

РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И.М. ГУБКИНА

Труды РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина

ГАЗОХИМИЯ В XXI ВЕКЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

(Труды Московского семинара по газохимии 2000—2002 гг.)

Под ред. проф. А.И. Владимирова
и чл.-корр. РАН А.Л. Лапиуса



Москва 2003

УДК 622.276.53
Г13

Ответственная за выпуск — профессор И.А. Голубева

Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы: Сб. науч. тр. /
Г13 Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лапидуса. — М.: ГУП Изд-во «Нефть
и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. — 288 с.

ISBN 5-7246-0230-X

Сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии на Московском научном семинаре по газохимии в 2000—2002 годах. Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (руководитель чл.-корр. РАН А.Л. Лапидус) при участии Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.

Сборник рассчитан на научных и инженерно-технических работников предприятий нефтегазового комплекса и научно-исследовательских институтов, а также на преподавателей, аспирантов и студентов нефтегазовых и химико-технологических вузов.

УДК 622.276.53

ISBN 5-7246-0230-X

© Владимирова А.И., Лапидус А.Л.,
2003

© Государственное унитарное
предприятие Издательство
«Нефть и газ» РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина, 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие (Владимиров А.И., Лapidус А.Л.)	6
1. Состояние и перспективы развития газоперерабатывающей подотрасли (Кисленко Н.Н.)	7
2. Технический углерод: состояние и пути развития (Гюльминсарян Т.Г.)	33
3. Тенденции углеводородного сырья к сажсобразованию (Шурупов С.В., Шестоперова А.В.)	60
4. Технология получения этилена из природного газа и проблемы каталитической окислительной димеризации метана (Меньшиков В.А., Лякишев Г.Г., Апелъбаум А.Л., Гольдштейн Л.Х.)	68
5. Каталитическая окислительная димеризация метана в присутствии катализаторов на основе оксидов редко- земельных элементов (Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташева М.Н., Пахоменко К.В.)	77
6. Неравновесные плазменные процессы конверсии углеводородов (Азизов Р.И., Бабаринский А.И., Демкин С.А., Животов В.К., Кротов М.Ф., Поталкин Б.В., Русанов В.Д.)	92
7. Получение синтез-газа в энергетических установках (Колбановский Ю.А., Билера И.В.)	106
8. Две концепции энерготехнологического комбинир- ования при разработке крупнотоннажных агрегатов производства аммиака и метанола (Сосна М.Х.)	117
9. Состояние и перспективы разработок в области промышленного осуществления синтеза углеводородов из СО и Н ₂ (Лapidус А.Л., Крылова А.Ю.)	119
10. Разработка малостальной технологии переработки природного газа в синтетические дизельные и реактивные топлива на малогабаритных установках низкого давления (Каган Д.Н., Лapidус А.Л., Крылова А.Ю.)	131
11. Каталитический синтез метанола (Розовский А.Я., Лин Г.И.)	171
12. Прямое окисление углеводородных газов в оксигенаты: современное состояние и перспективы промышленной реализации (Арутюнов В.С.)	227
13. Опыт применения новых абсорбентов на ГПЗ ОАО «Газпром» (Алексеев С.З., Афанасьев А.И., Кисленко Н.Н.)	248
14. Очистка газов от сернистых соединений твердыми сорбентами (Лазарев В.И.)	251
15. Экологические проблемы использования природного газа и другого углеводородного сырья в топливно-энерге- тическом комплексе (Третьяков В.Ф.)	261

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные в 2000—2002 гг. на Московском семинаре по газохимии, организованном в Российском государственном университете нефти и газа им. И. М. Губкина. На «стыке» двух тысячелетий — летом 1999 г. в университете была организована кафедра газохимии, основными задачами которой явились подготовка высококвалифицированных специалистов в области химической переработки природного газа и проведение научных исследований в этом направлении. В организации и проведении семинаров участвует и Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева.

Почему в нашем университете начал действовать подобный семинар? Основной причиной этого является, конечно, создание первой в нашей стране и во всем мире специализированной кафедры газохимии, на которой готовятся инженеры, магистры, кандидаты и доктора наук. Во-вторых, мы считали важным привлечь внимание специалистов-производственников и ученых к этой области науки и техники. Действительно, Россия занимает первое место в мире по запасам и добыче природного газа. Наша страна — крупнейший экспортер газа. Однако до сих пор газ рассматривался и рассматривается, в основном, как энергетическое сырье — источник тепловой и электрической энергии. Вместе с тем в последние десятилетия XX века все большие объемы природного газа в мире перерабатывают в ценные химические продукты: полимеры, вещества для медицины и сельского хозяйства, лаки, краски, растворители.

В течение последних 100 лет химическая промышленность перешла для использования в качестве сырья от угля к нефти. А сегодня уже нефть все в большей степени «замещается» природным газом. Поэтому наряду с привычными всем углехимией и нефтехимией зарождается новое направление науки и технологии — газохимия.

Какие же вопросы в первую очередь уже решает и будет решать газохимия? Это квалифицированное использование и химическая переработка всех компонентов природного газа: метана, этана, пропана, бутана, жидкого конденсата, серосодержащих соединений.

Ключевыми вопросами газохимии являются проблемы C_1 -химии, активации алканов C_1 - C_4 , создания эффективных процессов их переработки, а также разработка оригинальных процессов «газ в жидкость».

предусматривающих получение жидких моторных топлив (бензинов, дизельных и реактивных топлив) из природного газа. Последнее направление сейчас особенно актуально, так как имеются надежные экономические сведения о том, что при цене тонны сырой нефти 20–25 долларов США и выше этот процесс конкурентоспособен. Именно поэтому большинство крупнейших мировых компаний, работающих в сфере добычи и переработки нефти и природного газа, интенсивно развивают и финансируют исследования, опытно-промышленные и промышленные разработки в этих направлениях. В первую очередь, это — фирмы «Шелл», «Экссон Мобил», «Амоко Бритиш петролеум», «Шеврон», «Конако», «Сасол», «Халдор Толсе», «Синтролеум» и другие. В этой связи уместно отметить, что советские и российские ученые внесли существенный вклад в развитие этой важной области науки и техники. Не претендуя на полное перечисление их имен, можно вспомнить академиков В. Н. Ипатьева, Н. Д. Зелинского, Б. А. Казанского, чл.-корр. А. Н. Башкирова и А. Д. Петра, профессоров Я. Т. Эйдуса, И. Б. Ралопорта, В. И. Каржева, Ю. Б. Крюкова.

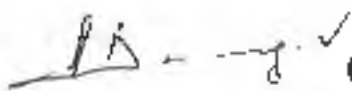
Таким образом, важнейшей задачей, стоящей перед газохимией сегодня, является разработка рациональных способов получения топлив и химических продуктов из природного газа. Научные заделы и высокая квалификация отечественных химиков и технологов, работающих в Российской академии наук, университетах Минобразования, отраслевых институтах, позволяет надеяться на серьезные успехи в развитии этой отрасли.

В этой связи следует подчеркнуть, что развитие газохимии тесно связано с достижениями в области катализа и химии одноуглеродных молекул.

Семинар, труды которого публикуются в этом томе, имел своей целью объединение ученых и производителей, работающих в этих областях, для консолидации их усилий и скорейшего достижения конечных целей в решении важнейших научно-технических задач газохимии.

Мы предполагаем продолжить выпуск «Трудов семинара по газохимии» в последующие годы.

Ректор РГУ нефти и газа
им. И. М. Губкина профессор



(А. И. Владимиров)

Зав. кафедрой газохимии
чл.-корр. РАН



(А. Л. Ланидус)

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПОДОТРАСЛИ (Кириленко Н.Н., ВНИИГАЗ)

Основные сырьевые запасы перерабатывающих предприятий ОАО «Газпром» сосредоточены в Надым-Пуртазовском регионе, Оренбургской и Астраханской областях, на полуострове Ямал, в республике Коми и в Томской области.

В составе Российского акционерного общества «Газпром» эксплуатируется шесть газо- и конденсатоперерабатывающих заводов и шесть малотоннажных установок по получению моторных топлив, используемых для местных нужд. Основными действующими объектами переработки газа и конденсата являются Астраханский и Оренбургский ГХК, Сосногорский ГПЗ, Уренгойское УПКТ и Сургутский ЗСК. К перспективным предприятиям можно отнести ГПЗ ОАО «Востокгазпром», строительство которого намечено в 2003 г.

Имеющиеся в настоящее время в газоперерабатывающей подотрасли мощности ориентированы, в основном, на очистку сырого газа от «кислых» компонентов и стабилизацию конденсата, а также на получение сопутствующих этим процессам продуктов (ШФЛУ, сжиженный газ, сера, одорант и т.д.). Имеются производства по получению моторных топлив из стабильного газового конденсата.

Все указанные выше предприятия можно отнести к передовым предприятиям России, однако все они имеют ряд проблем, которые одновременно приводят к некоторому снижению эффективности их эксплуатации:

- Недостаточная загрузка по сырью ряда предприятий;
- Высокая степень изношенности некоторых видов оборудования;
- Сравнительно низкая автоматизация процессов;
- Недостаточная глубина переработки сырья.

Кроме того, имеется ряд проблем, характерных для отдельных предприятий.

Сосногорский газоперерабатывающий завод (СПЗ)

Сосногорский ГПЗ — старейшее газоперерабатывающее предприятие России, расположен в республике Коми. Завод пущен в эксплуатацию в 1946 г.

Цель создания завода — получение товарного газа, пропан-бутановой фракции и стабильного конденсата.

Схема существующего производства Сосногорского ГПЗ включает следующие структурные единицы (рис. 1):

- установку стабилизации газового конденсата,
- газоотбензинивающую установку, включающую блок абсорбции газа стабильным конденсатом, и установку регенерации насыщенного абсорбента,
- установку производства автобензина А-76,
- цеха производства техуглерода К354, П701, Т900.

Сырьевой базой Сосногорского ГПЗ (СГПЗ) является природный газ и газовый конденсат месторождений Вуктыльского геолого-экономического района. Это, прежде всего, Вуктыльское нефтегазоконденсатное месторождение (НГКМ), Западно-Соплесское, газоконденсатное месторождение (ГКМ), Печоро-Кожвинское (НГКМ) и Югидское НГКМ.

Месторождения характеризуются высоким содержанием этана, компонентов сжиженных газов (пропан и бутаны), а также компонентов C_{5+} , что и обуславливает целесообразность переработки данного углеводородного сырья. К перспективным месторождениям, поэтапное освоение которых возможно в будущем, относятся месторождения Тимано-Печорской провинции.

Вуктыльское НГКМ вступило в период падающей добычи. От первоначальных запасов выработано — 80%, при этом пластовое давление газа понизилось с 36,3 до 3,7 МПа. С 1998 г. эксплуатация Вуктыльского НГКМ ведется в режиме хранилища-регулятора с закачкой в пласт сухого тюменского газа, что должно поддерживать пластовое давление, повысить эффективность извлечения компонентов C_{2+} и продлить период работы промышленной инфраструктуры, созданной на базе месторождений. В настоящее время закачка газа в пласт проводится на двух из восьми существующих установок комплексной подготовки газа. Закачка сухого газа через все УКПГ позволит в течение 10—15 лет ежегодно снабжать СГПЗ природным газом и нестабильным конденсатом, соответственно в количествах до 3,0 млрд м³ и ~ 300 тыс. т/год.

В последние годы появилась тенденция к утяжелению нестабильного конденсата, поступающего на переработку на СГПЗ, что связано с увеличением доли нефти в сырьевом потоке. Если в настоящее время доля нефти составляет 6 масс.%, то к 2015 г. доля нефти может увеличиться до 15—35 масс.%. Увеличение доли не-

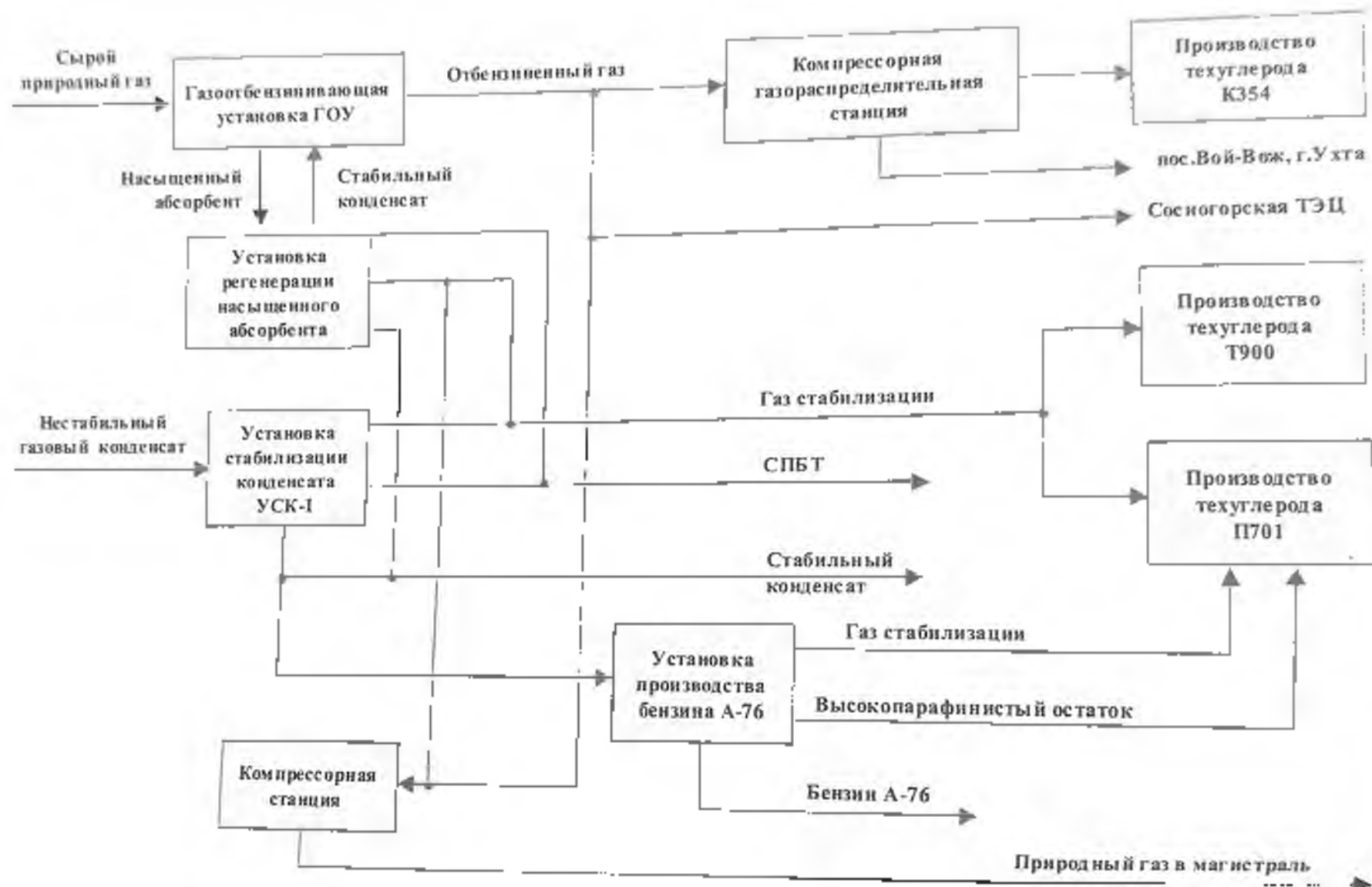


Рис. 1. Блок-схема переработки природного газа и газового конденсата на СГПЗ

фти в конденсате снижает потенциал компонентов C_3 - C_4 , а особенно пропана в исходном сырье. Кроме того, в нефти присутствуют высококипящие парафины, смолы и асфальтены, снижающие качество получаемого стабильного конденсата.

СГПЗ, введенный в эксплуатацию в конце 40-х годов, изначально предназначался для стабилизации газового конденсата, подготовки природного газа к транспортированию, а также производства технического углерода различных марок из природного газа. В настоящее время, кроме указанных продуктов, на заводе вырабатывается смесь пропан-бутана (СПБТ) и небольшое количество автобензина А-76.

Установки стабилизации конденсата УСК-1 и УСК-2 введены в эксплуатацию на заводе в 70-е годы. Основными продуктами стабилизации газового конденсата являются СПБТ и стабильный конденсат. Проектная производительность установки по сырью 1,25 млн т/год.

Газоотбензинивающая установка (ГОУ) предназначена для подготовки природного газа, подаваемого потребителям Сосногорского и Ухтинского промышленных узлов, а также для извлечения дополнительного количества СПБТ. Установка пущена в эксплуатацию в 1986 г. Природный газ с головных сооружений Вуктыла по трубопроводу «Сияние Севера» поступает на ГОУ. В качестве абсорбента жидких углеводородов из газа применяется стабильный конденсат. Проектная производительность установки по сырому природному газу составляет 1,5 млрд m^3 /год. Отбензиненный газ дожимается на компрессорной станции и подается в магистральный трубопровод. Степень извлечения СПБТ низкая, около 40%, что определяется малой эффективностью применяемого абсорбента, использованием физически и морально устаревшего оборудования, а также падением давления газа, поступающего на ГОУ. Заметно повысить степень извлечения углеводородов C_{3+} из природного газа с помощью данной технологии невозможно. Требуется строительство низкотемпературной установки газоразделения.

В ноябре 1997 г. на СГПЗ пущена в эксплуатацию установка производства бензина А-76 из стабильного конденсата по процессу «Цеоформинг». Проектная производительность установки составляет, соответственно по сырью и бензину — 40 и — 30 тыс. т/год. Процесс позволяет перерабатывать низкооктановые фракции газового конденсата в бензин на цеолитсодержащих катализаторах.

К преимуществам процесса «Цеоформинг» в сравнении с классическим процессом риформинга относятся:

- не требуется установки гидроочистки сырья;
- нет необходимости в установке производства водорода.

СГПЗ является единственным предприятием, входящим в систему ОАО «Газпром», где производят технический углерод. Производство техуглерода осуществляют тремя способами: термическим, печным и канальным, в результате которых производят, соответственно техуглерод Т900, П701 и К354.

Образование техуглерода Т900 происходит при пиролизе природного газа без доступа воздуха в реакторах периодического действия. В настоящее время спрос на Т900 в России небольшой, вследствие чего объем производства Т900 на заводе не превышает 5 тыс. т/год, что составляет 30% от проектной мощности. Данный процесс находит свое применение только в странах, где имеется дешевый природный газ.

Техуглерод П701 образуется в результате непрерывного термоокислительного разложения природного газа в печах-реакторах. Сейчас на заводе производится около 20 тыс. т/год П701, что близко к проектной мощности установок. Техуглерод П701 (его близкий западный аналог N772) пользуется спросом, как в России, так и за рубежом.

Сложившаяся на заводе технологическая схема переработки углеводородного сырья имеет ряд недостатков, в частности, узкий ассортимент товарных продуктов, невысокий отбор их от потенциала, следствием чего является низкая эффективность всего производства и большой объем выработки низкорентабельной продукции.

Вовлечение в переработку газового конденсата, содержащего высококипящие парафины, обосновывает необходимость реконструкции установки стабилизации конденсата УСК-1 с одновременным получением дизельного топлива и внедрением схемы утилизации высокопарафинистого остатка.

Технология отбензинивания природного газа, основанная на процессе абсорбции стабильным конденсатом, не позволяет эффективно извлекать компоненты C_3 - C_4 из газа. Только внедрение технологии низкотемпературного газоразделения сможет обеспечить высокую степень извлечения компонентов C_3 - C_4 из газа.

Товарная продукция на СГПЗ вырабатывается в соответствии с требованиями ГОСТ и ОСТ.

— Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового потребления соответствуют требованию ГОСТ 5542-87.

— Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления марки СПБТ соответствуют требованию ГОСТ 20448-90 с изм. № 1.

— Конденсат газовый стабильный вырабатывают в соответствии с ОСТ 51.65-80 с изм. № 1—4.

— Бензин автомобильный марки А-76 вырабатывается в соответствии с ГОСТ 2084-77 с изм. № 1—5.

— Техуглерод для производства резины марок Т900, П701 и К354 вырабатывается в соответствии с ГОСТ 7885-86 с изм. № 1—3.

Перспективное развитие СГПЗ связано с углублением переработки природного газа и газового конденсата с ориентацией на производство высокорентабельной продукции, а именно: пропана автомобильного, дизельного топлива летней и зимней марок, автомобильного бензина различных марок, СПБТ, техуглерода различных марок.

Планируется реконструкция установки стабилизации конденсата УСК по перерабатываемому нестабильному конденсату, содержащему до 35 масс. % нефти, которая позволит решить следующие задачи:

— Получить дизельное топливо (— 20 тыс. т в год), что удовлетворяет ежегодную потребность предприятий Севергазпрома в дизельном топливе;

— Получить прямогонную бензиновую фракцию в количестве — 150 тыс. т/год., цена реализации которой выше, чем у стабильного конденсата;

— Улучшить подготовку сырья для производства бензина А-76 по процессу «Цеоформинг»;

— Отделить тяжелый высокопарафинистый остаток переработки стабильного конденсата (температура начала кипения 300°C), который целесообразно использовать в качестве сырья для производства техуглерода П701 (или его международного аналога N772), пользующихся экспортным спросом. Рассматривается также возможность применения остатка в качестве компонента котельного топлива.

На основе действующего производства техуглерода Т900 целесообразно организовать производство — 5 тыс. т. высокочистого пироуглерода для нужд металлургии, прежде всего качественной стали для кордов. Для получения товарного продукта необходимых

размеров (диаметр частиц — 1 мм) рассматривается вопрос строительства установки мокрой грануляции техуглерода Т900.

Оренбургский газоперерабатывающий завод (ОГПЗ)

Оренбургский ГПЗ вводится в эксплуатацию 3-мя очередями: 1974, 1976 и 1978 гг. Это первый Российский завод большой мощности, перерабатывающий газ с высоким содержанием сероводорода (~1,6%) и осуществляющий стабилизацию газового конденсата. Основным сырьем является природный газ и конденсат Оренбургского газоконденсатного месторождения.

Цель создания завода — очистка газа от сернистых соединений (H_2S и RSH) и подготовка его к магистральному транспорту, производство серы и жидких углеводородов.

Первая и вторая очереди ОГПЗ аналогичны по технологии переработки газа и включают по проекту следующие стадии (рис. 2):

— очистку газа с отделением механической сепарации, сероочистку газа раствором ДЭА и низкотемпературную осушку газа с использованием пропанового холода;

— очистку и стабилизацию углеводородного конденсата;

— производство серы по методу Клауса с доочисткой по методу Сульфрен;

— процесс получения ШФЛУ из газа стабилизации конденсата;

— процесс очистки газа от меркаптанов на цеолитах.

Третья очередь ОГПЗ отличается от первых двух наличием установки низкотемпературной масляной абсорбции (НТМА), на которой осуществляется одновременно очистка природного газа от меркаптанов и отбензинивание с получением пропан-бутановой фракции (ПБФ), фракции C_5-C_8 (газовый бензин) и газов дезтанизации.

Очистка газов от меркаптанов 2 очереди проводится на установках гелиевого завода (ОГЗ), но может осуществляться и на цеолитовой установке 1 очереди ОГПЗ. Газ регенерации цеолитов с 1 очереди ОГПЗ и с гелиевого завода очищается от сернистых соединений на одной полупилинии 3 очереди ОГПЗ, и затем подается в товарный газопровод на Заинск. Газ дезтанизации с 3 очереди (до 50000 $nm^3/час$) подается в качестве промежуточного продукта для дополнительной выработки этана на гелиевые блоки ОГЗ.

В связи с тем, что конденсат ОГКМ содержит высокий процент меркаптанов (RSH) существуют мощности по их выделению и производства одоранта.

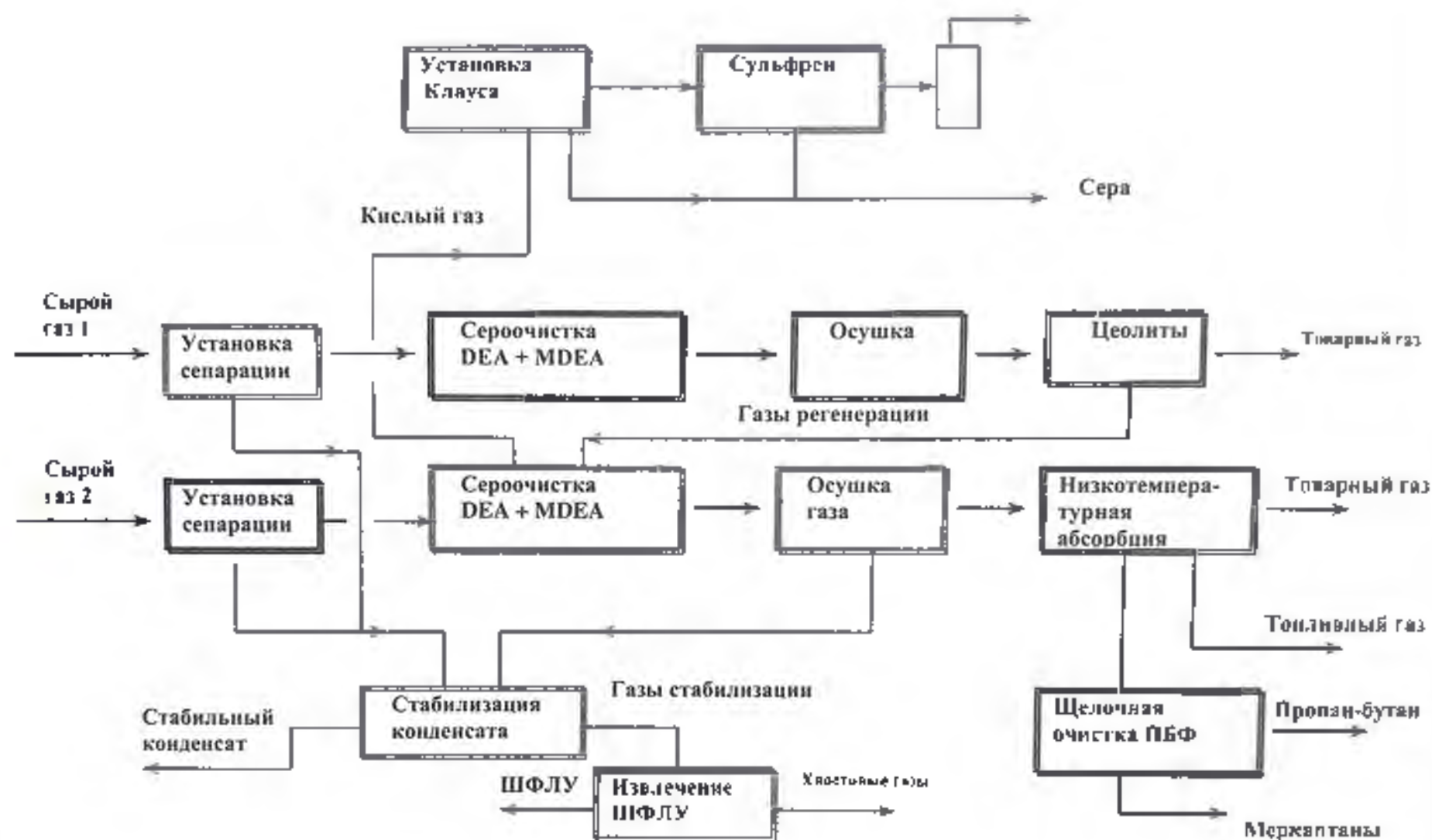


Рис. 2. Блок-схема Оренбургского ГПЗ

Оренбургское ГКМ в настоящее время характеризуется режимом падающей добычи, которая составляет около 1 млрд нм^3 в год.

Планируемые объемы поставки сырья до 2010 г. на ОГПЗ обеспечивают загрузку технологических установок по переработке газа на 85—95% от проектной производительности, а по переработке жидких углеводородов — близкой к 100%.

Основные технологические процессы ОГПЗ включают очистку газа от кислых компонентов растворами аминов, очистку газа от RSH на цеолитах, производство ШФЛУ, ПБФ методом масляной абсорбции и стабилизации конденсата.

ОГПЗ был рассчитан по проекту на переработку 45 млрд нм^3 газа. В настоящее время проектная производительность уменьшена на 7,5 млрд и составляет 37,5 млрд нм^3 .

Общая суммарная проектная мощность установок стабилизации конденсата составляет — 5 млн тонн, в настоящее время > 6 млн тонн.

Установки производства серы (Клаус+Сульфрен) работают с эффективностью извлечения серы на уровне несколько сниженной против проекта (по проекту — 99,6%). Основной проблемой сниженной степени извлечения серы является точность регулирования процесса (соотношения воздух:кислый газ), из-за низкой надежности измерительных и регулирующих приборов. На установках требуется модернизация теплоэнергетического оборудования.

Из анализа работы ОГПЗ видно, что:

- технологические процессы ГПЗ способны обеспечить переработку планируемых видов собственного и давальческого сырья;
- для переработки всего планируемого объема давальческого конденсата и нефти потребуется сооружение новых установок стабилизации;

ОГПЗ выпускает в настоящее время следующую продукцию:

- товарный газ по ОСТ 51.40-93 для транспорта по магистральным газопроводам;
- горючий газ для промышленного и коммунально-бытового потребления по ГОСТ 5542-80;
- сжиженные газы марок СПБТ, ПТ, БТ, по ГОСТ 20448-90;
- стабильный конденсат по ОСТ 51.65-80;
- фракция углеводородная многокомпонентная по ТУ 39-04864476-530-99;
- ШФЛУ по ТУ 51-183-83;

- сера газовая : жидкая, комовая ГОСТ127.1-93, гранулированная по ТУ 51-31323949-57-2000;
- одорант СПМ по ТУ 51-81-88.

Вся продукция, выпускаемая заводом, соответствует указанной нормативной документации.

В связи с предполагаемым увеличением переработки конденсата и нефти потребуются реконструкция 2-х установок стабилизации для обеспечения показателя «массовая доля сероводорода не более 0,03% масс».

Газ и конденсат Оренбургского ГКМ является уникальным сырьем для производства одоранта. Производимый одорант «СПМ» представляет собой смесь природных меркаптанов C_2-C_5 . Выпуск одоранта в настоящее время ограничен величиной 3600 тыс. тонн/год, хотя мощность установки позволяет получать до 5000 тыс. тонн/год, а потенциальное содержание меркаптанов в сырье оценивается величиной порядка 8—10 тыс. тонн.

Планируется сокращение производства продукции, которая имеет ограниченный спрос: неочищенной от сернистых соединений ШФЛУ. Основное количество очищенной от сернистых соединений ШФЛУ будет вырабатываться на гелиевом заводе, с дальнейшей переработкой некоторой ее части в индивидуальные углеводороды C_3-C_5 .

В перспективе предполагается сокращение производства комовой серы. Вся сера будет выпускаться только в гранулированном и в жидком виде.

Перспективное развитие ОГПЗ связано со снижением объемов переработки собственного сырья и необходимостью обеспечения загрузки мощностей завода давальческим сырьем. Для повышения эффективности производства, качества выпускаемой продукции, а также переработки дополнительных объемов давальческого сырья потребуются определенные объемы капитальных вложений для реконструкции технологий очистки и переработки газа.

Оренбургский гелиевый завод (ОГЗ)

Оренбургский гелиевый завод расположен рядом с Оренбургским ГПЗ и введен в эксплуатацию в 1978 г.

Основная цель создания завода — организация производства гелия в СССР. Сырьем является очищенный газ с ОГПЗ, т.к. он содержит значительные количества гелия. Проектная мощность ОГЗ по сырью составляла 18 млрд m^3 /год, в настоящее время — 15 млрд m^3 /год.

На ОГЗ поступает природный газ с ОГПЗ, очищенный от сероводорода, двуокиси углерода и осушенный до температуры точки росы минус 10°C (Рис. 3).

Перед криогенным разделением газ очищают от меркаптанов и досушивают до точки росы минус 70°C на адсорбционных установках. Далее газ поступает на криогенные гелиевые блоки, где из него извлекают этановую фракцию, ШФЛУ и гелиевый концентрат, из которого после каталитической и адсорбционной очистки от водорода, азота и неона получают товарный газообразный гелий.

Процесс разделения осуществляется за счет конденсации всех углеводородных компонентов газовой смеси и низкотемпературной ректификации. Для получения холода используется собственная энергия газа (при его расширении в турбодетандерах и дросселировании сжиженных фракций) и внешние холодные циклы (пропановые и азотные).

Из гелиевых блоков выходят:

- товарный газообразный гелий при давлении 170 кгс/см^2 , который направляется для заполнения в баллоны и транспортные емкости, или на установку его сжижения фирмы «Криор» для последующего заполнения в криогенные транспортные емкости;

- этановая фракция, которая после адсорбционной очистки от сероводорода и двуокиси углерода и сжатия в компрессорах до давления 75 кгс/см^2 направляется по трубопроводу в ПО «Казань-нефтеоргсинтез»;

- ШФЛУ после адсорбционной очистки от меркаптанов подается на установку получения сжиженных газов, где в ректификационных колоннах выделяют сжиженные газы (марок СПБТ, ПТ, БТ), пентан-гексановую фракцию и пропан для холодильного цикла;

- товарный газ, после сжатия в дожимных компрессорах подают в магистральный газопровод;

- метановая фракция низкого давления (при 2 кгс/см^2), направляется на ТЭЦ.

Газы регенерации из адсорбционных установок очистки сырьевого газа этановой фракции и ШФЛУ подаются на очистку от сернистых примесей на установку низкотемпературной масляной абсорбции III очереди ОГПЗ, после которой направляются, как товарный газ, в газопровод на Заинск.

ОГЗ является основным производителем гелия и этана в стране. Также на нем извлекают ШФЛУ, из которой получают сжиженные газы и пентан-гексановую фракцию.

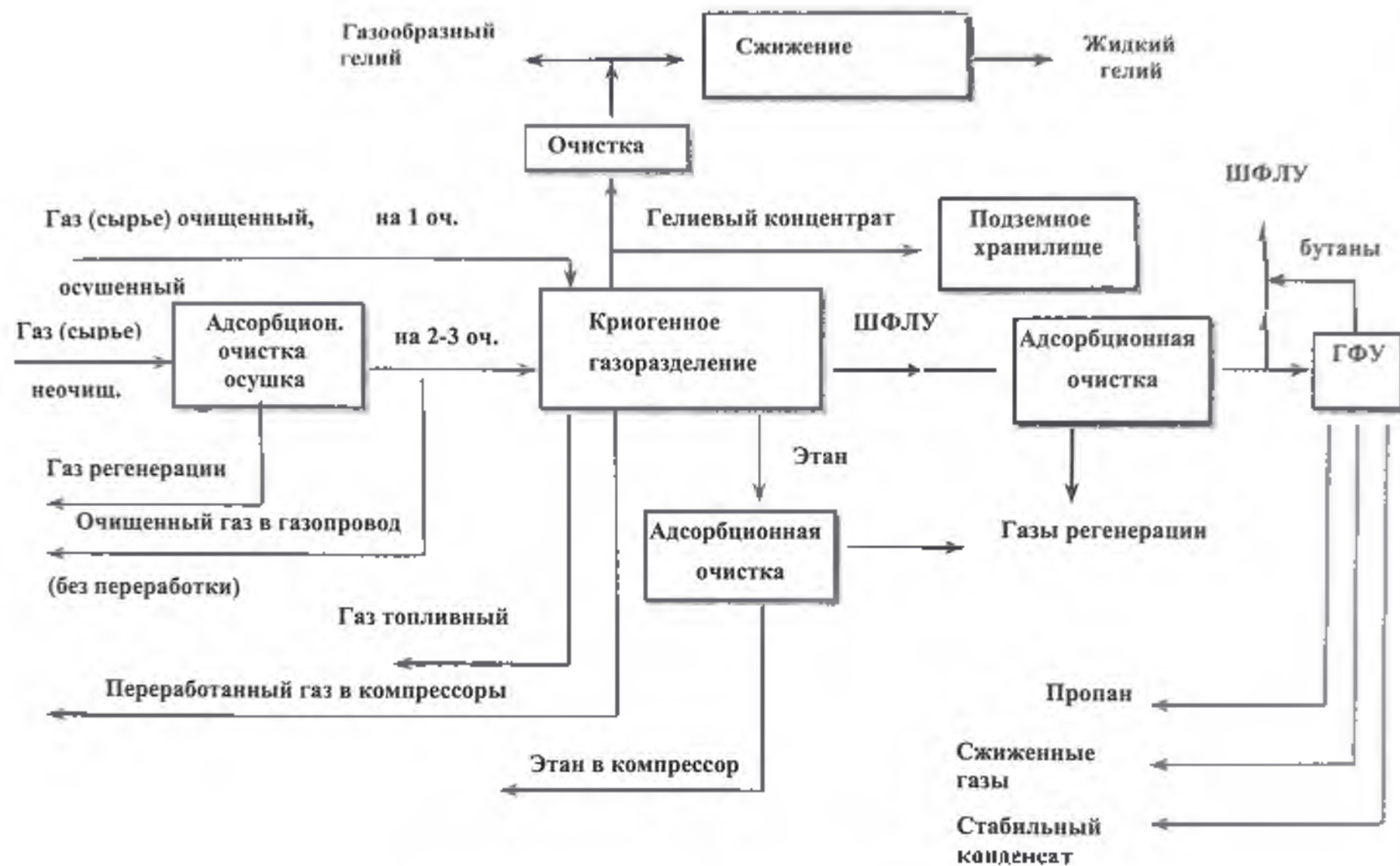


Рис. 3. Блок-схема Оренбургского гелиевого завода

Устаревшая технология криогенных установок ОГЗ была ориентирована на высокое извлечение гелия (который в настоящее время и в ближайшей перспективе имеет малый спрос) и низкое извлечение этана (фактически не выше 40% от потенциала) и ШФЛУ (75—80%).

Потребность в этане и сжиженных газах в России увеличивается с каждым годом и цены на них прогрессивно растут.

При сложившихся рыночных ценах доля этана в доходе от реализации товарной продукции ОГЗ возросла до 40 и более%, ШФЛУ и сжиженных газов до 50%, а гелия снизилась до 5%.

На зарубежных газоперерабатывающих заводах экономически оптимальным считается извлечение 80—90% этана и 90—100% ШФЛУ от их потенциала в сырьевом газе. Принятая 25 лет назад неэффективная криогенная технология совместного выделения из газа гелия, этана и ШФЛУ основывалась на отсталом отечественном машиностроении (в части детандеров) и по проекту должна была обеспечить извлечение только 55—60% этана и 80% ШФЛУ.

Установка очистки ШФЛУ от меркаптанов и выделения из нее сжиженных газов имеет традиционную технологию газоразделения. На ней производится

пропан технический, бутан технический, пентан-гексановая фракция. На установке выделяют также чистый пропан для собственных нужд ОГЗ в пропановых холодильных циклах.

Наиболее радикальным способом повышения экономической эффективности ОГЗ является реконструкция двух криогенных гелиевых установок, в которых гелий не извлекают, но выработка этана увеличится примерно в 2 раза, ШФЛУ — на 24%, при снижении энергозатрат на 23%.

На ОГЗ в настоящее время выпускают следующую товарную продукцию:

- этановую фракцию марки А по ТУ 0272-022-00151638-99;
- гелий газообразный марок А и Б по ТУ 51-940-80;

широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ) марки А по ТУ 38.101524-93;

— смесь пропана и бутана технических (СПБТ), пропан технический (ПТ), бутан технический (БТ) по ГОСТ 20448-90;

- пентан-гексановую фракцию по ТУ 51-525-98;

— товарный природный газ, подаваемый в магистральный газопровод по ОСТ 51.40-93,

— метановую фракцию низкого давления с пониженной теплотой сгорания (содержание азота 20—23%), поставляемую на Каргаллинскую ТЭЦ.

Качество выпускаемой продукции соответствует указанным требованиям ТУ, ОСТа, ГОСТа. Повышение экономичности производства на ОГЗ с увеличением выпуска традиционной и новой продукции может осуществляться по следующей схеме.

При реконструкции 2-х гелиевых установок в 2005 г. и вовлечении в переработку кроме газа ОГКМ более «жирных» газов можно на ОГЗ значительно увеличить ежегодное производство этана. Производство гелия на ОГЗ при этом несколько снизится. При данном варианте развития стоимость товарной продукции ОГЗ возрастет почти в 2 раза, а эксплуатационные затраты несколько снизятся.

Дополнительная эффективность производства связана с получением более дорогостоящих индивидуальных углеводородов для целей газохимии.

Для обоснования строительства указанных производств необходимы маркетинговые исследования, обоснование сырьевой базы на дальнюю перспективу и разработка соответствующих ТЭО.

Уренгойское Управление подготовки конденсата к транспорту (УПКТ)

С открытием газоконденсатных месторождений Надым-Пур-Тазовского региона связано создание Уренгойского Управления подготовки конденсата к транспорту и Сургутского завода стабилизации конденсата. Эти предприятия были введены в эксплуатацию в 1985 г.

Сырьем Уренгойского УПКТ являлся нестабильный конденсат вначале Уренгойского, а позже и Ямбургского ГКМ.

Нестабильный конденсат, поступающий на Уренгойское УПКТ, делится на 2 потока, которые направляются на установки: выветривания конденсата, дезтанизации конденсата и стабилизации конденсата (рис. 4).

На установке дезтанизации конденсата мощностью > 6 млн т/год получают газ дезтанизации и дезтанизованный конденсат. Газ дезтанизации смешивается с газом стабилизации конденсата и через дожимную компрессорную станцию направляется в газовый коллектор. Дезтанизованный конденсат на головной насосной станции смешивается с ШФЛУ установки стабилизации конденсата и направляется в конденсатопровод Уренгой-Сургут на Сургутский ЗСК.

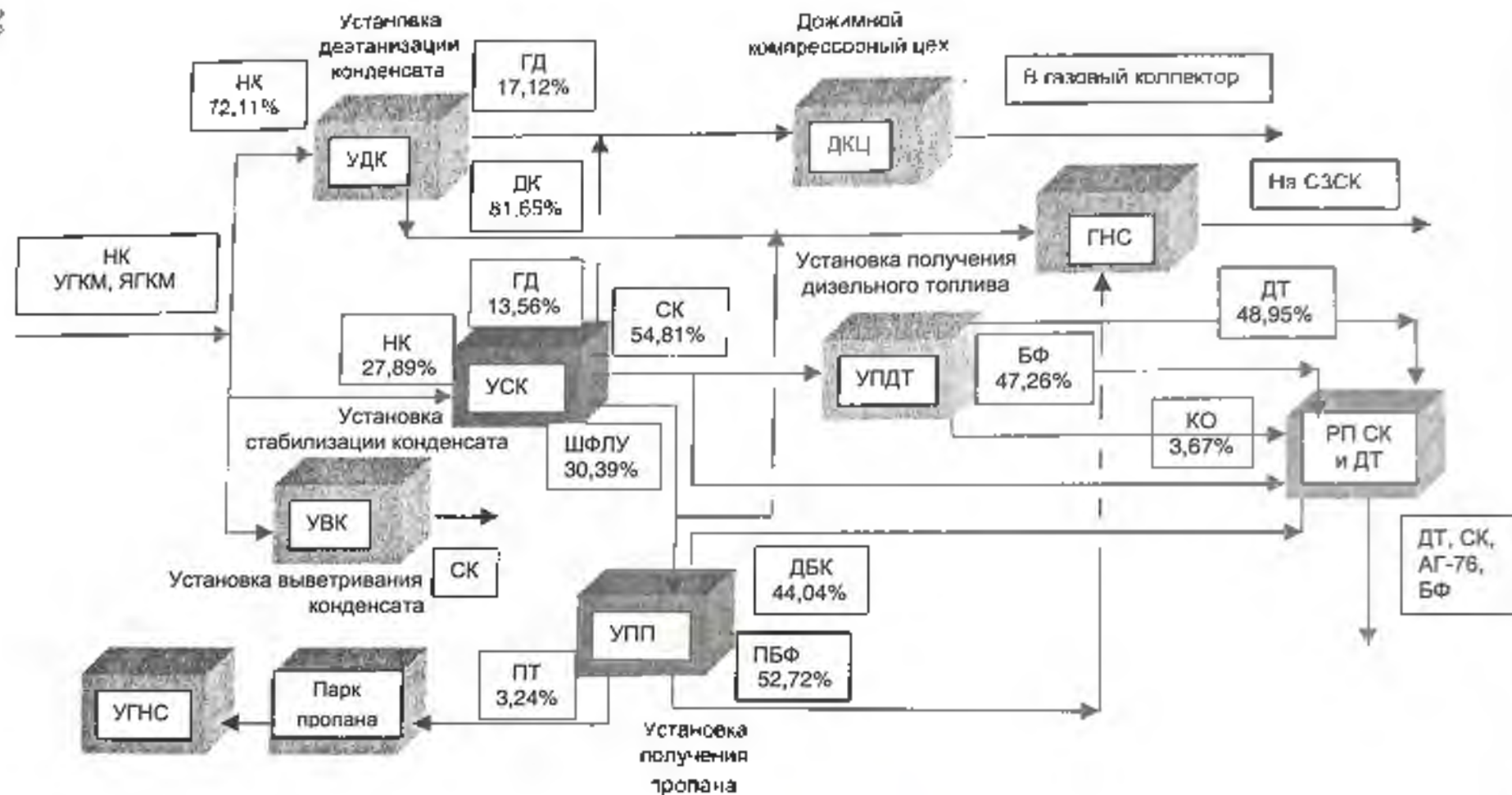


Рис. 4. Блок-схема Уренгойского управления по подготовке конденсата к транспорту

На установке стабилизации конденсата получают газ деэтаннизации, стабильный конденсат и широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ). Газ деэтаннизации смешивается с газом деэтаннизации с установки деэтаннизации конденсата. Часть ШФЛУ поступает в качестве сырья на установку получения пропана, другая часть, смешиваясь с деэтаннизированным конденсатом подается в конденсатопровод Уренгой-Сургут на Сургутский ЗСК. Часть стабильного конденсата направляется на установку получения дизельного топлива.

