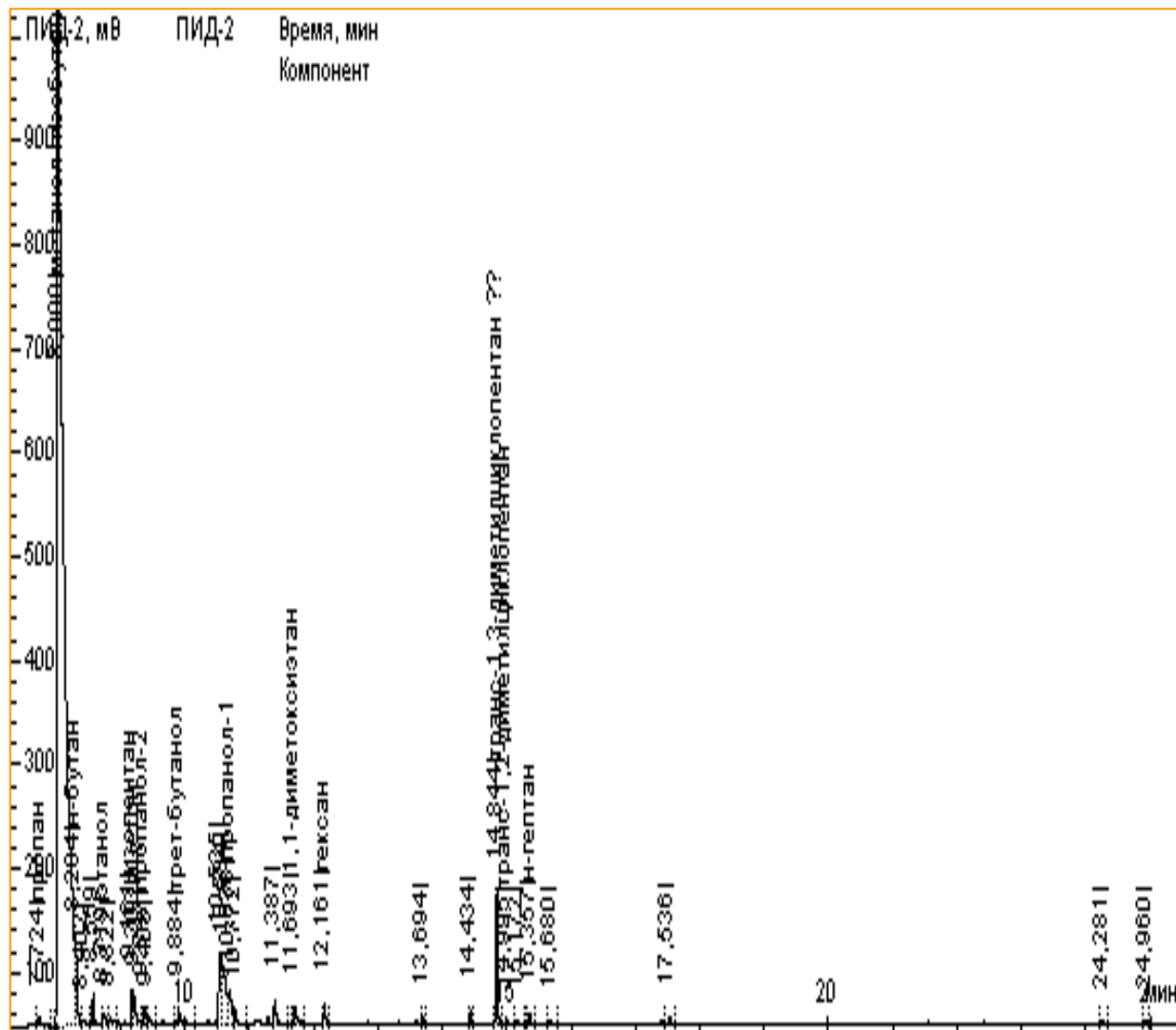
Состав жидких продуктов плазмохимических реакций (безокислительная конверсия)



Вывод: Вариации расхода газа и мощности плазмы позволяют изменять состав продуктов реакции.

Пример хроматограммы. (Окислительная конверсия)

Время выхода, мин	Компонент	Состав пробы, %
7.724	пропан	0.180
8.009	метанол+изобутан	81.971
8.284	н-бутан	1.884
8.559		0.568
8.719	этанол	0.312
8.822		0.189
9.161	изопентан	0.595
9.203	ацетон	0.832
9.347	пропанол-2	0.456
9.884	трет-бутанол	0.707
10.535		2.448
10.584		2.120
10.678	пропанол-1	1.301
11.387		0.639
11.693	1,1-диметоксиэтан	0.601
12.161	гексан	0.402
14.434		0.255
14.844	транс-1,3-Диметилциклопентан	2.498
14.995	транс-1,2-Диметилциклопентан	0.151
15.357	н-гептан	0.201



Результаты экспериментов по кислородной конверсии метана

№	Исходный состав смеси, л/мин			Расход смеси, л/мин	Степень конверсии, %	Содержание метанола в углеводородной пробе, %	Удельные энергозатраты, кВт*ч / кг
	Природный газ	Пропан+ Бутан	Кислород				
1	14	0	6	20	13	60	1,40
2	14	5	1	20	15	14	1,22
3	14	5	1	20	20	85	1,18
4	13	5	2	20	50	82	1,23
5	7	0	3	10	50	72	2,36

