УДК 533.72:544.45

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКТОРА СЖАТИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Ездин Б.С., Никифоров А.А.,Зарвин А.Е., Каляда В.В., Ходаков М.Д.

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

АННОТАЦИЯ

Предложена оригинальная схема химического реактора сжатия для конверсии легких углеводородов в высокомолекулярные соединения.

Приведены результаты первичных экспериментов по сжатию воздушноуглеродных смесей близких по составу к остехиометрическому. Показана переспективность предложенной модели реактора сжатия и необходимость иследований при давлениях близких к 90 атмосферам и выше.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия исследователями разных стран предпринимаются попытки разработки прямого, минуя стадию получения синтез-газа, способа конверсии природного и нефтяного попутного газа в тяжелые углеводороды. Одна из целей - возможность создания компактных мобильных высокопроизводительных перерабатывающих модулей, которые можно размещать, в частности, непосредственно на нефтепромыслах. Как известно, разрабатываются методы получения синтез-газа и других продуктов из попутного газа на химическом реакторе сжатия. В качестве такого реактора, например, использует дизельный двигатель [1,2].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Научно-исследовательским коллективом, возглавляемым А.А. Никифоровым, разработан метод ТЭХ-оксидирования поверхности [3]. Покрытие способно выдерживать термоциклирование, обладает высокой износо- и термостойкостью. Коэффициент трения покрытия по покрытию не превышает $5* 10^{-2}$. Поверхности выдерживают рабочую температуру в зоне реакции более 2000 К. Одним из перспективных применений данной разработки является использование пары сжатия «поршень – цилиндр» с уникальными эксплуатационными свойствами для конверсии углеводородов.

Мы разработали оригинальный реактор сжатия для получения синтез-газа и контролируемого окисления попутных газов до эфиров и перекисных соединений. Реактор состоит из охлаждаемого поршня и цилиндра, который приводится в движение кривошипным механизмом с шатунами растяжения, обеспечивающим поступательно-возвратное движение цилиндра без боковых усилий на поршень. Реактор имеет систему измерения давления в реакционном объеме в реальном времени. В конструкции обеспечены управляемые механизмы регулировки верхней мертвой точки цилиндра со временем реагирования 0,1 сек и точностью 10 мкм и подачи реагирующей смеси в реакционный объем с минимальным временем срабатывания 0.5 мсек, а также система охлаждения поршня и цилиндра с целью поддержания оптимального зазора между ними. Рабочий объем реактора - от 0,1 до 0,6 литра. Оптимальная частота работы реактора – до 10 Гц. Реактор оснащен системами сбора продуктов реакции, выделения непрореагировавшего сырья с последующим возвратом его на вход реактора. Аппаратно-программный комплекс сопровождения реактора позволяет получать данные в режиме on-line и управлять механизмами реактора с целью оптимизации и увеличения процента выхода реакции. В комплект входит электромеханическая система запуска реактора и отбора избыточной энергии, выделяющейся в процессе химической реакции. Отсутствие смазки из-за низкого коэффициента трения поверхность о поверхность позволяет избежать влияния сма-

© Ездин Б.С., Никифоров А.А.,Зарвин А.Е., Каляда В.В., Ходаков М.Д.

зочных материалов на ход химических реакций внутри реактора. Конструкция реактора обеспечивает создание давления в рабочей камере свыше 100 атм., что обеспечивает широкий спектр химических реакций. Контроль давления внутри реактивного объема дает информацию о процессах, происходящих в ходе реакций. Внешний вид реактора, а также систем дистанционного управления приведен на фотографиях (рис. 1-3).

Рис.1 Внешний вид реактора.

Нами выполнен цикл первичного исследования процесса контролируемой химической реакции внутри камеры до стадии окисления газовой смеси с образованием эфирных и перекисных соединений. В качестве исходного сырья использовали пентан. наибольший интерес представляет запуск химической реакции в метане и смеси метана с высшими углеводородами. Расчетная кривая окисления этих газов показывает необходимость поддержания давления реагирующей смеси вблизи 90 атм. Как показали оценки, повышение давления переводит реагирующую систему из режима цепного воспламенения в квазистационарный разветвленно-цепной режим окисления, обеспечивающий высокую скорость реакции при относительно низких значения температуры, а также минимизирует влияние гетерогенных процессов, приводящих к образованию продуктов глубокого окисления.

Опытная установка позволяет работать в этом диапазоне давлений, что недостижимо в дизельных двигателях. Необходимая степень сжатия регулируется и поддерживается с помощью компьютерной системы с обратной связью, что также невозможно в альтернативных системах.

Были отработаны два режима работы реактора – режим двигателя и режим «богатых» смесей. Входящий газ в режиме двигателя подбирался близким по составу к стехиометрическому, при сжатии смеси происходило полное сгорание смеси.

Рис.2 Система дистанционного управления.