На установке получения дизельного топлива для региональных нужд производят дизельное топливо, бензиновую фракцию и кубовый остаток.

Основная продукция УПКТ — деэтаннизированный конденсат, является сырьем для Сургутского ЗСК. Количество вырабатываемого конденсата достигает в настоящее время порядка 5,0 млн тонн в год. Газ деэтаннизации, получаемый при этом, направляется на дожимную компрессорную станцию и направляется в систему магистральных газопроводов.

Из бензиновой фракции и дебутанизированного конденсата, с использованием антидетонационных присадок, вырабатывается автомобильный бензин марки АГ-76.

Дизельное топливо и бензин используются для обеспечения собственных нужд объединения, предприятий ОАО «Газпром».

Пропан технический используется в основном в качестве хладагента на станциях охлаждения газа ПО «Уренгойгазпром» и ДП «Тюменьтрансгаз».

В настоящее время на УПКТ выпускается 10 наименований товарной продукции: конденсат газовый стабильный компаундированный нефтью ТУ 51 05751745-09-97; стабильный конденсат ОСТ 51.65-80; бензин газовый стабильный (фракция) ТУ 5112-06-05751745-96; деэтаннизированный конденсат СТП 05751745-67-92; газ деэтаннизации СТП 05751745-17-97; дизельное топливо ТУ 51-28-86 (ГШЗ); дизельное топливо ТУ 51.0158623— 01-91 (ГША); бензин автомобильный АГ-76 ТУ 51-499-90; пропан технический ГОСТ 20448-90; фракция пропан-бутановая марка Б ТУ 0272-019-00151638-98.

Практически вся товарная продукция соответствует указанным ГОСТам, ТУ, СТП, ОСТ. Исключение составляет пропан технический, для которого характерно повышенное содержание метанола. Реализация процесса очистки ПФ от метанола позволит повысить его качество.

В настоящее время выпускаемый бензин АГ-76, обладает низкими эксплуатационными свойствами. В связи с этим предлагается строительство установки получения высокооктановых бензинов (20—25 тыс. тонн) из бензиновой фракции по технологии типа «Цеоформинг». Этот процесс выгодно отличается от существующих процессов каталитического риформирования бензиновых фракций малотоннажностью, отсутствием рециркуляции водородсодержащего газа и возможностью получения товарных автобензинов непосредственно на установке, без последующего компаундирования, что подтверждено эксплуатацией такой установки на Сосногорском ГПЗ.

В ближайшее время ожидается изменение сырьевой базы УПКТ. Для приема дополнительных объемов высокопарафинистого конденсата требуется проведение реконструкции технологического оборудования и товарного парка УПКТ.

Сургутский завод стабилизации конденсата (СЗСК)

Сургутский ЗСК расположен в 26 км от г. Сургута.

Цель завода — стабилизация и переработка нефтеконденсатной смеси.

Мощность установок стабилизации — 8 млн т/год по сырью и 4 млн т/год по первичной переработке. Имеются мощности по вторичной переработке бензиновой фракции и мощности по переработке ИФЛУ.

Основным сырьем Сургутского ЗСК является деэтанализованный газовый конденсат, поступающий с Уренгойского завода переработки газового конденсата по конденсатопроводу Уренгой-Сургут протяженностью около 700 км.

В дальнейшем предусматривается увеличение объемов поставки углеводородного сырья на завод за счет ввода в эксплуатацию новых газоконденсатных месторождений и нефтяных оторочек этих месторождений. Запасы этих месторождений позволяют надеяться, что при нормальном развитии газодобычи Сургутский ЗСК будет обеспечен сырьем в течение нескольких десятилетий, что даст ему возможность завершить свое развитие на уровне мощного современного предприятия и обеспечивать в течение длительного времени Тюменскую область и прилегающие регионы высококачественной продукцией.

Планируется увеличение поставки нефтетазоконденсатной смеси на Сургутский ЗСК к 2015 г. — до 8500 тыс. т/год.

В перспективе ожидается уменьшение потенциального содержания бензиновых фракций и увеличение керосиновой, дизельной и остаточной (мазутной) фракций, что связано с вовлечением в переработку газовых конденсатов и нефтей новых месторождений с более тяжелым фракционным составом. Кроме того, нефтегазо-конденсатная смесь, в том числе бензиновые фракции из нее, в настоящее время и на перспективу обладают благоприятным составом для получения высокооктановых бензинов каталитическим риформингом.

В состав завода входят (рис. 5):

- установки по стабилизации деганизированной нефтегазо-конденсатной смеси (УСК) с проектной производительностью > 12 млн тонн в год по сырью; в настоящее время на ЗСК введены в эксплуатацию 7 технологических линий с общей проектной мощностью 8 млн тонн в год;

- установка первичной переработки нефтеконденсатной смеси (установка моторных топлив — УМТ) производительностью 4 млн тонн в год;

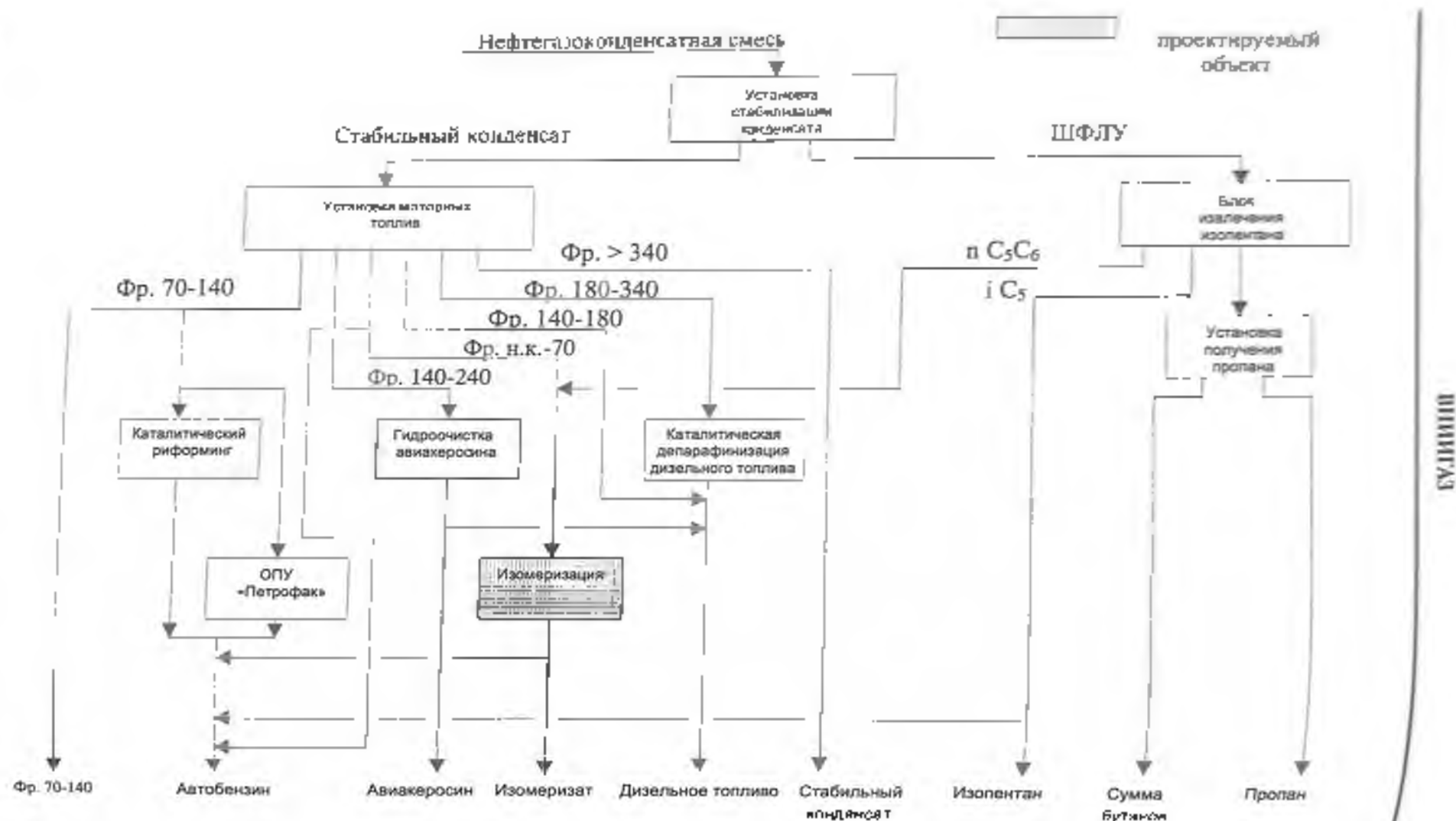
- установка каталитического риформинга (Петрофак) производительностью 100 тыс. тонн в год;

- комплекс по переработке ШФЛУ производительностью 1440 тыс. тонн в год, в составе которого имеется блок извлечения изопентана и узел получения пропана с выработкой изопентановой фракции (компонента автобензина), пропана и суммы бутанов.

Таким образом, на крупнотоннажных установках завода используется только процесс ректификации, вторичные процессы (очистка от серы и каталитический риформинг) применяются только на установке Петрофак сравнительно небольшой мощности.

Результатом этого является большая доля низкорентабельной товарной продукции (бутаны и бензиновая фракция), а также низкие коэффициенты отбора целевых продуктов от потенциала. Так, например, доля отбора от потенциала широкофракционного дизельного топлива составляет до 85%, в то время как на большинстве отечественных НПЗ в настоящее время этот показатель 95—98%.

В ближайшее время должны быть сооружены и введены в эксплуатацию установки каталитического риформинга с получением автобензинов А-76 и АИ-92, 93; блоки гидроочистки и каталитической депарафинизации дизельной фракции для получения дизельного топлива зимней и арктической марок, блок гидроочист-



ки реактивного топлива, а также блок предварительной очистки сырья каталитического риформинга. На заводе остро стоит проблема рационального использования тяжелого остатка.

Для решения поставленных задач необходимо внедрение новых процессов, таких как изомеризация, получение сырья для химической переработки, переработка тяжелых остатков и др. Внедрение новых технологических процессов, главным образом вторичных, позволит увеличить глубину переработки конденсата, сохранить на перспективу конкурентоспособность выпускаемой продукции и повысить рентабельность работы завода.

Основной продукцией Сургутского ЗСК являются неэтилированные автомобильные бензины высокого качества, дизельное топливо, сжиженные газы и сырье для нефтехимии.

В настоящее время на заводе освоен выпуск всех марок автомобильных бензинов за исключением бензина АИ-98.

На установке моторных топлив производится топливо дизельное газоконденсатное широкофракционное ГШЗ ТУ 51-23-86. Ввод в действие секции каталитической депарафинизации дизельной фракции позволит получать более качественное дизельное топливо зимней или арктической марок по ГОСТ 305.

На секции гидроочистки керосиновой фракции планируется производство новой продукции — топлива для реактивных двигателей ТС-1 по ГОСТ 10227.

Товарной продукцией блока извлечения изопентана является изопентановая фракция ТУ 0272-028-0015168-99, предназначенная для использования в качестве высокооктанового компонента автобензина, а также для продажи в качестве сырья нефтехимических производств. Наряду с фракцией iC_5 на установке вырабатывается пропановая и бутановая фракции.

Развитие СЗСК направлено на углубление процесса переработки углеводородов с целью получения высокорентабельной продукции: бензинов высокого качества, реактивного топлива, дизельного топлива арктического, высококачественного сырья для химической промышленности, сжиженных газов для автомобильного транспорта и бытовых нужд.

С целью увеличения коэффициента использования углеводородного сырья планируется строительство установки утилизации сбросных газов, на которой будет получена дополнительная продукция (ПБФ), сбыт которой положительно повлияет на экономические показатели завода.

Внедрение новых технологических процессов, таких как изомеризация, выделение мономеров — сырья для химической переработки, глубокая переработка остатков, позволит увеличить глубину переработки конденсата и обеспечить производство моторных топлив, соответствующих по качеству требованиям Европейских стандартов и сведет к минимуму объем низкорентабельных продуктов и фракций.

Расширение номенклатуры выпускаемой товарной продукции, освоение производства новых марок топлив позволит сохранить на перспективу конкурентоспособность выпускаемой продукции и повысить рентабельность завода в целом.

Астраханский газоперерабатывающий завод (АГПЗ)

Астраханский ГПЗ — один из немногочисленных заводов в мире, перерабатывающий высокосернистый природный газ. Содержание в газе после сепарации сероводорода и углекислого газа составляет почти 50%.

Проектная мощность по газу — 12 млрд м³/год, по конденсату — 3 млн т/год. На завод с Астраханского газоконденсатного месторождения поступает пластовая смесь.

Темпы добычи газа определяются экологическими ограничениями по заводской переработке, ограниченностью рынка серы.

Повысить рентабельность комплекса и несколько ослабить экологическую нагрузку возможно за счет скорейшего прироста запасов и ресурсов малосероводородсодержащих газа и нефти.

Запасов сырья достаточно для эксплуатации АГПЗ в проектном режиме в течение не менее 100 лет.

Прогнозируемый прирост запасов малосернистого сырья ограничен и ввод этих запасов в разработку не требует коренного изменения существующих технологий.

Газоконденсатная смесь поступает в коллектор перед ГПЗ, откуда распределяется на восемь технологических линий завода (рис. 6).

Газоперерабатывающий завод состоит из двух идентичных технологических очередей по 6 млрд м³/год каждая.

В состав каждой очереди завода входят следующие основные структурные установки: сепарации пластового газа, очистки от H₂S газа высокого давления, осушки и отбензинивания газа, очистки и компримирования газа среднего давления, получения серы, стабилизации конденсата и очистки сточных вод.

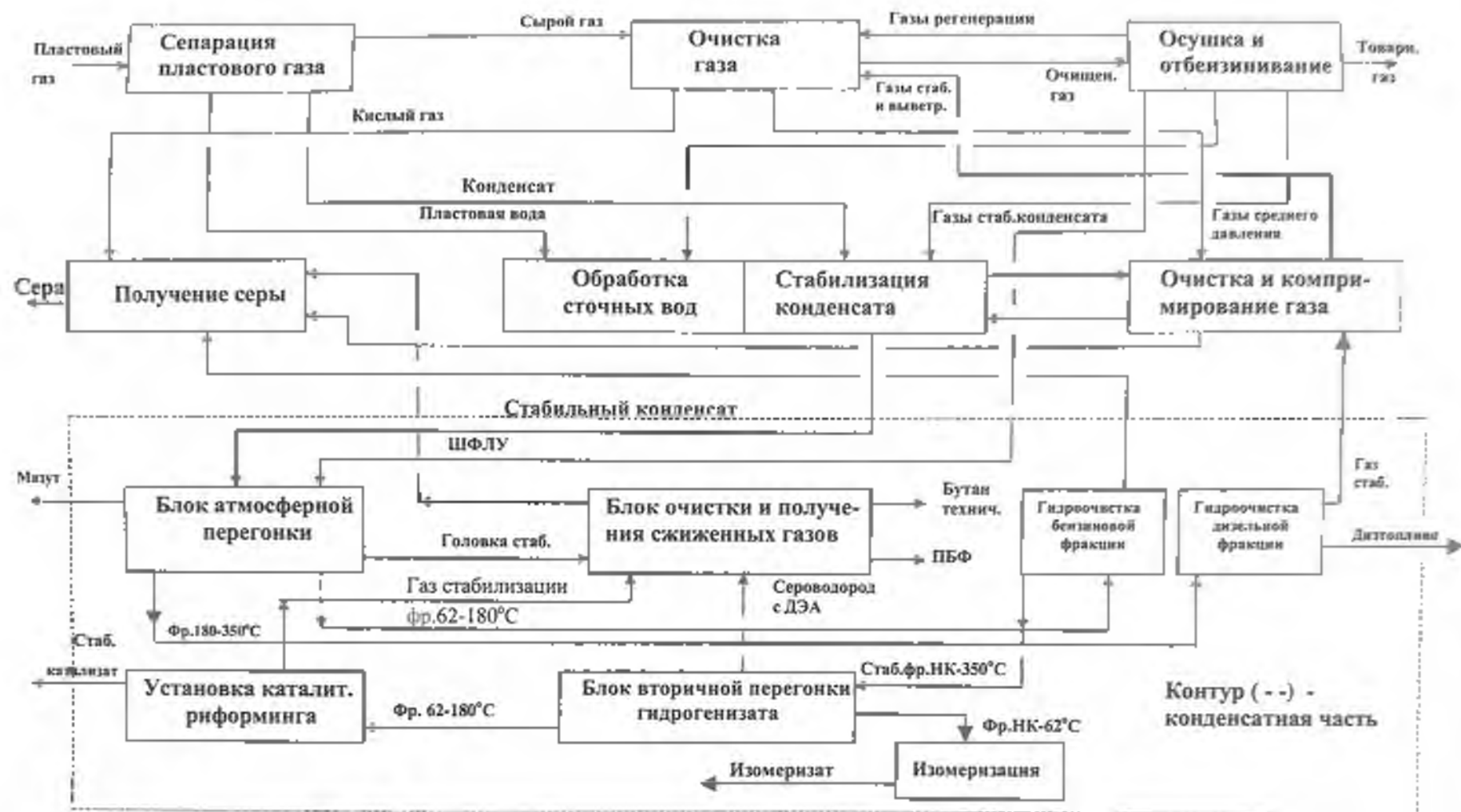


Рис. 6. Блок-схема АПТЗ

Стабильный конденсат и ШФЛУ с двух очередей завода поступают на производство по переработке конденсата (производство № 3).

Производство № 3 АГПЗ практически является аналогом НПЗ и состоит из следующих основных установок:

- комбинированная установка, включающая блок атмосферной перегонки мощностью 3 млн т/год, блок вторичной перегонки гидрогенизата и установку очистки и получения сжиженных газов;

- установка гидроочистки фракции н.к. — 350°C мощностью 2 млн т/год;

- установка каталитического риформинга бензина мощностью 1 млн т/год.

Продукция, выпускаемая заводом, соответствует указанной нормативной документации.

Следует отметить, что из-за несовершенства технологии производства № 3 высокооктановые бензины выпускаются в очень ограниченном количестве, а дизельное топливо содержит повышенное до 0,5% количество серы.

Товарной продукцией 3-го производства является: бензин автомобильный марок АИ-80 и АИ-93, дизельное топливо марки Л02-40, сернистое котельное топливо (мазут) марок М40 и М100, пропан-бутан технический марки СПБТЗ.

В настоящее время продукция завода не полностью удовлетворяет современным требованиям к качеству выпускаемых моторных топлив и глубине переработки сырья. Требования рынка обуславливают необходимость увеличения доли производства высокооктановых бензинов АИ-93 и выше.

Возросшие экологические требования к моторным топливам приводят к необходимости производства автобензинов с пониженным содержанием бензола и общей ароматики и дизельного топлива с содержанием общей серы не более 0,05% масс.

Кроме того, на заводе имеется ряд «узких» мест, связанных с четкостью ректификации на установках атмосферной и вторичной перегонки, а также обеспечением производительности установок гидроочистки и вторичной перегонки. С этой точки зрения требуется реконструкция соответствующих установок завода и строительство новых.

В связи с этим в настоящее время на АГПЗ проводятся следующие работы:

— реконструкция блока атмосферной перегонки для повышения четкости ректификации с целью увеличения выработки дизельного топлива и снижения выхода котельного топлива;

— сооружение установки гидроочистки с целью увеличения общего объема перерабатываемого сырья и возможности отдельного гидрообессеривания бензиновой и дизельной фракций;

— реконструкция блока вторичной перегонки для повышения четкости ректификации бензиновых фракций;

— сооружение установок изомеризации фракции $IK-70^{\circ}C$ и изомеризации бутанов для уменьшения производства бензина А-76 и снижения содержания ароматики в высокооктановых бензинах с одновременным увеличением их производства.

Для повышения стоимости товарной продукции завода целесообразно углубить переработку газа с извлечением из него этана — сырья для производства полиэтилена.

Для снижения убытков от производства серы целесообразно развивать выпуск продукции на основе серы: серного цемента, сероасфальта и серобетона, изделий для строительной и дорожной промышленности и т.д.

Серобетон способен заменить, в определенной степени, обычный строительный бетон на портландцементе. В отличие от обычного бетона, в серобетоне в качестве вяжущего вместо цемента используется сера.

Серобетон благодаря высокой плотности серы успешно противостоит агрессивным средам (кислотным и щелочным), обладает повышенной морозостойкостью, водонепроницаемостью и прочностью, что особенно важно для использования его в подземных и гидротехнических сооружениях.

Сероасфальт представляет собой серобитумную смесь, предназначенную для использования в качестве дорожного покрытия. Добавление серы в состав асфальтобетона позволяет:

— повысить качество покрытия за счет повышения термостойкости;

— улучшить удобоукладываемость смеси за счет низкой вязкости серы по сравнению с битумом (при $150^{\circ}C$);

— повысить срок службы покрытия и снизить его себестоимость.

Таким образом из анализа работы АГПЗ можно сделать следующие выводы:

— Высокая обеспеченность сырьем и выгодное географическое положение позволяют рассматривать Астраханский ГПЗ в качестве

крупного производителя газа и нефтепродуктов для юга РФ на длительную перспективу.

— Выработка газовой серы на АГПЗ достаточна для удовлетворения потребности всей РФ в этом продукте.

— Принятые на заводе технологии переработки газа и конденсата в целом проявили себя как достаточно надежные. За время эксплуатации выявлены основные недостатки существующих технологий: недоизвлечение из газа ценных компонентов (этана), устаревшая технология переработки конденсата, ориентированная на выпуск низкооктанового бензина. Разрабатываются мероприятия по устранению указанных недостатков.

В 2001 г. завод вышел на проектную производительность 12,0 млрд м³/год. В настоящее время достигается разрешенный ПДВ по SO₂ до 48 тыс. т/год для расчетной санитарно-защитной зоны в 5 км.

Перспективы развития газопереработки

Перспективы развития газоперерабатывающей подотрасли в целом связаны, прежде всего, с добычей и переработкой этансодержащего газа, добываемого предприятиями ОАО «Газпром». Анализ сырьевой базы ОАО «Газпром» показывает, что имеется большой резерв для развития действующих и создания новых ГХК, использующих в качестве сырья легкие углеводороды. Все более актуальным становится задача по более полному извлечению всех целевых продуктов, входящих в состав природного газа и их комплексное и рациональное использование квалифицированными потребителями.

Предварительный анализ показал, что перспективы ГКПП связаны с увеличением объемов переработки жидких углеводородов (конденсата и нефти).

Дальнейшее совершенствование технологии переработки газового конденсата на предприятиях ОАО «Газпром» должно быть направлено на улучшение экологических свойств автобензинов и дизельного топлива, что позволит приблизиться по качеству к мировым стандартам. По автобензинам — это снижение содержания бензола и суммы ароматических углеводородов, уменьшение давления насыщенных паров и использование кислородсодержащих соединений. По дизельному топливу — снижение содержания сернистых и ароматических соединений, повышение цетанового числа.

Для выполнения поставленной цели потребуется использование современных катализаторов для гидроочистки и риформинга.

применение присадок различного функционального назначения для улучшения качества моторных топлив и увеличения производства более дорогостоящей продукции.

Освоение огромных запасов шельфовых месторождений природного газа невозможно без разработки коммерчески привлекательной схемы транспортирования этого энергетического потенциала. Для морских месторождений эта проблема осложняется отсутствием надежных решений по сбору и подготовке газа. Возможными решениями этой задачи являются сжижение природного газа или конверсия газа в жидкие углеводороды, в том числе метанол или моторные топлива, непосредственно в районах добычи.

Получение моторных топлив из газа, замена жидких углеводородов, применяемых в качестве сырья в нефтехимии, на природный газ и другие источники газообразного углеводородного сырья необходимо рассматривать в перспективе как задачу по реализации части объема добываемого природного газа не в качестве топлива, а в виде готового продукта.

В России утилизация низконапорных газов, сжигаемых на факелах, не получила распространения, в то время как в зарубежных странах накоплен значительный опыт. Одной из причин недостаточно высокой степени утилизации попутного газа в районах Западной Сибири являются трудности с использованием сжиженного нефтяного газа (СНГ). В настоящее время не решены вопросы широкого применения СНГ непосредственно на местах его производства, а транспорт продукции по железной дороге достаточно дорог. Имеет место, вообще говоря, парадоксальная ситуация, когда значительные территории Западной Сибири испытывают потребность в энергоносителях, а имеющиеся ресурсы СНГ не используются в должной мере. Более того, газодобывающее предприятие платит значительные штрафы за выбросы вредных продуктов сгорания газа на факелах. Очевидно, этот порочный круг может быть разорван, если одновременно с созданием установок, утилизирующих низконапорные газы, будут налажены структуры и усовершенствованы технические средства использования СНГ в быту, в коммунальных целях (котельные), в качестве моторного топлива на автотранспорте и в малой авиации.

В ближайшие годы в газовой отрасли будут появляться «выработанные» газовые и нефтегазоконденсатные месторождения. Запасы неисвлеченного газа будут исчисляться десятками, а позже и сотнями миллиардов кубических метров.

Организация рационального использования остаточных запасов таких месторождений путем строительства непосредственно на месторождениях малотоннажных (малогабаритных) передвижных установок химического, энергетического и другого профиля, а также по производству моторного и бытового топлива позволила бы получить дополнительные объемы товарной продукции и повысить эффективность газовой отрасли в целом.

В связи с возрастающими объемами производства газовой серы в системе ОАО «Газпром» необходимо форсировать работы, направленные на получение новых серосодержащих соединений и материалов на основе серы (индивидуальные меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, присадки к маслам, строительные и дорожные материалы и т.п.).

Реализация поставленных задач по развитию действующих и созданию новых газоконденсатоперерабатывающих мощностей ОАО «Газпром» может основываться на разработке научно-технической Программы развития.

Данная Программа должна включать следующие основные разделы:

1. Реконструкция действующих мощностей газоконденсатоперерабатывающих предприятий с дооснащением их вторичными процессами, улучшающими качество товарной продукции, внедрением мероприятий, повышающих глубину извлечения целевых компонентов и сокращением вредных выбросов.

2. Создание газоперерабатывающих и газохимических производств на базе сырьевых ресурсов крупных газоконденсатных месторождений Западной Сибири с получением полимерной и другой химической продукции.

3. Организация строительства установок по утилизации низконапорных газов с производством фракций C_1 - C_4 , C_{5+} и товарного газа.

4. Организация производств синтетических жидких углеводородов из природного газа.

5. Расширение ассортимента серосодержащей продукции и модификаций элементарной серы на базе газовой серы Оренбургского и Астраханского ГПЗ.

6. Снижение экологической нагрузки в районах расположения газоперерабатывающих заводов и газохимических комплексов.

7. Разработка научно-технических и организационных мероприятий по снижению капитальных затрат на вновь вводимых комплексах по переработке газа и конденсата, а также эксплуатационных затрат на действующих предприятиях.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД: СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ

(Т.Г. Гольмисарян, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина)

Промышленность технического углерода — многотоннажное производство и располагает мощностями заводов, оцениваемых в 8,7 млн т/год. По данным последних международных конференций по техническому углероду (ТУ), проходивших в 1999 г. в Италии и в 2001 г. в Австралии, потребление его распределилось следующим образом (рис. 1).

Темпы роста производства ТУ за последние 30 лет составили в среднем 80 тыс. т/год. Мощности производства распределены неравномерно (рис. 2). Прогноз на ближайшую перспективу по потреблению по регионам составит около 6 млн т/г (рис. 3), для чего потребуется около 16 млн т/г углеводородного сырья. Доля газообразного сырья превышает 10% от общей потребности, кроме того практически все заводы ТУ используют природный газ в качестве технологического топлива. Свыше 60% вырабатываемого ТУ составляют активные марки, характеризующиеся высокой удельной поверхностью (более 70—80 м²/г).

Сегодня 57% ТУ получают на 58 заводах «Большой семерки» (фирмы «Cabot», «Degussa», «Columbian», «Huber», «Sid Richardson», «Toakai», «Witco») со средней производительностью 70 тыс. т/г, остальные — на 88 предприятиях мощностью 34 тыс. т/г. Основными потребителями этой продукции (более 80%) являются шинная и резинотехническая отрасли промышленности, остальную используют в производстве лаков, красок, пластмассы, твердых сплавов, картриджей, электродов, гальванических элементов и т.д. (до 100 направлений использования).

Мировой рынок ТУ, несмотря на высокую степень насыщения, достаточно стабилен, сохраняется тенденция к увеличению объемов производства. Быстро развивается азиатско-тихоокеанский регион. Так, в Южной Корее ежегодный прирост производства за последние 9 лет составил 16—17 тыс. т/г, в Китае построено 12 новых заводов, и прирост за период с 1995 по 1998 годы составил 245 тыс. тонн, т.е. почти удвоилось производство. Причем, крупные предприятия в Китае были построены совместно с такими фирмами как «Degussa» и «Cabot», которые остаются ведущими мировыми

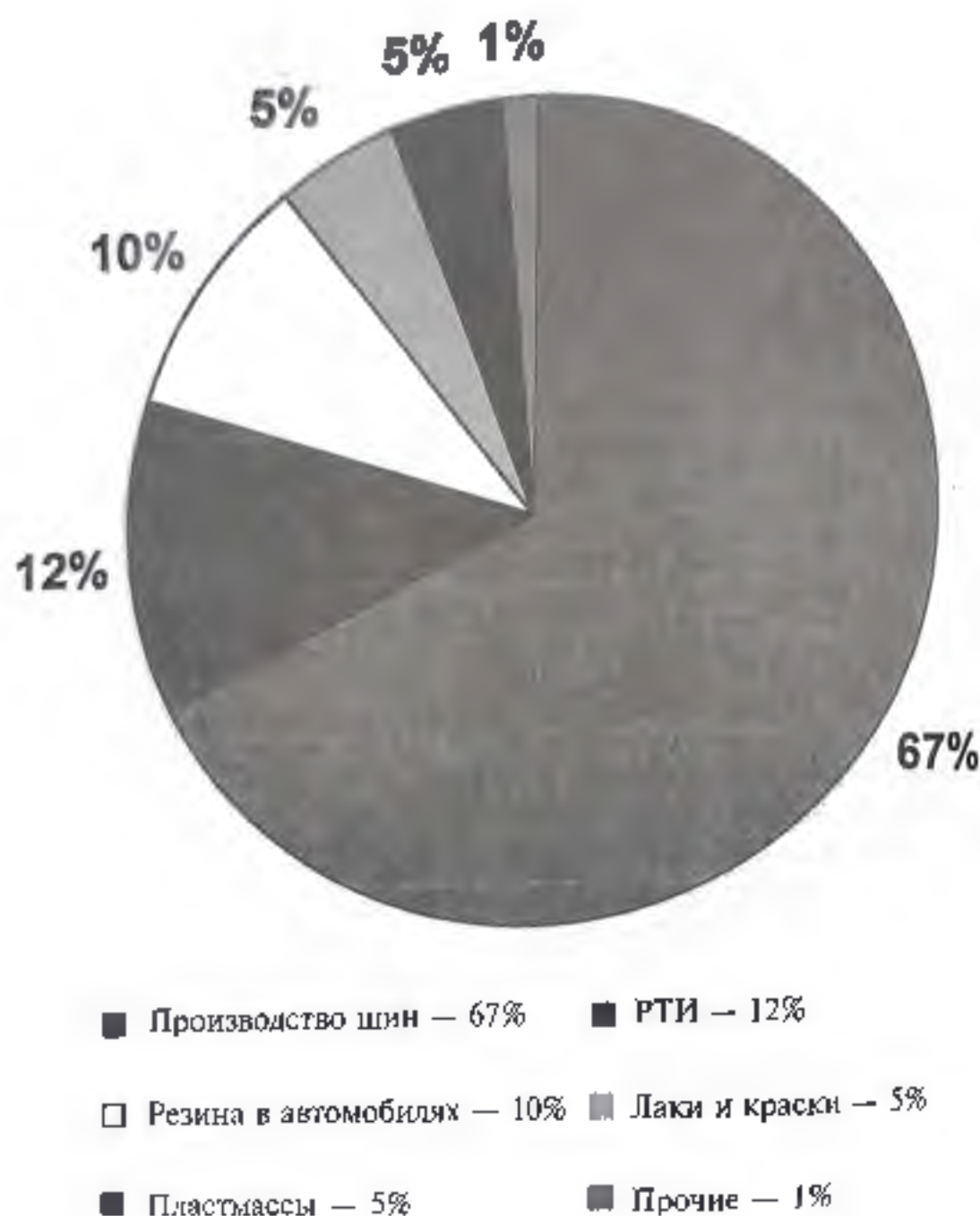


Рис. 1. Потребление технического углерода. Мировое потребление 6,15 млн т/год

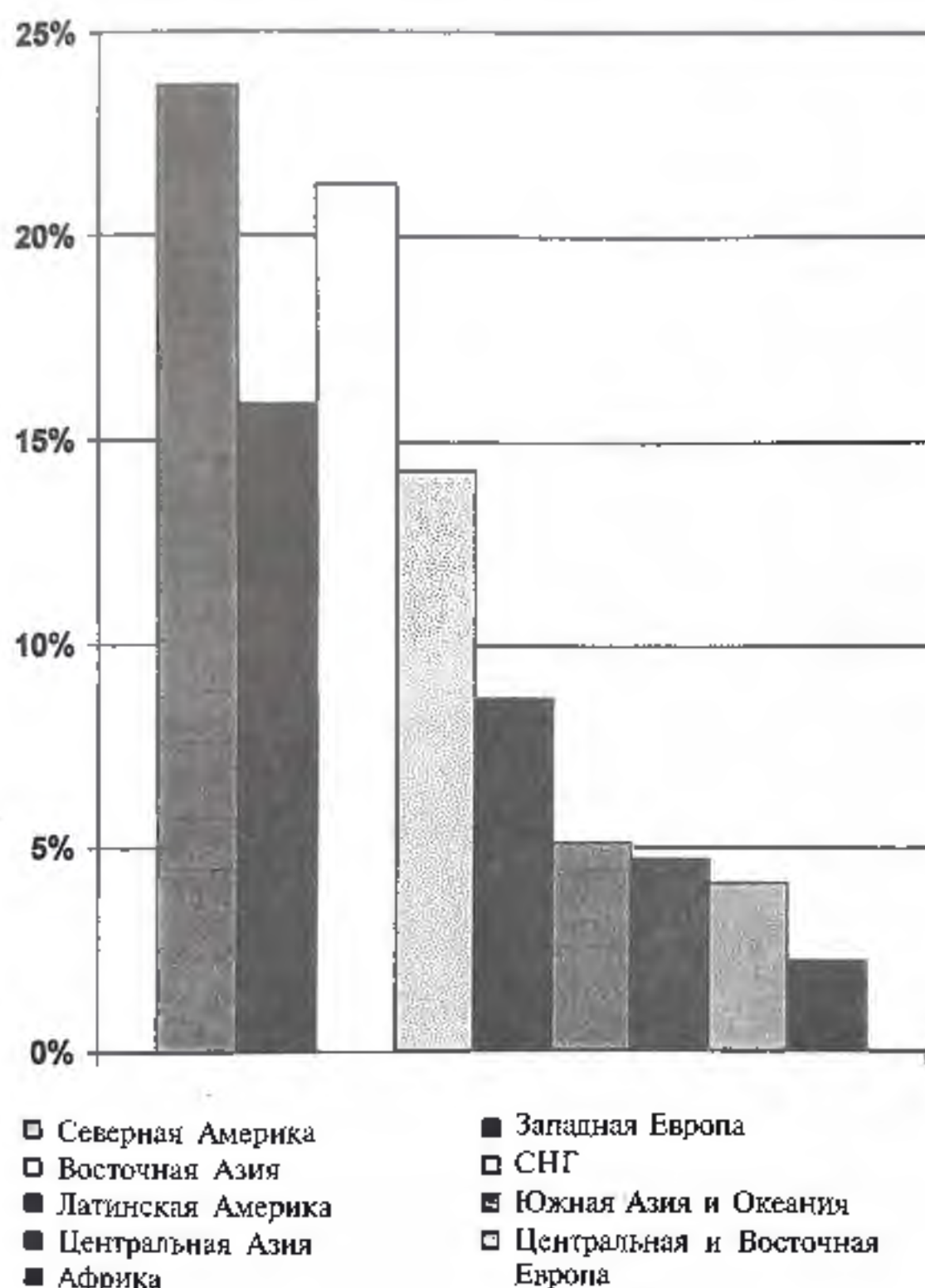


Рис. 2. Распределение мощностей по производству технического углерода по регионам

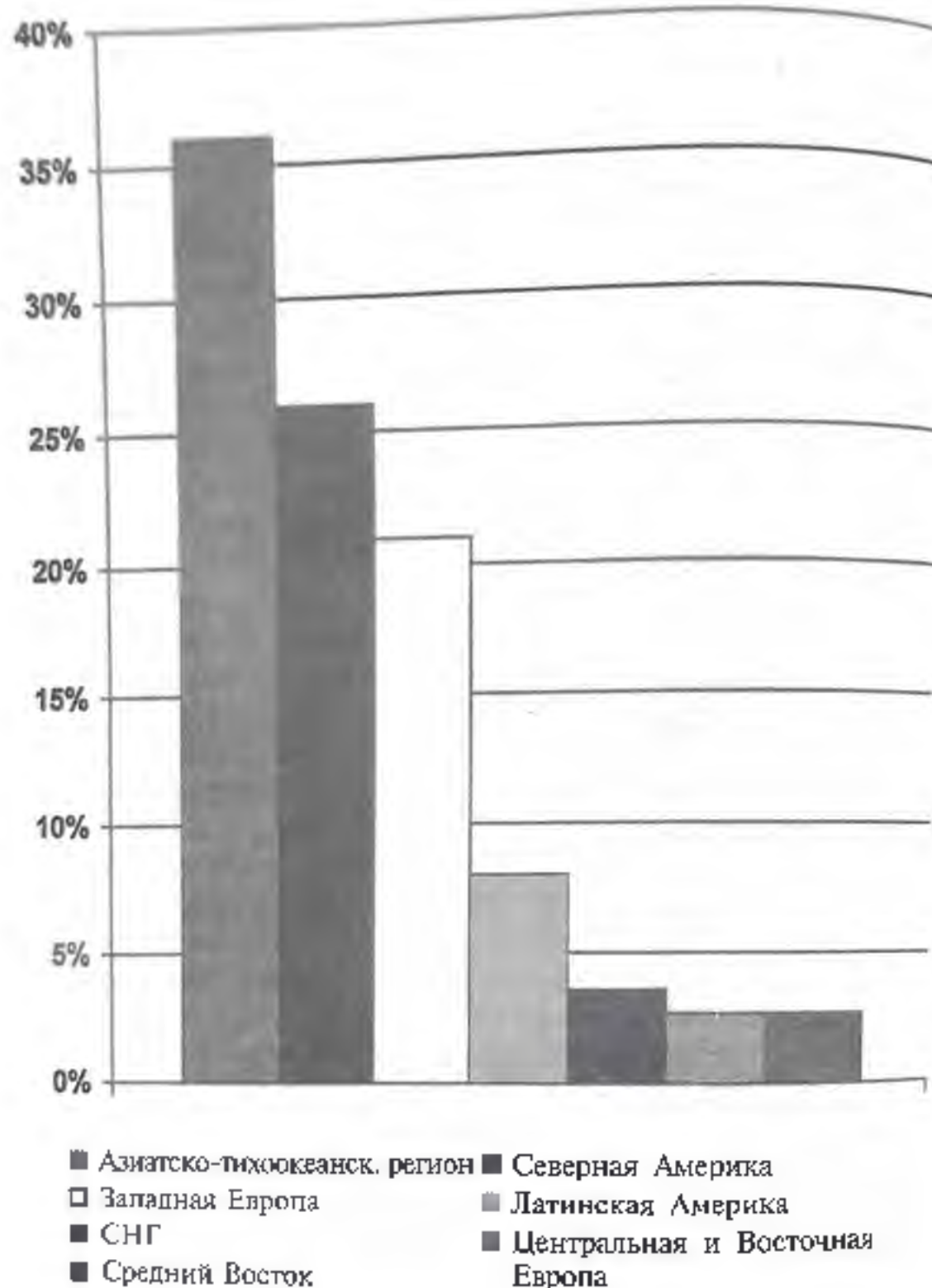


Рис. 3. Погребление технического углерода по регионам на 2005 год

ми компаниями. В последние годы построены новые заводы в Индонезии, Тайланде, Индии, Египте, Канаде. Типовая мощность заводов составляет около 100 т/г. Численность работающих составляет около 100 человек без учета ремонтных служб. Капитальные затраты на строительство одного завода составляют до 120 млн американских долларов.

Мощности российских заводов в западной литературе переоцениваются, вероятно, эта величина не превышает 600 тыс. т/г (более точных данных нет), а коэффициент их использования немногим превышает 60%. По объему производства ТУ Россия в настоящее время занимает 5—6 место в мире (в конце 80-х годов первое место с объемом производства 1350 тыс. т/г.) Структура потребления ТУ в России несколько отличается от структуры потребления ведущими странами, а именно в России выше доля полуактивных марок, которая составляет 46% против 35% (рис. 4).

Отсутствие согласованной координации между производителями и потребителями, полная децентрализация управления подотраслью, отсутствие научных исследований, сужение внутреннего рынка в ближайшей перспективе могут привести к заметному снижению качества ТУ и ухудшению экономической эффективности.