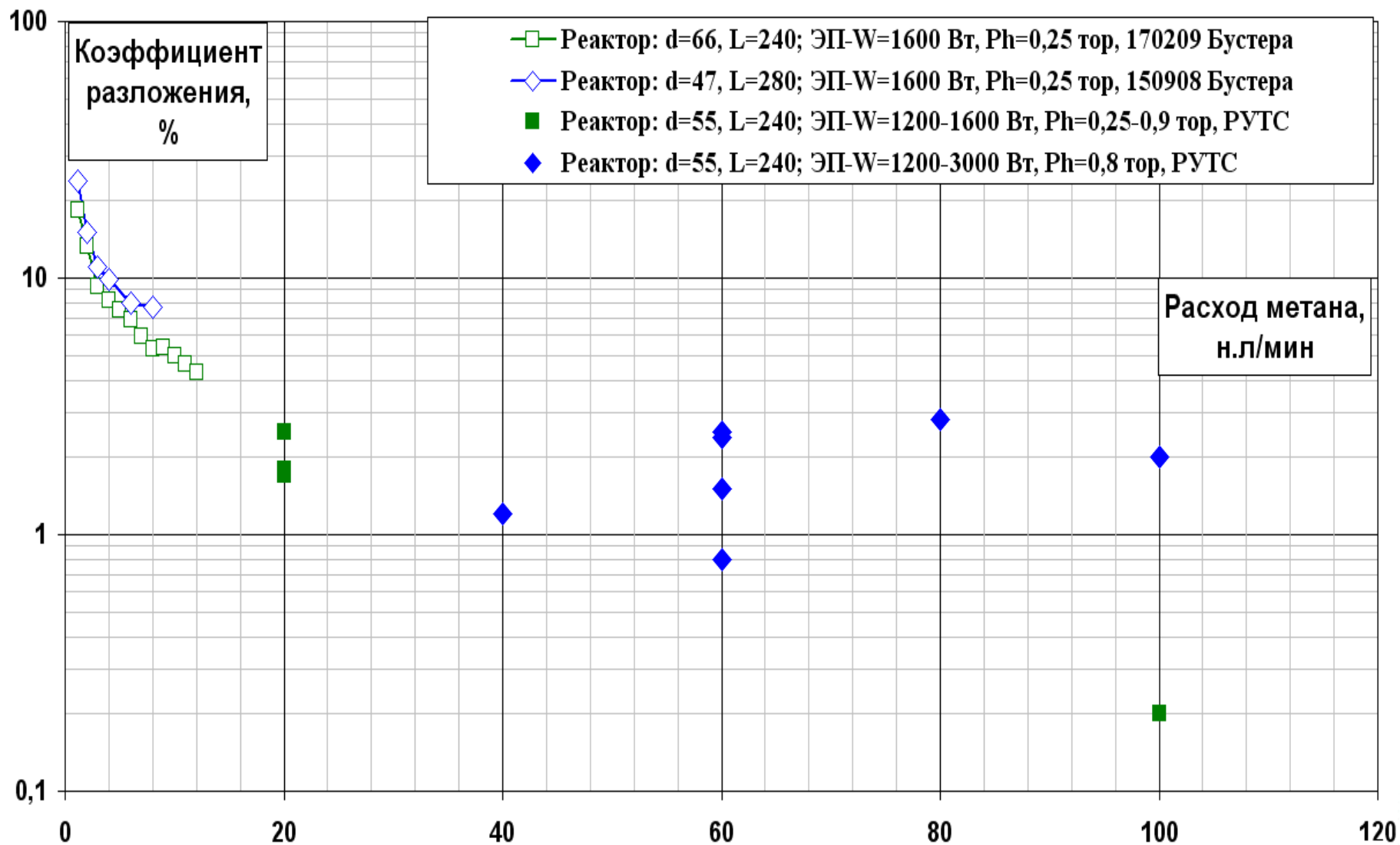
Для сравнения в однократном режиме в традиционной технологии на катализаторах степень превращения в метанол составляет ~ 5%.