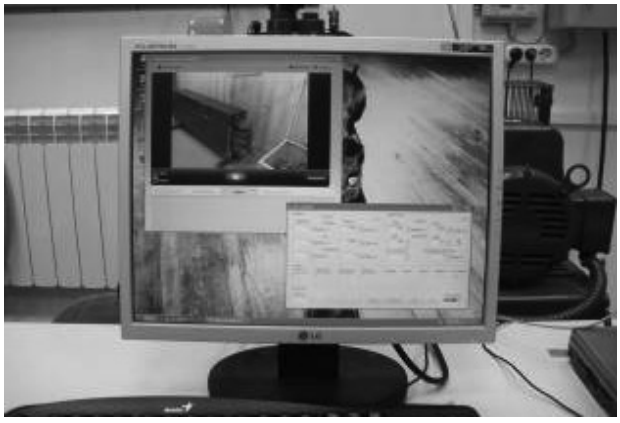

Рис.3 Система дистанционного управления.

Отбор проб из реакционного объема производился через специальный канал отвода продуктов из камеры сжатия. Анализируемая проба собиралась в вакуумированную емкость и транспортировалась к анализатору. Анализ проводился при помощи разветвления и идентификации на хроматомасс-спекрометре GCMS-QP2010 Plus фирмы Shimadzu (Япония)**.** Применялась хроматографическая колонка Supel Q-PLOT длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм. Поиск компонентов пробы производился путем обработки хроматограммы по общему ионному току. Идентификация наблюдаемых пиков на хроматограмме производилась путем поиска соответствия наблюдаемых масс-спектров и масс-спектров из электронной библиотеки NIST.

Результат анализа такой пробы при давлении сжатия 60 атм. приведен в табл.1, фрагмент хроматограммы - на рис. 4. Как и следовало ожидать, в смесях с высоким содержанием кислорода было обеспечено полное сгорание реагентов с образованием конечных продуктов: углекислого газа и воды.

Мы предполагаем, что режим смесей с малым содержанием кислорода (до 7%) обеспечит работу химического реактора в режиме конверсии углеводорода и/или его парциального окисления. Результат первых проб работы установки в таком режиме приведен в таблице 2, фрагмент хроматограммына рис. 5. Анализ показал наличие сложных углеводородов.

Number of the peak	Retention time, minutes. мин	Peak area,%	The substance (chemical formula)
1	1.266	58,48	N_2 and CO in the sum
2	1.266	10,04	O_2
3	1,266	1,92	Ar
4	1.266	4,81	CH_4
5	1.349	3,10	CO_2
6	1.466	1,91	C_2H_4
7	1.571	1,72	C_2H_6
8	1.930	1,1	H_2O
9	3.253	0,96	Propene C_3H_6
10	3.453	12,57	Propane C_3H_8
11	6.573	0,11	Ethylene oxide C_2H_4O
12	7.984	0,22	Isobutane C_4H_{10}
13	8.449	1,04	2-Butene,(Z) C_4H_8
14	8.753	1,65	n-Butane, C_4H_{10}
15	8.965	0,25	2-Butene C_4H_8
16	9.117	0,07	2-Butene, (E) C_4H_8
17	13.757	0,04	C_6H_6

Таблица 1. Анализ состава пробы № 12/05.

Таким образом, данная технологическая установка может использоваться как свободнопоршневой двигатель с малым коэффициентом трения, а также для достижения параметров, соответствующих неравновесным процессам синтеза углеводородов.

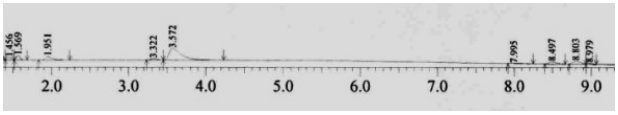

Рис.4 Фрагмент хроматограммы пробы № 12/05.

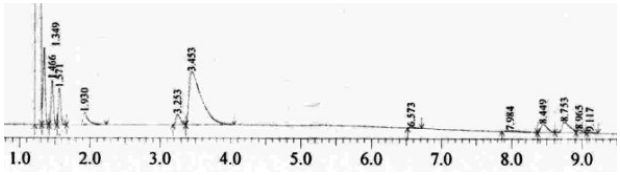

Рис.5 Фрагмент хроматограммы пробы № 17/06.

В настоящее время последовательными итерациями ведутся работы по повышению давления в реакционном объеме с целью расширения экспериментально достижимой области для изучения влияния давления на процессы синтеза и парциального окисления.

Number of the peak	Retention time, minutes. мин	Peak area,%	The substance (chemical formula)
1	1.266	37,26	N_2 and CO in the sum
2	1.458	0,06	C_2H_4
3	1.567	2,74	C_2H_6
4	1.933	0,72	H_2O
5	3.216	45,16	Propene C_3H_6
6	5.210	0,16	Dimethyl ether C_2H_4O
7	7.865	0,68	Isobutane C_4H_{10}
8	8.264	4,22	2-Butene C_4H_8
9	8.567	7,23	Butane, C_4H_{10}
10	8.764	1,21	2-Butene,(Z) C_4H_8
11	9.117	0,07	2-Butene, (E) C_4H_8

Таблица 2. Анализ состава пробы № 17/06.

ЛИТЕРАТУРА

1. Переработка синтез-газа: небольшие установки // Аналитический портал химической промышленности. http://www.newchemistry.ru/
2. Батенин В.М., Толчинский Л.С., Долинский Ю.Л., Толчинский В.Л. Модульные энергонезависимые установки для переработки углеводородных газов в метанол, высокооктановый бензин, диметиловый эфир и водород // ООО «Энергосинтоп». http://energosintop.boxmail.biz/.
3. Способ микродугового оксидирования // Патент РФ 2389830 от 20.05.2010