Кратко рассмотрим хронологический ход развития основного — печного способа производства ТУ. Известно, что начало промышленного производства ТУ относят к 1872 году, когда в З. Виргинии была построена сажекопильня. Современная промышленность базируется на основном печном способе, разработанном в 1922 году компанией «Филипс Петролеум». Этот процесс получил истинное развитие лишь в годы второй мировой войны. Рассматривая ход исторического развития производства технического углерода (сажи), можно выделить ряд основных периодов (рис. 5). Первый период характеризовался освоением печного процесса производства технического углерода из газообразного сырья. Использование синтетического каучука стимулировало развитие этого процесса и в итоге привело ко второму периоду, возникновению процесса получения технического углерода из жидкого углеводородного сырья, обеспечивающего как повышенное качество, так и высокий выход. Этот период характеризуется усилением исследовательской и патентной деятельности фирм, но сокращается число публикаций, раскрывающих существо процессов. Перестают публиковаться даже статистические данные о выпуске техни-

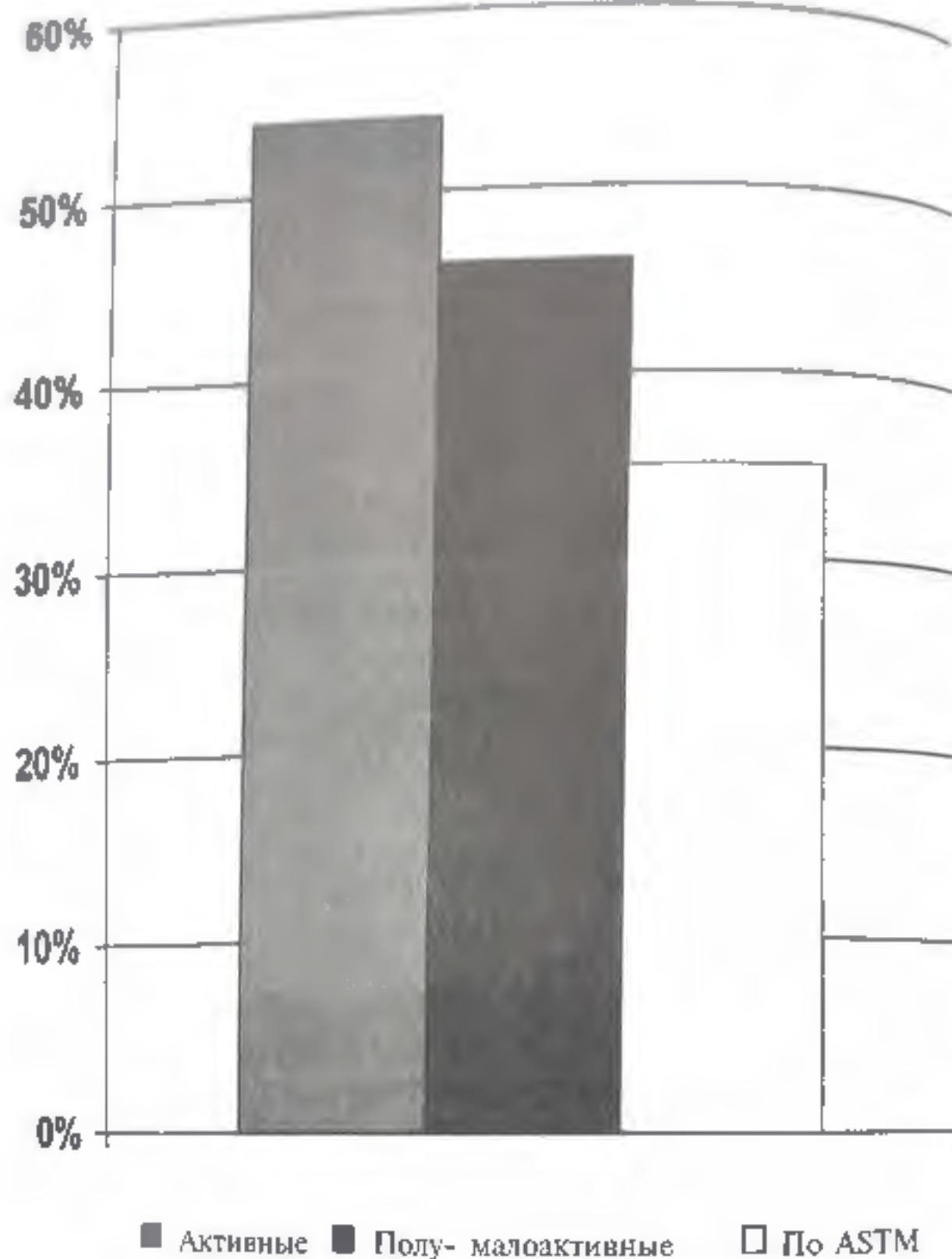


Рис. 4. Структура производства технического углерода в России

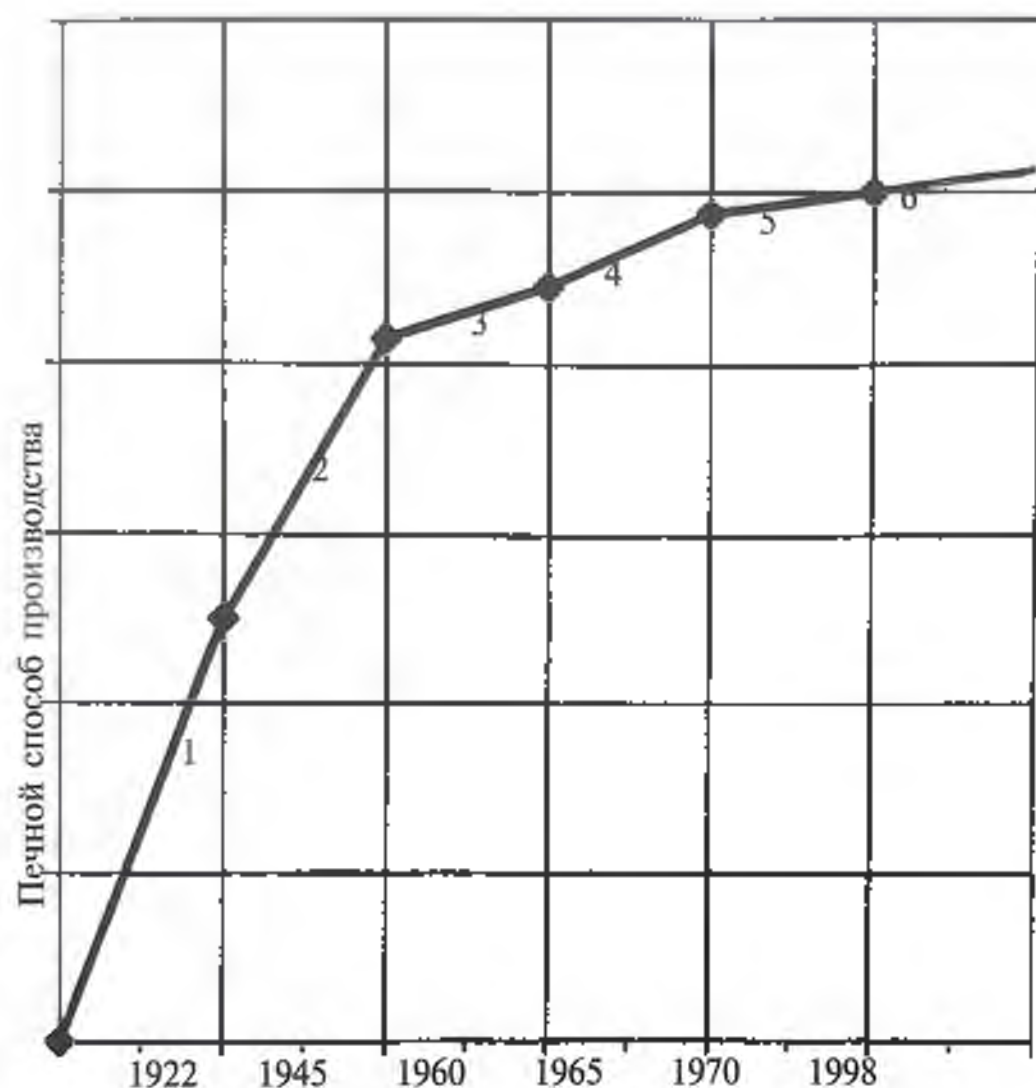


Рис. 5. Технологический ход развития печного процесса: 1 – освоение печного процесса из газообразного сырья; 2 – внедрение способов из жидкого углеводородного сырья; 3 – производство высокодисперсных марок; 4 – повышение роли морфологии; 5 – производство улучшенных марок (improved); 6 – «нано-структурные» марки

ческого углерода отдельными заводами и фирмами. При этом прямо указывается, что это делается во избежание раскрытия секрета фирм. Особенно это касается США.

Третий период характеризуется усилением конкуренции, использованием технологий, оборудования, патентов и капиталов фирм США. В ряде стран выпускаются аналоги или те же типы технического углерода, что и в США. В России закладывается основа современной промышленности технического углерода. Уделяется главное внимание получению высокоизносоустойчивого технического углерода с повышенной дисперсностью (типа HAF, JSAF).

Следующий период характеризуется стремлением сокращения ассортимента технического углерода для шинной промышленности. Рост удельной поверхности технического углерода сопряжен с возрастанием трудности переработки в резиновом производстве, что налагает ограничения с пределом в 100—110 м²/г. Дальнейшее повышение усиливающих свойств реализуется повышением структурности — степени развития и разветвления параграфитовых структур (первичных агрегатов). Уделяется внимание морфологическому строению структурно-дисперсных единиц. При этом улучшаются технологические свойства резиновых смесей, возрастает износостойкость шин. Происходит плавный переход в следующую пятую стадию производства так называемых «улучшенных» марок технического углерода фирмы «Sabot» (таблица 6). Несмотря на то, что агрегаты «улучшенной» марки технического углерода состоят из частиц большего размера — 28 нм. против 23 нм, величина граничной поверхности агрегатов оказывается для него на 25% выше, чем у обычного технического углерода. Очевидно, именно этим обеспечивается возможность взаимодействия с большим количеством адсорбата. Путем изменения условий формирования агрегатов в ходе процесса получения технического углерода обеспечивается возможность регулирования величины граничной поверхности. При равном числе частиц (рис. 7) для «улучшенного» образца достигается более высокий уровень значения граничной поверхности, причем с ростом числа частиц в агрегате для этого образца характерно более медленное убывание.

Сопоставление данных структурного и химического анализа образцов технического углерода, полученных в различных условиях показывает, что особое значение в степени упорядоченности углеродной структуры имеют дефекты, связанные с присутствием

Таблица 6

**ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТИ
ТЕХУГЛЕРОДА**

Наименование показателей	Серийная	Улучшенная
Среднеарифметический диаметр сфероидальных частиц в агрегате, Нм	23	28
Удельная геометрическая поверхность, г/м ²	99	97
Удельная поверхность по адсорбции иода, г/м ²	112	+98
Удельная внешняя поверхность по адсорбции ПАВ-1019, г/м ²	95	98
Удельная поверхность по электронному микроскопу, г/м ²	122	101
Площадь проекции агрегата, Нм ²	26000	15000
Удельная граничная ^х поверхность, г/м ²	63	85
Среднее число частиц в агрегате, штук	158	55

$$x/S_r = \frac{S_{\text{ар.}}}{V_{\text{ар.}} \cdot x\bar{n}_{\text{г.у.}}}$$

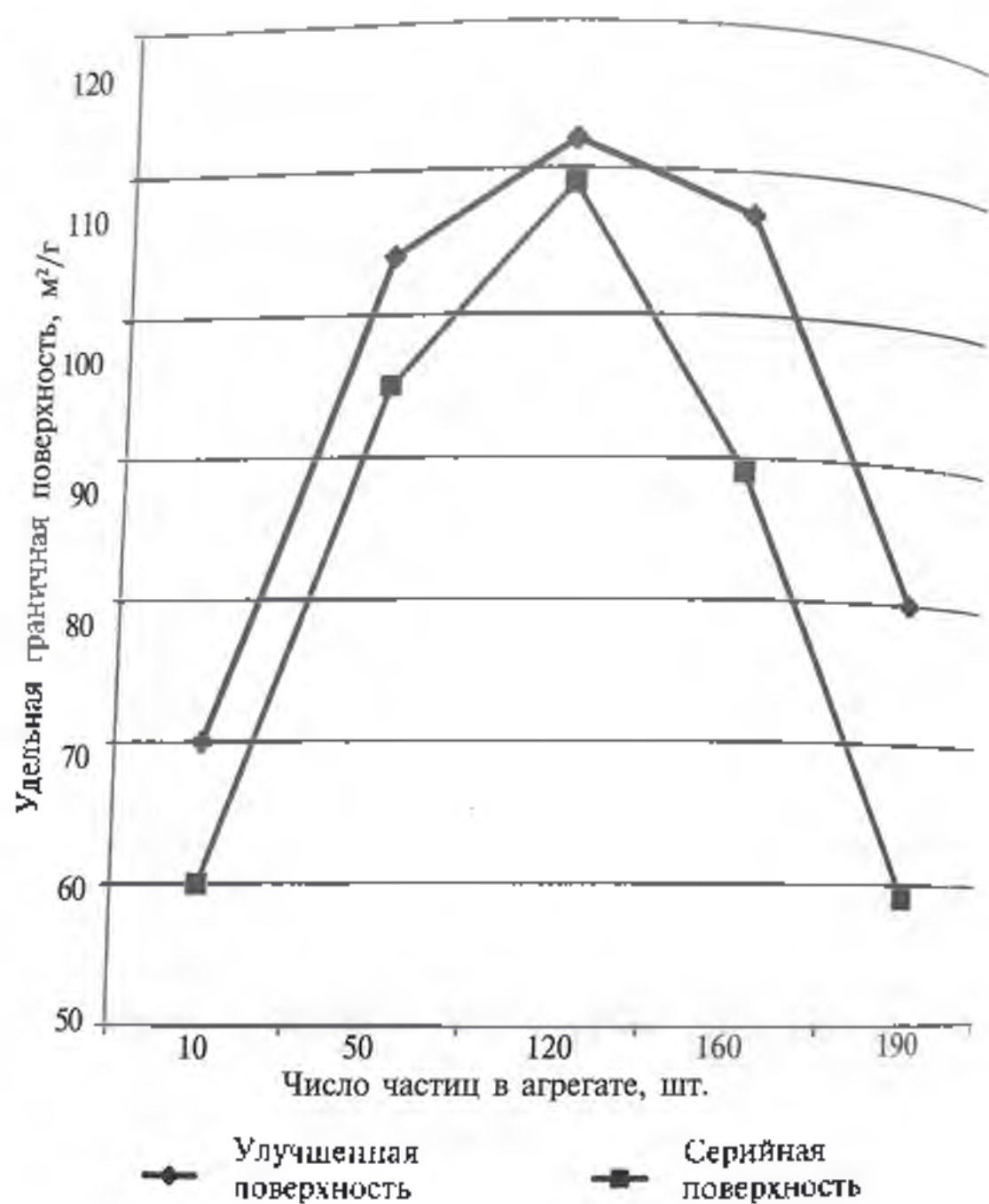


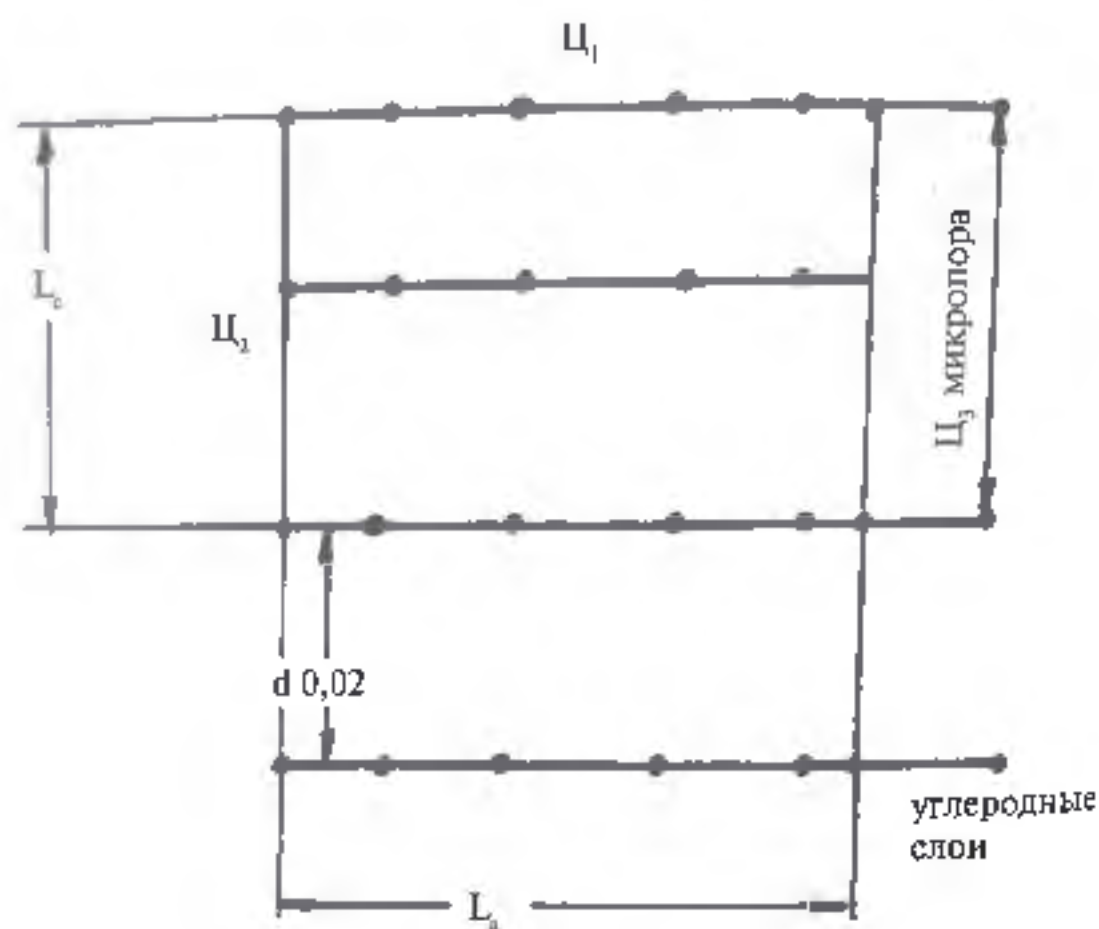
Рис. 7. Кинетика изменения граничной поверхности

в структуре углеродных слоев различных гетероатомов. Причем важно не только общее содержание дефектов, но и характер их локализации, связи с углеродной матрицей и между собой (рис. 8).

Представляется важным на какой стадии сажеобразования происходит возникновение дефектов. Во всяком случае модификация уже готового технического углерода не всегда будет способствовать повышению усиливающих свойств. Роль неуглеродных атомов в адсорбционных взаимодействиях не ограничивается только вкладом функциональных групп, в которые они входят. Не менее важны вызываемые ими нарушения и искажения углерод-углеродных связей. Обнаружено, что начиная с 400°C начинаются изменения в степени упорядоченности: с ростом температуры и продолжительности однородности (т.е. снижение концентрации дефектов) прогрессирует и снижаются адсорбционная активность и эффект усиливающей способности технического углерода. Очевидно, что наибольшее влияние на степень неупорядоченности (дефектность) углеродных слоев должно оказывать разнообразие состава и строения сырья и в особенности неуглеродных атомов. Вопрос лишь в способе, своевременности и количестве вводимого носителя дефектности.

Оценка структурных характеристик улучшенных марок технического углерода показывает, что одним из отличий технологии получения по сравнению с традиционной технологией является введение кислорода на ранних стадиях, возможно и в сырье (рис. 9). Попытка оценить дефектность структуры технического углерода, полученного из сырья с различным содержанием асфальтенов (основных носителей гетероатомов в сырье) и при различном способе подготовки (ультразвуковая обработка) показывает (рис. 10), что ультразвуковая обработка не является, однако, определяющим фактором в формировании структуры технического углерода. Основную роль в структурообразовании играет природа сырья, а обработка его, возможно, меняет соотношения одновременно протекающих составных частей процесса, таких как формирование слоев, их взаимная укладка в пачки, организация структуры сажевого агрегата.

Отметим, что величины оцениваемые рентгеноструктурным анализом имеют смысл лишь статистических оценок размеров тех областей материала, в которых концентрация дефектов не настолько велика, чтобы нарушать когерентность рассеяния рентгеновских лучей, т.е. величины межслоистого расстояния и размеры ОКР



Центры адсорбции:

Ц_1 — слабой

Ц_2 — сильной

Ц_3 — очень сильной

Рис. 8. Потенциальные места локализации дефектов

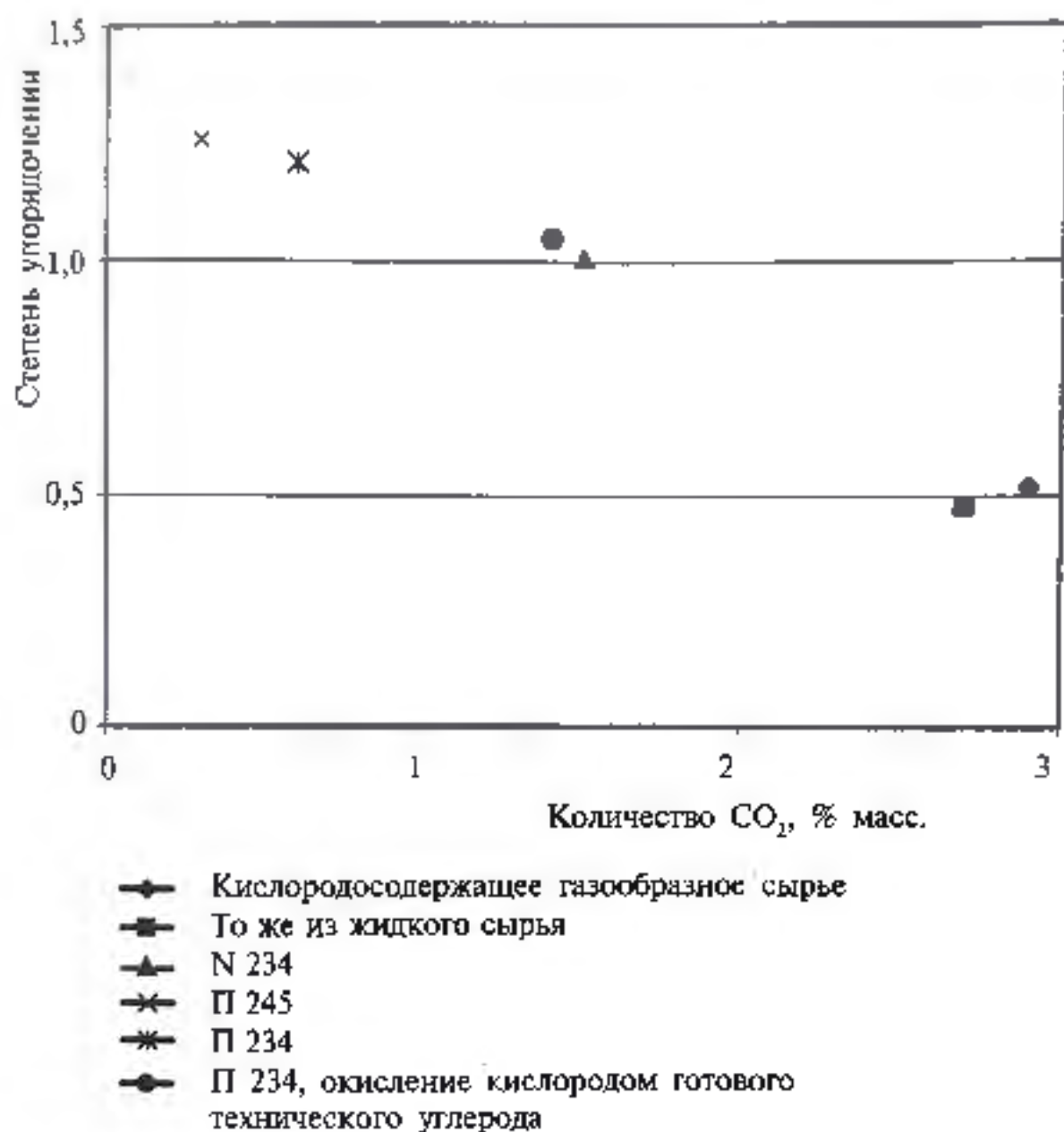


Рис. 9. Связь между степенью упорядочения графитоподобных слоев и количеством кислорода, выделяющимся при прогреве до 1000°C

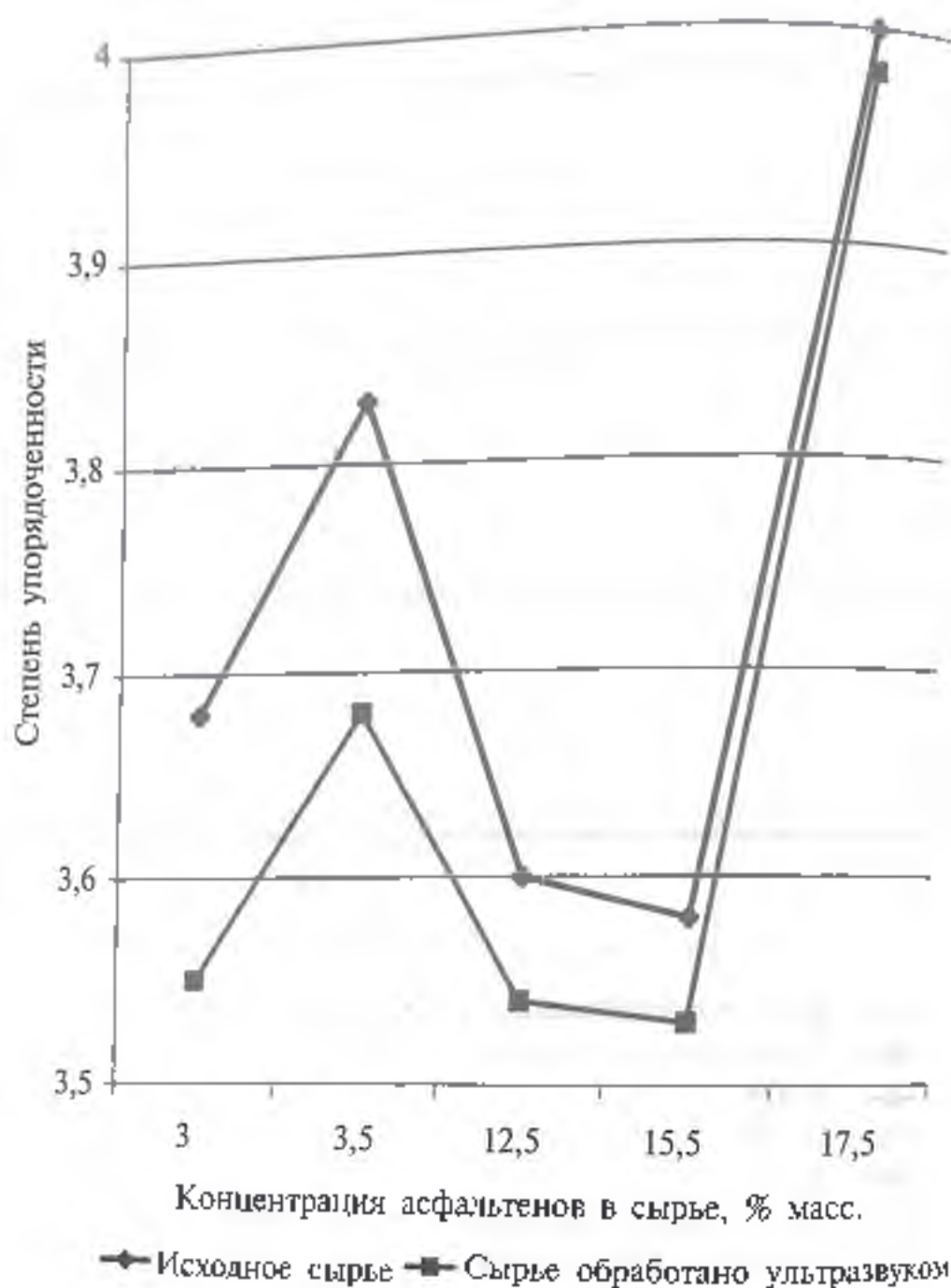


Рис. 10. Влияние состава сырья и его обработки на общую дефектность структуры технического углерода

L_a и L_c не являются абсолютными и независимыми показателями процессов структурной перестройки в углеродных материалах.

Совершенствование технологии производства технического углерода в последнее время было направлено главным образом на создание таких марок и типов, которые могли бы удовлетворить требования потребителей. Например, основной потребитель технического углерода — шинная промышленность — ищет в техническом углероде, который повышает безопасность (в частности, высокое сцепление с мокрой дорогой), одновременно обеспечивает низкий расход топлива (низкое сопротивление качению) и высокую долговечность шин (высокую износостойкость). Приоритетное значение как для грузовых, так и для легковых шин придается снижению сопротивления качению. Установлено, что уменьшение расхода топлива на 1% может быть достигнуто в результате снижения сопротивления качению на 3%. Применяя новые поколения технического углерода можно удовлетворить требования о снижении сопротивления качению. На рис. 11 приведены новые типы и перспективные технологии технического углерода, обеспечивающие как повышение степени диспергирования в смесях, так и повышение экологической безопасности.

В мировой резиновой промышленности быстро растет потребление светлых наполнителей-кремнекислоты, крахмала, силикотеля, цеолитов и др.

Но оценкам компании «Дегусса-Хюльс» их выпуск составит к 2005 году от 300 до 800 тыс. т/год, причем в 3. Европе будет производиться меньше 120 тыс. т. По расчетам этой компании к 2005 году 85% легковых и 15% грузовых шин будут выпускаться с использованием светлых наполнителей. Однако в США использование светлых наполнителей для шин не получило столь большого развития, что объясняется высоким качеством дорожного покрытия в США.

Следует отметить, что ведущая роль сохраняется за техническим углеродом и в основном будет практиковаться совместное использование наполнителей темных и светлых. Хотя в дальней перспективе с возможным исчерпанием органического углеводородного сырья придется ориентироваться на минеральное сырье.

Далее кратко рассмотрим новые поколения наполнителей, разработанные и разрабатываемые ведущими мировыми фирмами,

В ряде работ, представленных сотрудниками фирмами Дегусса-Хюльс, предлагается вниманию потребителей новое поколение се-

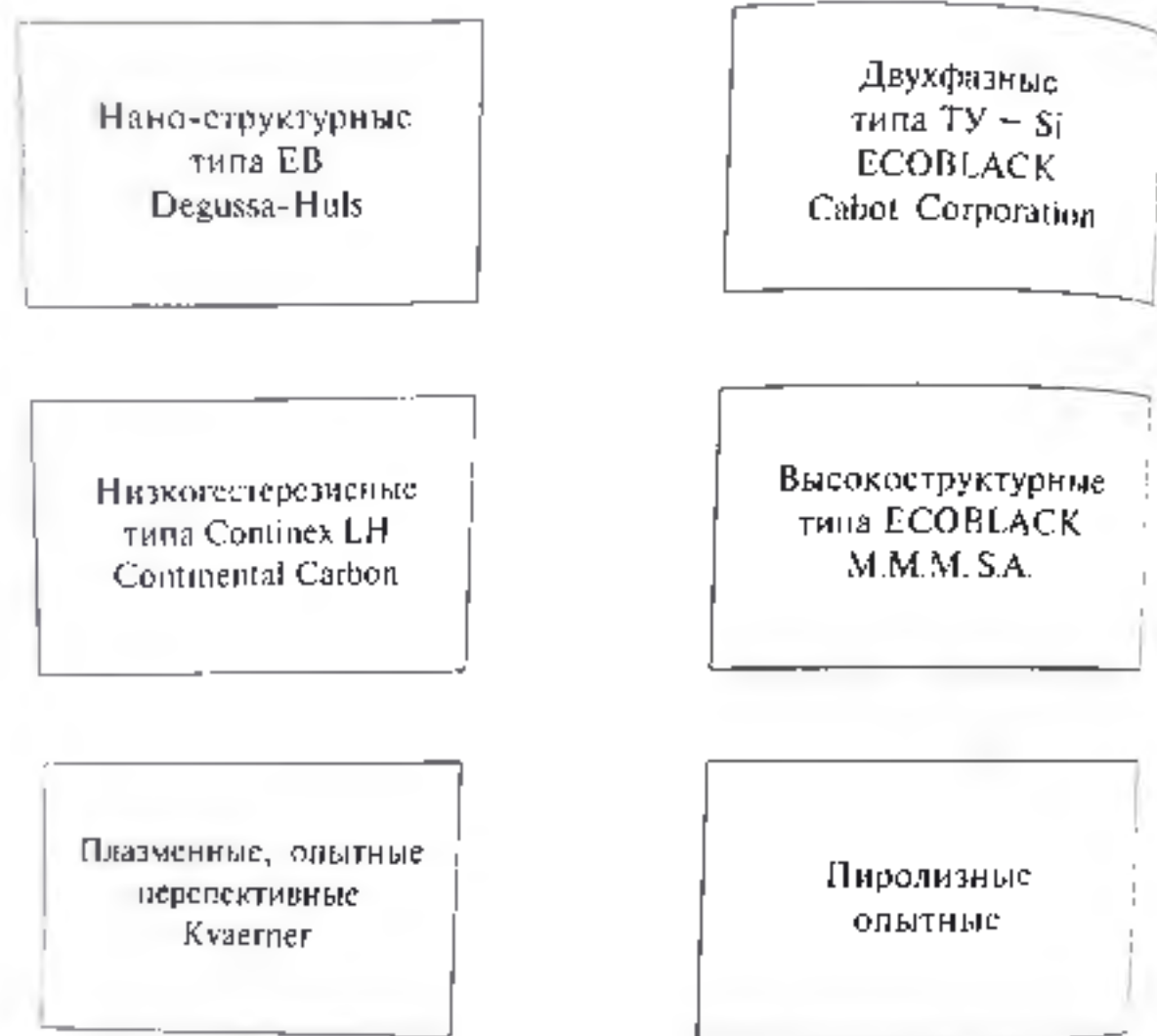
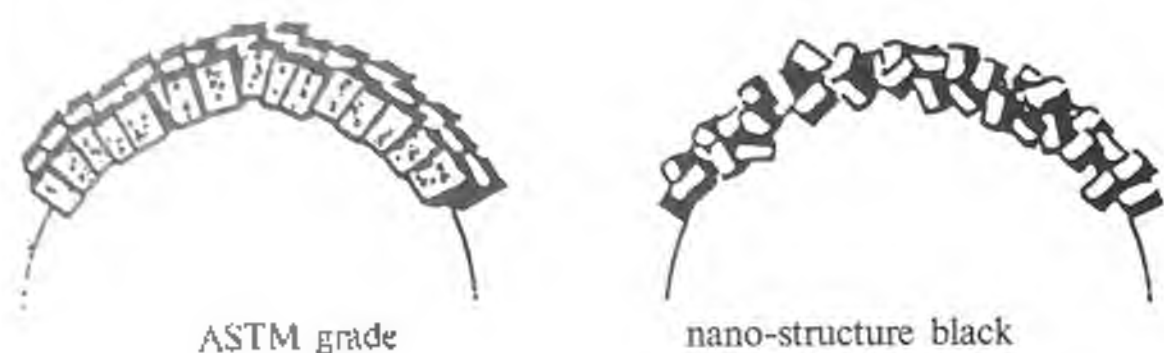


Рис. 11. Новые типы и процессы производства технического углерода

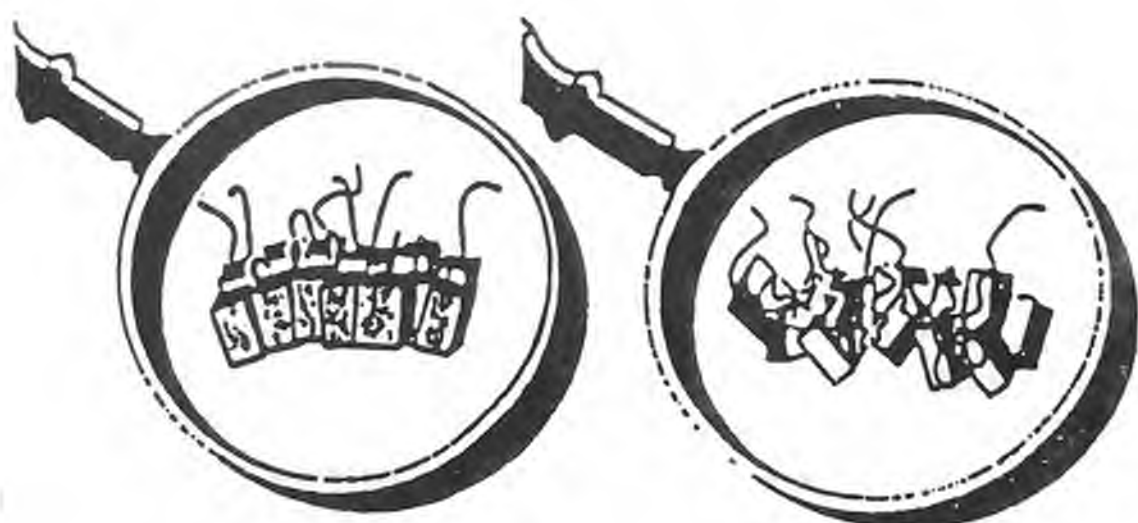
мейства технического углерода под общим названием нано-структурные марки технического углерода. Отмечается, что это углерод с модифицированной поверхностью, причем модификация осуществляется непосредственно в реакторах печного процесса при их получении. Никаких подробностей и деталей о сырье и способе производства не приводится. Каковы же главные отличительные особенности этих марок? Прежде всего авторы отмечают необыкновенно высокую неоднородность поверхности (шероховатость), которая способствует повышению сил взаимодействия с каучуком. Благодаря узкому распределению размеров агрегатов с ограниченным количеством больших агрегатов эти марки технического углерода обеспечивают низкий гистерезис и одновременно улучшают сопротивление износу по сравнению с традиционными марками. Краткая характеристика этих марок технического углерода в сравнении с традиционными аналогами приводится в таблице 12. Следует особо отметить, что аналитическая характеристика новых марок технического углерода стандартными методами испытания практически невозможна. Для расшифровки особенностей технического углерода нового поколения необходимо использовать сложные аналитические приборы, такие как сканирующий туннельный (СТМ) и атомный силовой (АРМ) микроскопы, способные профилировать структуру поверхности саж с разрешающей способностью ниже уровня нанометра. Интерпретация данных сканирования позволяет отметить (по мнению авторов), что поверхность технического углерода состоит из большого количества графитоподобных кристаллов. Различия от традиционных марок технического углерода сводятся к тому, что последние имеют больший размер 1—1,5 нм для N 220 по сравнению с ЕВ 111 (0,5—0,8 нм) и более упорядочены. Модель поверхности этих двух типов технического углерода представлена на рис. 13. Гладкая поверхность частиц обычного технического углерода состоит преимущественно из ровных базисных плоскостей с низкой энергией поверхности (П-1, см. рис. 8) и обеспечивает слабое механо-физико-химическое взаимодействие с цепями полимера. Грубая поверхность наноструктурного технического углерода с большим числом выступов (Ц-2, Ц-3, рис. 8) обладает высокой энергией, обеспечивая сильное взаимодействие с полимером. При это устраняется или уменьшается проскальзывание молекул полимера вдоль поверхности частиц технического углерода, которое является основным механизмом гистерезиса в наполненных вулканизатах. В итоге снижа-

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
НАНО-СТРУКТУРНЫХ И ТРАДИЦИОННЫХ
МАРОК ТЕХУТЛЕРОДА**

Наименование показателей	Нормальноструктурные		Высокоструктурные	
	N 220 ASTM	EB 111	N 356 ASTM	EB 145
Удельная поверхность (БЭТ), м ² /г	115	117	93	96
Удельная поверхность (ЦТАБ), м ² /г	111	113	90	88
Абсорбция иода мг/г	121	122	93	103
Абсорбция ДБФ, мл/100 г	114	113	153	147
Абсорбция ДБФ после сжатия, мл/100 г	98	98	110	106
Сила окраски	115	115	105	94
Распределение агрегатов по размерам:				
– средний размер, нм	77	111	104	140
– ширина, нм	26	72	31	74
– ширина на 1/2 высоты, нм	54	74	71	96
– фракция > 150 нм, %	2-4	17	7	37
Средний размер кристаллитов, нм	1,2	0,7	–	–
Уменьшение lg η /60°C – разность, %	–	-11,8	–	-12,2
Износостойкость, мм	–	–	54	58



Модель поверхности частиц технического углерода



Модель адсорбции большого числа сегментов полимера
на техническом углероде

Рис. 13. Характеристика нано-структурного технического углерода

ется ($tg \delta/60^\circ C$). С целью улучшения показателей по износу в последних сообщениях фирмы Дегусса отмечается, что путем тщательного регулируемого производственного процесса получены наноструктурные марки технического углерода EB155 и EB167 с более узким распределением агрегатов по размеру со значительно уменьшенной фракцией агрегатов более 150 нм (снижение на 10–15%). Эти изменения позволило улучшить износостойкость при незначительном изменении $tg \delta$.

В течение последних лет фирмой Cabot Corporation создано новое поколение наполнителей известное под торговой маркой ESOBLACK. Это двухфазный наполнитель для резин на основе углерода с заметным количеством кремниевой кислоты (до 8% масс). По мнению фирмы этот усилитель по качеству не уступает светлым наполнителям. В чем принципиальное отличие наполнителя ESOBLACK — от технического углерода традиционных марок? Если эффективность взаимодействия технического углерода и полимера в основном определяются наличием (составом, количеством) функциональных групп для конкретного сшивающего агента, а также размерами кристаллитов, обеспечивающих шероховатость поверхности углерода, то здесь эффект усиления достигается иным путем. Обычно эффективность взаимодействия технического углерода и полимера в основном определяются наличием (составом и концентрацией) соответствующих функциональных групп на поверхности для конкретного сшивающего агента, а также размерами кристаллитов, обеспечивающих «шероховатость» поверхности и количества возможных контактов. В противоположность вышесказанному уменьшение размеров кристаллитов и количества дефектов на поверхности технического углерода достигаются через совместное испарение и участие в сажеобразовании (co-fuming) углеводородного сырья и присадки (допинг-агента), т.е. образование сажи и ее агрегатов протекает в присутствии второй фазы. Например, если кремнийсодержащий компонент вводится в сажу в процессе формирования частицы, то рост областей квазиграфитированного углерода ограничивается кремниевой фазой, при этом увеличивается число краев (ребер) и дефектов, т.е. то, что принято называть активными центрами. Аморфная структура, образовавшаяся при этом в высокоструктурном пламени, способствует случайному неравномерному распределению кислородосодержащих групп кремния ($-Si-OH$), образующихся при закалке водой и последующих этапах процесса. В результате изменяется соотношение аморф-

ной и кристаллической фаз углерода, а поверхность наполнителя приобретает свойства желательные для сшивающего агента, который реагирует с функциональными группами как углеродной, так и кремниевой составляющих наполнителя.

Изменяя тип и количество допинг-агента, соответственно и морфологию наполнителя, можно получать продукты с новыми свойствами.

Краткая характеристика двухфазного углерод-кремниевый наполнителя приведена в табл. 14.

Двухфазный углерод-кремниевый наполнитель в сравнении с техническим углеродом характеризуется высоким содержанием кремния, высокой неоднородной поверхностью и низким значением красящей силы. Суммарная информация о свойствах углерод-кремниевых наполнителей, полученная на основе физико-химических и инструментальных анализов позволяет считать, что этот наполнитель состоит из двух фаз, а именно углеродной фазы с небольшими кремниевыми областями расположенными в углеродной матрице. При смешении с полимером эти наполнители характеризуются высоким взаимодействием наполнитель-полимер по сравнению с физической смесью технического углерода и кремниевой кислоты; а также низким взаимодействием наполнитель-наполнитель по сравнению с традиционным техническим углеродом или кремниевой кислотой с сопоставимой дисперсностью. Наполнители ESOBLACK показывают уменьшение сопротивления качению и теплообразования в протекторах грузовых шин на основе натурального каучука. В то же время уровень сопротивления износу сохранился на уровне технического углерода N234.

Континенталь карбон компани (Continental Carbon Company) разработал технологию получения нового поколения технического углерода получившую название Continex Low Histeresis (LH) — низкогистерезисная. Эти марки технического углерода дают существенное улучшение сопротивления качению и износостойкости, чем следует ожидать по их аналитической характеристике. Марки Continex LH характеризуются высокой структурностью, широким распределением размера частиц и агрегатов, поверхностной неоднородностью и шероховатостью. Кроме того они дают высокий уровень связанного каучука, чем традиционные сажи, что очевидно связано с высокой поверхностной активностью. Марки LH20 можно использовать вместо N234 и N220 в протекторах грузовых

ХАРАКТЕРИСТИКА ДВУХФАЗНОГО УГЛЕРОДКРЕМНИЕВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Наименование показателей	CRX		N 234	ECOBBLACK		Regal 300
	2000	2002		SF-H	SF-L	
Содержание Si, % масс.	4,84	3,50	0,03	7,69	2,74	0,01
Удельная поверхность, м ² /г:						
– по азоту	154	91	123	152	139	82
– по ЦТАБ	122	87	121	124	121	80
Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г	101	99	101	–	–	69
Ig _{max} , % относит.	97	78	100	–	–	–

Средние размеры: – доменов коллоидной кремнекислоты равны
0,55–0,65 Нм;

– кристаллитов техуглерода – в пределах 2 Нм

шин на основе натурального каучука. Краткая характеристика некоторых марок технического углерода, полученных по технологии Continex LH приведена в таблице 15. Обращает внимание, наряду с высокой структурностью, малое значение окрашивания экстракта толуола. Последнее связано с более плотным характером продуктов адсорбированных на поверхности технического углерода или наличием на поверхности центров с высокой активностью. Последнее находит подтверждение большим количеством связанного эластомера в резине. Следует отметить, что по данным фирмы производителя технический углерод марок Continelux LH дороже их традиционных аналогов на 5—10%, однако преимущество от применения много больше расходов.

Компания «M.M.M.S.A.» первоначально создала технологию для получения технического углерода, подобного ацетиленовому, для сухих элементов батареек питания. Этот процесс основывался на технологии газификации топлива фирмы Шелл, где сажа была побочным продуктом.

В последующем на этой основе была разработана технология для производства технического углерода для резиновых изделий и пластиков. Продукция этой фирмы известна под маркой Ensaco. Характеристика некоторых типов представлена в таблице 16. Отличительная особенность этих марок технического углерода низкая удельная поверхность и очень высокая структура, причем депрессия структурности после сжатия очень высока и составляет более 40%. Обращает внимание очень низкое содержание серы, золы, грита и влаги, что является результатом особенностей технологии. Образцы Ensaco имеют более открытую структуру по сравнению с ацетиленовыми сажами, а природа кристаллов отличается как от ацетиленовой, так и традиционных печных саж. Столь большое различие структуры свойств обусловлено оформлением технологического процесса. Хотя и МММ-процесс можно отнести к печным процессам, однако аэродинамические и термодинамические условия способствуют получению материала с иными свойствами. Важным отличием является исключение ввода присадок и воды для заделки продуктов реакции.