Выход товарной продукции из реакторов гомогенного окисления

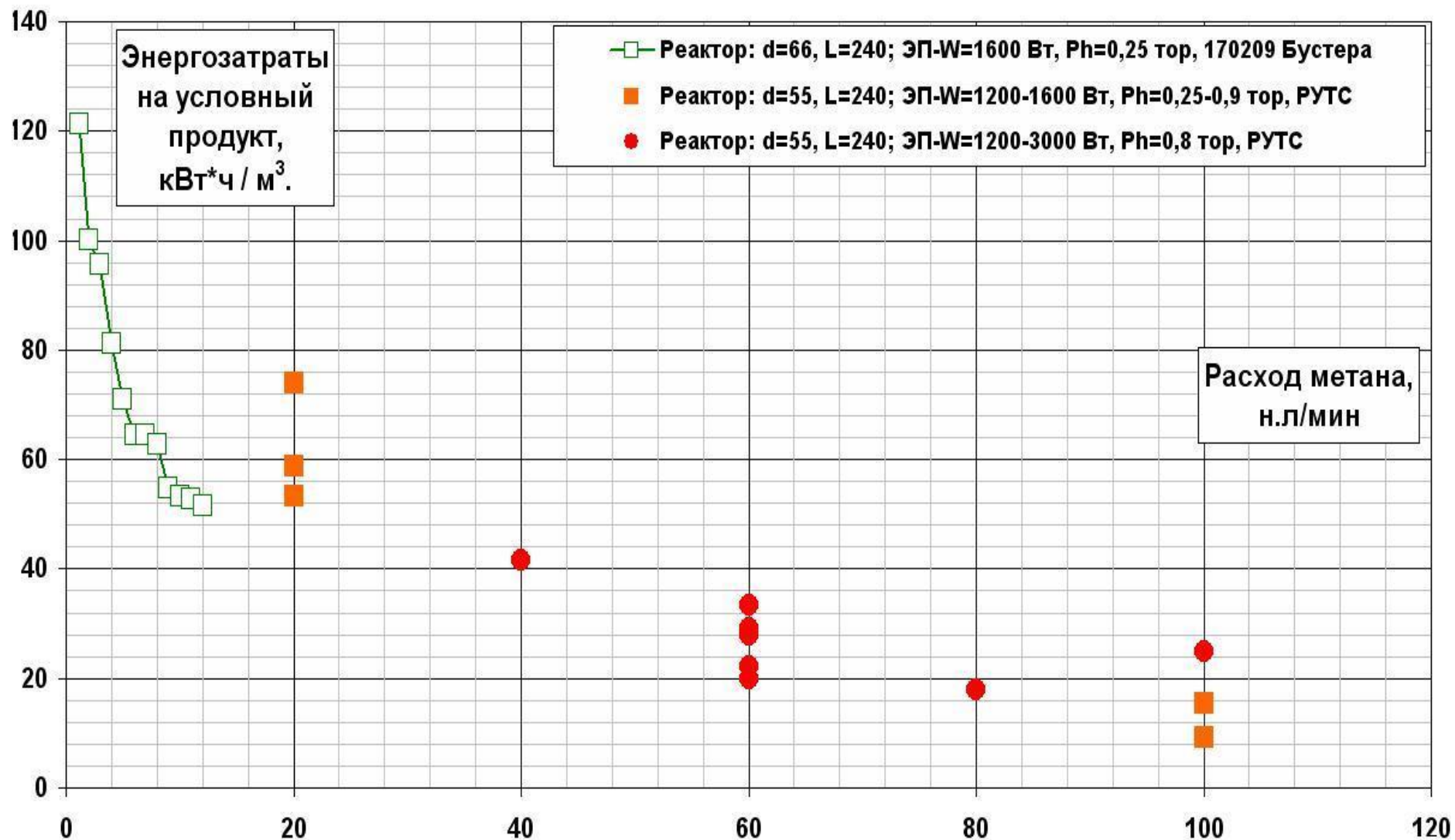
Основной состав:

Метанол (метилловый спирт)	CH_3OH	85%	8448,8 кг/ч
Формалин	CH_2O	10%	993,9 кг/ч
Этанол (этиловый спирт)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	4%	397,6 кг/ч
Диоксид углерода	CO_2	1%	99,4 кг/ч
			100% 9939,7 кг/ч

Зависимость коэффициента разложения от расхода метана. ИС. СБ-100x100x9мм.