Фирма рекомендует применять эти новые марки технического углерода для:

- низкогистерезисных протекторных резин для легковых шин (Ensaco-150);
- высоконаполненных протекторных смесей (Ensaco-250);

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХУГЛЕРОДА CONTINEX LH

Наименование показателей	LH ₁	N 339	LH 20	N 234
Удельная поверхность, м ² /г:				
– по азоту	91	92	106	119
– по ЦТАБ	92	94	102	121
Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г:				
– при нормальном давлении	143	122	134	126
– после сжатия	110	99	109	102
Окрашивание экстракта толуола, %	50	96	38	94
Связанный каучук, %	38	3	–	–
Igδ/70°C (относительный индекс)	100	81	77	68

ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕХУГЛЕРОДА ENSACO

Наименование показателей	En-150	En-200	En-250
Размер частиц	45	44	40
Удельная поверхность по азоту, м ² /г	45	54	65
Абсорбция ДБФ, мл/100 г:			
– исходная	165	170	190
– после сжатия	95	95	107
Содержание, % масс.:			
– серы	–	–	0,01
– золы	0,10	0,10	0,01
– летучих	0,10	0,10	0,10
– потери при нагреве до 900°C	0,15	0,15	0,15
– отсева на сите 325 меш.	2ppm	2ppm	2ppm
Насынная плотность гранулированного угля, кг/м ³	220	220	190

— протекторных резин, наполненных силикой, в качестве антистатической добавки (Ensaco-350).

Эти марки технического углерода обеспечивают отличное поведение при экструзии и увеличивают скорость диспергирования технического углерода в резиновых смесях при смешении.

В ряде зарубежных фирм ведутся разработки получения технического углерода по плазменной технологии. До стадии опытного производства доведены эти работы в норвежской компании «Кварнер» (Kvaerner). Этот процесс достаточно перспективен с точки зрения получения чистого углерода и водорода при отсутствии побочных продуктов окисления. По данным компании для производства 10 тыс. т/г технического углерода и 40 млн м³/г водорода потребуется мощность плазменного факела в 10 тыс. кВт. Очевидно по этой технологии первоначально будет целесообразно выпускать специальные типы технического углерода, прежде всего для производства электродов, корбидов металлов, искусственных алмазов и т.п. Возможно главным продуктом этого процесса будет водород, потребность в котором непрерывно возрастает в связи с экологической обстановкой. Другим положительным моментом в развитии плазменного процесса (оговоримся, при наличии электроэнергии) может быть наличие достаточно дешевого низковольтного газа, который в значительных количествах сжигается на факелах на газовых месторождениях.

Вероятно в ближайшие годы найдет промышленную реализацию технология получения технического углерода при пиролизе изношенных шин где выход на перерабатываемое сырье может составить до 30%. Однако несмотря на обилие вторичного сырья этот технический углерод не займет заметного места на мировом рынке прежде всего из-за невысокого качества продукта. Потребление технического углерода из шин не превысит 50 тыс. т/г (по оценкам экспертов) и в основном в неответственных изделиях.

В заключение хотел бы привлечь внимание к вопросу оценки качества углеродных наполнителей. Анализ обширной литературы показывает, что сегодня для сравнительной оценки традиционных и новых поколений технического углерода приходится использовать дорогостоящие и сложные инструментальные методы анализа. Оснащенность подобными приборами многих заводов, особенно в России, очень низка. Практически большинство показателей продукции заводов технического углерода регламентируется технологическим процессом и в характеристики наполнителя, как прави-

ло, не входит. Оценка конечной продукции производится испытаниями в резине. Этот метод как продолжителен, так и трудоемок. Если зарубежные компании-производители технического углерода (США) стремятся строить отношения с потребителем на основе долгосрочных контрактов и при этом производитель гарантирует соответствующее качество, то в России в новых условиях хозяйствования это вызывает определенные трудности. В связи с изложенным назрела безотлагательная необходимость создания экспресс-методов контроля качества как при производстве, так и конечной продукции у производителя и потребителя. Во всяком случае необходимы критические (приемосдаточные) экспрессные методы определения качества технического углерода, основанные на корреляционных зависимостях.

ТЕНДЕНЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ К САЖЕОБРАЗОВАНИЮ

(С. В. Шурупов, А. В. Шестоперова, ВНИИГАЗ)

Технический углерод (техуглерод) — целевой продукт неполного горения или пиролиза углеводородного сырья, находит широкое применение в качестве активного наполнителя в резине и пластмассах с целью модифицирования механических, электрических и оптических свойств эластомеров.

В настоящее время в мире производится около 7 млн т/год техуглерода на более чем 140 заводах, расположенных в 35 странах, из них в России — свыше 300 тыс. т/год.

Ежегодно для производства печного техуглерода в мире потребляется 14—15 млн т жидкого углеводородного сырья. Эффективность использования того или иного сырья определяется, как показателями качества образующегося техуглерода (прежде всего, дисперсностью и структурностью), так и удельным выходом продукта на потребляемое сырье.

До сих пор, основным критерием при выборе сырья для производства печного техуглерода является индекс корреляции (ИК), предложенный Американским горным бюро (the American Bureau of Mines) в 1940 г. (1, 2)

$$\text{ИК} = 473,7d - 456,8 + 48640/T_{\text{кип}}, \quad (1)$$

где $T_{\text{кип}}$ — средняя температура кипения фракции, К;

d — плотность фракции при 20°C, г/см³.

Считается, чем выше ИК, тем больше сажеобразующая способность. Однако ИК не учитывает взаимное влияние компонентов смеси на дисперсность образующегося техуглерода, а характеризует только степень ароматизованности сырья, т.е. отношение С/Н, которое определяет преимущественно выход техуглерода. Поэтому выбор сырья на основании величины ИК не всегда является корректным.

Пиролиз углеводородов в изотермических условиях

Рассмотрим альтернативный метод выбора сырья для производства техуглерода с заданной дисперсностью, который основан на пиролизе углеводородов в изотермических условиях. Изотер-

мичность условий сажеобразования обеспечивается подачей смеси углеводородсодержащих газов в зону постоянной температуры реактора по капилляру, в котором время пребывания смеси в зоне высоких температур < 1 мс, т.е. меньше периода индукции сажеобразования. На рис. 1 приведена схема установки пиролиза углеводородов и их смесей [3–6].

Жидкие углеводороды поступают в реактор из емкости через капилляр за счет давления гелия, которое поддерживают на 5–10 кПа выше, чем давление в камере, где при температуре 250–350°C (350–450°C), в зависимости от температуры кипения образцов, углеводороды мгновенно испаряются и смешиваются с потоком гелия, также подаваемого в камеру. Образующаяся смесь газов через капиллярную трубку с линейной скоростью 95 ± 5 м/с поступает в зону постоянной температуры реактора, где происходит пиролиз углеводородов. Расход смеси газов поддерживают постоянным 2000 ± 100 см³/мин, из них 400 см³/мин — это поток гелия для отдува сажевого аэрозоля.

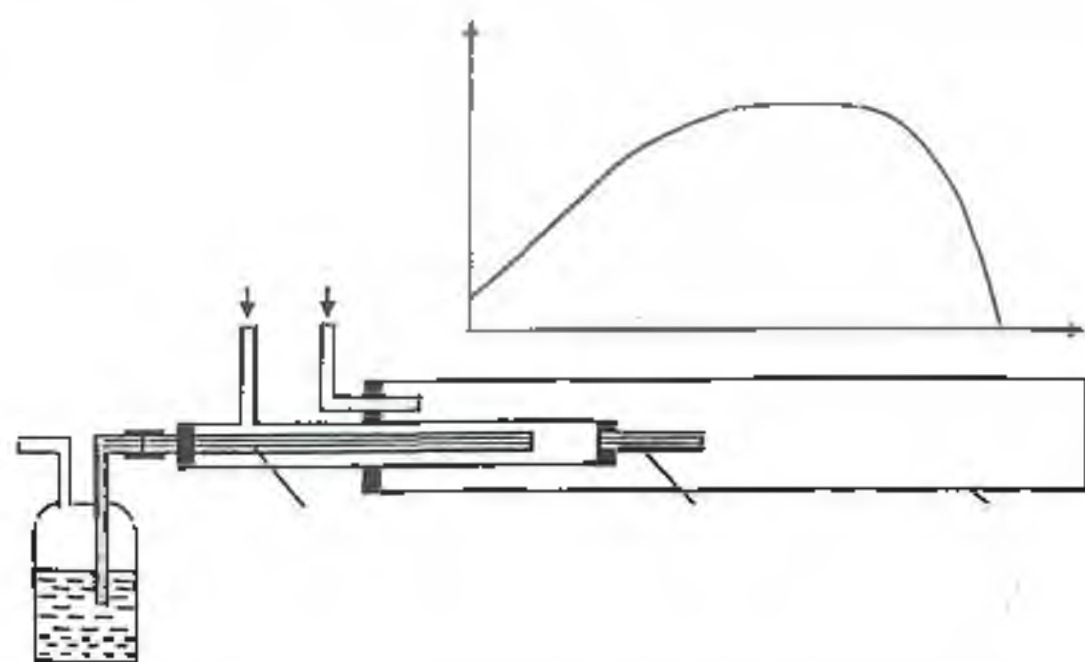


Рис. 1. Схема установки для пиролиза углеводородов в изотермических условиях

Объективным показателем, характеризующим тенденцию углеводородного сырья к сажеобразованию, является число частиц в 1 г сажи (N_0 , г⁻¹), образующейся при его изотермическом пиролизе при постоянном выходе сажи $\alpha = 60$ масс.%. Чем больше N_0 , тем выше тенденция сырья к сажеобразованию.

Число частиц в 1 г сажи рассчитывают по уравнению (3-6):

$$N_0 = 4,6 \cdot 10^8 \cdot S_{уд}^3 \cdot K \cdot \alpha \cdot \rho^2 / \pi \quad (2)$$

где $S_{уд}^3$ — удельная поверхность сажи, м²/г

K — коэффициент, учитывающий число частиц, которые оседают в горячей зоне реактора.

α — выход, масс.%

ρ — истинная плотность частицы, г/см³

В табл. 1 представлены результаты расчета N_0 по уравнению (2) для сажи, образующейся при пиролизе ароматических углеводородов с различным отношением C/H.

Таблица 1

Индекс корреляции и тенденция к сажеобразованию ароматических углеводородов и их смесей при 1200 °С и выходе сажи $\alpha = 60$ масс.%

Углеводород (смесь углеводородов)	Отношение C/H, масс.%	Индекс корреляции	Удельная поверхность ($S_{уд}$), м ² /г	Тенденция к сажеобразованию (N_0), г ⁻¹
Бензол	11,9	97	19,0	$2,44 \times 10^{11}$
Толуол	10,4	81	17,4	$1,87 \times 10^{11}$
n-Ксилол	9,5	78	15,8	$1,39 \times 10^{11}$
Нафталин	14,9	130	21,3	$3,8 \times 10^{11}$
m-Метилнафталин	13,1	134	19,5	$2,62 \times 10^{11}$
Антрацен	16,7	147	29,6	$1,20 \times 10^{12}$
Пирен	19,1	162	36,2	$1,02 \times 10^{12}$
Бензол/Нафталин, масс.%; 85/15	12,4	102	5,3	$7,3 \times 10^{10}$
Бензол/Антрацен, масс.%; 97,75/2,25	12,0	99	4,4	$2,9 \times 10^{10}$

Тот факт, что тенденция к сажеобразованию нафталина, антрацена и пирена при температуре 1200°C в 40—70 раз выше, чем у бензола и его гомологов, является количественным доказательством, почему при производстве техуглерода применяют углеводородное сырье с высоким содержанием ПАУ. Подчеркнем еще раз резкое снижение тенденции к сажеобразованию у ароматических углеводородов и ПАУ, содержащих боковые цепи (3-6).

Выражение (1) позволяет найти ИК для ароматических углеводородов (табл. 1). По аддитивности были рассчитаны ИК для смесей бензола с нафталином и антраценом. Например, для смеси бензол/нафталин, содержащей 15 масс.% нафталина, ИК равен 102 (табл. 1). Однако, при пиролизе этой смеси при 1200°C образуется сажа, число частиц в 1 г которой $N_0 = 7,3 \cdot 10 \text{ г}^{-1}$, что на несколько порядков меньше, чем из бензола или нафталина, пиролизуемых в гелии при тех же концентрациях углеводородов в газовой смеси. Аналогичные результаты были получены при пиролизе смесей бензола с антраценом. Это показывает, что ИК характеризует степень ароматизованности сырья, а не тенденцию смеси углеводородов к сажеобразованию (3-6).

В процессах производства под тенденцией к сажеобразованию обычно понимают выход техуглерода на единицу сырья, который для всех ПАУ одинаково высок. Дисперсные и морфологические характеристики продукта улучшают эмпирическим способом, подбирая для конкретного вида сырья технологический режим (прежде всего температуру и время пребывания сажевого аэрозоля в зоне высоких температур реактора), различные присадки, условия подачи водяного пара в зону реакции и т.д.

В табл. 2 приведены физико-химические показатели и тенденции к сажеобразованию у отдельных сырьевых композитов, а также заводской смеси, составленной из этих композитов и применяемой для производства техуглерода П514, а именно:

- Фенольный экстракт каталитического газойля (композит № 1).
- Единое масло коксохимического производства (композит № 2).
- Антраценовое масло (композит № 3).
- Заводская смесь для производства техуглерода П514. Смесь фенольного экстракта (29,0 масс.%), единого масла (67,7 масс.%) и антраценового масла (3,3 масс.%).

Характеристика сырья и его влияние на выход и дисперсность сажи
(Температура 1200 °С, отношение $S/V=2\text{см}^3/\text{л}$,
время пребывания сажевого аэрозоля 125 мс)

Показатели	Фенольный экстракт (компонит № 1)	Едиковое масло (компонит № 2)	Антраценовое масло (компонит № 3)	Сырьевая смесь
1. Интервал выпадения, °С	280-480	225-420	300-360	280-426
2. Плотность ρ , г/см ³	1,03	1,12	1,05	1,09
6. Молекулярный вес	235	200	180	215
7. Индекс корреляции	110	147	156	140
8. Выход сажи а. масс. %	47,0	55,5	56,1	54,7
9. Удельная поверхность сажи $S_{уд}$, м ² /г	18,6	22,6	27,4	18,5
10. Толщина δ сажеобразо- вания при 1200°С, (N_0), г ⁻¹	$1,8 \times 10^{14}$	$3,8 \times 10^{14}$	$6,7 \times 10^{14}$	$2,1 \times 10^{14}$

Из табл. 2 видно, что ИК, как у исходных композитов, так и заводской смеси, очень высокий. Однако, при пиролизе образца заводской смеси образуется менее дисперсная сажа, чем из исходных композитов. Так число частиц в 1 г сажи, образующейся из заводской смеси, оказалось не намного больше, чем из композита №1, что убедительно доказывает факт ингибирования образования зародыщей сажевых частиц при пиролизе смеси.

Обнаруженный эффект ингибирования зародышеобразования при пиролизе смесей углеводородов, ставит вопрос о целесообразности смешивания дорогих композитов, руководствуясь, главным образом величиной ИК сырьевой смеси.

На рис. 2 приведены фактические значения удельной поверхности техуглерода, полученного при неполном горении каменноугольной смолы (ИК = 161) на промышленной установке фирмы Дегусса (Германия), и сажи, образующейся при изотермическом пиролизе этого же образца в лабораторном реакторе.

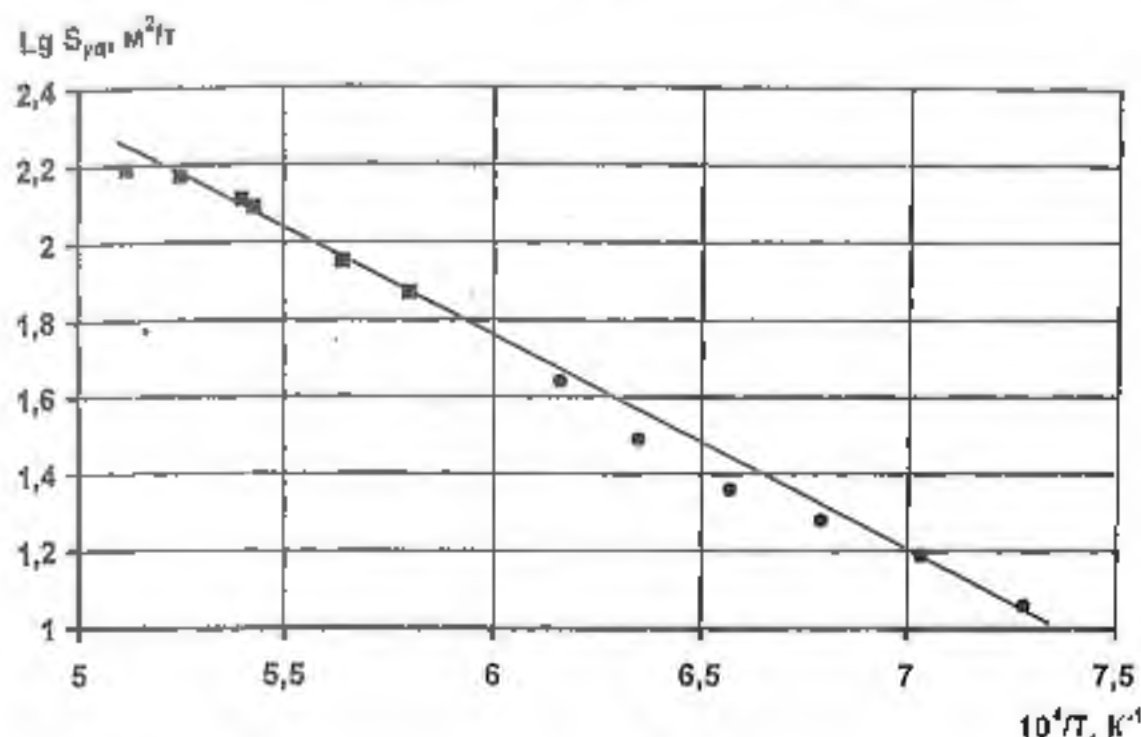


Рис. 2. Удельная поверхность дисперсность углерода в координатах Аррениуса

■ — техуглерод, образующийся при неполном горении каменноугольной смолы в промышленном реакторе.

● — сажа, образующаяся при изотермическом пиролизе каменноугольной смолы.

Рис. 2 убедительно демонстрирует, что удельная поверхность техуглерода и сажи, образующихся при неполном горении и пиролизе каменноугольной смолы, аппроксимируется одним и тем же выражением (4-6):

$$S_{уд} = (10,0 \pm 0,5) 10^4 \exp[(-25000 \pm 140)/RT]$$

где, $S_{уд}$ — удельная поверхность техуглерода (сажи) из каменноугольной смолы при выходе дисперсного продукта $\alpha \approx 60$ масс.%, m^2/g

T — температура пиролиза, K .

Нафталин обладает наибольшей, а метан наименьшей тенденцией к сажеобразованию. Тенденция к сажеобразованию пирена и антрацена немного ниже, чем у нафталина, но во много раз выше, чем у метана или производных бензола. Снижение тенденции к сажеобразованию в ряду бензол $\rightarrow$ толуол $\rightarrow$ п-ксилол, а также

при переходе от нафталина к а-метилнафталину, показывает, что способность углеводорода к образованию дисперсного продукта сильно зависит от его природы, и изменяется при появлении в молекуле углеводорода только одной метильной группы.

Выводы

1. Дано обоснование и формулировка тенденции углеводородов к сажеобразованию, под которой понимают способность углеводорода в заданных условиях пиролиза (фиксированная температура в изотермической зоне реактора, время пребывания сажевого аэрозоля, выход сажи) образовывать дисперсный продукт. Показателем, характеризующим тенденцию углеводородов к сажеобразованию, является число частиц N_0 в 1 г сажи при ее выходе $\alpha = 60$ масс.%. Чем больше N_0 , тем выше тенденция углеводорода (углеводородного сырья) к сажеобразованию.

2. Применяемый в настоящее время способ оценки углеводородного сырья для производства печного техуглерода, основанный на значении ИК, не является корректным, так как этот показатель не учитывает взаимное влияние компонентов смеси на дисперсность техуглерода и характеризует только степень ароматизованности сырья, (т.е. отношение C/H), которое определяет преимущественно выход дисперсного продукта.

3. Разработан метод изотермического пиролиза углеводородных образцов, который рекомендован для заводских лабораторий в качестве экспресс-метода оценки тенденции к сажеобразованию сырья, предназначенного для получения печного техуглерода различной дисперсности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. — М.: Химия, 1970. — 317 с.
2. Carbon Black. Science and Technology | Donnet J-B., Bansal R.C., Wang M-I. Eds. New York, Marcel Dekker. — 1993. — 461 p.
3. Shurupov S.V. Particulate carbon formation from hydrocarbon mixtures [/ Experimental Thermal and Fluid Science. — 2000. — Vol. 21. — P. 26—32.
4. Shurupov S.V. and Tesner P.A. A new approach in feedstock selection for carbon black manufacturing by furnace process [/ The

Second Middle East and Petrochemicals Conference and Exhibition: Conference Proceedings. — Bahrain. — 1998. — V. 1. — P. 377—388.

5. Шурупов С.В., Теснер П.А. Новый подход к составлению сырьевых композиций при производстве технического углерода печным процессом // Нефтехимия. — 1999. — Т. 39. — N. 3. — С. 234—240.

6. Shurupov S.V. Selection of a feedstock for manufacturing carbon black by the furnace process // Modern problems of combustion and its applications: Contributed papers of the III International School-Seminar. — Minsk. 1999. — P. 49—54.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ПРОБЛЕМЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

(В.А. Меньшиков, Г.Г. Лякишев, А.Л. Апелъбаум, Л.Х. Гольдштейн, ВНИИОС)

Производство этилена является самым многотоннажным в современной нефтехимии. Практически весь этилен получается прямым процессом углеводородного сырья нефтяного и газового происхождения: от этана до газойля. Обращение к природному газу (метану) как к сырью, является естественным. Во-первых, его запасы на порядок больше, чем нефти; во-вторых, он уже используется для выделения этана и пропан-бутановых фракций.

Известно несколько способов получения этилена из природного газа: через синтез-газ [1], через метанол [2], с помощью окислительного хлорирования метана (Бенсон-процесс) [3]. Первые два процесса весьма энергоемкие, а в окислительном хлорировании метана возникают проблемы с материалами для реактора, регенерацией хлора, утилизацией хлорорганических отходов. Кроме того, не ясна возможность очистки этилена от хлорорганических примесей до полимеризационного качества. В противном случае такой этилен можно использовать только для производства винилхлорида.

Одним из альтернативных способов получения этилена является окислительная димеризация метана. Этому процессу посвящено большое количество публикаций и патентов. В подавляющем большинстве они посвящены исследованию различных катализаторов [4, 5]. Анализ этих данных показывает, что лучшие катализаторы в оптимальных для них условиях показывают близкие результаты, несмотря на совершенно различную их природу.

На рис. 1 приведены некоторые результаты, взятые из литературы, в виде зависимостей выхода углеводородов C_2 от степени конверсии метана в процессе каталитической окислительной димеризации. Из представленных данных следует два вывода:

-- на любом катализаторе выход углеводородов C_2 за проход не превышает 25%;

-- выходы углеводородов C_2 , превышающие 20%, имеют место только при 20—35 кратном разбавлении сырья (метана и кислорода) инертным газом.

Моделирование процесса каталитической окислительной димеризации метана [6, 7] подтвердило, что максимальный выход углеводородов C_2 находится $\sim 25\%$.

Таким образом, необходимо выбирать из известных вариантов катализаторов наиболее дешевые и стабильные образцы. Большое

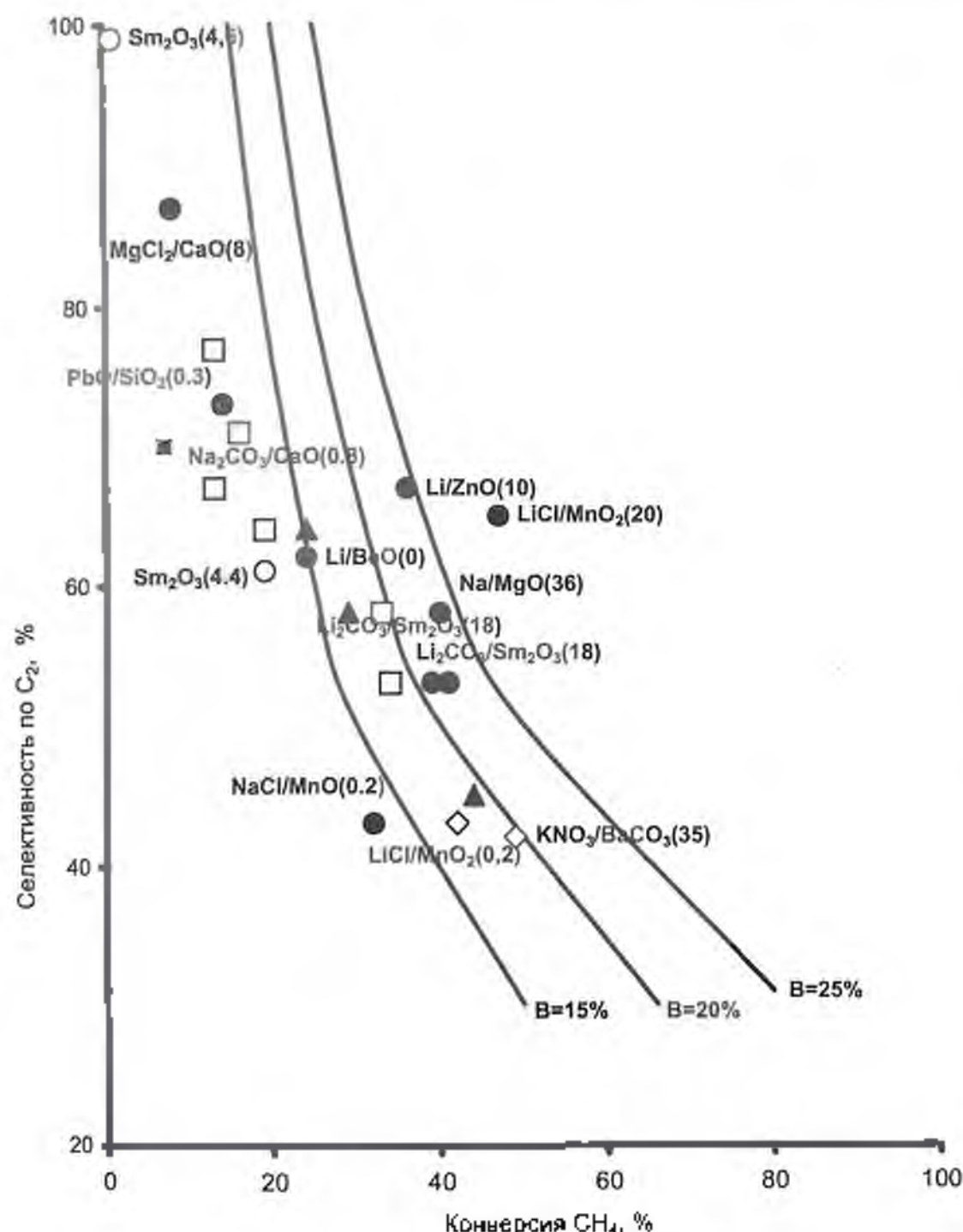


Рис. 1. Зависимость выхода углеводородов C_2 от степени конверсии метана для разных катализаторов. (В скобках разбавление метана инертном)

разбавление сырья инертном неприемлемо для промышленной практики, следовательно, в реальных условиях выход углеводородов C_2 будет менее 20%. Экономические оценки показывают, что если выход C_2 превышает 16%, то такой катализатор может быть использован в промышленности.

Процесс окислительной димеризации метана протекает при температуре 600—900°C и сопровождается большим тепловыделением. Наиболее подходящим типом реактора для этого процесса будет адиабатический. Конструктивно реакционный узел может быть оформлен в виде каскада адиабатических реакторов с дозированной подачей кислорода в каждый и теплообменом между ними, или одного адиабатического реактора.

Во втором случае можно рассматривать два варианта:

исходный поток разбавляется водяным паром для сохранения необходимой температуры процесса при заданной степени конверсии метана;

исходный поток имеет такое соотношение метан/кислород и температуру на входе в слой катализатора, чтобы адиабатический режим осуществлялся в заданном температурном режиме.

В большинстве работ исследование процесса окислительной димеризации метана проводилось при 700—800°C и соотношении метан/кислород равном 3—6. Адиабатический разогрев потока при таких соотношениях метан/кислород составляет 500—1100°C. Это означает, что максимальная температура в слое катализатора в промышленном адиабатическом реакторе может составлять до 1000°C и должна определяться конструктивными и прочностными ограничениями. Поэтому и исследования работы катализаторов, предполагаемых к промышленному использованию, должны проводиться при соответствующих температурах. Кроме того, необходимо иметь в виду, что по длине слоя катализатора будет иметь место существенное повышение температуры, что наблюдалось нами в реакторе диаметром 50 мм [8].

Расчеты показывают, что при использовании каскада реакторов и степени конверсии метана за проход 25—30% число реакторов в каскаде должно быть 5—6, если удерживать температуру в слое катализатора в интервале 600—900°C. В каждом реакторе будет происходить практически полное превращение подаваемого в него кислорода и необходимая (раздельная) подача кислорода в каждый реактор.

Известно несколько публикаций, где исследовалась раздельная подача окислителя в процессе димеризации метана [9, 10]. Только из работы Чоудхари [10] совершенно однозначно следует, что вы-

ход C_2 растет в случае раздельной подачи воздуха. В остальных работах при раздельной подаче кислорода выходы углеводородов C_2 такие же, как и при общей подаче, либо ниже.

Для выяснения влияния условий подачи кислорода нами были проведены исследования в двух реакторах диаметрами 12 мм и 3 мм. В обоих случаях использовался катализатор La_2O_3 на плавленой окиси магнии. В реакторе диаметром 12 мм катализатор был приготовлен на частицах размером 0,8—1,6 мм. Объемный расход газа изменялся в интервале 3600—12000 л/час, что соответствовало линейной скорости газа в реакторе 0,04—0,15 м/с. Было проведено две серии экспериментов: в одной весь кислород подавался на вход в слой катализатора (совместная подача). На рис. 2 показано связь выходов углеводородов C_2 при совместной и раздельной подаче кислорода. Каждой точке соответствует два эксперимента в одинаковом режиме. Соотношение CH_4/O_2 изменялось в интервале 3—6. Представленные на рис. 2 результаты рассматриваются относительно линии, проходящей под углом 45° к осям координат. Положение точек ниже этой линии означает, что выход C_2 при раздельной подаче кислорода ниже, чем при совместной. Из представленных данных видно, что при объемной скорости больше 6000 л/час или линейной скорости больше 0,075 м/с при раздельной подаче кислорода выход C_2 выше, чем при совместной подаче кислорода. На том же рисунке приведены данные Чоудхари [10], которые демонстрируют явное преимущество раздельной подачи кислорода. Необходимо отметить, что получены эти результаты при очень высокой объемной скорости — 51000 л/час, но достаточно низкой линейной скорости (0,04 м/с). Соотношение этих параметров говорит об очень высокой активности катализатора.

На рис. 3 показаны аналогичные результаты, полученные в реакторе диаметром 3 мм с частицами катализатора 0,25—0,50 мм. Приведенные данные подтверждают выводы, полученные из рис. 2, но при существенно более высоких скоростях газа. Из всех рассмотренных результатов следует, что повышение расхода реакционной смеси способствует увеличению выхода углеводородов C_2 при раздельной подаче в большей степени, чем при совместной. Но ни объемная скорость, ни линейная не определяют эту зависимость. Только для катализаторов с очень высокой активностью разница в режимах подачи кислорода может быть существенной. В этом случае происходит, по-видимому, частичное снятие внешне-диффузионного торможения, которое по-разному влияет на реакцию димеризации и глубокого окисления.

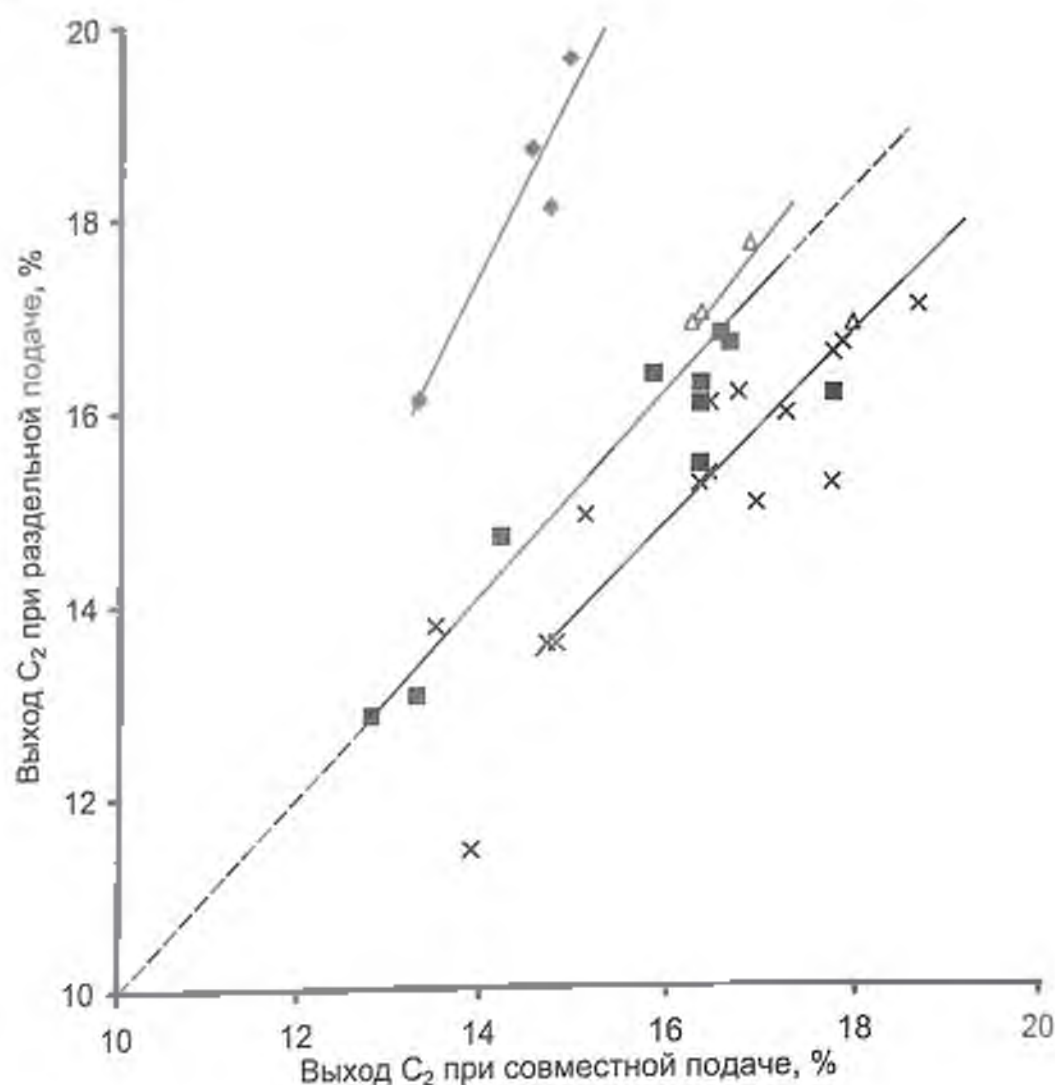


Рис. 2. Сравнение выхода углеводородов C_2 при совместной и раздельной подаче кислорода в реакторе диаметром 12 мм при разных расходах реакционной смеси

- ◆ — Choudhary — 51000 л/час (0,04 м/с)
- — 6000 л/час (0,074 м/с)
- △ — 8400–12000 л/час (0,10–0,15 м/с)
- × — 3600 л/час (0,04 м/с)

Для практических целей необходимо учитывать перепад давления в слое и заранее определить, возможно ли достижение такой объемной скорости в промышленных условиях, когда выходы углеводородов C_2 при порционной подаче не ниже, чем при общей.

Проведение процесса димеризации в присутствии воды показало, что она не является инертным компонентом. Так при гомогенном процессе (т.е. без катализатора) наибольший вклад вода вносит при

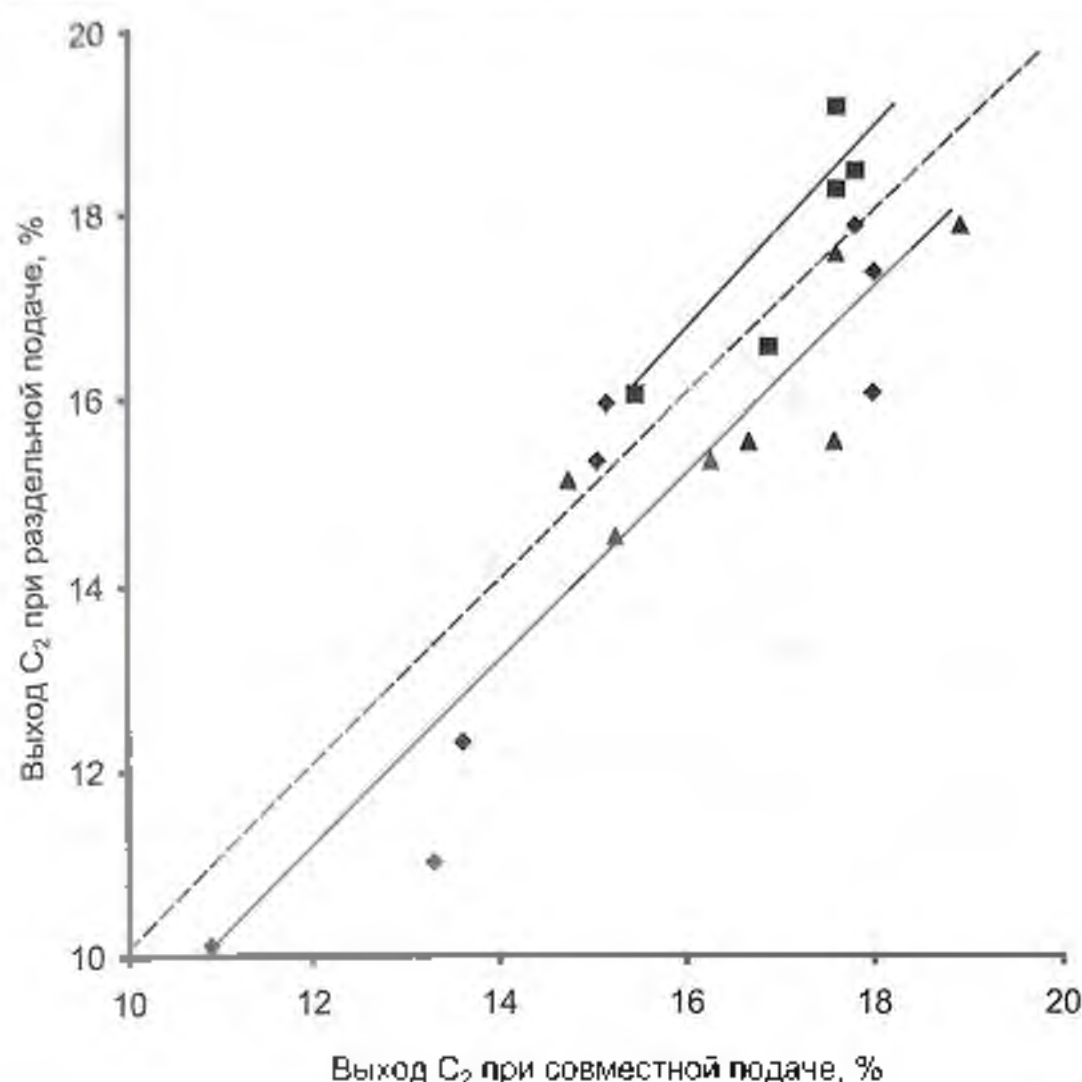


Рис. 3. Сравнение выходов углеводородов C_2 при совместной и раздельной подаче кислорода в реактор диаметром 3 мм при различных расходах реакционной смеси

◆ — $V_{кат} = 0,4$ мл; 15000 л/час; 0,24 м/с ■ — $V_{кат} = 0,4$ мл; 45000 л/час; 0,72 м/с ▲ — $V_{кат} = 1,0$ мл; 6000 л/час; 0,24 м/с

низкой температуре и концентрации метана и кислорода (рис. 4), резко ускоряя процесс. Так при температуре ~ 800 °С и разбавлении азотом конверсия кислорода составляет ~ 4%, в то время как при разбавлении водой она в 10 раз выше и равна 46%. При температуре ~ 900 °С конверсии кислорода в присутствии воды и азота почти равны и составляют 64% и 76%, соответственно. Большим конверсиям кислорода и, следовательно, метана соответствуют более низкие селективности по углеводородам C_2 .

При расчете баланса по кислороду было отмечено, что при использовании воздуха, когда разбавителем является азот, разница

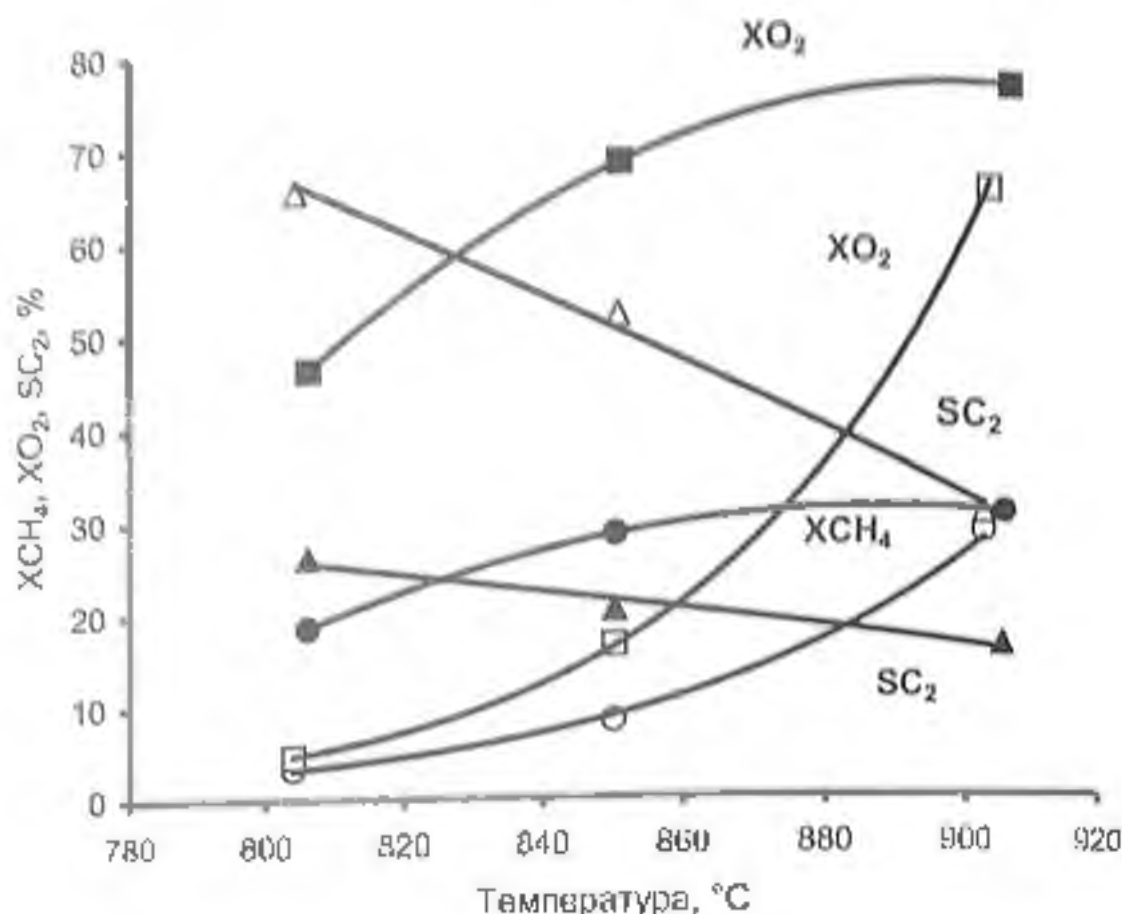


Рис. 4. Зависимости конверсии кислорода (XO_2) и метана (XCH_4) и селективности по C_2 (SC_2) в гомогенном процессе от температуры при разбавлении реакционной смеси азотом (□○△) и водяным паром (■●▲)

между кислородом в сырье и в продуктах реакции находится в интервале $\pm 7\%$ отн. В случае использования воды в качестве разбавителя в продуктах кислорода на 12—25% больше, чем кислорода в сырье. Это означает, что часть воды разбавления вступило в реакцию. Пути превращения воды можно было бы установить с помощью меченых атомов.

В присутствии катализатора замена азота на воду увеличивает селективность C_2 на 5—6% абс. (рис. 5). Это увеличение связано с пониженной концентрацией оксида углерода.

Для уменьшения сопротивления реакционного узла желательно иметь катализатор в виде достаточно крупных частиц. Однако исследования на непористом носителе показали, что с увеличением размера частиц выше определенной величины, выход углеводородов C_2 падает. Из рис. 6 следует, что эта величина составляет $\sim 1,2$ мм.

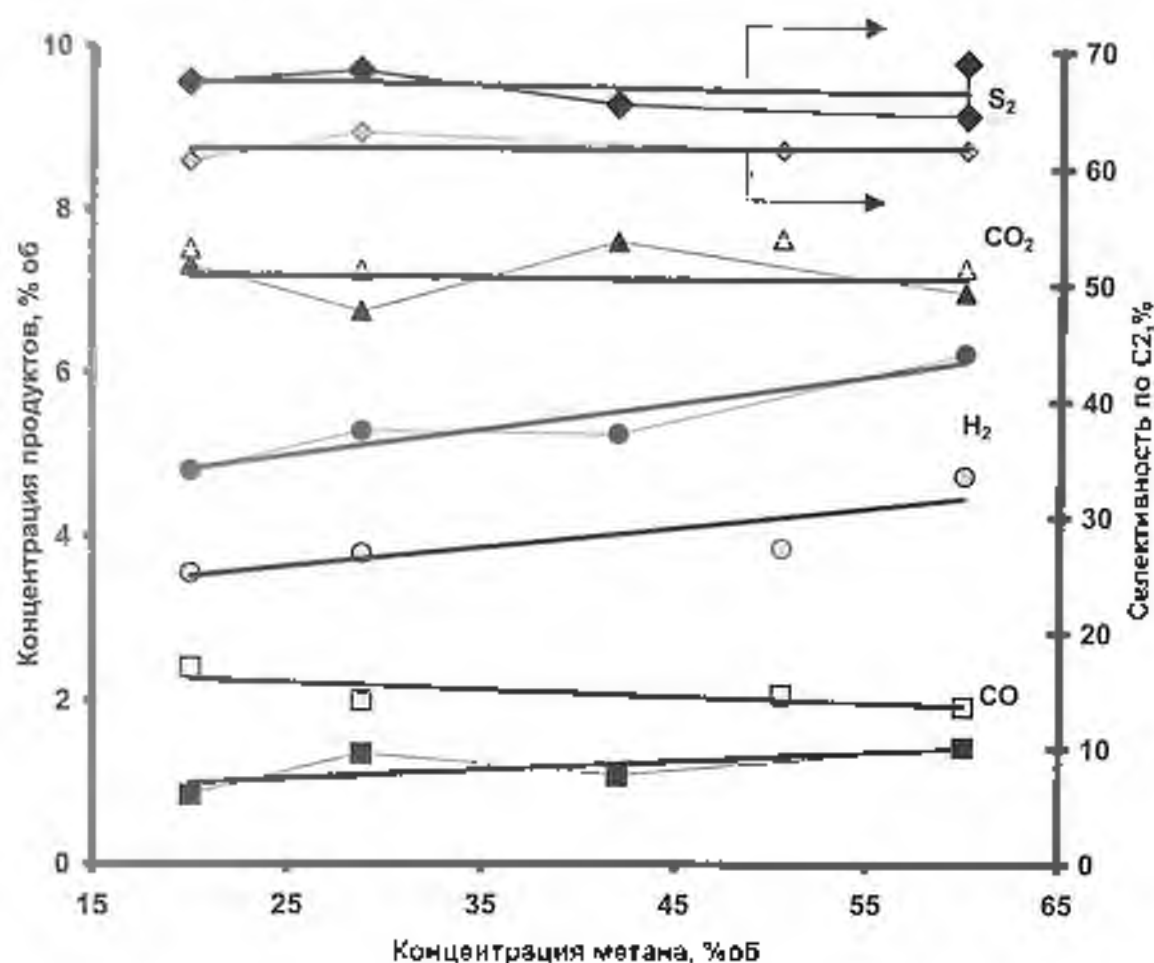


Рис. 5. Зависимость концентрации продуктов и селективности по углеводородам C_2 в зависимости от концентрации метана при разбавлении сырья азотом ($\square \circ \triangle \diamond$) и водой ($\blacksquare \bullet \blacktriangle \blacklozenge$). Температура 875°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2=5$, $V=2500 \text{ л/час}$

Поскольку катализатор непористый, то удельная поверхность его обратно пропорциональна размеру частиц. Кроме того, размер ячеек пустот между частицами катализатора пропорционален их размеру. Механизмов объяснения наблюдаемого явления может быть два: влияние величины каталитической поверхности в единице объема слоя или протекание специфических реакций в газовых объемах между частицами катализатора. Описание выше явления требуют дополнительных фундаментальных исследований. Кроме того, необходима разработка кинетических моделей процесса, которые могли бы быть использованы для анализа работы реактора каталитической окислительной димеризации метана. Существующие модели, даже для гомогенного окисления метана в богатых смесях, не могут быть использованы в прикладных целях.

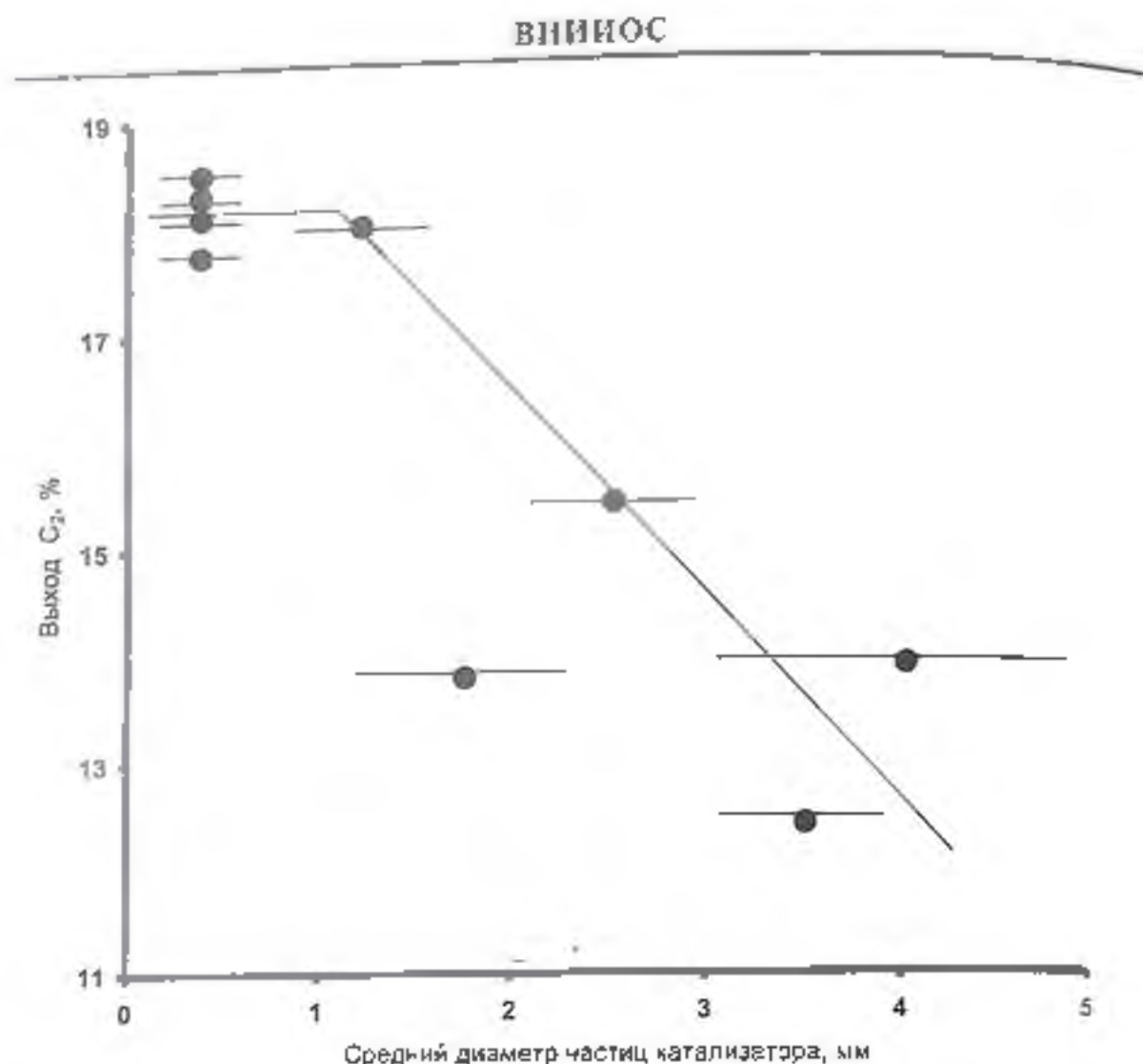


Рис. 6. Зависимость выходов углеводородов C_2 от размера частиц катализатора

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

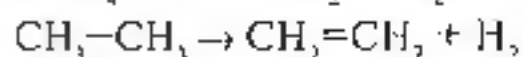
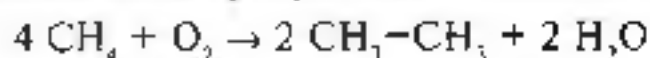
1. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. — М.: Химия, 1987.
2. Нефедов Б.К., Ковальчиков Л.Д., Ростанин Н.Н. Катализаторы нефтепереработки и нефтехимии на основе высококремнистых цеолитов. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1987.
3. Chem. Econ. Eng. Rev., v. 16, № 10, p. 32, 1984.
4. Lee J. S., Oyama S.T., Catal. Rev. Sci. Eng., v. 30, p. 249, 1988.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998.
6. Mc Marly, New Development in selective oxidation, 1990.
7. Веленеев В.И. и др. Хим. Физика, т. 16, № 3, 1997.
8. Меныликов В.А., Чекрий. П.С. и др. Хим. пром. № 5, 180, 1993.
9. Smith K.J., Painter T.M., Galuszka J. Catal. Letters, 11, 301, 1991.
10. Choudhary V.R., J. Chem. Soc., Chem. Com., № 20, p. 1526, 1989.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(А.Г. Дедов, А.С. Локтев, М.Н. Карташева, К.В. Пахоменко,
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина)

Основные компоненты природного газа — метан и его гомологи — являются перспективным сырьевым источником для производства нефтехимических продуктов. В настоящее время наиболее масштабным направлением химической переработки метана является производство синтез-газа с целью последующего использования в производстве метанола, аммиака и ряда продуктов органического синтеза. В то же время целесообразно осуществить разработку процессов переработки метана в нефтехимические продукты минуя стадию получения синтез-газа, затраты на производство которого достигают 80% стоимости производимых из него органических продуктов.

Реакция окислительной димеризации метана (ОДМ) с образованием этилена и этана является одним из перспективных путей его химической переработки и широко исследуется с начала 80-х годов [1]. Основными реакциями ОДМ, приводящими к образованию целевых продуктов, являются следующие:



Однако протекание реакции осложняется значительным неселективным расходом метана на образование оксидов углерода. Поэтому разработка новых типов катализаторов, позволяющих увеличить селективность процесса по этану и этилену при достаточно высокой конверсии метана, и одновременно дешевых, доступных, устойчивых в работе, остается важной научной и практической задачей. При этом доступность и стабильность катализатора являются определяющими факторами для его практического использования в случае обеспечения удовлетворительных величин конверсии и селективности.

Известно, что одними из наиболее активных и селективных катализаторов ОДМ служат оксиды РЗЭ и катализаторы, приготовленные на их основе [2—7]. Однако получение в чистом виде

оксидов РЗЭ или их солей, используемых в приготовлении таких катализаторов, является сложной технологической задачей, требующей выделения групповых концентратов РЗЭ и их последующего многостадийного разделения. Целью наших исследований является создание катализаторов ОДМ, сопоставимых по эффективности с индивидуальными оксидами РЗЭ, но более дешевых и доступных.

Образцы катализаторов на основе редкоземельных элементов готовились из концентратов промышленной переработки руд, подвергнутых групповому разделению и осаждению в форме оксалатов по специально разработанной методике. Оксалаты подвергались прокаливанию при 850°C , полученные оксиды таблетировались, измельчались и фракционировались.

Исследование реакции ОДМ осуществлялось с использованием очищенной метан-воздушной сырьевой смеси при атмосферном давлении в интервале температур $600 - 850^{\circ}\text{C}$, объёмной скорости подачи реагентов $W = 1000 - 60000$ мл/г катализатора в час в кварцевом реакторе проточного типа. Реактор загружали слоями кварцевой крошки, между которыми располагался слой катализатора с размером частиц $0,25 - 0,5$ мм.

Ряд исследованных катализаторов промотировали оксидами щелочных металлов. Промоторы вводились в виде водного раствора нитратов путем пропитки оксидов с последующей прокалкой. Были испытаны образцы, содержавшие $1 - 3\%$ масс. Li_2O , $6,2\%$ масс. Na_2O и $9,5\%$ масс. K_2O (содержание натрия и калия эквимольно 3% Li_2O).

Анализ продуктов реакции выполнялся методом ГЖХ, описанным в [8].

Сравнение каталитической активности индивидуальных оксидов РЗЭ в реакции ОДМ

Предварительные каталитические эксперименты были выполнены с целью оценки каталитической активности индивидуальных оксидов РЗЭ в реакции ОДМ. Использование для сопоставления литературных данных не может считаться вполне корректным, т.к. происхождение катализаторов и конструктивное оформление оборудования способны оказать заметное влияние на результаты экспериментов. Мы провели эксперименты по ОДМ, в которых исследованы системы на основе различных оксидов РЗЭ, в том числе склонных к проявлению переменных степеней окисле-

ния (табл. 1). В их числе: оксиды церия, празеодима, и тербия, склонные к переходу из степени окисления +3 в степень окисления +4, оксиды самария, европия, тулия и иттербия, имеющие тенденцию к проявлению наряду со степенью окисления +3 также и степени окисления +2. Оксид иттрия исследован как элемент, сходный по свойствам с РЗЭ и входящий в продукты их промежуточного разделения.

Проведенное нами сопоставление каталитической активности систем на основе индивидуальных оксидов РЗЭ в реакции ОДМ (табл. 2.) позволило установить, что оксиды, наиболее склонные к переходу в степень окисления +4, в большей степени способствуют образованию оксидов углерода из метана. На оксиде церия с селективностью более 80% образуются оксиды углерода. На оксиде тербия, менее склонном к окислению, селективность по оксидам углерода была значительно меньше и составляла 30—44% при конверсии метана 6—11%. Преобладающими продуктами реакции были углеводороды C_{2+} (этилен, этан, пропилен, пропан).

Оксиды РЗЭ, не склонные к окислительно-восстановительным превращениям, оказывались более активны и селективны в превращении метана. Так, на оксиде лантана конверсия метана составляла 11—13%, а селективность образования оксидов углерода не превышала 20%, что соответствует селективности образования C_{2+} углеводородов 80% в расчете на превращенный метан. Это подтверждает известные литературные данные о высокой эффективности оксида лантана в окислительной конденсации метана. Однако в наших экспериментах проявлялся существенный недостаток данного оксида, связанный с его склонностью к переходу в плотную фазу устойчивых оксикарбонатов, образование которых препятствует прохождению реагентов через реактор, что требует прекращения процесса и прокалки реактора в токе воздуха. В то же время следует отметить, что по производительности по целевым продуктам C_{2+} , 10—6 моль/мин. m^2 или моль/мин. г. катализатора оксид лантана заметно уступал оксиду тербия (№ 2, 3 табл. 2).

Оксид иттрия, не относящегося к РЗЭ, но содержащегося в продуктах их выделения и близкий к ним по свойствам, позволяет достигать конверсии метана 12%. При этом селективность образования C_{2+} продуктов ниже, чем на оксиде лантана (№ 4 табл. 2), т.е. этот оксид более склонен к глубокому окислению метана. Производительность оксида иттрия по целевым продуктам была также невысока.

Следующим в ряду оксидов РЗЭ с переменной степенью окисления был испытан в превращении метана в оксид тулия (№ 5 табл. 2), для которого в некоторой степени приобретает устойчивость степень окисления +2. Этот оксид проявил невысокую активность, конверсия метана составила 8–10%, хотя селективность по C_{24} продуктам превышала 70%. Оксид тулия отличался от других исследованных оксидов, перечисленных ранее, специфическим характером зависимости селективности по продуктам конденсации от температуры. Оксиды РЗЭ с постоянной степенью окисления +3, а также оксиды РЗЭ, склонные к переходу в степень окисления +4, характеризовались ростом селективности по C_{24} углеводородам при росте температуры до 800–820°C. На оксиде тулия зависимость селективности от температуры, напротив, была обратно пропорциональной.

Более склонным к проявлению степени окисления +2 по сравнению с оксидом тулия является оксид самария. Этот оксид известен из литературы как один из лучших катализаторов окислительной конденсации метана в ряду оксидов РЗЭ. Конверсия метана на оксиде самария в выбранных нами условиях эксперимента (№ 6 табл. 2) достигала 20% при селективности образования C_{24} продуктов 71%, что обеспечивало выход целевых продуктов 14,2% и наиболее высокую производительность по целевым продуктам на грамм катализатора. Зависимость селективности от температуры отличалась от наблюдавшейся на оксиде тулия. Происходил рост селективности при увеличении температуры до 730°C, далее селективность существенно не менялась.

Таблица 1

Особенности электронного строения РЗЭ,
оксиды которых изучались в работе

Элемент	Электронная конфигурация					Характерная степень окисления
	4f	5s	5p	5d	6s	
Ce	2	2	6	-	2	+3,+4
Tb	9	2	6	-	2	+3,+4
La	-	2	6	1	2	+3
Y	4d1	2				+3
Tm	13	2	6	-	2	+3(+2)
Sm	6	2	6	-	2	+3,+2
Yb	14	2	6	-	2	+3,+2
Eu	7	2	6	-	2	+3,+2
Pr	3	2	6	-	2	+3,+4
Nd	4	2	6	-	2	+3

Таблица 2

Результаты окислительной димеризации метана
в присутствии оксидов РЗЭ и их смесей*

№ п/п	Оксид РЗЭ или их смесь	Конв. CH ₄ , %	Выход C ₂₊ , мольн. % C ₁	Селективность, % мольн. C ₁		Пронз. по C ₂₊ , 10 ⁻² моль/мин	
				COx	C ₂₊	м ²	г
1	CeO ₂	10	1,6	84	16	2	18
2	Tb ₂ O ₃	11	7,8	29	71	187	224
3	La ₂ O ₃	13	10,4	20	80	27	232
4	Y ₂ O ₃	12	7,3	39	61	36	169
5	Tm ₂ O ₃	9	6,8	25	75	104	177
6	Sm ₂ O ₃	20	14,2	29	71	180	414
7	Yb ₂ O ₃	14	10,2	27	73	162	324
8	Eu ₂ O ₃	20	14,0	30	70	81	413
9	La 62; Nd 38	17	11,6	32	68	48	336
10	La 55; Pr 11; Nd 34	15	10,4	32	68	35	298
11	ЛГ	11	6,3	43	57	18	193
12	ЛГ (уд. Ce)	19	13,3	30	70	32	340

* Состав (%масс. в пересчете на R₂O₃): Катализатор ЛГ La 5; Pr 9; Nd 35; Ce 52. Катализатор ЛГ после электрохимического удаления церия La 9; Pr 17; Nd 68,4; Ce 5,5.

Условия экспериментов: t = 780–810°C; W = 1,2–1,4 л/г кат. час; CH₄:O₂ = 6–7

Оксид иттербия, также обладающего заметной склонностью к понижению степени окисления до +2, показывал конверсию метана около 14%, а селективность по C₂₊ продуктам равнялась 73% (№ 7 табл. 2). По производительности по целевым продуктам оксид иттербия немного уступает оксиду самария. Интересно также отметить, что на оксиде иттербия наблюдалась прямо пропорциональная зависимость между величинами конверсии метана и селективности образования целевых продуктов, что нетипично для общепринятой обратной пропорциональной зависимости между этими величинами в реакции окислительной конденсации метана.

Наиболее устойчивые соединения со степенью окисления +2 в ряду оксидов РЗЭ характерны для оксида европия. Этот оксид позволял достигать конверсии метана 20% (№ 8 табл. 2). Селективность образования C₂₊-продуктов составляла 70%, что не является максимальной величиной, но в сочетании с высокими значениями конверсии позволяет считать данный катализатор одним из лучших в окислительной конденсации метана, что не отмечалось в литературе по данному направлению исследований. Это подтверж-

дается и наблюдавшейся высокой производительностью в расчете на грамм катализатора. На оксиде европия так же, как и на оксиде тулия, наблюдалась обратно пропорциональная зависимость селективности образования целевых продуктов от температуры.

Полученные нами результаты по сопоставлению свойств индивидуальных оксидов РЗЭ в реакции окислительной конденсации метана позволяют предполагать, что в наибольшей степени протеканию конденсации метана способствует склонность к переходу из степени окисления +3 в степень окисления +2, тогда как способность к переходу из степени окисления +3 в степень окисления +4 присуща катализаторам глубокого окисления метана. Однако результаты, полученные на оксиде тербия, не вполне соответствуют такому заключению.

Реакция ОДМ в присутствии модельных смесей оксидов РЗЭ

В табл. 2 представлены результаты экспериментов по ОДМ в присутствии смесей некоторых индивидуальных оксидов РЗЭ. Модельная смесь, составленная из 62% оксида лантана и 38% оксида неодима, известных из литературы эффективных катализаторов ОДМ, не обладала недостатками, присущими чистому оксиду лантана и позволяла достигать конверсии 17% и C_{21} селективности 68% (№ 9 табл. 2), что довольно близко к лучшим результатам, полученным на индивидуальных оксидах. Производительность по целевым продуктам была выше, чем на оксиде лантана.

Введение в данную смесь оксида празеодима, склонного к переходу в степень окисления +4 (№ 10 табл. 2), привело к снижению конверсии до 15% при той же C_{21} селективности. Одновременно снижается и производительность по целевым продуктам.

Промышленные концентраты оксидов РЗЭ как катализаторы ОДМ

Получение индивидуальных оксидов РЗЭ является сложной технологической задачей, с чем связана их дороговизна. Вместе с тем, как показано выше, активность ряда индивидуальных оксидов РЗЭ в ОДМ достаточно близка. Промышленная технология выделения индивидуальных оксидов РЗЭ включает стадии первичного получения так называемых концентратов, содержащих определенные группы соединений редкоземельных элементов. Указанные концентраты имеют контролируемый состав (по РЗЭ) и характеризуются относительно невысокой (по сравнению с индивидуальными оксидами) стоимостью. Наиболее доступным полу-

продуктом первичного разделения РЗЭ является смесь оксидов РЗЭ легкой (лантан-цериевой) группы (ЛГ). Кроме того, нами были испытаны концентраты среднетяжелой (европиево-иттриевой) группы (СТГ) и промежуточной (рафинат II) самариево-иттриевой группы (СР). Катализатор СТГ получают из продукта группового разделения смеси РЗЭ после выделения легкой группы, а катализатор СР — при разделении СТГ. Об активности концентратов оксидов РЗЭ в ОДМ нами впервые сообщалось в [8, 9].

Результаты опытов (№ 9, 10 табл. 2) показывают протекание реакции ОДМ в присутствии смесей индивидуальных оксидов РЗЭ, моделирующих состав легкой группы (ЛГ). В то же время при использовании в качестве катализатора самого концентрата оксидов легкой группы (№ 11 табл. 2) конверсия метана составляла лишь 11% при селективности по C_2+ продуктам до 57%. Производительность по целевым продуктам также была низкой, превосходя только производительность оксида церия. Однако электрохимическое удаление церия из данного катализатора до содержания 5,5% масс. привело к увеличению конверсии метана до 19%, а селективности по C_2 до 70% (№ 12 табл. 2). Полученный результат уже превосходит показатели, наблюдавшиеся на модельных смесях чистых оксидов (№ 9, 10 табл. 2). Полученный результат позволяет предположить, что наличие в катализаторе некоторого оптимального количества оксида церия, само по себе неэффективного в реакции ОДМ, оказывает синергическое действие, повышающее активность более эффективных оксидных систем.

При исследовании концентрата оксидов РЗЭ среднетяжелой группы (СТГ, табл. 3), содержавшего преимущественно оксид иттрия, а также элементы, склонные к переходу в высшую степень окисления +4 (Tb), и элементы, проявляющие степень окисления +2 (Sm, Eu), конверсия метана составляла 14,7% при C_2 селективности 74,5%, что приближается к оптимальным показателям для индивидуальных оксидов РЗЭ.

Не содержащий оксида иттрия катализатор СР оказался более активен, но менее селективен, что в целом привело к снижению выхода целевых продуктов. Добавление в этот образец 40% чистого оксида иттрия привело к получению практически тех же показателей, что и для катализатора СТГ. То есть и для данных систем можно отметить положительное влияние добавки менее эффективного оксида иттрия на смесь других, более эффективных оксидов РЗЭ.

Таблица 3

Сравнение лучших результатов по ОДМ, полученных на концентрате среднетяжелой группы и промежуточном концентрате

Кат-р	$S_{\text{уд.}}$ м ² /г	t, °C	Пронизв. по C_{2n} 10^4 моль/мин.		Конв CH_4 , %	Сел., % молей по C_1		Выход C_{2n} %
			м ²	г		ΣC_{2n}	CO_x	
СТГ	4,4	760	64	281	14,7	74,5	25,5	11,0
СР	4,8	770	62	299	17,0	66,8	33,2	7,3
СР+У	4,8	780	72	346	13,4	73,5	26,6	9,8

Состав кат-ров в пересчете на R_2O_3 , % масс.:

СТГ — Y 61; Sm 8; Yb 4; Eu 2; Tb 1; Gd 9; Dy 8; Er 5; Ho 2

СР — Sm 40; Gd 40; Eu 12; Tb 7; Nd 1; СР+У — Y 60; Sm 16; Gd 16; Eu 5; Tb 3

Промотирующее действие добавок оксидов щелочных металлов на концентраты оксидов РЗЭ

С целью улучшения свойств катализатора ЛГ, являющегося наиболее дешевым продуктом переработки РЗЭ- сырья, мы провели его промотирование эквимольными количествами Li, Na и K (табл. 4), т.к. по данным [4,5] введение щелочных промоторов в оксиды РЗЭ благоприятствует протеканию реакции ОДМ. Введение щелочного промотора (более простая процедура по сравнению с электрохимическим окислением и экстракцией церия) привело к заметному снижению удельной поверхности, особенно при промотировании литием (см. табл. 4).

Сравнение результатов по ОДМ на непромотированном и промотированном катализаторе ЛГ показывает, что введение промоторов позволяет заметно улучшить свойства катализатора, делая его сопоставимым с образцом, получаемым при электрохимическом удалении церия. Приведенная в табл. 4 выборка лучших из достигнутых значений конверсии и селективности на исследованных образцах показывает, что промотирование натрием и калием не позволило превзойти лучший результат для вышеназванного образца, тогда как промотирование литием повышало селективность по целевым продуктам до более высокого значения — 76,5% при незначительном проигрыше в конверсии. В то же время, производительность по целевым продуктам, оцененная как число молей C_{2n} -молекул, образующихся в секунду на 1 м² поверхности катализатора на всех промотированных катализаторах была выше, чем у образца получаемого при электрохимическом удалении це-

рия, причем при промотировании литием в 45 раз. Та же величина, но в расчете на грамм катализатора меньше зависела от наличия промотора, но также более заметно возрастала при промотировании литием.

Таблица 4

Сравнение лучших результатов по ОДМ, полученных на промотированном и непромотированном катализаторе ЛГ*

№ п/п	Промотор	$S_{уд.}$, м ² /г	t, °C	Производительность по C ₂ , x 10 ⁻⁵		Конв. CH ₄ , %	Селективность, % мольн. по превращенному метану			
				моль/ с м ²	моль/ с г		C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	ΣC ₂	CO+ CO ₂
1	нет	7,3	805	0,03	0,19	11,2	21,0	21,0	43,1	56,9
2	Li ₂ O, 3%	0,28	850	2,25	0,63	17,2	38,1	20,6	76,5	23,5
3	Na ₂ O 6,2%	1,9	825	0,29	0,56	15,3	32,0	27,9	65,4	34,6
4	K ₂ O, 9,5%	3,0	767	0,19	0,58	15,6	26,5	38,6	67,2	32,8
5	модель**	8,47	835	0,06	0,50	15,3	35,7	27,9	67,7	32,3
6	нет***	10,7	835	0,05	0,58	18,9	38,9	25,2	70,2	29,8

* W= 12000–16000 мл/г кат-ра в час (CH₄:O₂ = 7,4–8,0).

ΣC₂ — суммарная селективность по всем продуктам конденсации метана.

** Смесь индивидуальных оксидов РЗЭ, моделирующая состав катализатора ЛГ без церия: (% масс. в пересчете на R₂O₃): La 54,7; Pr 11,4; Nd 33,9.

*** Катализатор ЛГ после электрохимического удаления церия (остаточное содержание 5,5% масс.)

Сравнение результатов по ОДМ на непромотированном и промотированном катализаторе ЛГ показывает, что введение промоторов позволяет заметно улучшить свойства катализатора, делая его сопоставимым с образцом, получаемым при электрохимическом удалении церия. Приведенная в табл. 4 выборка лучших из достигнутых значений конверсии и селективности на исследованных образцах показывает, что промотирование натрием и калием не позволило превзойти лучший результат для вышеуказанного образца, тогда как промотирование литием повышало селективность по целевым продуктам до более высокого значения — 76,5%, при незначительном проигрыше в конверсии. В то же время производительность по целевым продуктам, оцененная как число молей C₂-молекул, об-

разующихся в секунду на 1 м² поверхности катализатора, на всех промотированных катализаторах была выше, чем у образца, полученного при электрохимическом удалении церия, причем при промотировании литием в 45 раз. Та же величина, но в расчете на грамм катализатора меньше зависела от наличия промотора, но также наиболее заметно возрастала при промотировании литием.

В табл. 5 приведены результаты ОДМ на катализаторе СТГ, содержащем щелочные промоторы. В непромотированной форме этот катализатор уступает катализатору ЛГ после электрохимического удаления церия по величине конверсии метана и производительности на грамм катализатора, но, имея меньшую удельную поверхность (см. табл. 5), превосходит его по максимальным достигаемым значениям селективности и производительности единицы поверхности. Введение щелочных промоторов так же, как и для катализатора ЛГ, приводит к уменьшению удельной поверхности, но не столь резкому.

Таблица 5

Сравнение лучших результатов по ОДМ, полученных на промотированном и непромотированном катализаторе СТГ*

№ п/п	Промотор	S _{уд.} , м ² /г	t, °C	Производительность по C ₂ H ₆ × 10 ⁵		Конв. C ₂ H ₆ , %	Селективность, % мольн. по превращенному метану			
				моль/г·с·м ²	моль/г·с·г		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	ΣC ₂ +	CO+CO ₂
1	нет	4,4	760	0,11	0,47	14,7	36,6	37,9	74,5	25,5
2	Li ₂ O, 1%	1,6	845	0,39	0,62	18,5	41,7	31,3	75,2	24,8
3	Li ₂ O, 2%	1,8	805	0,38	0,68	20,6	39,8	32,2	77,5	22,5
4	Li ₂ O, 3%	1,4	770	0,52	0,73	20,5	31,9	41,3	79,0	21,0
5	Na ₂ O, 6,2%	2,3	760	0,30	0,69	17,8	33,2	39,8	73,0	27,0
6	K ₂ O, 9,5%	5,1	810	0,16	0,84	18,6	30,2	43,5	76,7	23,3

* W = 12000—16000 мл/г кат-ра в час; C₂H₆:O₂ = 7,4—8,0.

Данные табл. 4, 5 содержат величины удельной поверхности, измеренной после опытов. Промотированный калием катализатор СТГ, в отличие от всех других образцов, показал рост удельной поверхности после опыта с 0,9 до 5,1 м²/г. Этот же катализатор показал неожиданно высокое по сравнению с другими образцами

значение производительности в расчете на грамм катализатора, что противоречит многочисленным данным о низкой эффективности калиевого промотора в ОДМ [1]. Однако, по производительности в расчете на м^2 поверхности катализатора, конверсии и селективности промотированный калием образец был менее эффективен, чем катализаторы, промотированные литием (табл. 5). Поэтому и в случае катализатора СТГ литиевый промотор является наиболее эффективным. Как видно из табл. 5, содержащей подборку лучших достигнутых показателей для катализатора СТГ в промотированной и непромотированной форме, уменьшение содержания оксида лития, которое в условиях длительного пробега катализатора может быть вызвано уносом промотора или его миграцией в матрицу, не приводит к резкому снижению конверсии и селективности. Катализатор СТГ, промотированный 3% оксида лития, сохранял практически неизменными показатели в ОДМ после суммарного времени работы в течение 500 часов с периодическими остановками.

Сравнение свойств катализаторов ЛГ и СТГ показывает, что катализатор на основе среднетяжелой группы РЗЭ сопоставим по ряду показателей с катализатором на основе легкой группы РЗЭ, получаемым при электрохимическом удалении церия, а промотированные литием катализаторы значительно улучшают достигаемые результаты в реакции ОДМ, особенно в случае катализатора СТГ.

Таким образом, нами установлено, что исследованные новые катализаторы ОДМ [8, 9] не уступают по активности и селективности в реакции ОДМ модельной смеси индивидуальных оксидов РЗЭ, содержащей один из наиболее эффективных в этой реакции оксиды лантана и неодима. Испытанный Отзука [10] в условиях, близких к используемым в нашей работе, оксид самария позволял достигать конверсии метана около 13% и селективности по C_2 — продуктам около 50%. Промотированный литием оксид самария [4] позволял достигать конверсии до 35% при селективности по сумме углеводородов 56% при относительно низкой объемной скорости.

В то же время на исследованных нами катализаторах селективность превращения метана в этилен за проход приближалась к 40% при суммарной селективности по продуктам димеризации метана более 60%, а по продуктам конденсации более 70%. Таким образом, показано, что эффективные и относительно недорогие ката-

лизаторы ОДМ на основе РЗЭ можно получать уже на стадии группового разделения, не прибегая к получению дорогостоящих индивидуальных оксидов. На рис. 1 приведено сравнение результатов, полученных нами на различных системах на основе оксидов РЗЭ, демонстрирующее перспективность использования исследованных нами новых каталитических систем.

Исследование катализаторов ОДМ, нанесенных на оксид магния

Существенное увеличение эффективности оксидов РЗЭ в ОДМ достигается нанесением их на оксид магния [3, 7]. Такие катализаторы являются дешевыми ввиду незначительного содержания РЗЭ и проявляют высокую эффективность, позволяя в условиях, сопоставимых с использованными в нашей работе или даже при меньших временах контакта, достигать высоких значений конверсии метана — 27—33% при селективности по C_2 — продуктам 50—57%. В связи с этим целесообразно в дальнейшем исследовать аналогичные системы, приготовленные на основе концентратов РЗЭ, изученных в настоящей работе.

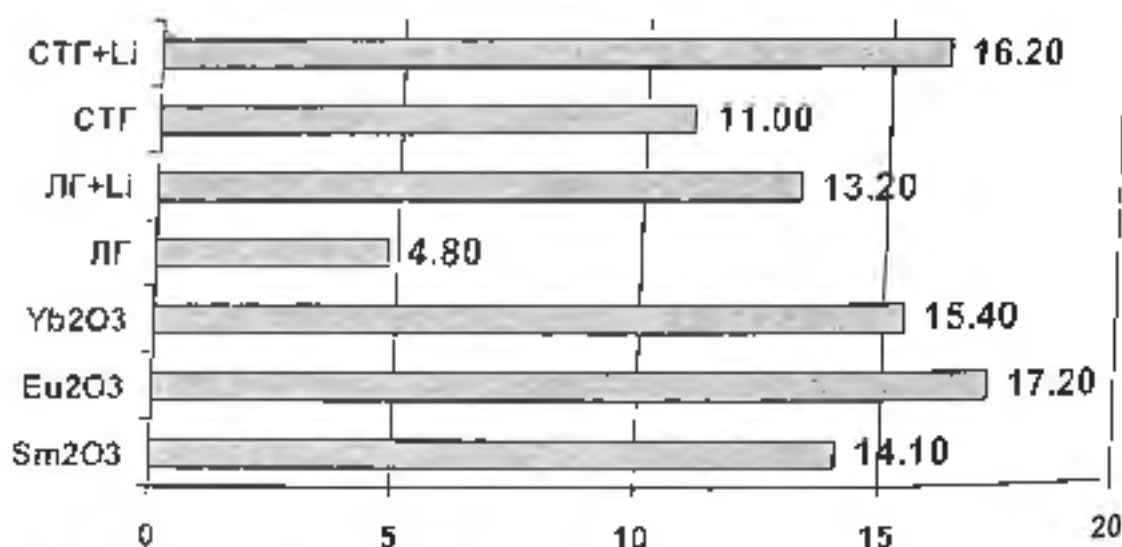
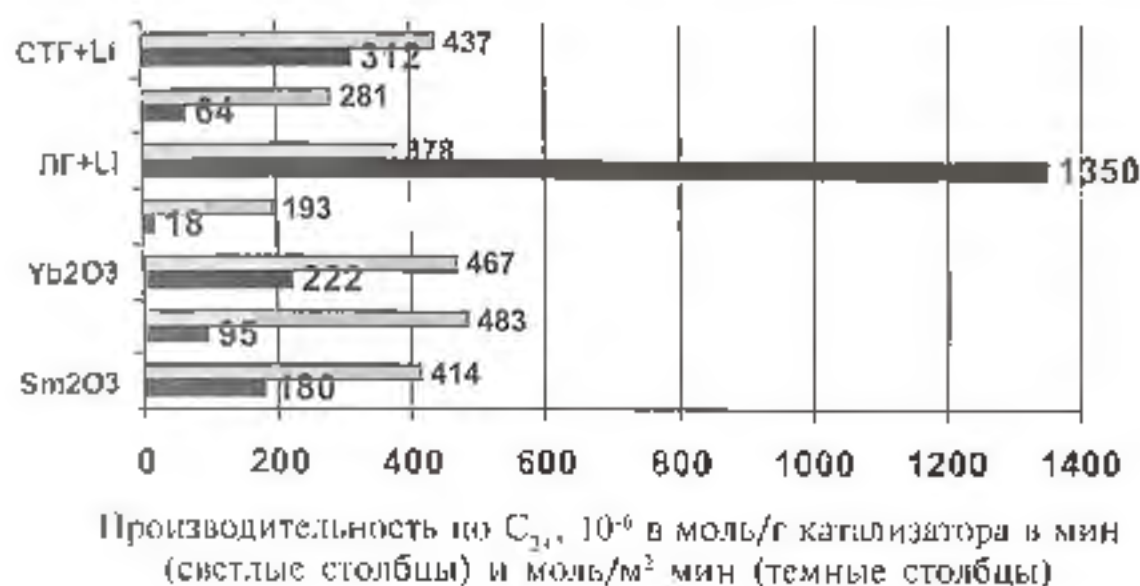


Рис. 1. Сравнение результатов, полученных на исследованных нами индивидуальных оксидах РЗЭ и концентратах оксидов РЗЭ в промотированной и непромотированной форме

Такие катализаторы являются дешевыми ввиду незначительного содержания РЗЭ и проявляют высокую эффективность, позволяя в условиях, сопоставимых с использованными в нашей работе



или даже при меньших временах контакта, достигать высоких значений конверсии метана — 27—33% при селективности по C_2 — продуктам 50—57%. На рис. 2 приведены сравнительные данные для нанесенных на плавленый оксид магния (периклаз) в количестве 1% мас. концентрата РЗЭ легкой группы, содержащего лантан, церий, празеодим и неодим, чистых оксида лантана и оксида неодима, а также оксида лантана, содержащего добавку церия.

Нанесенные на оксид магния катализаторы на основе неодима и лантана были лучшими в работах [3, 7], а добавка церия, как показано нами ранее, может оказывать синергическое действие, улучшая показатели активных катализаторов.

Как видно из рисунка 2, оксид лантана на носителе превосходит оксид неодима как по величине конверсии метана, так и по выходу целевых продуктов. Концентрат оксидов легкой группы на оксиде магния, содержащий 55% оксида церия, демонстрирует низкую эффективность. Однако образец, содержащий помимо оксида лантана еще и оксид церия, оказался лучшим среди исследованных образцов как по конверсии метана, так и по выходу целевых продуктов. Т.е. и в данном случае, видимо, проявляется синергическое действие оксида церия. На этом катализаторе достигалась производительность по целевым продуктам 872×10^{-6} моль/г катализатора в минуту, что значительно превосходит показатели образцов катализаторов без носителя. Укрупненная пария данного катализатора (100 мл) прошла испытания на микропилотной установке ОАО ВНИИОС и продемонстрировала стабильность в течение 100 часов при использовании метан-кислородной сырьевой

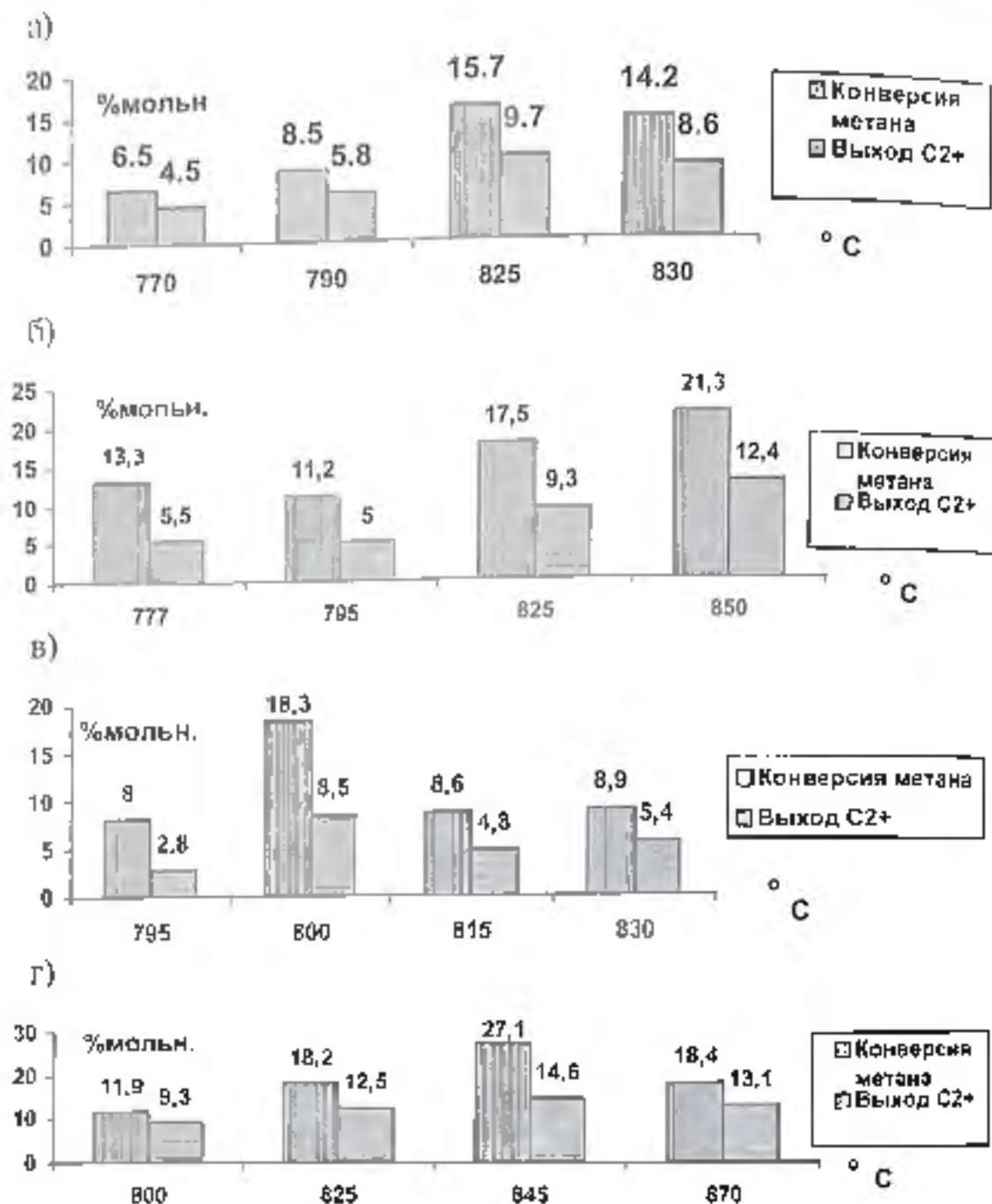


Рис. 2. Сравнение показателей в реакции ОДМ, нанесенных на оксид магния оксидов РЗЭ:

- а) Катализатор, нанесенный на оксид магния 1% Nd_2O_3 ; $W=48-50$ л/г кат. в час; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4,0-4,6$ (мольн.); б) Катализатор, нанесенный на оксид магния 1% La_2O_3 ; $W=53-55$ л/г кат. в час; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4,0-5,0$ (мольн.); в) Катализатор, нанесенный на оксид 1% концентрата оксидов РЗЭ легкой группы (0,27 La_2O_3 ; 0,55 CeO_2 ; 0,13 Nd_2O_3 ; 0,05 Pr_6O_{11}); $W=40-44$ л/г кат. в час; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4,0-5,0$ (мольн.); г) Катализатор, нанесенный на оксид магния 1% оксидов РЗЭ 0,9 La_2O_3 ; 0,1 CeO_2 ; $W=48-53$ л/г кат. в час; $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4,0-5,0$ (мольн.)