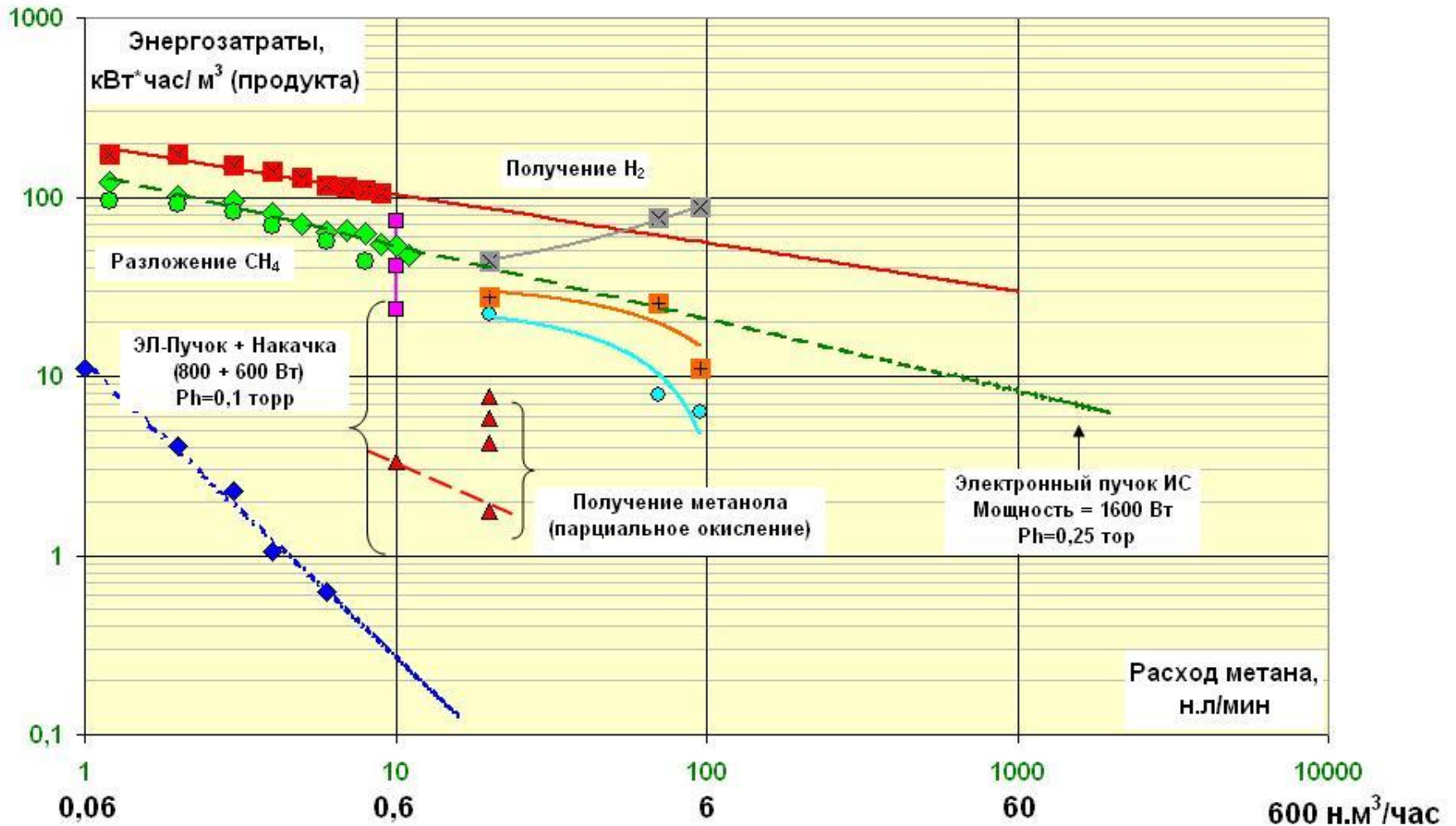


Зависимость энергозатрат на условный продукт от расхода ИС. СБ-100x100x9мм.



Тенденции энергозатрат на промышленные расходы

Зависимость удельных энергозатрат от расхода метана.



Основные способы снижения энергозатрат при плазмохимической конверсии метана

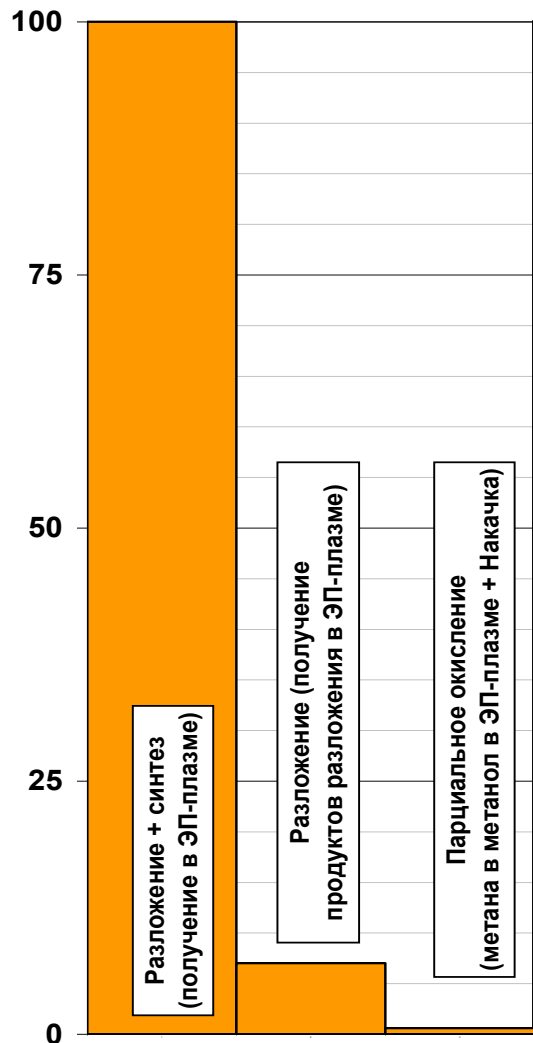


Рис.1. Уровень энергозатрат на конверсию метана для разных типов реакций.

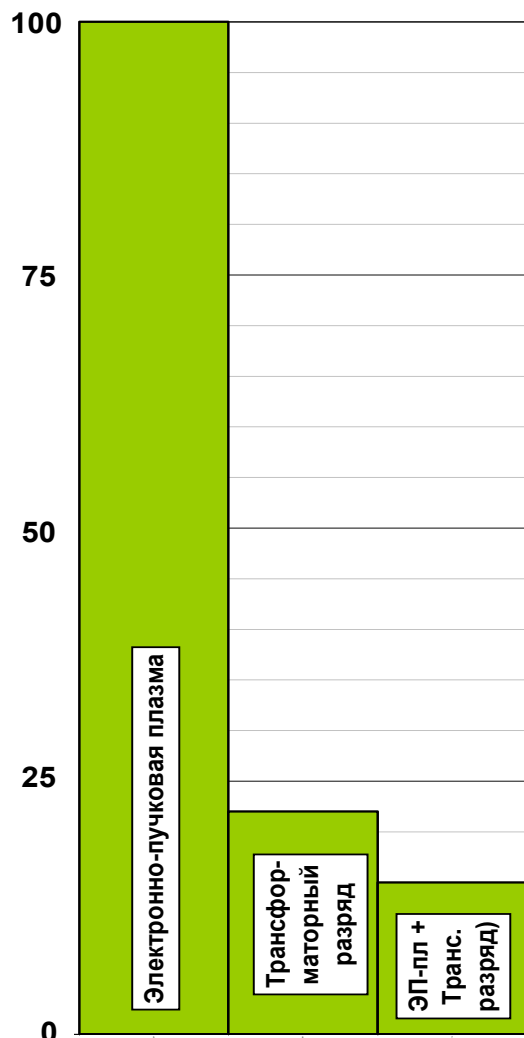


Рис.2. Снижение уровня энергозатрат на разложение метана при использовании внешнего подвода энергии к плазме.