смеси. Показатели были аналогичны приведенным на рис. 2. Технико-экономическая оценка полученных результатов позволит оценить перспективность практического использования данного катализатора.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант 98-03-32134а), дирекции Федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997—2000 годы» и ОАО «Газпром» за финансовую поддержку проводимых исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. 361 с. С. 220.
2. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. // *J.Catalysis*. 1986. V. 100. P. 353.
3. Синев М.Ю., Тюленин Ю.П., Розентудлер Б.В. // *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 32. № 4. С. 896.
4. Otsuka K., Komatsu T. // *Chemistry Letters*. 1986. P. 1955.
5. Korf S.J., Roos J.A., Diphorn J.M. et al. // *Catal.Today*. 1989. V. 4. № 3/4. P. 278.
6. Wang L.C., Wang J.X., Yuan S.Y. et al. // *J. Natural Gas Chem.* 1992. V. 1. № 1. P. 83.
7. Меньшиков В.А., Чекрий П.С., Апельбаум А.Л. и др. // *Хим. пром.* — 1993. № 5. — С. 28.
8. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташева М.Н. и др. // *Нефтехимия*. — 1997. — Т. 37. — № 4. — С. 301.
9. Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташева М.Н. и др. Патент РФ № 2134675 от 20.08.1999 г.
10. Otsuka K., Komatsu T. // *Chemistry Letters*. 1987. P. 483.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

(Р. И. Азизов, А. И. Бабарицкий, С. А. Демкин, В. К. Жиготов,
М. Ф. Кротов, Б. В. Потапкин, В. Д. Русанов, Российский научный
центр «Курчатовский институт», Институт водородной
энергетики и плазменных технологий)

Традиционно используемый в промышленности термokatалитический процесс конверсии метана в синтез-газ с одной стороны требует высоких ($\sim 800^\circ\text{C}$) температур и заметных (3—5 Мпа) давлений, что при традиционном «печном» подходе к типу реактора (трубчатая или шахтная печь) обуславливает необходимость применения в качестве конструкционных материалов дорогостоящих хромоникелевых сталей и мощной теплозащиты. С другой стороны термokatалитические процессы, как правило, идут с низкой скоростью (например, для паровой конверсии метана характерная объемная скорость $\leq 10000 \text{ час}^{-1}$). В совокупности оба этих фактора обуславливают с одной стороны максимальные габариты основного оборудования и, что неизбежно, высокие теплопотери, с другой — значительные материалозатраты. Как результат, большая капиталоемкость и высокие энергозатраты (до половины потребляемого метана уходит в тепло). Эти ограничения являются принципиальными и, как будет показано ниже, не позволяют более сколь-нибудь заметно снизить стоимость производимого водорода. В традиционном варианте из недостатков также следует отметить инерционность, высокие трудозатраты и неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Вышеперечисленных принципиальных ограничений лишена плазменная технология стимулирования энергонапряженных химических процессов. Это становится возможным благодаря уникальным свойствам присущим безэлектродному плазменному разряду. Первое — высокая температура ($2000\text{--}3000^\circ\text{C}$) в реакционной зоне обеспечивает исключительно высокую скорость протекания химических реакций в результате чего характерная объемная скорость процесса превышает 100000 час^{-1} , то есть на два порядка выше чем в термokatалитических процессах. Второе — энергия, транспортируемая сквозь стенки реактора в виде потока электромагнитного излучения, выделяется непосредственно в реакцион-

ной зоне, оставляя стенки реактора холодными, что исключает теплопотери в окружающую среду присущие «печной» конструкции реактора. Третьей отличительной особенностью неравновесных плазменных процессов является возможность селективного управления каналами химических реакций. Благодаря этому становится возможным значительное снижение энергозатрат идущих непосредственно на проведение химического процесса, — основной составляющей себестоимости получаемых продуктов для энергонапряженных процессов. Исключается необходимость применения дорогих конструкционных материалов, снижается капиталоемкость, из процесса исключается катализатор, как таковой, улучшается экология, обеспечивается практически безинерционность пуска-останова, процесс легко автоматизируется сводя к минимуму численность обслуживающего персонала.

В РИЦ «Курчатовский институт» сотрудниками Института Проблем Водородной Энергетики и Плазменных Технологий был выполнен комплекс исследований по конверсии метана в синтез-газ в стационарном микроволновом разряде.

Эксперименты проводились на СВЧ-плазмотроне, работающий на волне Н01 на частоте 915 МГц и уровне мощности до 200 кВт. Разрядная камера плазмотрона выполнена из кварцевой трубы диаметром 110 мм и длиной 860 мм. Перпендикулярно к разрядной камере с двух сторон симметрично подводится СВЧ-мощность по прямоугольным волноводам сечением 220 мм на 104 мм. Благодаря специально подобранной газодинамике в такой системе практически на любых газах можно организовать устойчивый безэлектродный разряд оторванный от стенок. Вид разряда показан на рис. 1.

В такой системе были проведены исследования по паровой, углекислотной, и парокислородной конверсии метана в синтез-газ. Установлено, что минимальные энергозатраты, необходимые для реализации процесса лежат в пределах от 1,5 до 0,8 кВт·час на куб. метр синтез-газа [1]. Проведенные оценки показывают, что уже при таких параметрах плазменная технология может конкурировать с традиционными термокаталитическими процессами конверсии метана.

Дальнейшие исследования в этом направлении проводились в системах с комбинированным вводом энергии энергии — низкопотенциальное тепло плюс энергия псевдокоронного микроволнового импульсного разряда. Как показывали расчеты в такой



А



В

Рис.1. Стационарный микроволновый разряд
(А — вид сбоку, В — вид с торца)

системе плазма может играть роль своеобразного катализатора — ускоряя химический процесс при этом практически не нагревая систему.

В [2] были приведены первые результаты исследований каталитического действия неравновесного импульсно-периодического микроволнового псевдокоронного разряда на процесс конверсии метана в водород и углерод, в [3] проведен анализ механизма наблюдаемого явления с точки зрения осуществления его в цепных ион-молекулярных процессах. Каталитический эффект оказался велик — увеличение степени конверсии в три раза при отношении мощности разряда к мощности предварительного нагрева газа менее, чем 1/5. Механизм плазмокаталитического процесса может быть в общем виде представлен следующим образом. В условиях высокой электронной температуры псевдокоронного разряда плазма генерирует неравновесные концентрации активных частиц (ионов, радикалов, кластеров и т.п.). Эти частицы, участвуя в цепных процессах, приводят в итоге к снятию кинетических ограничений на достижение равновесного выхода продукта при относительно низких температурах предварительного нагрева реагентов, к ускорению суммарного эндоэргического химического процесса, к срабатыванию в нем запасенной в нагретом газе тепловой энергии.

В плане развития плазмокаталитического подхода к процессам конверсии углеводородов вслед за исследованием конверсии метана в водород проведено изучение подобных процессов с этаном и другими углеводородами. С прикладной точки зрения выбраны те процессы, которые имеют отношение к проблеме получения водорода или синтез-газа из жидких (при нормальных условиях) углеводородов, например, пропан-бутановой смеси или спиртов. Подобная проблема возникает в рамках разработок водородного транспорта. Кроме того, исследовано каталитическое воздействие разряда на процессы паровой конверсии метана и этилового спирта, а также влияние добавки кислорода на энергетическую эффективность процесса. Ниже приведены результаты последних исследований по реализации эндоэргических процессов конверсии углеводородов в системе с комбинированным вводом энергии — низкопотенциальное тепло плюс энергия псевдокоронного микроволнового импульсного разряда.

В экспериментах, как и в [2], поток исходных реагентов нагревался до температур в диапазоне 360—570°C в специальном нагре-

вателе мощностью до $W_T=300$ Вт. Тепловой энерговклад определялся при этом экспериментально измеренными температурой и степенью конверсии исходных веществ. Предварительно нагретый газ с расходом $Q=50-200$ см³/с обрабатывался микроволновым псевдокоронным разрядом показанным на рис. 2 (частота излучения 9 ГГц; мощность в импульсе до 100 кВт; длительность импульса 1 мкс; частота повторения импульсов 1 КГц). Дополнительный энерговклад $\Delta\epsilon$ в систему от разряда определялся как отношение усредненной по времени вкладываемой в разряд мощности W_p к расходу реагентов Q . В контрольных экспериментах тот же дополнительный энерговклад $\Delta\epsilon$ реализовывался простым увеличением мощности нагревателя W_T . Все эксперименты проведены при атмосферном давлении.

Процессы конверсии этана и метана в водород

Анализ результатов эксперимента по конверсии этана представлен на рис. 3. На этом рисунке кривая 2-4 — это эксперимент с чисто тепловым вводом энергии в систему, кривая 2-3 — результат воздействия разряда на предварительно нагретый до 47°C газ. Отношение максимальной мощности разряда к мощности нагрева (точка 2) составило 5%. Газообразными продуктами конверсии этана в условиях эксперимента являлись водород, этилен и, частично, метан. В условиях плазменного катализа (точка 3 на рис. 3) в газообразных продуктах процесса концентрации водорода, этилена, метана, непрореагировавшего этана равны соответственно 47%, 20%, 3%, 30%. Отметим, что концентрации этилена и метана в продуктах процесса мало меняются при включении и выключении разряда в отличие от водорода, концентрация которого при обработке газа разрядом возрастает. Поэтому на рисунке 3 в качестве основной экспериментальной характеристики процесса представлена степень конверсии этана в водород — отношение количества этана, конвертированного в водород, к исходному количеству этана.

Обсудим более подробно энергетические характеристики процессов в системе с точки зрения определения плазменного катализа. С позиции макроскопических характеристик плазменного процесса удобно определять плазменный катализ, как это сделано в [2, 3] и на рис. 3, в терминах «энергосодержание ϵ — температура T — степень конверсии α ». На рис. 3 точка «2» — некоторое конкретное состояние нагретой системы, которое характеризуется энергосодержанием (энергокладом, энтальпией) ϵ_0 , степенью кон-



Рис. 2. Псевдокоронный микроволновый импульсно-периодический разряд (вид с торца)

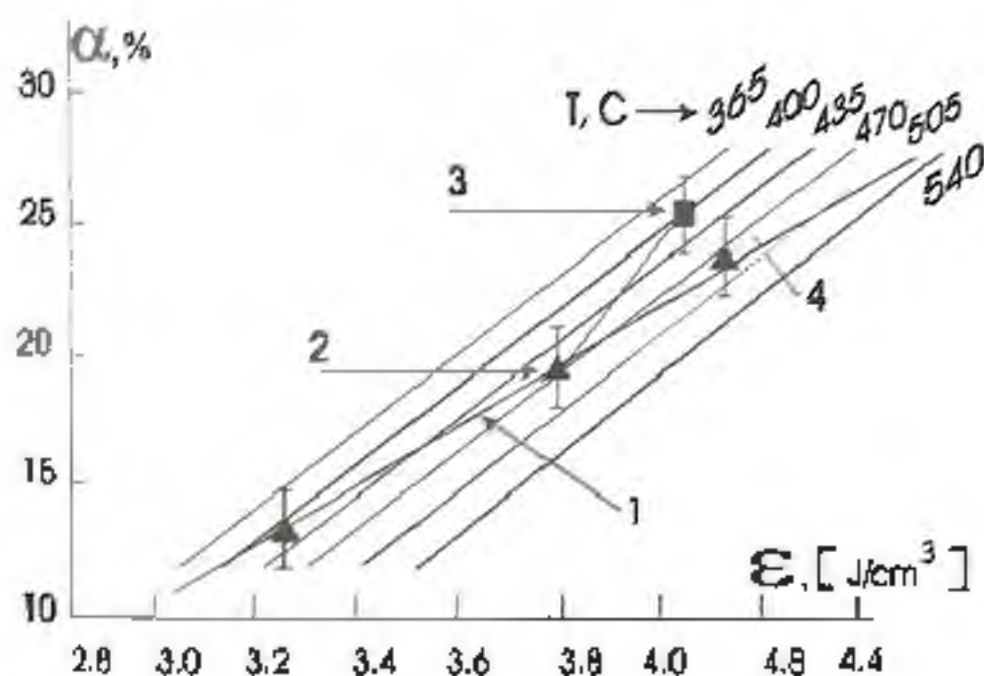
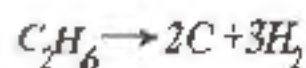


Рис. 3. К вопросу об определении явления плазменного катализа; на рисунке T — температурный, α — степень конверсии, T — температура; остальные пояснения в тексте

переход исходных реагентов в продукты α_0 и температурой T_0 . Эти три величины однозначно связаны [2]:

$$e = F(T, \alpha) \quad (1)$$

Кривая « $T = T_0$ » на рис. 3 соответствует изменению состояния системы при постоянной температуре; фактически, это конверсионная зависимость (1):

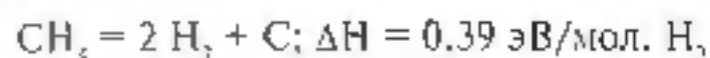
$$e = f(e, T) = f_0(e), \quad (2)$$

построенная при постоянной температуре T_0 . Кроме конкретной кривой $T = T_0 = 470^\circ\text{C}$ здесь же представлен набор соответствующих параметрических кривых $\alpha = F(e)$ для диапазона температур $365\text{--}540^\circ\text{C}$.

Введение в систему дополнительного энергозклада Δe относительно точки 2 (рис. 3) может привести к следующим возможным результатам. Ввод дополнительной энергии в виде тепла приводит, как правило, к одновременному увеличению и температуры, и степени конверсии ? (путь «2-4»). При вводе той же дополнительной энергии Δe в виде энергии разряда, если плазменные процессы равновесны, мы не получим различия с предыдущим случаем (путь «2-4»). При этом эффективность преобразования (КПД) энергии разряда в химический процесс определяется из соотношения долей энергозклада, пошедшего на увеличение степени конверсии и на нагрев системы. В случае неравновесных механизмов воздействия разряда на систему перевод энергии разряда в химический процесс более эффективен. Введение того же плазменного энергозклада Δe приводит в данном случае к большей степени конверсии, более крутому пути изменения состояния, нежели путь «2-4», к более быстрому установлению термодинамического равновесия; плазмо-химический же КПД повысится. В идеальном случае изотермического пути $T = 470^\circ\text{C}$ (весь плазменный энергозклад затрачен на химический процесс, температура системы не изменилась) величина КПД достигает 100%. Путь «2-3» приводит к уменьшению температуры системы при вводе в нее дополнительного плазменного энергозклада Δe . Увеличение скоростей процессов еще более эффективно. Формальное превышение плазмохимическим КПД значения 100% не должно нас смущать, так как увеличение конверсии произошло из-за использования энергии теплового резервуара на нужды эндотермического процесса (температура системы уменьшилась). Роль разряда при этом свелась к эффективному стимулированию и ускорению химических процессов, а не к нагреву системы.

Итак, при анализе результатов экспериментов подтверждением факта наличия плазменного катализа может служить более крутой «путь системы» к достижению термодинамического равновесия в координатах $\epsilon - \alpha$ (рис. 3) при данном плазменном энергокладе, чем путь при той же величине дополнительного энергоклада, но введенного в виде тепла. Именно так ведет себя экспериментальная кривая «2-3», которая не только круче кривой 2-4, но и круче изотермической кривой $T = 470^\circ\text{C}$ для соответствующей температуры 470°C . Другими словами, плазменный катализ проявляет себя в случае конверсии этана не только в увеличении скорости процесса, но и в уменьшении температуры теплового резервуара системы (с 470°C до 400°C в данном случае).

Эффект уменьшения температуры газа при включении разряда должен проявиться и в предельно высокой энергетической эффективности использования энергии разряда. Энергозатраты здесь определяются энергией электромагнитного поля, вложенной в разряд, отнесенной к дополнительно полученному при включении разряда водороду. Для процесса конверсии метана в водород:



результаты эксперимента по уменьшению температуры газа и величине плазменных энергозатрат приведены в [2]. При отношении $W_p/W_T = 0,1$ температура уменьшается с 550 до 480°C , а энергозатраты составляют всего $0,2$ эВ/мол. H_2 , в то время как энтальпия ΔH процесса в два раза больше. Понятно, что дефицит энергии восполнен из теплового резервуара, и этот факт отразился в охлаждении газа. Аналогична ситуация и с рассмотренным выше процессом конверсии этана. Плазменные энергозатраты на получение дополнительного водорода составляют $0,26$ эВ/мол. H_2 , в то время как энтальпия процесса при указанном выше составе продуктов равна $0,65$ эВ/мол. H_2 .

Отметим также, что суммарные (тепло плюс разряд) энергозатраты процесса получения водорода из этана также уменьшаются при включении механизма плазменного катализа в условиях эксперимента с $1,5$ эВ/мол водорода (точка 0 на рис. 3) до $1,2$ эВ/мол (точка 4) — на 30% при отношении W_p/W_T порядка 5%. Что касается освобождаемого в процессе диссоциации этана углерода, то он присутствует в продуктах процесса как в виде элементарного твердого углерода C_T , так и в связанном газофазном состоянии C_r в составе этилена и метана. Отношение C_r/C_T в условиях экспери-

мента мало зависело от включения разряда и равнялось 44% для точки 4 на рис. 1 и 37% для точки «0».

Конверсия пропан-бутановой смеси

Данный процесс достаточно сложен как по исходному составу (два исходных вещества: пропан и бутан в соотношении 1/1), так и по составу продуктов (водород, этилен, пропилен, а также метан и этан). Поэтому наглядное представление результатов, как на рис. 3 затруднено. В связи с этим на рис. 4 представлена только одна характеризующая процесс величина — концентрация водорода. Величины концентраций водорода не высоки, так как эксперименты проводились при сравнительно низких энергозатратах: температуры предварительного нагрева 360—420°C. Как и ранее, кривые 1-3 и 5-7 на рис. 4 — это эксперименты с чисто тепловым вводом энергии. В разных условиях проведения экспериментов степени конверсии пропан — бутановой смеси могут отличаться в одном и том же диапазоне энергозатрат. Эффект плазменного катализа проявляется в более крутом росте концентрации водорода от энергозатрат при включении разряда (пути 1-2, 3-4, 5-6, 7-8). Эффект плазменного катализа может быть также охарактеризован и величиной суммарной степени конверсии пропан — бутановой смеси. Эта величина также резко возрастает при включении разряда (увеличение до трех раз при $W_p / W_t = 12\%$).

Следует обратить внимание на относительно небольшое количество элементарного углерода C_1 в продуктах процесса: C_1/C_t не более 9%. Образующийся при диссоциации пропана и бутана углерод в основном связан в газообразных продуктах процесса.

Конверсия метана в смеси с парами воды

Эксперименты проведены при температурах предварительного нагрева смеси газов 500—570°C, отношение W_p / W_t равнялось 5—10%, отношение расходов метана и паров воды менялось от 1/1 до 1/2. Газообразными продуктами процесса явился синтез — газ (смесь водорода с окисью углерода) и, частично, диоксид углерода. Наглядное, как на рис. 3, представление результатов эксперимента здесь также невозможно, так как в нем должны были бы формально присутствовать две степени конверсии (метана и воды). Поэтому результат, как и в предыдущем случае, представлен в виде зависимости концентрации водорода от энергозатрат (рис. 5). По-прежнему, кривая 1 — результат эксперимента с чисто тепло-

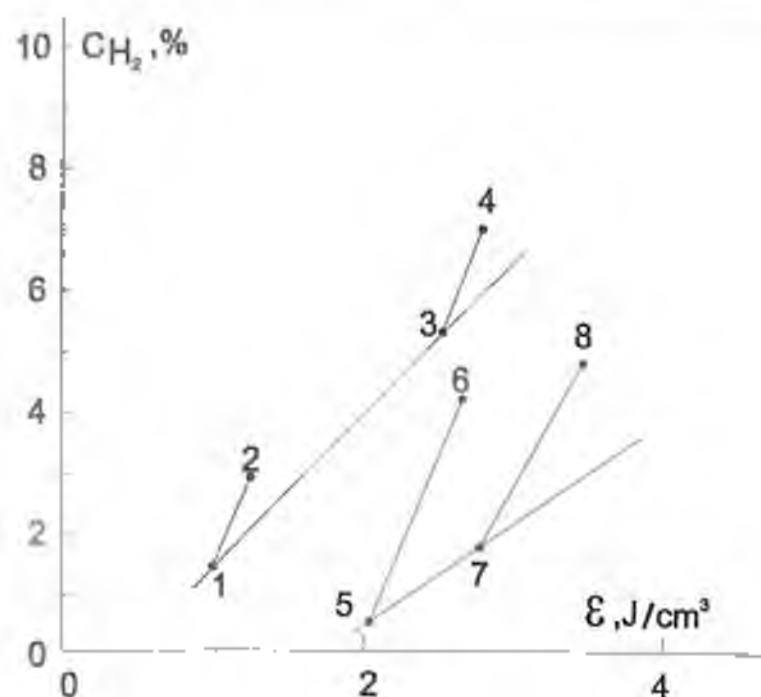


Рис. 4. Зависимость концентрации водорода CH_2 в процессе конверсии пропан-бутановой смеси от энерговклада ϵ . Кривые 1-3 и 5-7 — эксперимент с чисто тепловым вводом энергии; точки 2, 4, 6, 8 — эксперимент с разрядом

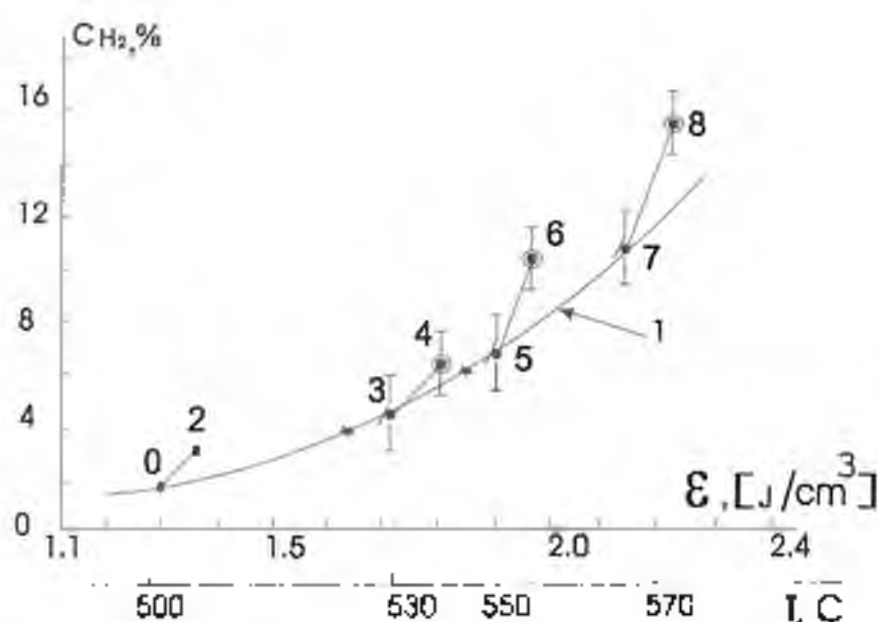


Рис. 5. Зависимость концентрации водорода CH_2 в процессе конверсии смеси метана с парами воды от энерговклада ϵ . Кривая 1 — эксперимент с чисто тепловым вводом энергии; точки 2, 4, 6, 8 — эксперимент с разрядом

вым вводом энергии. Точки 2, 4, 6, 8 — результат плазмоката-литической обработки разрядом. Эффект плазменного катализа, как и в предыдущих случаях, нагляден. Суммарные энергозатра-ты процесса уменьшаются при включении разряда на 30–60% при W_p/W_T не более 5%. Что касается отношения C_T/C_r , то в исследованном диапазоне температур предварительного нагрева оно невелико и уменьшается от 8 до 1% при увеличении темпе-ратуры от 500 до 570°C.

Конверсия паров этилового спирта

Результат эксперимента по конверсии паров спирта приведен на рис. 6 в виде зависимости степени конверсии спирта от энерго-вклада, как и на рис. 3. Отношение мощности разряда к мощности теплового нагрева около 5%. Каталитический эффект воздействия разряда достаточно велик: конверсия спирта возрастает с 23 до 62% при уменьшении температуры теплового резервуара от 410°C до 370°C. Кривая 1 на рис. 6 по-прежнему характеризует эффект только дополнительного теплового нагрева реагентов.

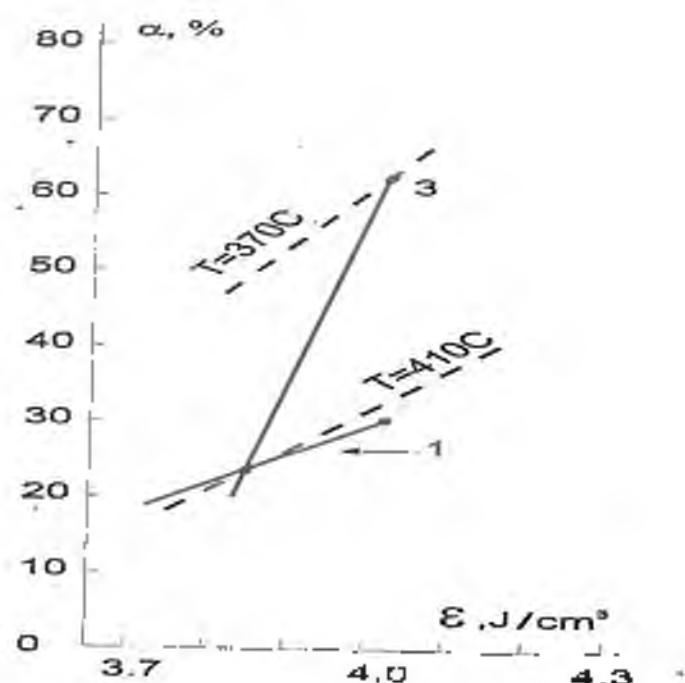


Рис. 6. Зависимость степени конверсии α этилового спирта от энерго-вклада ϵ . Кривая 1 — эксперимент с чисто тепловым вводом энергии; точка 3 — эксперимент с разрядом

Типичный состав газовой фракции продуктов процесса на выходе системы таков: концентрация водорода — 55%, окиси углерода — 12%, двуокиси углерода — 1%, этана — 1%, этилена — 1%, воды — 20%, метана — 10%. Отношение C_T/C_P в условиях эксперимента с чистым спиртом достаточно велико — порядка единицы. Однако, это отношение уменьшается практически в два раза при проведении плазмокаталитического процесса конверсии паров этилового спирта в смеси с парами воды. При превышении расхода паров воды над расходом паров спирта в 2,5 раза характерный состав газообразных продуктов процесса конверсии следующий: концентрация водорода — 45%, окиси углерода — 17%, двуокиси углерода — 3%, этана — 1%, этилена — 3%, воды (только продукта, исключая исходную воду) — 13%, метана — 18%.

Эксперимент по конверсии спирта с парами воды проведен при температуре предварительного нагрева газа 410°C и отношении W_p/W_T всего 1%. Каталитический эффект воздействия разряда на предварительно нагретые реагенты в этом случае также достаточно велик: степень конверсии спирта увеличивается с 41 до 58% при уменьшении температуры до 400°C . Та же величина дополнительного энерговклада, но чисто теплового, приводит к увеличению степени конверсии только до 47% при увеличении температуры до 415°C .

Добавка в пары спирта небольших количеств кислорода (в составе воздуха) приводит, в частности, к резкому уменьшению необходимого теплового энерговклада из-за выделения больших количеств тепла в процессах окисления (само разогрев). Например, добавка 4% кислорода в конкретном режиме (расход паров спирта $97\text{ см}^3/\text{с}$) приводит к разогреву системы от 390 до 415°C и к увеличению степени конверсии спирта с 26 до 48% при одновременном уменьшении мощности нагрева с $W_p = 340\text{ Вт}$ до 285 Вт . Включение разряда ($W_p = 10\text{ Вт}$) приводит к дальнейшему росту степени конверсии спирта до 52%, сопровождаясь уменьшением температуры до 405°C .

Плазмокаталитический эффект приводит к заметному улучшению энергетических параметров процесса конверсии спирта. На рис. 7 уменьшение энергозатрат процесса при увеличении теплового энерговклада (точки 4, 6, 8 связано с увеличением степени конверсии спирта при повышении температуры. Тенденция же уменьшения энергозатрат с уменьшением теплового энерговклада (точки 3, 1) связана с обсужденным выше эффектом добавок

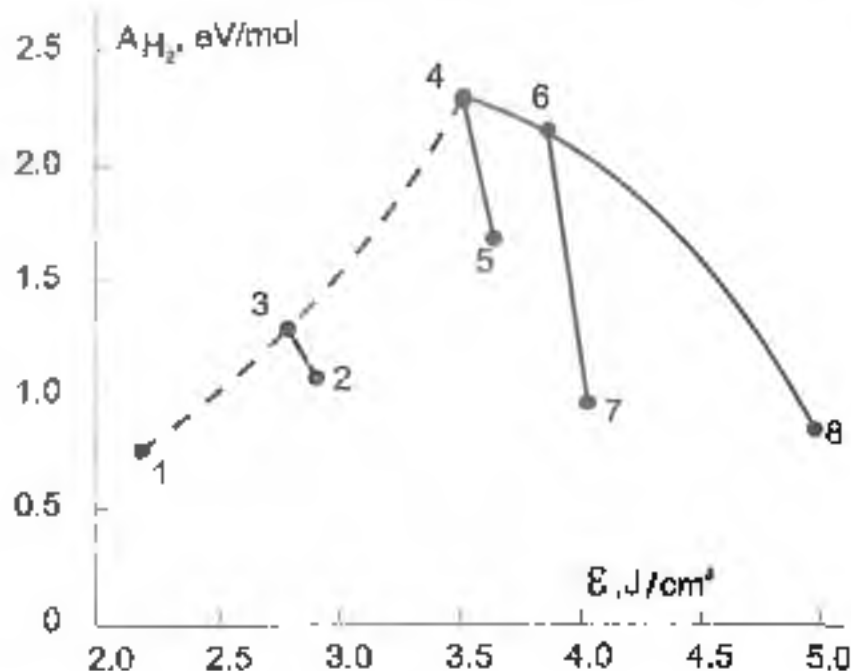


Рис. 7. Зависимость энергозатрат A процесса конверсии паров спирта на получение молекулы водорода; точки 4, 6, 8 — только предварительный нагрев паров спирта; точки 3, 1 — введение добавки кислорода (4% и 7,2% кислорода соответственно) при одновременном уменьшении мощности предварительного нагрева; точки 2, 5, 7 — введение дополнительного энерговклада за счет включения разряда

кислорода в пары спирта. Уменьшение энергозатрат за счет эффекта плазменного катализа демонстрируют точки 2, 5, 7; энергозатраты уменьшаются более чем в 2 раза (точка 7 соответствует результату на рис. 4) при включении разряда, увеличивающего общий энерговклад всего лишь на 5%. На рис. 7 приведены величины суммарных энергозатрат (нагрев плюс разряд) на полное количество продукта. Что касается величины электрических (разрядных) энергозатрат, то, например, для случая, соответствующего рис. 6, эти затраты на 1 молекулу дополнительно произведенного водорода меньше 0,1 эВ.

Таким образом, наличие эффекта плазменного катализа, наряду с процессом конверсии метана, подтверждено в процессах конверсии ближайших углеводородов (этан, пропан, бутан) и этилового спирта. Такой же эффект проявляется и при проведении процессов конверсии метана или спирта в смеси с парами воды. Явление плазменного катализа реализовано при относительно низких температурах предварительного нагрева газа — 360—570°C. Все исследования проведены с плазмокаталитическим ре-

актором типа псевдокоронного микроволнового импульсно- периодического разряда [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Azizov R. et. all. Methane Conversion to CO, H_2 in High power continuous Microwave Discharge, 14 th International Symposium on PLASMA CHEMISTRY, August 2—6 1999, Prague, Czech Rep. Symp. Proceedings V5, p 2279.

2. Русанов В.Д., Этиван К., Бабарицкий А.И., Баранов И.Е., Демкин С.А., Животов В.К., Потапкин Б.В., Рязанцев Е.И. // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 354. № 2. С. 213.

3. Бабарицкий А.И., Деминский М.А., Демкин С.А., Этиван К., Животов В.К., Потапкин Б.В., Потехин С.В., Русанов В.Д., Рязанцев Е.И. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 1. С. 59.

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

(Ю.А. Колбановский, И.В. Билера, ИНХС РАН)

Экономические, экологические, а в некоторых случаях и политические обстоятельства определяют пристальное внимание химиков-исследователей, химиков-практиков и организаторов производства к новым методам получения продуктов и полупродуктов основного органического синтеза. Современное производство на фоне развивающейся глобализации характеризуется все более жесткими требованиями к химическому составу исходного сырья, целевых продуктов процесса и его отходов. Выполнение этих требований становится все более затратным, особенно в условиях истощения и ухудшения качества сырьевой базы.

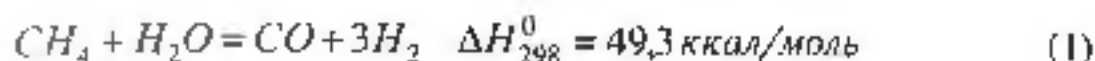
Так, например, согласно новому ГОСТ Р 51313-99 «Бензины автомобильные» для автомобильных бензинов типов II, III и IV (октановое число 91, 95 и 98 соответственно) концентрация свинца не может превышать $0,013 \text{ г/дм}^3$, массовая доля серы — 0,05%, объемная доля бензола — 5%. Более высокие требования предъявляются к автомобильным бензинам в Европе. Существенно, что европейские стандарты периодически пересматриваются в сторону повышения требований; в 2005 г. вводится в действие стандарт Евро-4.

Мы обращаем внимание, в первую очередь, именно на топливо, а не на многочисленные другие химические продукты, поскольку топливное направление имеет практически неограниченные рыночные перспективы.

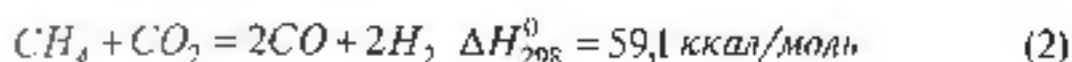
По совокупности перечисленных выше обстоятельств вообще, а для ряда регионов особенно, важнейшее значение приобретает синтетическое моторное топливо. Разработаны и на практике опробованы различные схемы его получения. Все они в качестве первой стадии включают в себя получение синтез-газа (СГ). Синтез-газ также является ключевым полупродуктом при синтезе диметилового эфира (ДМЭ) — нового перспективного топлива. Помимо названных двух, существуют и другие многотоннажные производства, базирующиеся на реакциях с участием синтез-газа. [1–3].

Окислительная конверсия метана в синтез-газ может быть осуществлена тремя основными способами:

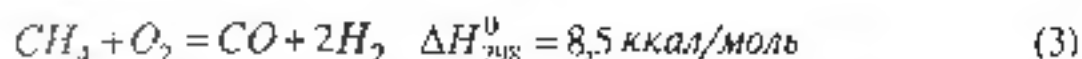
паровая конверсия



углекислотная конверсия



парциальное окисление метана



Состав синтез-газа (особенно важно соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$) имеет существенное значение для его дальнейшей переработки. Так, например, для синтеза метанола оптимальное отношение $\text{H}_2:\text{CO} = 2,05$, а для синтеза ДМЭ — 0,9—1. С целью получения синтез-газа определенного состава возможна комбинация приведенных выше процессов.

Производство синтез-газа посредством наиболее часто применяемой парокислородной конверсии является энергозатратным [4]. Последующие реакции каталитического синтеза являются экзотермическими, и задача отвода тепла реакций всегда находится в центре внимания разработчиков аппаратуры и технологов. Однако в целом и эти процессы не являются энергопроизводящими в связи с необходимостью затрат энергии на компримирование синтез-газа до 50—100 атм при его последующей каталитической переработке.

Парциальное окисление метана

Если синтез-газ получают парциальным окислением метана кислородом, то реакция (3) происходит с выделением тепла и, если сам процесс хорошо организован, вопрос состоит только в том, как это тепло эффективно использовать в технологической схеме переработки природного газа.

Рассмотрим два новых приема, уже сейчас имеющих соответствующее аппаратное оформление.

Первый прием — получение синтез-газа в энерготехнологическом реакторе на базе модифицированного (газового или дизельного) двигателя внутреннего сгорания (ДВС) [5—8]. Предварительно заметим, что смесь метана и воздуха, в которой отношение кислорода к метану соответствует стехиометрии реакции (3), при обычных условиях находится вне пределов воспламенения метано-воздушных смесей.

Более того, если такую смесь без каких-либо добавок все же воспламенить, то в реакторе на базе дизельного двигателя очень хорошо получается технический углерод [9].

Поэтому реально для получения синтез-газа приходится брать метано-воздушную смесь, в которой на 1 молекулу метана приходится не менее 0,6 молекулы кислорода (коэффициент избытка воздуха α должен быть не менее 0,3). Такая смесь также находится вне пределов воспламенения. Поэтому для развития новой технологии пришлось решить ряд задач фундаментального характера.

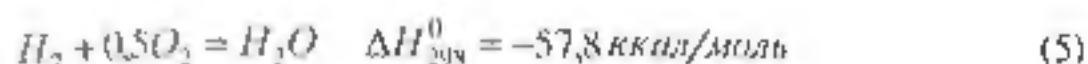
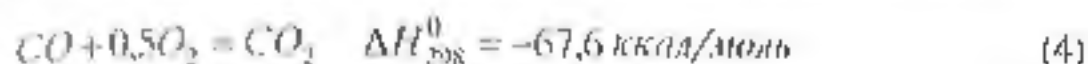
Вопросы, связанные с пределами воспламенения богатых смесей упомянутого состава, всегда находились в стороне от основных интересов специалистов в области двигателей внутреннего сгорания. Однако уже в 1955 г. отмечалось, что температура, по-видимому, мало сказывается на положении предела воспламенения [10].

В ходе специальных исследований [11, 12], проведенных недавно с участием одного из авторов, было показано, что давление является основным фактором, способствующим воспламенению богатых метано-воздушных смесей. Однако только давления недостаточно. Необходимо либо нагреть смесь, либо применить инициированное воспламенение. Оба эти приема были испытаны в химических реакторах на основе модифицированных ДВС — химических реакторах сжатия (ХРС).

Рассмотрим сначала первый прием [5]. Смесь метана и воздуха, в которой молярное соотношение кислород (воздуха):метан составляет, например, 0,8:1 ($\alpha = 0,4$), при давлении, близком к атмосферному, нагревают до 320°C. Смесь такого состава можно нагревать без опасений, поскольку эти условия далеки от пределов воспламенения.

Нагретую до этой температуры смесь подают в ХРС на основе модифицированного дизельного двигателя.

На такте сжатия, вблизи верхней мертвой точки, смесь воспламеняется и происходит парциальное окисление метана. Сверхстехиометрическое (по отношению к реакции (3)) количество кислорода расходуется на частичное окисление H_2 до H_2O и CO до CO_2 . Из кинетических данных следует, что реакция окисления водорода и образования воды имеет относительно низкую энергию активации. Поэтому в типичных режимах парциального окисления отношение $H_2:CO = 1,3-1,8$, т.е. ниже, чем по стехиометрии реакции (3). Отношение $CO:CO_2$ обычно составляет не менее 5-6:1.



В отличие от традиционной технологии эти соотношения можно регулировать в широких пределах. В табл. 1 показаны различные варианты составов синтез-газа. В ряде случаев для увеличения доли водорода добавляют небольшое количество водяного пара, а для понижения процесс проводят при $\alpha \approx 0,5-0,7$. Эти вариации определяются последующей стадией каталитического синтеза. Остаточное содержание кислорода в смеси не превышает 0,05% (это важно для нормального функционирования типичных катализаторов синтеза метанола и ДМЭ).

Положительный эффект такого решения — простота аппаратного оформления, поскольку требуются лишь минимальные переделки дизельного двигателя. Недостаток — снижение удельной производительности за счет предварительного нагрева метано-воздушной смеси, поскольку ХРС — машина объемная. Правда, и в этом случае удельная производительность ХРС остается в несколько раз выше, чем в трубчатых печах.

Важным обстоятельством является утилизация тепла реакции непосредственно в ХРС. В этом случае энергия, затраченная на сжатие смеси и выделившаяся при окислении, используется при расширении смеси — аналоге рабочего хода в двигателях. На валу ХРС монтируют электрический генератор, причем производимая электрическая мощность составляет около 1 МВт на 1600 м³ перерабатываемого метана.

При работе по второму варианту вместо предварительного подогрева смеси применяют ее инициированное воспламенение. Экспериментально показано, что при помощи искры обычной автомобильной свечи не удается воспламенить в цилиндре двигателя «холодную» метано-воздушную смесь, имеющую состав, соответствующий $\alpha = 0,3-0,5$. Приходится применять форкамерное зажигание, при котором смесь в цилиндре воспламеняется факелом пламени, вырывающимся из форкамеры. Объем газа в форкамере составляет около 5% от количества газа в цилиндре. При этом объем самой форкамеры составляет около 5% от объема цилиндра при положении поршня в верхней мертвой точке. Если смесь в форкамере имеет состав, соответствующий значению $\alpha = 0,8-1,2$,

то ее можно надежно воспламенить при помощи искры от специальных свечей зажигания. При такой системе зажигания специальный подогрев газа не требуется.

Преимуществом такого подхода является более высокая удельная производительность. Его недостаток — в некотором повышении содержания CO_2 и воды в продуктах, поскольку в форкамере при указанном значении α происходит глубокое окисление метана.

Этот вариант процесса получения синтез-газа недавно впервые был успешно испытан в промышленном масштабе. Процесс проводили в ХРС, созданном на базе шестицилиндрового газового двигателя завода «Русские моторы» (Нижний Новгород). При испытаниях использовали только один из шести цилиндров (объем 46 л), тогда как остальные работали в штатном режиме.

Заметим, что при горении метано-воздушной смеси с $\alpha = 0,4$ содержание NO_x в продуктах процесса находится в пределах ПДК, что объясняется сравнительно невысокой температурой при частичном окислении метана.

О модификации дизельного двигателя в ХРС

В отличие от дизельного двигателя, ХРС — машина с внешним смессообразованием. Очевидно, что при подаче в ХРС горячей газовой смеси система питания дизеля должна быть изменена. От дизеля этот тип ХРС заимствует воспламенение от сжатия. Такие признаки (внешнее смессообразование и воспламенение от сжатия) присущи компрессионным (иногда их называют компрессорными) двигателям. Однако они до сих пор использовались лишь в авиамоделизме. Максимальный объем цилиндров таких двигателей не превышал 0,01 л.

Отметим также характерную для дизельных двигателей стадию продувки. На этой стадии одновременно открыты впускной и выпускной клапаны. Если фазы газораспределения оставить неизменными, то при этом метано-воздушная смесь будет проходить через цилиндр ХРС неизменной и смешиваться с синтез-газом, в котором окажется значительное количество кислорода. Он является ядом для катализаторов синтеза. Поэтому фазы газораспределения были изменены нами так, чтобы исключить стадию продувки [7]. Этот вариант процесса испытан на укрупненной лабораторной установке.

ХРС на базе двигателя с форкамерным зажиганием, как и в предыдущем случае, работает с внешним смессообразованием. При этом в форкамеру, как и в рабочий цилиндр, поступает метано-

воздушная смесь с $\alpha = 0,3—0,5$. Если приходится «доводить» до значения $\alpha = 0,8—1,2$ путем подачи в форкамеру дополнительного количества воздуха под давлением, что, конечно, требует конструктивных доработок двигателя. Сделанные выше замечания о фазах газораспределения справедливы и в этом случае.

Дополнительные замечания

Прежде чем перейти к рассмотрению процесса получения синтез-газа в других энергетических устройствах, поставим вопрос о возможности применения ХРС для получения синтез-газа в процессе парциального окисления метана воздухом, обогащенным кислородом, или даже чистым кислородом.

На первый взгляд кажется невозможной подача кислорода в модифицированный двигатель внутреннего сгорания — ХРС. Действительно, сочетание кислород-масло всегда, и не без оснований, считали взрывоопасным. В связи с тем, что ранее возможность работы ХРС на кислороде практически не рассматривали и даже не упоминали о ней, позволим себе сказать несколько слов об истории вопроса.

Двигатели внутреннего сгорания с использованием кислорода начали разрабатывать еще до первой мировой войны в интересах подводного флота. Эти работы проводили с целью обеспечить скрытность хода лодки под водой. Действительно, если CO_2 поглотить, то никаких газовых пузырей на поверхности не будет.

В 30-е годы советский инженер С.А. Базилевский впервые выдвинул идею о возможности использования жидкого кислорода для работы дизеля под водой. Работы начались в 1935 г. и двигатели такого типа получили название «единый двигатель». Это название связано с возможностью работы двигателя и на воздухе (в надводном положении), и на кислороде (под водой). Прерванные Великой Отечественной войной работы были продолжены уже в 1948 г. За создание этой энергетической установки — нового двигателя для боевых кораблей — авторы стали лауреатами Государственной премии СССР.

Работы в этом направлении велись и в некоторых других странах. В частности, в Германии эти разработки проводились с декабря 1940 г., но до конца Второй мировой войны подводные лодки по этим проектам построить не успели.

Сейчас во всем мире наиболее мощными энергетическими установками подводных лодок являются атомные реакторы, так что

поданы на турбину (известно, что температура рабочего тела ограничивается жаростойкостью лопаток турбины). Таким образом, химический реактор на базе ЖРД при получении синтез-газа является энергетической установкой с турбоприводом. Последний может быть использован для получения электроэнергии при помощи генератора. Возможно также его использование для привода компрессоров, необходимых при каталитическом синтезе на основе синтез-газа.

Конечно, между турбиной и компрессором (или электрогенератором) необходим надежный редуктор. Раньше такие редукторы были проблемой. Однако в процессе создания и эксплуатации самолетов и вертолетов с реактивными двигателями этот вопрос был решен.

Вобщем развитие турбоприводных устройств, в частности на базе ракетных технологий, и отсутствие их применения в химической технологии находится в явном противоречии. Приведем лишь один пример, касающийся нефтегазовой промышленности.

На газоперерабатывающих заводах сырьевые компрессоры обычно имеют мощность около 16 МВт, а дожимающие — около 8 МВт. Это определяет уровень потребления электроэнергии на таких заводах. В Западной Сибири и, в частности, в Ханты-Мансийском национальном округе, электроэнергия составляет около 50% себестоимости производства сжиженного газа. И это на заводах, «сжигающих на газе»! Между тем турбопривод на базе ракетных технологий мощностью 16 МВт, работающий на газе, имеет габариты около 1 м³, вес менее 1 тонны и является полностью автоматизированным устройством. Он может быть использован вместо соответствующего электродвигателя на его фундаменте без проведения каких-либо строительных работ.

Странная с современной точки зрения картина открывается и на промыслах. Работающие качалки — потребители энергии, а рядом с ними коптящим пламенем по всей стране горят факелы, отравляющие атмосферу и почву канцерогенными веществами и другими продуктами неполного сгорания. Бессмысленно уничтожаются десятки миллионов тонн ценнейшего углеводородного сырья. Необходимо в кратчайшие сроки погасить факелы и использовать этот газ для получения энергии и тепла в малогабаритных модульных установках, создаваемых отечественной промышленностью на базе специальных технологий. Стоимость одного киловатта установленной мощности для этих установок в несколько раз ниже среднемировой.

Авторы статьи надеются, что специалисты нефтяной и газовой промышленности, специалисты-энергетики и руководители отечественной экономики обратят внимание на новые возможности быстрого развития производства при использовании достижений оборонной техники.

Бензин из синтез-газа

Синтез-газ, получаемый из метано-воздушной смеси, разбавлен азотом. Этот газ успешно перерабатывают в метанол и ДМЭ по новой технологии, разработанной в РАН под руководством А.Я. Розовского (ИНХС). Конечно, разбавление сказывается на производительности аппаратов, но благодаря разбавлению газа снижается удельное тепловыделение. За счет этого конструкция реакторов каталитического синтеза упрощается и их металлоемкость практически не возрастает.

Получение моторного топлива из синтез-газа через ДМЭ осуществлено теперь в ряде организаций в России (ИНХС, ИОХ РАН) и за рубежом. Этот процесс имеет важное преимущество — в нем в одну стадию из ДМЭ получают высокооктановый бензин. При этом не образуется никаких других жидких фракций. Пределы выкипания и другие показатели продукта соответствуют ГОСТу на бензины автомобильные. Экологические характеристики этого бензина удовлетворяют нормам, действующим в Европе и США.

Пиролиз углеводородных газов в ХРС

Рассмотрим теперь возможность проведения пиролиза углеводородных газов в ХРС. Реакция эта эндотермическая и, следовательно, получение энергии при ее проведении невозможно. Однако в процессе пиролиза расход тепла гораздо больше, чем это следует из термодинамических данных о теплоте реакции. Действительно, для проведения пиролиза и сырье, и водяной пар, которым обычно разбавляют сырье, должны быть предварительно нагреты до температуры процесса, на что затрачивается немало тепла. Поэтому при обычной технологии пиролиза (в трубчатых печах) для утилизации тепла отходящих газов приходится пользоваться громоздкой и металлоемкой теплообменной аппаратурой. В ХРС энергии сжатых и нагретых газов пиролиза непосредственно передается на коленчатый вал при их расширении. Одновременно происходит закалка продуктов пиролиза. В результате при пиролизе этана в атмосфере подогретого предварительно водяного пара вы-

ход этилена на высокооборотных ХРС получается выше, чем в трубчатых печах. Конечно, смесь этана с водяным паром (внешнее смесобразование) перед подачей в цилиндр ХРС необходимо нагреть до «подкрекинговой» температуры.

По-другому складывается ситуация при оксипиролизе этана и пропана. За счет малых добавок кислорода процесс пиролиза становится термонеutralным, или даже слабо экзотермическим. В этом случае его режим становится более «мягким», удельная производительность ХРС возрастает. Однако значительная часть добавленного кислорода превращается в СО. Поскольку основной реакцией при пиролизе этана является дегидрирование, то в продуктах преобладают этилен, водород и окись углерода. Квалифицированное использование всех этих компонентов позволяет по-новому оценить экономику оксипиролиза, подробные исследования которого были начаты в нашем институте под руководством К.К. Дубровая в начале 30-х годов [14]. Конечно, последнее слово о пиролизе в поршневых машинах еще не сказано.

Рассматривая возможности интенсификации технологии переработки углеводородных газов, отметим интерес, проявляемый в последнее время рядом крупных компаний к ударно-волновой технологии пиролиза. Это, конечно, не энергохимическое производство, но технология, в которой экономия энергии (по сравнению с традиционными процессами) составляет 15%. При этом выход этилена при конверсии на уровне 70% по данным разработчиков на 15% превышает его выход при пиролизе в трубчатых печах. Основное внимание сейчас уделяется газодинамическим аспектам смешения, нагрева и закалки. Эти подходы разрабатываются на факультете авиационной и космической техники университета г.Сиэтл (штат Вашингтон) и поддерживаются Министерством энергетики США.

Подведем теперь некоторые итоги нашего рассмотрения. При использовании ДВС и ракетных технологий разработаны энергохимические процессы получения синтез-газа и создана аппаратура для их осуществления. В качестве сырья может служить, в первую очередь, природный газ. Эти технологии обеспечивают энергетическую автономность всей технологической схемы.

В энергохимических технологиях получения синтез-газа предусмотрена переработка газа низкого давления, что позволяет использовать без компримирования газ из скважин, снятых с эксплуатации, биогаз и газ, идущий на факелы.

Модульные установки могут быть установлены на отдельных скважинах (без организации системы сбора) и на газоперекачивающих станциях в северных районах для производства горючего и метанола, необходимого при транспортировке метана для предотвращения образования газогидратов.

Модульные установки удобны для установки на платформах добычи нефти в условиях континентального шельфа, в частности арктического, что позволит погасить факелы и получить дополнительное количество жидких продуктов удобны также для получения из газа высокооктанового бензина непосредственно в отдаленных районах, где его цена, по крайней мере, в два раза выше, чем в центре.

При использовании энергохимических установок коренным образом изменятся к лучшему социальные условия в районах нефтедобычи, появятся дополнительные рабочие места. Создание этих установок обеспечивает также заказ на серийное производство в машиностроительной и оборонной промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Моисеев И.И., Платэ Н.А., Терешенко Г.Ф. Энергохимические технологии: энергия и химическая продукция в одном процессе // Изв. АН. — 2001. — № 11. — С. 1925—1929. (Сер. хим.)
2. Моисеев И.И., Дедов А.Г. От нефтехимии к химии С1 // Химическая технология. — 2001. — № 11. — С. 2—9.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. // Окислительные превращения метана. - М.: Наука, 1998.
4. Corke M. Economics favor GTL projects with condensate coproduction // Oil and Gas J., 1998, V. 96, № 39, P. 96.
5. Грунвальд В.Р., Долинский Ю.Л., Пискунов С.Е., Толчинский Л.С., Платэ Н.А., Колбановский Ю.А. Способ получения синтез-газа: Патент РФ № 2096313. — 1997.
6. Генкин В.Н., Генкин М.В., Заборских Д.В., Колбановский Ю.А. Способ получения синтез-газа: Патент РФ № 2120913. — 1998.
7. Буравцев Н.Н., Колбановский Ю.А., Павлов К.И., Платэ Н.А., Аверкиев Ю.В., Александров А.М., Генкин В.Н., Генкин М.В. Химический реактор сжатия для получения синтез-газа: Патент РФ № 2129462. — 1999.
8. Буравцев Н.Н., Григорьев А.С., Колбановский Ю.А., Овсянников А.А., Платэ Н.А. Нетрадиционные химические реакто-

ры на базе энергетических установок // Хим. пром. — 1995. — № 1. — С. 4—7.

9. Долинский Ю.Л., Пискунов С.Б., Толчинский Л.С., Платэ Н.А., Колбановский Ю.А. Способ получения технического углерода (его варианты): Патент РФ №2096433. — 1997.

10. Нагиев М.Ф. Химия, технология и расчет процесса синтеза моторных топлив. — М.: Изд-во АН СССР, 1955. — С. 87.

11. Борисов А.А., Колбановский Ю.А., Трошин К.Я. О богатых пределах воспламенения метано-воздушных смесей при повышенных давлениях и температурах // Тез. докл. науч. конф. ИХФ РАН, М., 14—23 апр. 1998. Тезисы, с. 35—36.

12. Борисов А.А., Колбановский Ю.А., Трошин К.Я. Воспламенение богатых метано-воздушных смесей при повышенных давлениях и температурах // Тез. докл. Всерос. научн. конф. «Физико-химические проблемы сжигания углеводородных топлив», 20-22 мая 1998, М. Тезисы, с. 146.

13. Баданин В.А. Подводные лодки с единым двигателем С.-Петербург, 1998; Гангнут, 288 с.

14. Дубровой К.К., Шейнман А.Б. Химия окислительного крекинга. — М.: ОНТИ, 1934.

ДВЕ КОНЦЕПЦИИ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОМБИНИРОВАНИЯ ПРИ РАЗРАБОТКЕ КРУПНОТОННАЖНЫХ АГРЕГАТОВ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА И МЕТАНОЛА

(М.Х. Сосна, ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова)

Как известно основу современных производств таких химических продуктов как аммиак, метанол и высшие спирты составляют крупнотоннажные агрегаты построенные по энерготехнологическому принципу.

Энерготехнологический принцип предусматривает органическое сочетание химической технологии с энергетикой, базирующейся на рациональной утилизации тепла химических реакций различного температурного уровня.

Роль энергетики при этом сводится не только к обеспечению технологического процесса таким химическим компонентом как водяной пар, но и частичному или полному покрытию потребной для производства механической энергией приводов технологических машин. При этом как показано в литературе эффективность производства механической (электрической) энергии в составе энерготехнологического агрегата сопоставима с аналогичным показателем для крупных электростанций.

Тем не менее производство механической энергии в составе энерготехнологического производства часто бывает вынужденным из-за значительного количества низко и среднепотенциального тепла, которые в противном случае необходимо было бы выводить из производства в окружающую среду. Количество же такого тепла при производстве упомянутых продуктов определяется процессом производства технологического газа т.е. процессом конверсии.

Принципиально энерготехнологическая схема может быть построена на основе либо максимальной утилизации излишек тепла, либо с минимальным потреблением исходного высококачественного сырья каким является природный газ, а следовательно и минимальным образованием излишек тепла среднего и низкого температурных уровней.

Выбор каждого из этих направлений определяется располагаемыми промышленностью методами производства технологического газа.

В настоящее время основное количество технологического газа получается методом паровой трубчатой конверсии, при котором эндотермический тепловой эффект покрывается за счёт тепла сжигания природного газа в межтрубном пространстве печи. Вследствии чего по линии дымовых газов имеется значительный избыток тепла разного температурного уровня, который необходимо утилизировать. По этой причине в агрегате аммиака мощностью 1360 тонн/сутки часовая паропроизводительность равна 360 тонн, а мощность технологических машин с паровыми приводами ~ 50 МВт.

С учетом мировой тенденции удорожания природного газа и перехода в энергетике на альтернативные виды топлива более эффективным является реализация принципа энерготехнологического комбинирования, при котором потребляется минимально возможное количество природного газа. Этот подход принципиально стал возможным в результате накопленного опыта промышленной эксплуатации трубчатых конверторов с газовым обогревом. Отечественным аналогом этого процесса является схема «ТАНДЕМ», опытно-промышленная установка которой была в 1988 г. пущена на Гродненском ПО «АЗОТ» (Республика Беларусь).

В конверторах с газовым обогревом в качестве теплоносителя для покрытия теплового эффекта эндотермической реакции на первой ступени — паровой конверсии используется технологический поток конвертированного газа после второй ступени паровоздушной или парокислородной конверсии.

Переход к технологическим схемам с газовыми конверторами позволяет снизить суммарный расход природного газа на единицу продукции до 30% при одновременном упрощении как общей технологической схемы производства целевой продукции, так и основного оборудования.

Переход к энерготехнологическим схемам с газовыми реакторами следует ожидать по мере накопления опыта их эксплуатации и повышения уверенности в их надежности, а также по мере появления объективных условий в необходимости реконструкции действующих аммиачных или метанольных производств либо из-за резкого роста стоимости природного газа, либо из-за их физического и морального старения.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТОК В ОБЛАСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СО И Н₂

(А.Л. Лалидус, А.Ю. Крылова, РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина, ИОХ РАН)

Определение синтеза Фишера-Тропша

Синтез углеводородов из СО и Н₂ по сути является реакцией гидрополимеризации СО, протекающей в присутствии переходных металлов VIII группы. При стехиометрическом отношении реагентов выход продуктов синтеза составляет 208,5 г/м³.

Краткая история

Синтез углеводородов из СО и Н₂ был открыт в 1902 г., когда Сабатье и Сандеранс сообщили о получении метана.

Этот процесс практически сразу же нашел промышленное применение, поскольку он является одной из основных стадий превращения ненефтяного сырья (угля, природного газа и т.д.) в компоненты моторных топлив.

Историю развития синтеза углеводородов из СО и Н₂ можно разделить на три основных периода

- 1922—1939 годы («создание технологии процесса»),
- 1950—1980 годы («период застоя»),
- с 1980 г. по настоящее время («ренессанс»).

В начале 1920-х годов немецкими химиками Фишером и Тропшем из компании «Рурхеми» была разработана технология получения углеводородных продуктов из смеси СО и Н₂ (синтез-газа), вследствие чего процесс получил название «синтез Фишера-Тропша».

В довоенные годы в Германии был создан ряд технологических схемы процесса Фишера-Тропша, включающий синтез при атмосферном и среднем давлении в присутствии кобальтовых и железных катализаторов. В годы Второй мировой войны в этой стране работало 9 заводов, производящих около 600 тыс. тонн жидких углеводородов в год. Существовали также промышленные установки в США и Японии. Однако в послевоенные годы все они были остановлены по экономическим причинам.

В период 1950—1980 гг. в мире существовало лишь два завода, осуществлявших синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша: Новочеркасский завод синтетических продуктов в России (один из заводов, работавших в Германии в годы войны и перевезенный в Россию) и предприятие фирмы «Сасол» в ЮАР.

Интерес к синтезу углеводородов из CO и H_2 вновь возник после нефтяного кризиса 1973 г. С этого времени практически все нефтяные компании мира начали проводить исследования в этой области. Результатом этих усилий явилось строительство в 1980—1990 гг. заводов в ЮАР, Новой Зеландии, Малайзии, США.

В настоящее время исследования в области синтеза Фишера-Тропша продолжаются в направлении совершенствования технологии процесса и разработки новых катализаторов для его осуществления.

Термодинамика и кинетика

По термодинамике разрешено образование из CO и H_2 углеводородов любого молекулярного веса и строения, кроме ацетилен.

Вероятность образования углеводородов уменьшается в ряду: метан > другие алканы > алкены.

Повышение общего давления способствует образованию более тяжелых продуктов.

С ростом температуры возрастает вероятность образования олефинов, а выше 300°C заметно уменьшается молекулярный вес этих продуктов.

На кинетику образования углеводородов из CO и H_2 сильное влияние оказывает природа катализатора и диффузия. В упрощенном виде скорость образования углеводородов на кобальтовом катализаторе пропорциональна парциальному давлению водорода во второй степени и обратно пропорциональна парциальному давлению CO .

Катализаторы

Все металлы VIII группы способны осуществлять превращения CO и H_2 , но наиболее активны в синтезе металлы подгруппы железа. Природа металла влияет на условия проведения процесса и состав образующихся продуктов.

Синтез Фишера-Тропша осуществляют при нормальном и повышенном давлении в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы:

— На кобальтовых системах при давлении 1—30 атм и температурах 170—250°C можно селективно синтезировать линейные алканы.

— На железных катализаторах при давлении 25—30 атм и температуре 230—300°C образуются олефины, парафины и кислородсодержащие соединения.

— Рутениевые катализаторы активны при высоких давлениях (100—1000 атм) и температуре 120—130°C. Основным продуктом синтеза на них является полиметилен с молекулярной массой до 100000.

Существенным отличием углеводородных продуктов синтеза Фишера-Тропша от нефтепродуктов является отсутствие в них серу- и азотсодержащих, а в ряде случаев и ароматических соединений, что существенно повышает их экологическую ценность.

В настоящее время в промышленности нашли применение железные и кобальтовые катализаторы. Однако в последнее время практически повсеместно предпочтение отдается кобальтовым системам, поскольку они являются более селективными в отношении образования линейных парафинов. В их присутствии образуется лишь небольшое количество олефинов и кислородсодержащих соединений. В продуктах синтеза практически отсутствуют цикланы и ароматические углеводороды.

Требования, предъявляемые к катализаторам

Катализаторы синтеза Фишера-Тропша должны обладать высокой механической прочностью и устойчивостью к перегревам.

Их селективность по целевым продуктам должна быть выше 95%, а селективность по метану — основному побочному продукту — ниже 5%. Эти показатели катализаторы должны демонстрировать при высокой нагрузке по газу (объемная скорость подачи синтез-газа не менее 1200—1500 ч⁻¹).

Схема синтеза

Схема синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша включает несколько стадий: получение синтез-газа, его очистки, собственно синтез углеводородов из CO и H₂, доведение их до товарного вида (облагораживание продуктов).

Целевыми продуктами синтеза являются жидкие и твердые углеводороды (углеводороды C₅₊).

Все образующиеся в процессе проведения реакции газы являются нежелательными продуктами. Из них метан в наибольшей степени ухудшает экономику процесса. Дioxid углерода может быть легко удален из газовой фазы известными методами очистки, а доля углеводородов C_2-C_4 обычно невелика. Таким образом, метан, наиболее термодинамически благоприятный продукт, является основным побочным продуктом синтеза углеводородов из CO и H_2 .

Образованию метана в значительной степени благоприятствуют местные перегревы.

Тепловые эффекты

Синтез углеводородов из CO и H_2 является сильно экзотермической реакцией. Энтальпия образования ее продуктов составляет -165°C . В расчете на 1 м^3 синтез-газа это равно 600 ккал.

Таким образом, основной технологической проблемой, возникающей при реализации процесса, является отвод образующегося тепла.

Рассмотрим, какие технологические схемы реализованы на действующих предприятиях синтеза Фишера-Тропша.

Новочеркасский завод

В России на Новочеркасском заводе (Ростовская обл.) с 1952 года эксплуатируется установка по синтезу углеводородов из CO и H_2 . Ее проектная мощность 50 тыс. тонн углеводородов в год. Эта установка была вывезена из Германии после Второй мировой войны и по существу является одной из девяти работавших в годы войны в этой стране установок. До 1964 года синтез-газ получали газификацией угля Донецкого бассейна, а затем — реформингом российского природного газа.

Получение углеводородов из синтез-газа осуществляют при давлении 8—9 атм, температуре $170-200^\circ\text{C}$ и объемной скорости синтеза газа 100 ч^{-1} на кобальт-магний-циркониевом катализаторе, загруженном в трубки кожухотрубного аппарата.

В каждый аппарат производительностью 1 т в сутки загружают 4 т (10 м^3) катализатора, срок службы которого 9—12 месяцев. Нагревание реактора при разработке катализатора и отвод тепла во время синтеза осуществляют посредством пара. При проведении синтеза образуется большое количество технологического пара.

Синтез проводят по трехступенчатой схеме. Реактор со свежим катализатором подключают на третью ступень, на которую подают отходящие газы со второй ступени (содержание $\text{CO} + \text{H}_2$ — 30—50%). Разработка свежего, очень активного катализатора на бедном синтез-газе гарантирует предотвращение выделения большого количества тепла при проведении синтеза. После выдержки на III ступени и некоторого снижения активности катализатора реактор переводят на II ступень (сумма CO и H_2 — 70—75%). После снижения активности катализатора на газе II ступени реактор переводят на первую ступень, на которую подается синтез-газ с содержанием $\text{CO} + \text{H}_2$ не ниже 88%. Некоторое снижение активности на каждой из трех ступеней компенсируют повышением температуры синтеза.

Таким образом, в процессе работы каждый реактор проходит попеременно все три ступени. Одновременно в синтезе задействовано до 30—40 реакторов.

«Сасол-1»

Крупнейшим в мире производителем топлива и химических продуктов на основе синтез-газа является южно-африканская фирма «Сасол». Эта компания была организована в 1950 г. правительством ЮАР как «Южно-Африканская угле-, нефте-, газовая корпорация». В 1979 г. она была приватизирована, сохранив немногим менее 10% государственного капитала.

Компания «Сасол» в качестве сырья для получения углеводородных продуктов использует уголь, общий объем переработки которого составляет 36 млн т в год. Три завода компании «Сасол» («Сасол-1», «Сасол-2» и «Сасол-3») расположены недалеко от столицы ЮАР г. Йоганнесбурга (г. Сасолбург и г. Секунда).

Завод «Сасол-1» был запущен в 1955 г. На этом заводе реализована технология высокопроизводительного синтеза на плавящихся железных катализаторах при среднем давлении, разработанная в 1952—54 гг. фирмой «Рурхеми-Лурги» (процесс ARGЕ). Этот процесс представляет собой усовершенствованный вариант описанной выше технологии.

Синтез осуществляется при давлении 25 атм и температуре 220—250°C в стационарном слое железного катализатора. Объемная скорость подачи газа в реактор составляет 500—700 ч⁻¹. Для повышения степени превращения смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ и для улучшения теплоотвода используют рециркуляцию, для чего исходный газ ($\text{CO}:\text{H}_2=1,7$) смешивают с циркулирующим газом в соотношении 1:2,5. Конверсия синтез-газа составляет 65—75%.

Производительность такой установки заметно выше: один реактор объемом 40 м³ позволяет получать 250 т углеводородных продуктов в сутки. Срок службы катализатора — 9—12 месяцев.

Установка завода «Сасол-1» имеет 5 реакторов. Ее мощность составляет 18 тыс. т/год.

Первичные продукты синтеза в зависимости от катализатора, условий проведения процесса и состава синтез-газа различаются числом атомов углерода, содержанием олефинов и количеством образовавшегося метана, а также выходом кислородсодержащих соединений.

Стратегия «Сасол» — увеличение единичной мощности

Стратегией компании «Сасол» является увеличение мощности предприятия путем повышения мощности отдельного аппарата.

С этой точки зрения кожухо-трубчатые реактора имеют ряд недостатков:

- плохой отвод тепла, и, вследствие этого, возможность перегрева катализатора,

- необходимость создания большой поверхности теплообмена, то есть использование большого числа трубок в реакторе, что увеличивает металлоемкость аппарата,

- неравномерность загрузки реактора катализатором вследствие малого диаметра и большой высоты аппарата и, как следствие, возможность проскока газа в зонах с малым сопротивлением,

- сложность загрузки и выгрузки катализатора.

Эти недостатки в значительной степени могут быть устранены при использовании аппаратов со взвешенным слоем порошкообразного катализатора.

«Сасол-2 и 3»

На заводах «Сасол-2» и «Сасол-3» общей производительностью 3,6 млн тонн углеводородов в год, запущенных в 1980 и 1983 г., эксплуатируются реактора с псевдоожиженным слоем порошкообразного железного катализатора («синтойл-процесс»). Процесс осуществляют при 20—25 атм и 300—350°C.

В этом случае суммарный синтез-газ состоит из исходного и циркулирующего газа (соотношение 1—2—2,5) и содержит CO и H₂ в соотношении 1:6.

Частицы катализатора и газ быстро поднимаются по подъемной трубе диаметром —1 м в реактор диаметром —2 м. Там из-за значительно более низкой линейной скорости газового потока по-

выдается концентрация катализатора, которую поддерживают постоянной. Катализатор, продукты синтеза и остаточный газ выводят с верха реактора через дугообразную трубу и направляют в колонну-сепаратор для отделения катализатора. Для разрыхления катализатора и обеспечения возможности его возвращения в цикл в сепаратор во многие точки подают синтез-газ.

В реакторе, имеющем высоту 30 м, циркулирует 130—140 т катализатора. Такой реактор производит ~500 т углеводородных продуктов в сутки. Срок службы катализатора составляет 40—45 суток.

Одна установка заводов «Сасол-2» имеет три таких реактора, каждый из которых производит ~160 т углеводородных продуктов в сутки.

В аппаратах с взвешенным слоем катализатора образуются продукты, состав которых отличается следующим [1]:

- более высокий выход метана по сравнению с кобальтовыми катализаторами,
- более высокое содержание углеводородов C_3-C_4 ,
- большее содержание олефинов в продуктах,
- наличие ароматических углеводородов (до 4—5%),
- наличие кислородсодержащих соединений (до 10—20%).

Отличительной особенностью синтеза Фишера-Тропша в потоке взвешенного железного катализатора является высокое содержание олефинов и кислородсодержащих продуктов. Так, содержание олефинов в бензиновой фракции достигает 70 масс.%, а в дизельной — 50 масс.%. В состав кислородсодержащих соединений входят ацетальдегид (10%), ацетон (5%), этанол (55%), н-пропанол (20%), спирты C_{4+} (10%).

Недавно в ЮАР фирмой Моссгез запущен еще один завод по получению углеводородов мощностью около 600 тыс. т/год. На нем по схеме «Сасол» осуществляется синтез углеводородов во взвешенном слое железного катализатора. Сырьем для получения синтез-газа служит природный газ, добываемый на шельфе.

Распределение продуктов

Синтез углеводородов из CO и H_2 по сути своей является реакцией полимеризации. Распределение образующихся продуктов подчиняется кинетике полимеризации и может быть описано уравнениями Шульца (для процесса полимеризации) или Флори (для процесса поликонденсации). При высоких величинах степени по-

димеризации эти уравнения практически совпадают. Андерсоном показана применимость обоих уравнений для описания продуктов синтеза Фишера-Тропша.

Кинетика полимеризационного процесса накладывает ограничения на состав возможных продуктов синтеза. Так, со 100%-ной селективностью могут образовываться метан и наиболее тяжелые углеводороды (полиметилен или *wax* в английской литературе). Доля бензиновой фракции в продуктах синтеза не может превышать 48%, а доля дизельной фракции — 30%.

Технология Шелл

В 1993 г. фирмой «Шелл» в г. Бинтулу (Малайзия) запущен завод по синтезу углеводородов мощностью 500 тыс. тонн в год. Он успешно работал до декабря 1997 г., когда произошла крупная авария на первой стадии процесса (получение синтез-газа из метана). В течение двух с половиной лет были проведены ремонт и реконструкция оборудования, увеличена мощность предприятия. Недавно завод вновь вступил в строй.

Разработанный компанией «Шелл» процесс получил название «Синтез средних дистиллятов». Он основан на использовании в качестве сырья природного газа и включает следующие стадии:

- некаталитическое парциальное окисление метана кислородом,
- синтез высокомолекулярных парафинов из синтез-газа,
- гидрокрекинг и гидроизомеризация тяжелых углеводородов на цеолитном катализаторе с получением средних дистиллятов.

Идея создания такого процесса базируется на самой сущности синтеза углеводородов из CO и H₂ как полимеризационного процесса. В соответствии с этим при синтезе углеводородов из CO и H₂ всегда образуется смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов.

Согласно данным, приведенным выше, с наибольшей селективностью могут быть получены газообразные углеводороды или наиболее тяжелые продукты — синтетический церезин («*wax*»).

Поскольку максимальное содержание бензиновой и дизельной фракции в продуктах синтеза ограничено, то для увеличения выхода жидких продуктов фирмой «Шелл» предложен двухстадийный процесс, включающий стадию синтеза углеводородных смесей с величиной α , превышающей 0,9, и последующего гидрокрекинга (или гидроизомеризации) образующихся продуктов.

Для синтеза углеводородов из CO и H_2 сотрудниками фирмы «Шелл» были разработаны новые кобальт-циркониевые катализаторы, аналогичные предложенным ранее в ИОХ РАН (г. Москва, Россия) и внедренным на Новочеркасском заводе. Катализаторы отличаются высокой активностью в реакциях полимеризации.

Синтез углеводородов из CO и H_2 по методу «Шелл» осуществляется при 28 атм и 230°C в стационарном слое кобальтового катализатора [6]. Технологическое решение этой стадии сходно с применяемыми на предприятии «Сасол-1». В процессе используют одностадийную схему с частичным рециклом и реакторами большой производительности (объемная скорость синтез-газа составляет $1000 - 1500 \text{ г}^{-1}$). Установка включает четыре аппарата.

Важной особенностью синтеза средних дистиллятов является возможность варьирования состава продуктов путем изменения режима стадии каталитической гидрообработки (гидрокрекинг, гидроизомеризация). Гидрооблагораживание проводят таким образом, чтобы получить максимальное количество:

- дизельного топлива (60%), при этом также получают 15% нефти и 15% реактивного керосина;
- реактивного керосина (50%), при этом также получают 25% нефти и 25% дизельного топлива.

Метод компании «Шелл» в настоящее время считается наиболее экономичным способом получения углеводородных смесей топливного назначения.

Однако ряд компаний и, в частности, компания «Сасол» считает, что метод нуждается в усовершенствовании в части аппаратного оформления. Она предлагает использовать для проведения синтеза тяжелых углеводородов реактора с суспендированным в жидкой фазе катализатора («сларри»-реактора).

Сларри-реакторы

Первые работы в этом направлении были начаты в 1938 году. В 1951 г. была пущена демонстрационная установка фирмы «Рейнпройсен-Коллер» с трехфазным реактором барботажного типа. Жидкой фазой в реакторе служит расплавленный парафин.

В начале 1990-х годов компания «Сасол» ввела в строй опытно-промышленную установку по синтезу углеводородов из CO и H_2 в жидкой фазе. На этой установке эксплуатируются железные катализаторы. Однако, по имеющимся у нас данным, компания про-

водит интенсивные разработки по созданию эффективного кобальтового катализатора для этого процесса.

Технология «ЭкксонМобил»

В 1990 году фирмой «Экксон» (с 1999 года «ЭкксонМобил») в г. Батон-Руж (США) была создана опытно-промышленная установка по превращению метана в жидкие углеводородные продукты. Технологическая схема разработанного компанией процесса «AGC-21» в целом сходна со схемой «Шелл». Она включает следующие стадии:

- превращение метана в синтез-газ, сочетающее парциальное окисление метана с каталитической конверсией,
- синтез тяжелых углеводородов
- гидрокрекинга/гидроизомеризация тяжелых углеводородов.

Однако в отличие от процесса «Шелл» синтез углеводородов из CO и H_2 проводят в жидкой фазе, для чего используют реактор барботажного типа с суспендированным кобальтовым катализатором («сларри-реактор»).

Целевым продуктом синтеза является дизельное топливо, которое после облагораживания составляет 50—70% от общего количества синтезированных углеводородов. На слайде приведены характеристики обычного дизельного топлива и топлива, получаемого по технологии «AGC-21». Синтетическое топливо, как видно, характеризуется гораздо более низким содержанием серы и более высоким цетановым числом.

В течение 1990—1993 г. установка имела опытный пробег, производя ежедневно 200 бар./день.

В настоящее время процесс интенсивно совершенствуется с использованием укрупненных лабораторных и новой пилотной установки.

Достоинства и недостатки сларри-реакторов

К безусловным достоинствам сларри-реакторов следует отнести:

- хороший теплоотвод и, как следствие, низкое метанообразование и высокая селективность по целевым продуктам,
- удаление тяжелых продуктов синтеза с катализатора в ходе реакции также способствует повышению селективности процесса.
- катализатор может быть легко выгружен и легко отделен от продуктов реакции.

Однако при всей привлекательности сларри-реактора не свободны от недостатков, к которым можно отнести:

- большее время установления равновесия в трехфазной системе,
- и, как следствие, более длительная «разработка» катализатора,
- более быстрое отравление находящегося в реакторе катализатора каталитическими ядами и, как следствие, более жесткие требования к чистоте используемого синтез-газа,
- технологические трудности в создании равномерного распределения газа в трехфазной системе.

«ВРАмосо»

Компания ВРАмосо рассматривает возможность строительства относительно небольших установок для использования в удаленных районах (прежде всего, на Аляске). При этом она не имеет значительных собственных разработок в этой области, и предполагает обойтись лицензированием.

Компания также придерживается трехстадийной схемы процесса. Однако она предполагает использовать не кислород на стадии реформинга метана, а воздух. Окончательный выбор аппаратурного оформления стадии синтеза будет зависеть от успехов действующих предприятий компаний «Сасол» и «Шелл».

Совместно с «Синтролеум» компания ВРАмосо эксплуатирует пилотную установку, расположенную в штате Нью-Джерси.

«Синтролеум»

Компания «Синтролеум» была основана в 1984 г. с целью проведения научно-исследовательских работ и создания технологий в области эффективной переработки природного газа.

С 1997 г. компания проявляет усиливающийся интерес к разработке процесса Фишера-Тропша. Она объявила о создании собственной технологии процесса, основанной на лицензированных разработках других компаний: «Агсо», «Техасо», «General Electric» и рядом других.

С 1999 г. компания совместно с фирмой «Агсо» успешно эксплуатирует пилотную установку по синтезу Фишера-Тропша в сларри-реакторе мощностью 2,5 тыс. тонн в год.

Рекомендации:

На основании изложенного мы рекомендуем следующий способ осуществления синтеза углеводородов из CO и H_2 :

- Реактор с фиксированным слоем катализатора (для снижения затрат на очистку синтез-газа и увеличения срока службы катализатора).

- Частичный рецикл по газу (процесс ARGE) с целью повышения мощности аппарата.

- Условия проведения синтеза: 20—25 атм, 1000 ч⁻¹.

- Высокопроизводительный кобальтовый катализатор ИОХ РАН.

- Получение дизельного топлива в одну стадию (исключение стадии гидрокрекинга).

РАЗРАБОТКА МАЛОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ И РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА НА МАЛО- ГАБАРИТНЫХ УСТАНОВКАХ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

(Д.Н.Каган, А.Л. Лалидус, А.Ю.Крылова, ИВТ РАН, РГУ нефти
и газа им. И.М. Губкина, ИОХ РАН)

Введение

Как показывает анализ состояния топливно-энергетического комплекса России, проблема получения моторных топлив из природного газа и из других источников газообразного углеводородного сырья (как альтернативы падающей и дорожающей нефтедобыче) должна рассматриваться в качестве локальной со сравнительно небольшими единичными масштабами соответствующих производств. Это позволит при ограниченных капиталовложениях, которые под силу потенциальным потребителям, за относительно короткие сроки решить проблему автономного обеспечения их моторными топливами.

В то же время существует большое количество удаленных и рассредоточенных потребителей в местах добычи, транспортировки и производства углеводородных газов, куда доставка жидкого моторного топлива автотранспортом и по продуктопроводам неэкономична, и, следовательно, крайне остро стоит проблема обеспечения моторным топливом таких потребителей. Поэтому весьма целесообразным является автономное производство жидкого моторного топлива путем углубленной переработки имеющегося местного газообразного углеводородного сырья, что крайне важно для значительной части регионов России.

При этом принципиально важным является тот факт, что существенная часть этого сырья (13—17% от общих запасов газа) приходится на долю низконапорных скважин и забалансовых месторождений, которые не эксплуатируются ввиду неэкономичности транспортировки газа из этих месторождений в магистральный трубопровод высокого давления, что требовало бы предварительного компримирования, являющегося весьма энерго- и капиталоемким процессом. Следует подчеркнуть, что из 1195 месторождений 880 мелкие, в т.ч. 187 законсервировано, 110 подготовлено к

промышленной эксплуатации, но не разрабатывается. Таким образом, если технология переработки могла бы базироваться на низком исходном давлении газа (без его предварительного компримирования), то применение этой технологии даст огромное дополнительное преимущество в виде значительного расширения ресурсной базы природного газа за счет появляющейся возможности автономного использования низконапорных и забалансовых месторождений.

Что касается целевого продукта технологии, то с учетом протяженности дорог России и трудности создания в ряде отдаленных регионов плотной сети автозаправочных станций задачей технологии должно являться получение топлива, обладающего максимальной калорийностью (чтобы обеспечить наибольшую длину независимого пробега) и возможностью полностью использовать существующую инфраструктуру заправочной сети, хранения топлива и моторостроения. Этим обоим требованиям одновременно отвечают синтетические жидкие топлива (СЖТ), причем углеводородного типа (УСЖТ). Синтетические топлива неуглеводородного типа, т.е. оксигенаты (метанол, диметилловый эфир и др.) имеют теплотворную способность примерно вдвое меньшую, чем у углеводородных. Непосредственное применение природного газа, сжатого до максимального давления 20 МПа, в качестве топлива (КПГ — компримированный природный газ), обеспечивает объемную теплотворную способность $Q = 7.2$ МДж/л, что примерно в 5 раз ниже, чем у стандартного (в т.ч. и синтетического) жидкого моторного топлива. Ограничивающим фактором является также значительный балластный вес баллонов даже в случае применения новейших металлопластиковых материалов. Сжиженный метан в качестве моторного топлива (СПГ — сжиженный природный газ) по удельным энергетическим характеристикам не уступает УСЖТ (по объемным энергетическим характеристикам уступает почти вдвое), но необходимость применения криогенных емкостей (температура нормального кипения метана $t_{\text{кип}} = -162^\circ\text{C}$, т.е. перепад температур на стенке сосуда может достигать 200°C) существенно усложняет проблему доставки и хранения топлива, при этом хранение принципиально может носить только временный характер. Энергетические и эксплуатационные преимущества синтетических жидких топлив углеводородного типа демонстрируются таблицей 1 [1] (в которой — нижняя удельная теплота сгорания, МДж/кг; d — плотность, кг/л; — нижняя объемная теплота сгорания, МДж/л:

данные о теплоте сгорания для всех топлив, кроме КПГ, соответствуют отсчету от состояния в жидкой фазе).

Таблица 1

Энергетические и эксплуатационные характеристики моторных топлив

Топливо	$Q_{\text{сг,м}}$	d	$Q_{\text{сг,об}}$	Условия хранения		Темпе- ратура самовос- пламе- нения	Цето- новое число	Окис- литель- ное число	КПВ
	МДж /кг	кг/л	МДж /л	P , атм	t , °C	t , °C			%
Нефтя- ные углеводо- родные МТ	43-46	0,76 - 0,84	35-36	норм	норм	250	40-55	75-98	0,6-7
Синтети- ческие углеводо- родные МТ	43-46	0,76 - 0,84	35-36	норм	норм	250	40-55	75-98	0,6-7
КПГ	50	0,14 3	7,2	200	норм	650	-	130	5-15
СПГ	49,4	0,42	21	норм	160	650	-	120	5-15
СНГ	46	0,55	25	8	норм	365- 470	-	100	2-9
Метанол	20	0,8	16	норм	норм	450	5	111	5-26
Этанол	25	0,8	20	норм	норм	420	8	108	3-15
ДМЭ	28	0,67	19	5 ($t_{\text{н.к}} =$ -25°C)	норм	235	55-60	-	3-18

Как видно из таблицы 1, важнейшими преимуществами УСЖТ по сравнению с оксигенатами, КПГ, СПГ, СНГ (сжиженный нефтяной газ) являются энергетические показатели, а также тот факт, что применение УСЖТ полностью вписывается в уже существующую инфраструктуру заправочной сети, хранения и моторостроения, не требуя никаких дополнительных вложений в эти сферы. Использование же оксигенатов, КПГ и СПГ требует пусть не принципиального, но тем не менее переоборудования двигателей и, что самое существенное, создания новой заправочной сети.

Цель разработки и основные требования к технологии

Вышесказанное определяет цель разработки — создание мало-стадийной технологии переработки природного газа в синтетичес-

кие дизельные и реактивные топлива на малогабаритных установках низкого давления для 1) автономного обеспечения моторным топливом небольших удаленных и рассредоточенных потребителей в местах добычи или транспортировки природного газа, куда доставка жидкого топлива автотранспортом и по продуктопроводам неэкономична, 2) существенного расширения ресурсной базы природного газа за счет возможности применения установок (без какого бы то ни было предварительного компримирования газа) на низконапорных и забалансовых месторождениях, содержащих значительную часть от общих запасов газа, а также на локальных сетях после ГРС.

В соответствии с этой целью разрабатываемая технология должна отвечать следующим требованиям:

- минимальное число стадий, определяемое максимальной конверсией в каждой стадии в однократном режиме, что обеспечивает экономичность в создании, простоту и возможность эксплуатации установок в полевых условиях;

- низкое давление процесса (не более 10—12 атм), что обуславливает возможность его ведения при давлении, соответствующем исходному давлению природного газа без предварительного его компримирования на низконапорных скважинах, а также на локальных сетях после ГРС;

- производство углеводородного моторного топлива, которое одновременно:

- обладает максимальной теплотворной способностью;

- обеспечивает возможность использования существующей инфраструктуры заправочной сети, хранения и моторостроения;

- экологическая чистота процесса, характеризующаяся отсутствием (или предельной минимизацией) вредных выбросов и стоков;

- высокие эксплуатационные и экологические характеристики получаемого синтетического жидкого топлива — оптимальные цетановое число для дизельных и люминесцентное число для реактивных топлив, регулируемые значения температуры застывания и холодной вязкости для работы в северных условиях, отсутствие серы и ароматик;

- гибкое регулирование мощности — требуемая производительность одного модуля малогабаритной установки от 5 тыс. тонн синтетического топлива в год с возможностью кратного масштабирования (10, 15, ..., 30 тыс. т/год);

— экономические показатели: срок окупаемости 3—5 лет, рентабельность (с учетом существующих ставок налогообложения, цен на природный газ и моторное топливо) не менее 15—16%.

Обзор состояния проблемы

Ряд известных фирм ведут работы в направлении получения СЖТ — Shell, Texaco, Gulf Badger, Mobil, Sasol, Mossagas, Exxon, Amoco, Haldor Topsoe, Lurgi, Ruhr-Chemie, существенные и эффективные усилия предприняты в последнее время в Японии и Италии.

Заводы Sasol-I, II, III в ЮАР (4 млн т/год), построенные с помощью фирм Lurgi, и Ruhr-Chemie (ФРГ), реализуют процесс газификации угля, а в настоящее время (фирма Mossagas) — и конверсии природного газа шельфовых месторождений, с последующим синтезом Фишера-Тропша; недостатком (применительно к нашей задаче) является относительно низкая селективность процесса по целевому продукту, характеризующемуся весьма хаотичным набором углеводородов с невысоким выходом моторных топлив.

В Новой Зеландии по технологии фирм Mobil и Lurgi (MTG — Methanol to Gasoline) построен завод по производству моторного топлива из природного газа через синтез-газ и метанол (0,75 млн т/год), однако только бензиновых фракций.

Последнее относится и к процессу TIGAS (Topsoe Integrated Gasoline Synthesis) датской фирмы Haldor Topsoe A/S (HTAS), опытная установка в Хьюстоне, США (1 т/сутки).

При этом продукты как MTG, так и TIGAS содержат значительные количества экологически неприемлемой для современных (а тем более перспективных) моторных топлив ароматики (что привело к остановке бензиновой стадии завода Mobil).

Прогрессивные технологии получения дизельных и реактивных топлив предложены фирмами Shell и Gulf Badger.

Процесс SMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) дает получение из синтез-газа тяжелых предельных углеводородов (n-парафины $C_{\geq 20}$), но они не могут быть моторным топливом, поэтому необходима специальная стадия гидрокрекинга всего полученного продукта. По данной технологии фирмой Shell в Малайзии построен крупнотоннажный завод (0,6 млн т/год).

По технологии MOGD (Methanol → Olefins → Gasoline, Diesel; фирмы Mobil, Sasol, Gulf Badger) синтез осуществляется в основ-

ном через непредельные углеводороды (олефины) которые для получения МТ целиком должны пройти стадии олигомеризации и гидростабилизации.