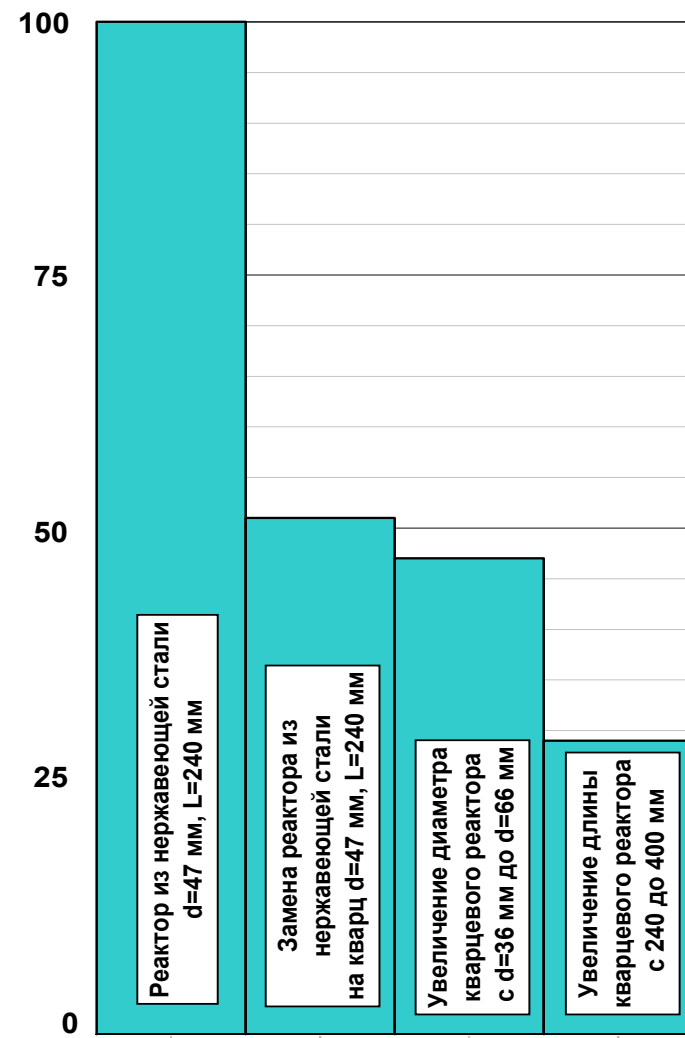
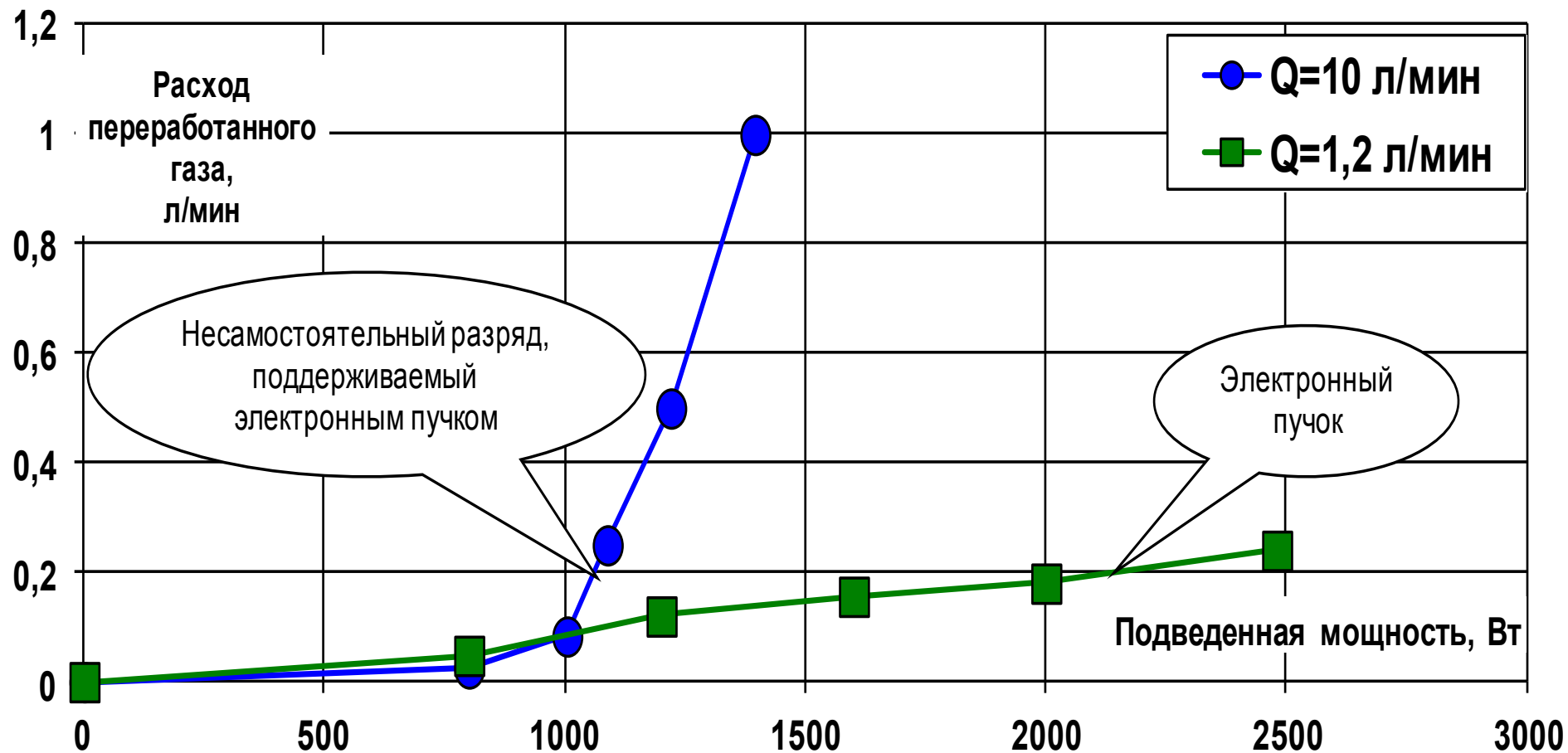


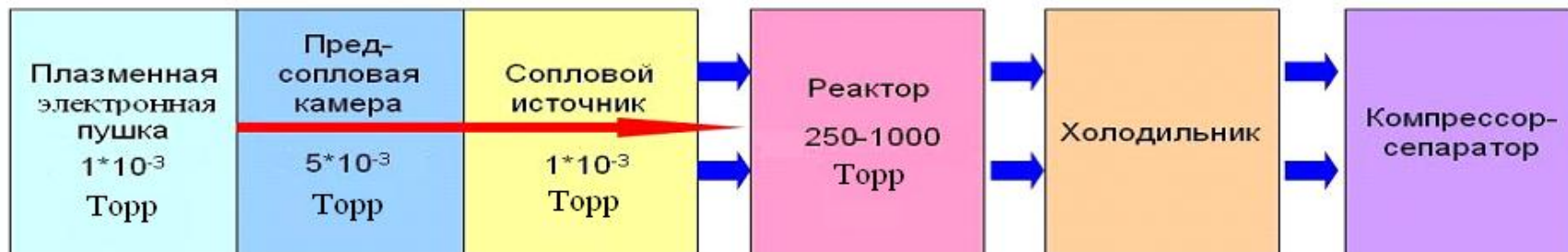
Рис. 3. Снижение энергозатрат на получение ацетилена при конверсии метана в ЭП-плазме + трансформаторный разряд.

Зависимость количества получаемого продукта от способа подвода мощности в плазме



При одинаковой подводимой мощности, количество получаемого продукта значительно больше в несамостоятельном разряде, поддерживаемом электронным пучком, чем в электронно-пучковой плазме.

Газодинамические исследования



Задача:

Обеспечить возможность работы электронной пушки при промышленных расходах газа

$\sim 250 - 500 \text{ м}^3/\text{час}$.

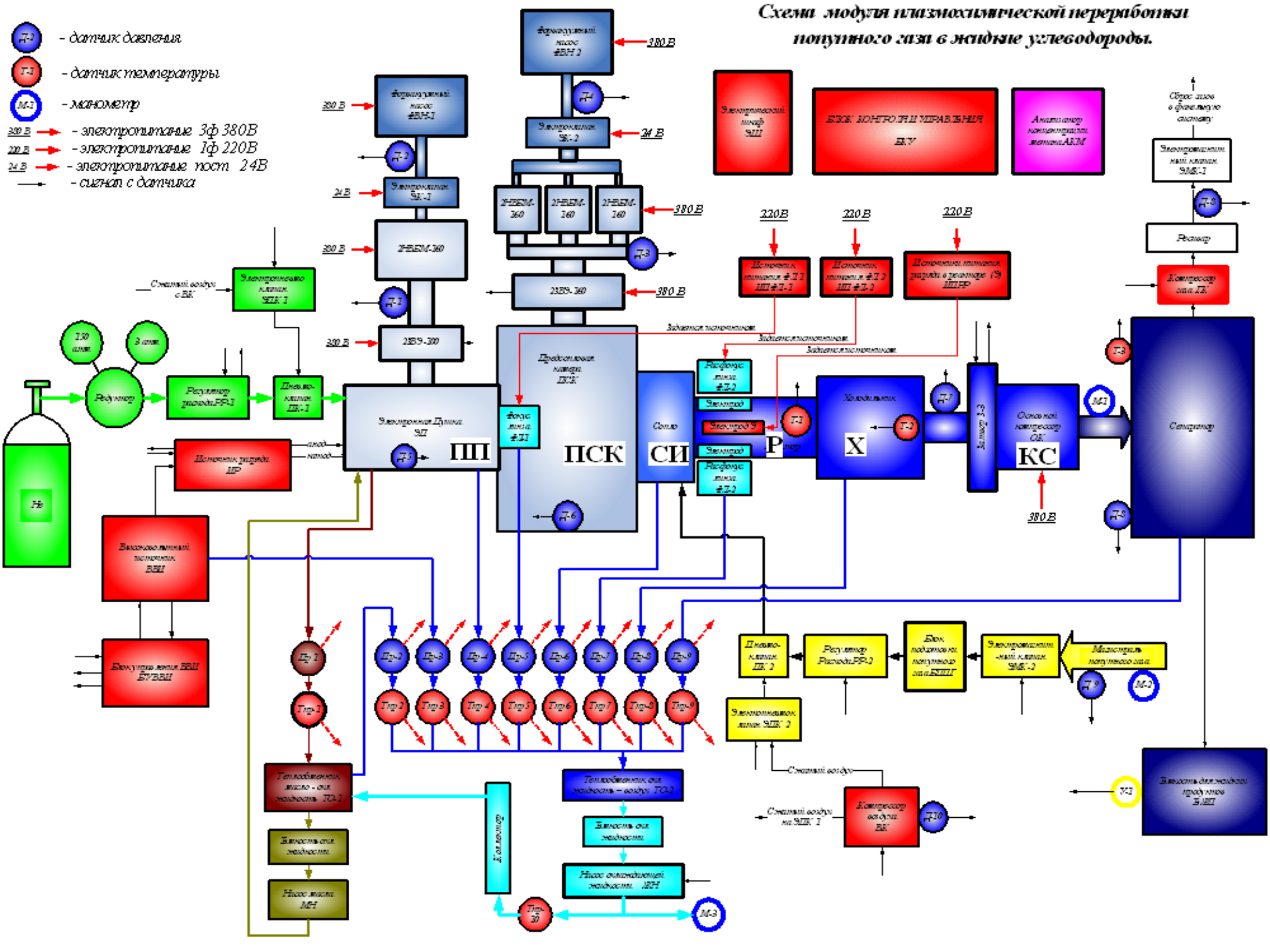
Подзадачи:

- 1) Минимизация обратного потока (поток в сторону электронной пушки).
- 2) Выбор оптимального соотношения расходов через внутреннее кольцевое сопло и наружное кольцевое сопло.
- 3) Увеличение давления на выходе из холодильника (до атмосферного).

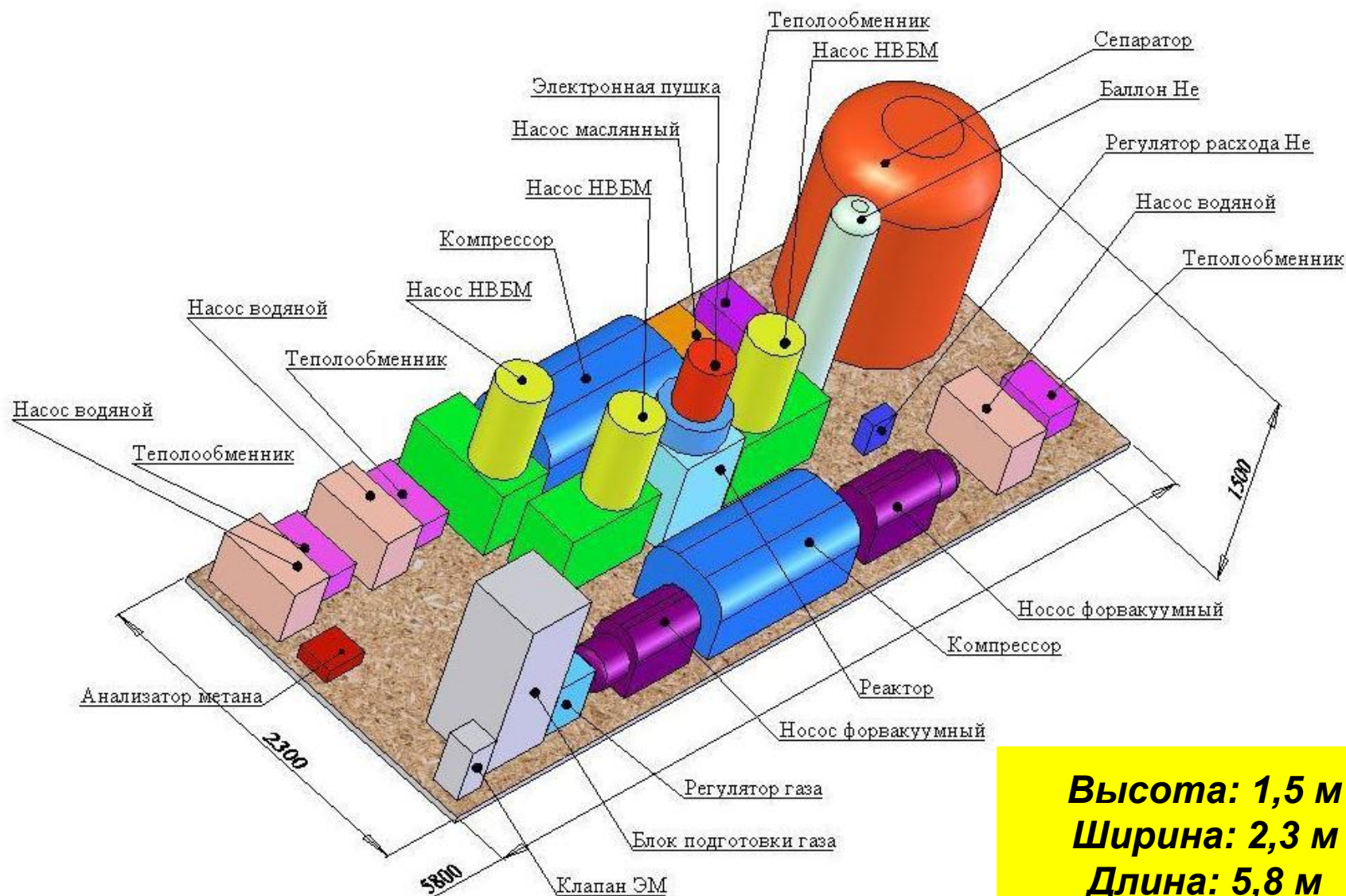
**СТРУКТУРНАЯ СХЕМА
(ИНЖЕНЕРНАЯ ПРОРАБОТКА)
МОДУЛЯ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ
КОНВЕРСИИ**

Схема модуля плазмохимической переработки попутного газа в жидкие углеводороды.

- датчик давления
- датчик температуры
- манометр
- 380 В → - электроэнергия 3ф 380 В
- 220 В → - электроэнергия 1ф 220 В
- 24 В → - электроэнергия пост 24 В
- - сигнал с датчика



Вариант компоновки оборудования опытно-промышленной демонстрационной установки (ОДУ) переработки попутного нефтяного газа



Высота: 1,5 м
Ширина: 2,3 м
Длина: 5,8 м

Спецификация оборудования плазмохимического «Модуля» переработки попутного газа

№	Оборудование	Количество, шт.	Стоимость за единицу, \$ США	Стоимость оборудования, \$ США
1	<i>Блок конверсии</i>			
	Источник электронов с плазменным эмиттером (ИЭ)	1	17 000	17 000
	Блок питания плазменного эмиттера	1	2 500	2 500
	Блок питания высоковольтный (ВИП)	1	25 000	25 000
	Фокусирующая линза	1	100	100
	Блок питания фокусирующей линзы	1	400	400
	Расфокусирующая линза	1	400	400
	Блок питания расфокусирующей линзы	1	400	400
	Сопловой блок	1	800	800
	Камера предварительной откачки (КПО)	1	800	800
	Блок дополнительного разряда (конвертор)	1	1 600	1 600
	Источник питания дополнительного разряда	1	2 600	2 600
	Холодильник	1	1 000	1 000
	Датчик вакуумный	3	200	600
	Затвор вакуумный	1	800	800
2	<i>Система напуска гелия</i>			
	Баллон гелиевый (AAA)	1	400	400
	Редуктор для неагрессивных газов	1	1 200	1 200
	Регулятор расхода гелия	1	5 500	5 500
	Клапан отсечной с БПиУ	1	200	200
	Блок индикации для регулятора расхода гелия	1	500	500

№	Оборудование	Количество, шт.	Стоимость за единицу, \$ США	Стоимость оборудования, \$ США
3	<i>Система напуска перерабатываемого газа</i>			
	Баллонная рампа	1	7 000	7 000
	Редуктор перерабатываемого газа	1	1 600	1 600
	Блок подготовки перерабатываемого газа	1	2 000	2 000
	Клапан отсечной попутного газа (защитный, с БПиУ)	2	300	600
	Регулятор расхода попутного газа	2	3 000	6 000
	Блок индикации для регулятора попутного газа	2	2 000	4 000
	Газопровод			400
4	<i>Система дифференциальной откачки ИЭ</i>			
	Затвор вакуумный	1	800	800
	Насос турбомолекулярный	1	4 500	4 500
	Клапан вакуумный (выхлоп ТМН)	1	200	200
	Форвакуумный насос (сухой)	1	3 000	3 000
	Датчик вакуумный	2	200	400
	Вакуумпровод			400

Спецификация оборудования плазмохимического «Модуля» переработки попутного газа

<i>№</i>	<i>Оборудование</i>	<i>Количество, шт.</i>	<i>Стоимость за единицу, \$ США</i>	<i>Стоимость оборудования, \$ США</i>
5	<i>Система дифференциальной откачки КПО</i>			
	Затвор вакуумный	1	800	800
	Насос турбомолекулярный	1	10 000	10 000
	Клапан вакуумный (выхлоп ТМН)	1	200	200
	Форвакуумный насос (сухой)	1	5 000	5 000
	Датчик вакуумный	2	200	400
	Вакуумпровод			500
6	<i>Система охлаждения «Модуля»</i>			
	Запорная арматура	15	100	1 500
	Шланги			100
	Фильтр	1	50	50
7	<i>Дополнительное оборудование</i>			
	Анализатор концентрации метана	2	500	1 000
	Манометр	3	300	1 200
	<i>ИТОГО</i>			<i>113 450</i>

*Нестандартное оборудование разработано, прошло технологическую проработку, и изготовлена опытная партия.

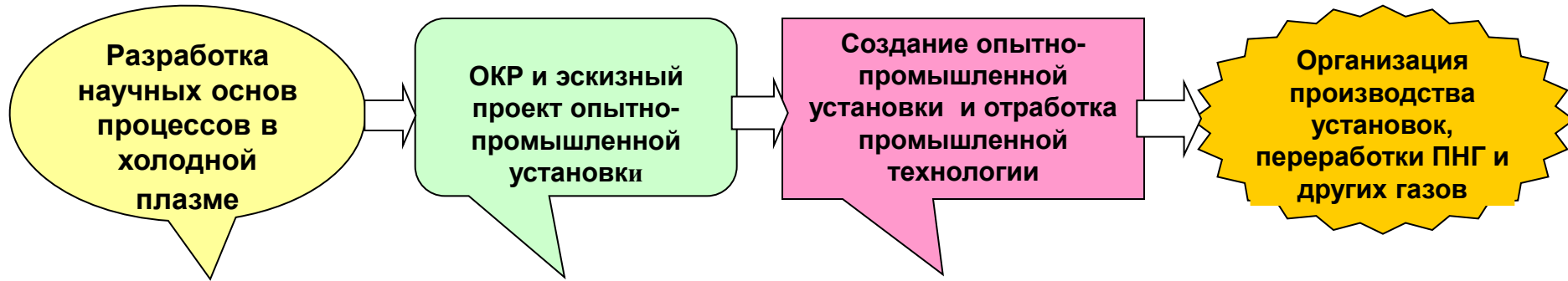
Результаты и дальнейшие работы

Этап 1
Научно-исследовательский

Этап 2
Опытно- конструкторский

Этап 3
Опытно- промышленный

Этап 4
Промышленный



Результаты	<p>1. Новый способ проведения плазмохимических процессов;</p> <p>2. Концепция новой технологии переработки углеводородных газов;</p> <p>3. Укрупнённая лаб. установка (6 м³/час)</p>	<p>1. Документы на патентование технологии;</p> <p>2. Пилотная установка;</p> <p>3. Технологические характеристики процесса;</p> <p>4. Эскизный проект опытно-промышленной установки.</p>	<p>1. Патенты на технологию;</p> <p>2. Опытно-промышленная установка (≈1000 м³ газа в час)</p> <p>3. Результаты отработки технологии и оборудования;</p> <p>4. ТЗ, ТП и ТЭО на промышленные установки.</p>	<p>1. Проектно-конструкторская документация на установки разной производительности;</p> <p>2. Действующее промышленное производство установок;</p> <p>3. Сбыт установок и лицензий на использование</p>
-------------------	---	---	---	---