Анализ современного состояния разработок показал, что каждая из них предлагает многостадийный процесс, направленный либо на обеспечение широкого спектра потребностей химической технологии и не преследует цели высокого выхода моторных фракций, либо на производство промежуточного продукта (например, средних дистиллятов C_{20} или метанола), который для получения моторных топлив требует полной переработки и, соответственно, необходимых дополнительных стадий технологии.

Технология

В предлагаемой разработке полностью использован имеющийся мировой опыт, таким образом, степень технологической неопределенности процесса предельно низка. Однако прямое использование технологических схем крупномасштабного производства — прежде всего в силу многостадийности существующих процессов — было бы крайне неэффективно. Поэтому указанная выше цель разработки потребовала новых научных и инженерно-технических решений.

Разрабатываемый процесс включает в себя последовательно две основные стадии [2—4]:

- получение синтез-газа, осуществляемое комбинированной (H_2O/CO_2) конверсией метана ($P \approx 1$ МПа, $t = 750—850^\circ C$, обеспечивающей высокую степень конверсии и тонкую регулировку состава синтез-газа за 1 проход;

- высокоселективный по отношению к дизельной и реактивной фракциям синтез Фишера-Тропша ($P \approx 1$ МПа, $t = 180—200^\circ C$), позволяющий непосредственно в однопроходном процессе получать высокие выходы этих фракций (C_7-C_{20}) с хорошими эксплуатационными и экологическими показателями;

- а также (при необходимости) стандартную стадию фракционирования.

На рис. 1 представлена принципиальная схема технологии с необходимыми пояснениями, блоки 1-4 на схеме соответствуют основной технологии, блоки 5-7 являются дополнительными — при специальных требованиях к топливу.

Малостадийность процесса обеспечивается отсутствием рециклинга по основному технологическому потоку (за счет максималь-

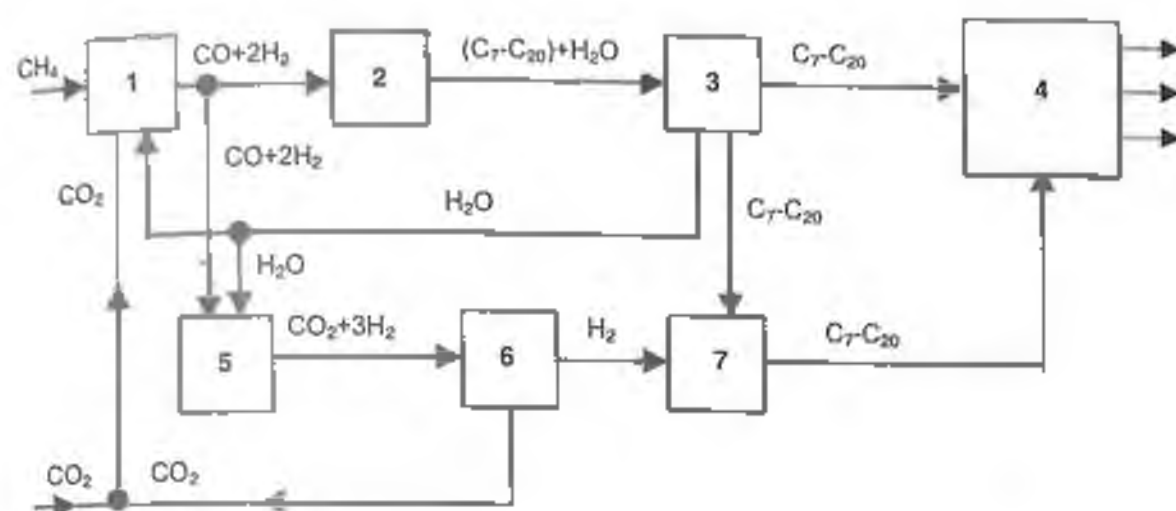


Рис.1. Принципиальная схема технологии

Основная технология (1-4): 1 — комбинированная ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) конверсия метана в синтез-газ ($\text{CO}+2\text{H}_2$); 2 — селективный ФТ-синтез; 3 — разделение жидких продуктов (фракции $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, H_2O ; ВМП < 3%, RON : $\text{C}_1\text{-C}_6$ < 2%); 4 — разгонка полученных жидких углеводородов: ЛТ, РТ, Б (дизельное топливо, реактивное топливо, бензин-растворитель). Возможные дополнительные стадии (5-7) (при специальных требованиях к топливу): 5 — шифт-конверсия (получение H_2 , CO_2); 6 — адсорбция-десорбция CO_2 ; 7 — гидрооблагораживание (гидрокрекинг, гидростабилизация, гидроизомеризация)

ных выходов целевых продуктов в однопроходном режиме) и отсутствием в основном варианте технологии стадий гидрооблагораживания (кондиционирования) — гидрокрекинга, гидростабилизации, гидроизомеризации, — а также в ряде случаев и стадии фракционирования получаемого продукта.

В основе технологического решения лежала, прежде всего, предварительная оптимизация термодинамических параметров с целью выявления режимов с максимальной термодинамической вероятностью получения топлива требуемого состава [5—8]. Это позволило существенно облегчить и ускорить разработку высокоэффективных катализаторов [9—12] (поскольку поиск осуществлялся в заранее заданном оптимальном диапазоне давлений и температур), обеспечивающих регулирование процесса по выходам, селективности, углеводородному составу и структуре целевого продукта с получением жидких углеводородов (непосредственно в синтезе) с высокими моторными и экологическими характеристиками.

Поскольку второй стадией процесса (синтез УСЖТ из синтез-газа) является синтез Фишера-Тролша по реакции (при получении парафиновых углеводородов)



то оптимальным составом синтез-газа (целевой продукт первой стадии — конверсия природного газа в синтез-газ) является

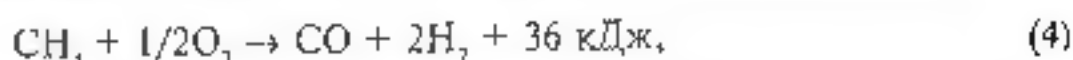
$$\text{H}_2/\text{CO} \approx 2 \quad (2)$$

Анализ методов конверсии метана в синтез-газ (см. табл. 2) показал, что:

- с точки зрения выполнения условия (2);
- по степени конверсий метана за один проход (до 80—85%);
- по уровню технологической отработки и приемлемости для рассредоточенных потребителей пароуглекислотная конверсия метана



является оптимальной. Условию (2) отвечают также различные виды парциального окисления метана [13]



однако осложняющим фактором для применения этого процесса является необходимость кислородной станции, что связано с дополнительными технологическими и экономическими трудностями при эксплуатации в полевых условиях. Этот фактор будет играть существенную роль при любом методе получения кислорода (адиабатическое расширение, дросселирование, короткоцикловая адсорбция). Что касается мембранного метода разделения воздуха, то он сам по себе не может дать требуемого уровня сепарации (это же, но в меньшей степени, относится и к методу короткоцикловой адсорбции). Замена кислорода в качестве окислителя воздухом приводит к повышению давления процесса и опасности появления окислов азота в целевом продукте

Таблица 2

КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ

1. Парциальное окисление кислородом или воздухом ($\text{H}_2/\text{CO} = 2$)

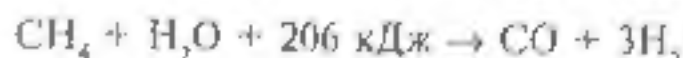
- Каталитическое (Haldor Topsoe, ATR-каталитический авто-термический риформинг Topsoe/SBA, $t = 1000^\circ\text{C}$, $P = 3-4 \text{ МПа}$; ИПГ АНК, низкотемпературное горение, катализатор — Co , 450°C);
- Некаталитическое (Shell, Texaco, $t \approx 1350^\circ\text{C}$, $P \approx 3-6 \text{ МПа}$; ИВТАН, химический реактор сжатия, $t \leq 2600^\circ\text{C}$, $P \leq 14 \text{ МПа}$)



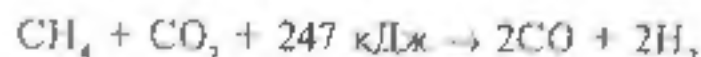
2. Паровая конверсия ($H_2/CO = 3$)

— Каталитическая (Gulf Badger, ГИАП, $t = 850^\circ\text{C}$, $P \approx 1\text{--}4$ МПа, катализатор — Ni);

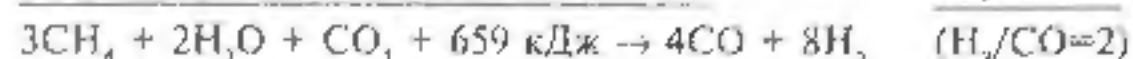
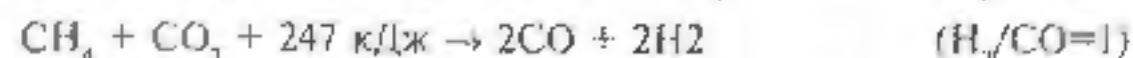
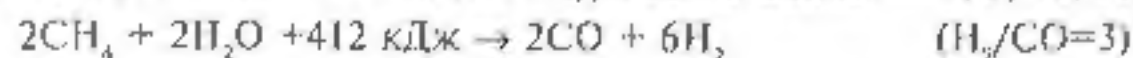
— Некаталитическая (ИВТАН, $t \approx 1000\text{--}1600^\circ\text{C}$, $P \leq 0,5$ МПа)

**3. Углекислотная конверсия ($H_2/CO \approx 1$)**

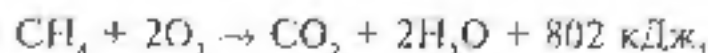
— Каталитическая ($t = 850^\circ\text{C}$, $P \approx 2\text{--}3$ МПа, катализатор — Ni)

**4. Пароуглекислотная конверсия ($H_2/CO = 2$)**

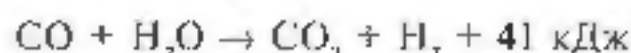
— Каталитическая (НЗСП, ГИАП, ХИМТЕХНОЛОГИЯ, ИВТАН, $t \approx 750\text{--}850^\circ\text{C}$, $P \leq 2$ МПа, катализатор — Ni, т.ч. ГИАП-18 (12%Ni), ГИАП — 3—6 Н (6% Ni), а также ГИАП — 3, 8, 16, 21)



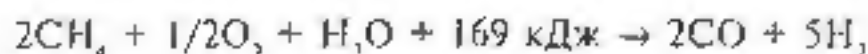
Источником CO_2 и теплоты является реакция горения в печи конверсии



а также в ряде случаев нифт-конверсия с реакцией сдвига ($t \approx 400^\circ\text{C}$, $P \leq 3$ МПа, катализатор — Fe-Co)

**5. Парокислородная (паровоздушная) конверсия ($H_2/CO = 2,5$)**

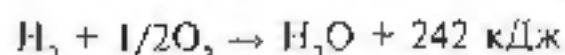
— Каталитическая (Mobil, Lurgi, Haldor Topsøe, Exxon, ГИАП, $t = 900\text{--}950^\circ\text{C}$, $P \leq 2\text{--}4$ МПа, катализатор — Ni)

**6. Селективное частичное окисление кислородом — каталитическая горелка ($H_2/CO = 2$)**

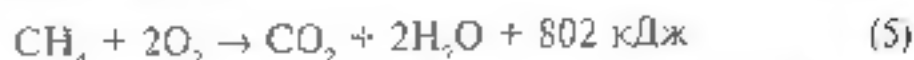
— Каталитическое ($t \approx 800^\circ\text{C}$, $P \approx 1\text{--}4$ МПа, катализатор — Pt_2RhO_7)



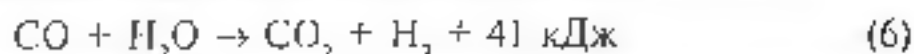
без дальнейшего окисления продуктов в реакциях:



Источником H_2O при паровуглекислотной конверсии является, как показано на схеме, один из продуктов синтеза в реакторе 2, что в значительной мере определяет безотходность всего процесса по выбросам, т.е. его экологическую чистоту. Источником CO_2 являются продукты сгорания части метана в воздухе по реакции



в печи конверсии (один дополнительный моль метана на 3 моля метана, конвертируемого по реакции (3) с отмыжкой CO_2 в надежной жидкостной абсорбционной системе с использованием МЭА (моноэтаноламина). В настоящее время для этой цели имеются схемы с применением также МДЭА (метилдиэтанолламин), селексола, ректизола. Реакция (5) обеспечивает также необходимость количество теплоты для эндотермической реакции конверсии (3). В случае необходимости использования вспомогательных стадий (блоки 5—7) с целью получения водорода для гидрооблагораживания целевого продукта дополнительным источником CO_2 может являться шифт-конверсия по реакции сдвига в реакторе 5



Основой катализатора в паровуглекислотной конверсии является никель, в том числе используются хорошо апробированные катализаторы ГИАП-18 (12% Ni), ГИАП-3-6П (6% Ni).

Разработка стадии конверсии для давлений, соответствующих исходным давлениям природного газа на низконапорных скважинах ($P = 1 \text{ МПа}$), позволяет осуществить проведение всего процесса (как конверсии природного газа в синтез-газ, так и синтеза жидких углеводородов из синтез-газа) при этом давлении и, следовательно, исключить какое бы то ни было компримирование природного газа на входе в блок конверсии 1 и синтез-газа между блоками конверсии 1 и синтеза 2.

Таким образом, выбранная схема конверсии имеет следующие преимущества:

- обеспечение тонкой регулировки состава синтез-газа;
- практически замкнутый цикл технологии по воде (см. принципиальную схему, рис. 1), обеспечивающий исключение (или минимизацию) стоков реакционной воды из реактора синтеза и экологическую чистоту процесса;
- углекислый газ используется в технологическом цикле паровуглекислотной конверсии и таким образом минимизируются выбросы CO_2 в атмосферу;

— исключается потребность в кислороде или обогащенном воздухе, необходимая для большинства типов конверсии;

— отсутствие азота и его оксидов в цикле целевого продукта.

Основная стадия процесса — синтез Фишера-Тропша жидких углеводородов из синтез-газа — осуществляется в Arge-реакторе с неподвижным слоем, который отличается достаточной надежностью и возможностью тщательного регулирования термодинамических параметров и условий теплоотвода в процессе. Последний фактор является весьма существенным из-за высокоэкзотермической реакции ФТ-синтеза (1).

Как было сказано выше, выполнена оптимизация термодинамических характеристик этого процесса с целью выявления режимов с максимальной термодинамической вероятностью получения топлива требуемого состава.

Термодинамика

Оценка энергетического КПД процесса [5]

$$\zeta = \frac{\delta q_2}{q_1 + \sum_{i=1}^n \alpha_i G_i C_{pi} (T_i - T_{ii})}, \quad (7)$$

где q_1 — теплота сгорания 1 моля исходного газа, кДж/моль;

q_2 — теплота сгорания 1 моля получаемого жидкого топлива;

δ — число молей жидкого топлива, получаемого из 1 моля газа;

n — число стадий процесса;

T_i , C_{pi} , G_i , α_i — температура реакции, теплоемкость реакционной смеси, приведенная масса реакционной смеси, доля от затрат тепла на нагрев реакционной смеси до температуры реакции (учет энергопотерь) в i -й стадии, дает для синтеза углеводородов из метана через синтез-газ величину 78% (замечим, что в выражении (6) можно не учитывать теплоты стадий и не имеет значения, что часть стадий может быть эндо-, а часть — экзотермическими). Такая оценка показывает, что получение углеводородов, являющихся компонентами моторных топлив, из метана с промежуточным получением метанола (Mobil-процесс) или в одностадийных окислительных процессах является энергетически менее эффективным.

Следует отметить, что энергетическая целесообразность, будучи необходимым условием, не является достаточным для термодинамической оптимизации процесса — необходимо выявить термодинамическую вероятность получения углеводородов требуемо-

го состава. Термодинамическая вероятность оценивается константой равновесия реакции $K_T^0 = \exp(-\Delta G_T^0 / RT)$.

Термодинамические данные для расчета констант равновесия ряда типичных реакций синтеза углеводородов в реальном диапазоне температур приведены в табл. 3 (в графе 5 E+n означает 10^n) [5].

Таблица 3

Термодинамические характеристики реакций

T, K	ΔH_T^0 , кДж/моль	S_T^0 , Дж/моль·К	ΔG_T^0 , кДж/моль	K_T^0
1	2	3	4	5
$6\text{CO} + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (ароматические)				
400	-718,7	-1001,5	-330,3	>E+50
500	-729,4	-1025,1	-216,6	4,4 E+22
600	-737,7	-1040,3	-113,6	7,8 E+09
700	-743,7	-1049,9	-8,9	4,6†
$6\text{CO} + 12\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ (нафеновые)				
400	-930,5	-1380,7	-390,3	>E+50
500	-945,4	-1414,2	-234,3	3,1 E+24
600	-956,4	-1434,1	-96,0	2,3 E+08
700	-963,9	-1445,9	48,1	2,5 E-04
$6\text{CO} + 13\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{14} + 6\text{H}_2\text{O}$ (парафиновые)				
400	-973,9	-1419,5	-418,3	>E+50
500	-988,9	-1452,6	-262,4	2,6 E+27
600	-1000,5	-1473,7	-116,2	1,3 E+10
700	-1008,9	-1487,1	32,0	4,1 E-3

Из таблицы видно (на примере углеводородов C_6), что при $T = 400$ К термодинамически благоприятно получение углеводородов любой структуры. При $T = 500$ К константа равновесия реакции получения парафиновых углеводородов на 3 порядка выше константы для реакции получения нафтелов и, что особенно важно, на 5 порядков выше, чем для ароматических углеводородов. Однако уже при $T = 600$ К константы различаются всего на порядок, а при $T = 700$ К термодинамически более вероятно получение ароматических углеводородов. Таким образом, в области температур $400 \text{ K} \leq T < 500 \text{ K}$ синтез проходит термодинамически не селективно, а в области температур $500 \text{ K} < T \leq 700 \text{ K}$ возникает селективность, неблагоприятная для получения дизельных топлив.

Следовательно, тонкое регулирование температуры с выбором режимов в области максимальной термодинамической вероятности

получения парафиновых углеводородов и, соответственно, минимальной вероятности получения ароматических углеводородов открывает возможность направленного синтеза дизельных топлив с высокими цетановыми числами (n-парафины) и благоприятными экологическими характеристиками (отсутствие ароматики).

Что касается термодинамической вероятности получения углеводородов одинаковой структуры, но разной молекулярной массы, то данные табл. 3 показывают (на примере парафинов C_6 - C_{12}) преимущественную вероятность получения именно дизельных фракций в выбранном диапазоне температур.

Необходимые данные для расчета теплот сложных реакций получения через синтез-газ смесей углеводородов сведены в табл. 4 [5]. Рассмотрены реакции образования парафиновых, олефиновых, нафтеновых, ароматических и ацетиленовых углеводородов. Например, для углеводородов C_6 :

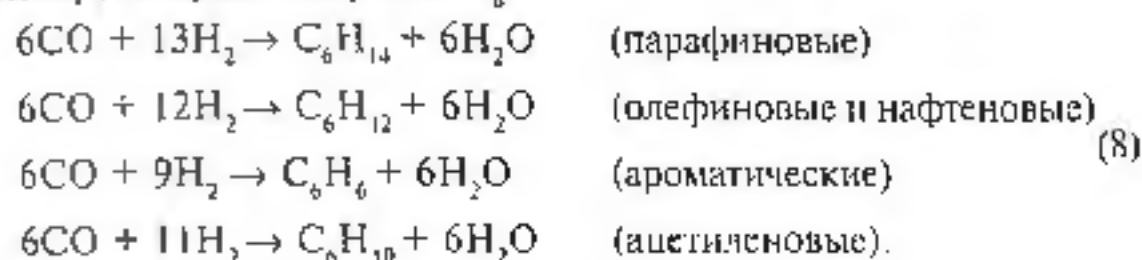


Таблица 4

Теплоты синтеза углеводородов из CO и H_2

Теплота синтеза, ΔH° , кДж/моль					
Углеводород	400K	700K	Углеводород	400K	700K
Парафиновый			Нафтеновый		
CH_4	-210,7	-220,5	C_6H_{12}	-920,5	-964,0
C_2H_6	-355,1	-370,6	$C_{10}H_{18}-CH_3$	-1096	-1132
C_3H_8	-508,5	-528,8	Ароматический		
C_4H_{10}	-663,3	-688,2	C_6H_6	-718,8	-743,9
C_6H_{14}	-973,9	-1008	$C_6H_5-CH_3$	-885,7	-916,3
C_8H_{18}	-1283	-1327	Ацетиленовый		
$C_{10}H_{22}$	-1592	-1646	C_2H_2	-38,9	-45,2
$C_{12}H_{26}$	-1938	-2039	C_2H-CH_3	-215,1	-228,0
Олефиновый					
C_2H_4	-216,2	-227,9			
C_3H_6	-382,5	-400,0			
C_4H_8	-535,5	-556,9			
C_6H_{12}	-1156	-1196			
$C_{10}H_{18}$	-3010	-3108			

Для проведения термодинамических расчетов целесообразно данные о теплотах синтеза представить в виде $a = \Delta H^\circ/n$, где n —

число С-атомов в молекуле получаемого углеводорода. Соответствующие результаты представлены в табл. 5 [5].

Таблица 5

Теплоты синтеза углеводородов, отнесенные к одному С-атому

Теплота синтеза, $q = \Delta H^0_{T/II}$, кДж/моль					
Углеводород	400 К	700 К	Углеводород	400 К	700 К
Парафиновый			Нафтеновый		
C_1	-210,7	-220,5	бензиновой	-157	-162
C_2	-177,6	-185,3	фракции		
C_3	-169,3	-176,1	дизельной	-159	-163
C_4	-165,8	-172,1	фракции		
бензиновой	-160	-166	Ароматический		
фракции			бензиновой	-124	-127
дизельной	-158	-163	фракции		
фракции			дизельной	-128	-133
фракции			фракции		
Олефиновый			Ациклический		
C_2	-108,1	-114,0	C_2	-19,9	-22,6
C_3	-127,5	-133,3	C_3	-71,7	-76,0
C_4	-133,9	-139,2			
бензиновой	-142	-147			
фракции					
дизельной	-147	-152			
фракции					

Как видно из таблицы, теплоты синтеза моторных фракций, отнесенные к одному С-атому, в значительной мере инвариантны (в случае метиленового звена полимеризации) к длине цепи и структуре углеводорода.

Отметим, что в рассмотрение не включены парафиновые углеводороды изо-строения. Это объясняется тем, что для них теплоты синтеза близки к величинам, соответствующим *n*-парафинам, т.е. в термодинамических расчетах допустимо объединение парафиновых углеводородов различного строения.

Расчеты для конкретных смесей углеводородов, получаемых в синтезе [5], показывают, что экзотермический эффект процесса достигает величины 11–12 МДж/кг. Такое тепловыделение является чрезвычайно большим и составляет почти четверть от теплоты сгорания 1 кг углеводородов. Поэтому технологическое осуществление синтеза в промышленных условиях требует тщательного выбора вида реакционной аппаратуры и регулирования режима процесса, обеспечивающего его устойчивое ведение.

Катализаторы

В основе селективных катализаторов синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода, созданных для данной технологии, лежат кобальтовые системы [9–12], в присутствии которых образуются преимущественно линейные алканы, что обеспечивает высокие моторные и экологические характеристики топлив. Выход и состав целевых продуктов синтеза зависят от состава катализатора и условий проведения синтеза [14–18], в частности, от температуры, давления, объемной скорости подачи синтез-газа. Катализаторы Co /носитель готовились согласно разработанному регламенту приготовления катализатора методом пропитки носителя водным раствором нитрата кобальта. Для приготовления катализаторов в качестве носителей использовали силикагель (SiO_2) марки КСК и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Содержание кобальта в катализаторах не превышало 15 масс.%. Носители предварительно прокачивали в токе воздуха 5 ч при температуре 450°C, катализатор предварительно восстанавливался в токе водорода в течение 5ч при $P = 10$ атм и $t = 450^\circ\text{C}$. Синтез углеводородов из CO и H_2 осуществлялся в интервале температур 190–240°C, в интервале давлений 1–15 атм и интервале относительных объемных скоростей подачи синтез-газа 100–1200 ч⁻¹. Расчет молекулярно-массового распределения жидких продуктов синтеза осуществлялся нахождением вероятности роста углеводородной цепи α из уравнения Шульца-Флори: $\lg(m_n/N) = \lg(\ln 2\alpha) + (\lg \alpha) \cdot N$, где m_n — массовая доля парафина с углеродным номером N , рассчитанная по хроматограмме. Экспериментальные данные по молекулярно-массовому распределению линеаризовывались по методу наименьших квадратов, величина α определялась из угла наклона прямой к оси N .

Анализ влияния давления на синтез углеводородов из CO и H_2 в присутствии кобальтового катализатора проводился при оптимизированных предварительно двух других параметрах — температуре 190–200°C и объемной скорости подачи синтез-газа 300 ч⁻¹.

Согласно полученным данным, представленным на рис. 2а, конверсия монооксида углерода равномерно возрастала с 20 до 86% с ростом давления от 1 до 15 атм. Аналогичным образом изменялась удельная активность катализатора, отражающая количество монооксида углерода, прореагировавшего за единицу времени на 1 грамм активного компонента катализатора (Co).

Продуктами синтеза углеводородов являются жидкие углеводороды (C_5), газообразные углеводороды ($\text{C}_1\text{--C}_4$), CO_2 , H_2O . Повы-

шение активности катализатора, обусловленное ростом давления в системе, привело к увеличению выходов всех продуктов синтеза. Однако, если выход жидких углеводородов увеличился значительно (при повышении давления с 1 до 15 атм этот показатель вырос в 4,7 раза, т.е. с 35 до 164 г/м³), то общий выход газообразных продуктов (углеводородов C₁-C₄ и CO₂) возрос лишь с 7 г/м³ до 15 г/м³ (рис. 2б). Это привело к тому, что селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов повысилась с 83 до 93% (рис. 2в). Селективность в отношении газов (например, метана) немного понизилась.

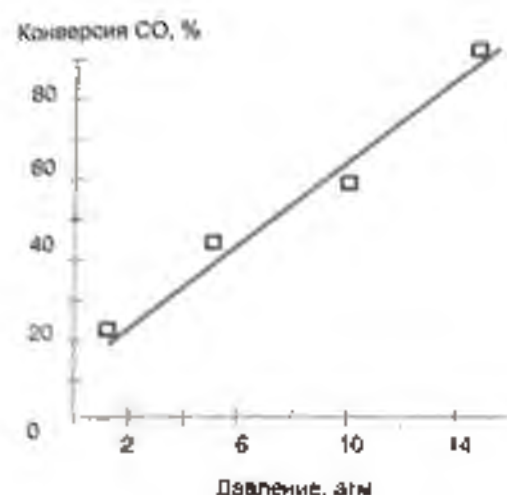
Таким образом, производительность кобальтового катализатора значительно возросла (рис. 2г). При повышении давления с 1 до 15 атм этот показатель увеличился в 4,6 раза, т.е. с $12,6 \cdot 10^{-3}$ до $58,5 \cdot 10^{-3}$ г Кат.ч.

Повышение давление в системе приводило также к увеличению вероятности роста углеводородной цепи, выражаемой показателем λ в уравнении Шульцца-Флори. Этот фактор увеличивается с 0,62 до 0,83--0,84 при повышении давления с 1 до 10 атм, и затем несколько снижается (до 0,74) при дальнейшем росте давления до 15 атм. Таким образом, оптимальная полимеризующая активность катализатора достигается при 10 атм, что составляет оптимизированную величину для процесса по давлению (рис. 2д).

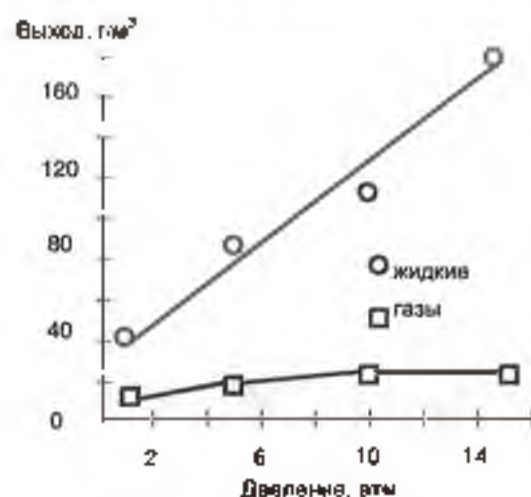
Анализ влияния относительной объемной скорости подачи синтез-газа на синтез углеводородов из CO и H₂, определяющий эффективность всего процесса в целом, осуществлялся в интервале 100—1200 ч⁻¹, т.е. при условиях, заведомо удовлетворяющих любую перспективу развития процесса. Поскольку увеличение объемной скорости подачи синтез-газа приводило к заметному снижению конверсии CO, одновременно с объемной скоростью осуществлялось повышение температуры синтеза с целью добиться постоянной конверсии CO. При увеличении объемной скорости до 300, 600, 1200 ч⁻¹ соответственно температура составляла 190, 210, 220°C.

Установлено, что повышение объемной скорости приводит к снижению образования жидких и повышению газообразных продуктов синтеза (рис. 3а). Причем оба эти показателя изменились незначительно, в интервале 300—1200 ч⁻¹ выход жидких углеводородов снизился на 13 г/м³, а выход газов возрос на 10 г/м³.

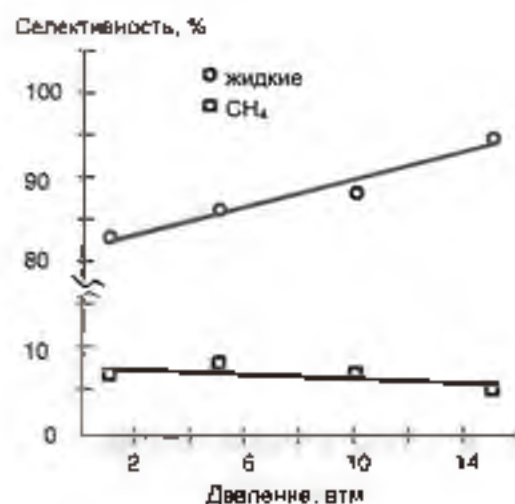
а) Влияние давления на конверсию



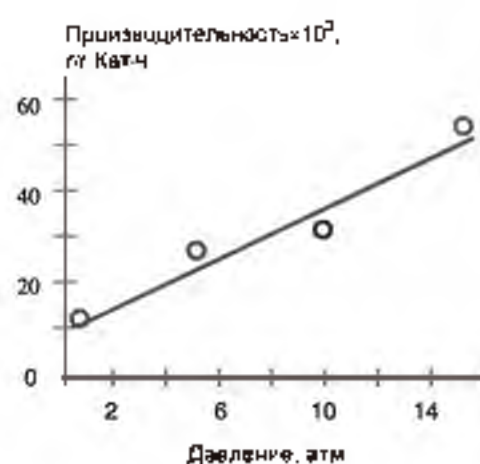
б) Влияние давления на выход продуктов синтеза



в) Влияние давления на селективность



г) Влияние давления на производительность



д) Влияние давления на производительность

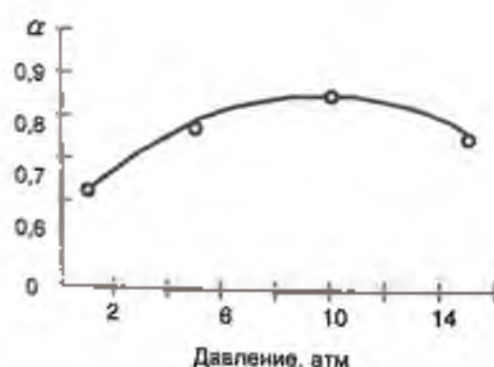


Рис. 2. Анализ влияния давления на характеристик процесса синтеза

Таким образом, селективность в отношении образования жидких углеводородов уменьшилась с 89 до 76% (рис. 3б), а селективность в отношении образования газообразных продуктов повысилась, например, селективность в отношении образования метана возросла с 6 до 14%. Естественно, что объемная скорость не оказывала влияния на производительность катализатора при условии, что конверсия СО поддерживалась постоянной. Производительность составляла $\approx 30 \cdot 10^{-3}$ г/гКат·ч.

Как и следовало ожидать, с увеличением объемной скорости подачи синтез-газа с 300 до 1200 ч⁻¹ уменьшалась вероятность роста углеводородной цепи: фактор α снизился с 0,89 до 0,83 (рис. 3в).

Анализ влияния температуры синтеза углеводородов из СО и Н₂ на его основные показатели было целесообразно провести, как следует из сказанного выше, при наибольшей скорости подачи синтез-газа (1200 ч⁻¹); температурный предел был повышен до 240°C.

Как видно из рис. 4а, повышение температуры синтеза с 210 до 240°C приводит к увеличению удельной активности катализатора в 2,5 раза. Конверсия СО на катализаторе также равномерно возрастала с повышением температуры синтеза и при 240°C в 2,5 раза превысила значение, соответствующее 210°C.

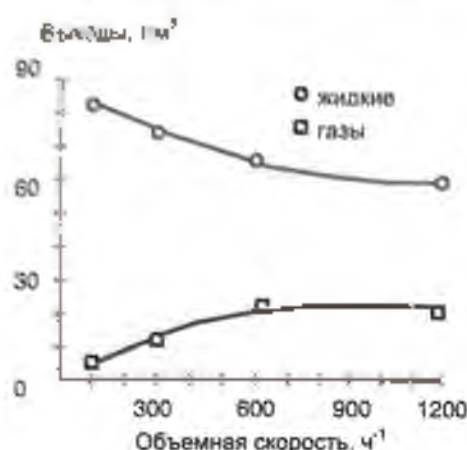
Повышение активности катализатора приводило к увеличению выхода всех продуктов синтеза (рис. 4б). Так, общий выход газообразных продуктов (т.е. C₁-C₄ и СО₂) равномерно возрастал во всем интервале температур и в целом повысился втрое (с 16 до 50 г/м³). Выход жидких углеводородов, составлявший 26 г/м³ при 210°C, при 220°C вырос в 2,5 раз (до 64 г/м³), а затем изменялся мало и составил 64—67 г/м³.

В результате селективность катализатора в отношении образования жидких углеводородов была максимальной (76%) при 220°C (рис. 4в). При этой же температуре наблюдается минимальная селективность в отношении газообразования, например, этот показатель для метана составил 14%.

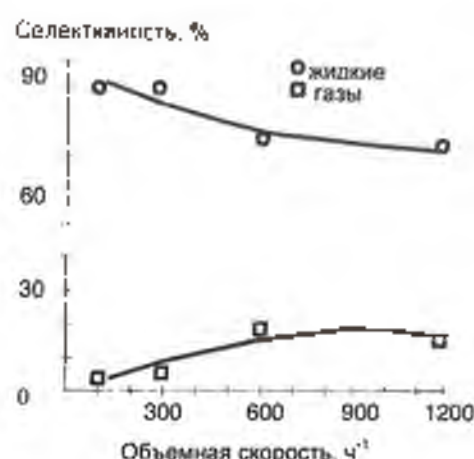
Производительность кобальтового катализатора при повышении температуры с 210 до 220°C возросла в 2,5 раза, т.е. с 12 до 30 г/гКат·ч (рис. 4г). Дальнейшее повышение температуры синтеза практически не оказывало влияния на этот показатель.

Как и следовало ожидать, повышение температуры синтеза привело к снижению вероятности роста углеводородной цепи (рис. 4д). При 210°C фактор α был довольно высоким и составил 0,88. При

а) Влияние объемной скорости на выходы продуктов



б) Влияние объемной скорости на селективность



в) Влияние объемной скорости на вероятность роста цепи

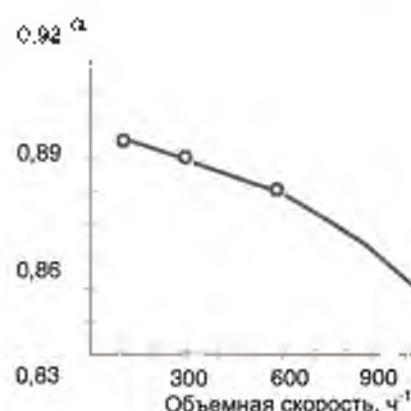
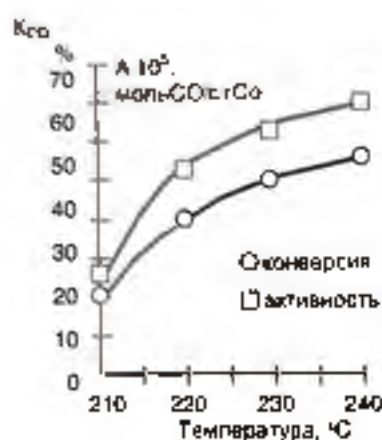


Рис. 3. Влияние объемной скорости на характеристики процесса синтеза

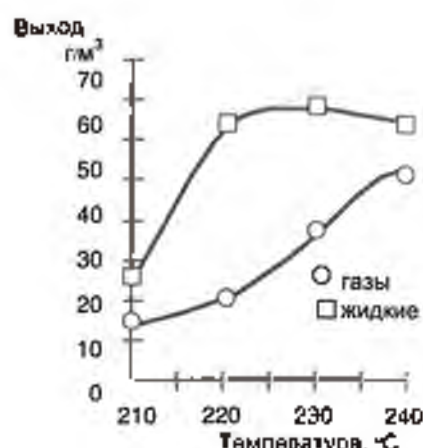
этом около 56% жидких углеводородов приходилось на дизельную фракцию $C_{11}-C_{18}$. Однако повышение температуры на 30°C привело к заметному снижению этого показателя, и доля этой фракции уменьшилась до 29% (доля бензиновой фракции, т.е. углеводородов C_5-C_{10} возросла с 30 до 66%).

Обобщенные результаты представлены на рис. 5, демонстрирующем, что выход жидких углеводородов (г/м³ синтез-газа) возрастает при повышении давления и снижается при увеличении объемной скорости синтез-газа при удельной активности катализатора и (в определенных температурных пределах) выходов и селективности по отношению к жидким углеводородам, производительности катализатора, но снижению вероятности роста углеводородной цепи.

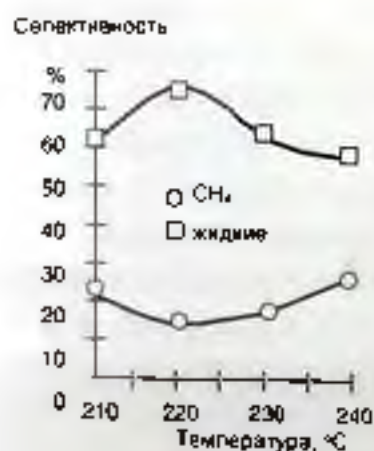
а) Влияние температуры на конверсию CO (K_{CO}) и удельную активность катализатора ($A \cdot 10^3$)



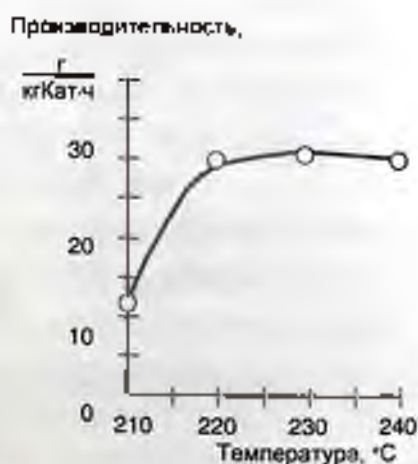
б) Влияние температуры на выходы жидких и газообразных продуктов



в) Влияние температуры на селективность



г) Влияние температуры на производительность



д) Влияние температуры на вероятность роста цепи

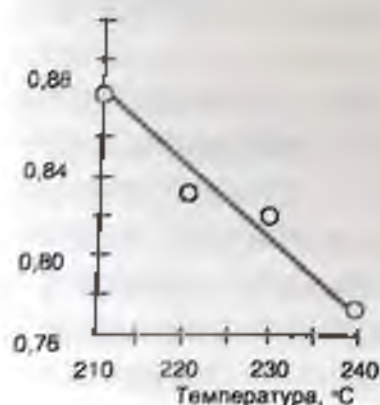


Рис. 4. Анализ влияния температуры на характеристики процесса синтеза

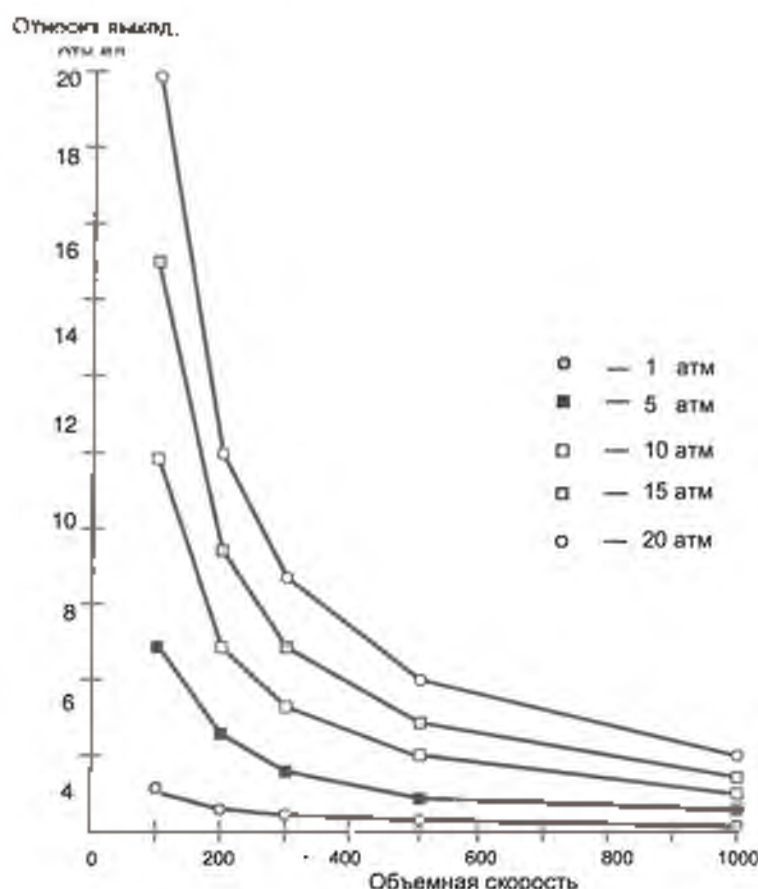


Рис. 5. Влияние давления и объемной скорости на относительный выход жидких углеводородов

Показано, что при каждом давлении и объемной скорости подачи синтез-газа существует оптимальная температура синтеза углеводородов из CO и H_2 в присутствии кобальтовых катализаторов, при которой наблюдаются наибольшие выход жидких углеводородов и селективность их образования.

Разработана модель, позволяющая оценить (прогнозировать) основные показатели процесса (выход жидких углеводородов, реальную и максимальную производительность) при различных условиях синтеза, не только включающих, но и существенно расширяющих условия испытаний, что повышает перспективные возможности технологии.

Технологическая схема

Полученные результаты обеспечили следующие характеристики процесса, которые были положены в основу разработки [19–21] технологической схемы:

— высокие выходы углеводородов 80–85%, что исключает необходимость рециклинга;

— максимальную селективность в области вероятности роста цепей (ВРЦ) распределения Шульца-Флори $\alpha = 0,82–0,86$, соответствующей наибольшим относительным выходам по дизельно-реактивным фракциям $C_7–C_{20}$ (более 75%), что исключает необходимость блока гидрокрекинга (в отличие от технологии Shell, где высокие выходы достигаются в области тяжелых парафинов, требующих для перевода их в моторные фракции дополнительной стадии гидрокрекинга);

— высокие цетановые числа дизельного топлива за счет низкого содержания олефинов (основной компонент — н-парафины), что позволяет исключить блок гидростабилизации продуктов синтеза;

— возможность регулирования содержания изопарафинов для существенного понижения температуры застывания и «холодной» вязкости топлива и получения зимних сортов дизельного топлива без дополнительного блока гидроизомеризации;

— выявленную в процессе испытаний возможность исключения в ряде случаев также и блока ректификации, т.е. сведения технологии к двухстадийному однопроводному режиму;

— высокую термостабильность каталитической системы с сохранением данных характеристик в течение года в условиях эксплуатации в Arge-реакторе с неподвижным слоем.

Технологическая схема установки для получения широкой дизельной фракции (двухстадийный режим) представлена на рис. 6, стадия ректификации, необходимая при выделении отдельно реактивной (керосино-дигроиновой) и бензиновой фракции, представлена на рис. 7.

Стадия конверсии природного газа в синтез-газ. Природный газ с давлением до 1,2 МПа поступает в змеевиковый подогреватель Т1 (рис. 6) печи конверсии П, где нагревается дымовыми газами, отходящими от этой печи, до температуры 350–400°C (все параметры технологических потоков указаны на схеме). Далее нагретый природный газ поступает в смеситель пара и газа М2, куда подается пар с давлением 1,5 МПа и температурой 200°C из оборотной замкнутой системы. Из смесителя М2 парогазовая смесь поступает в змеевиковый подогреватель Т3 печи конверсии, где нагревается за счет тепла дымовых газов до температуры 500–570°C. Углекислый газ давлением 1 МПа из системы выделения CO_2 поступает в

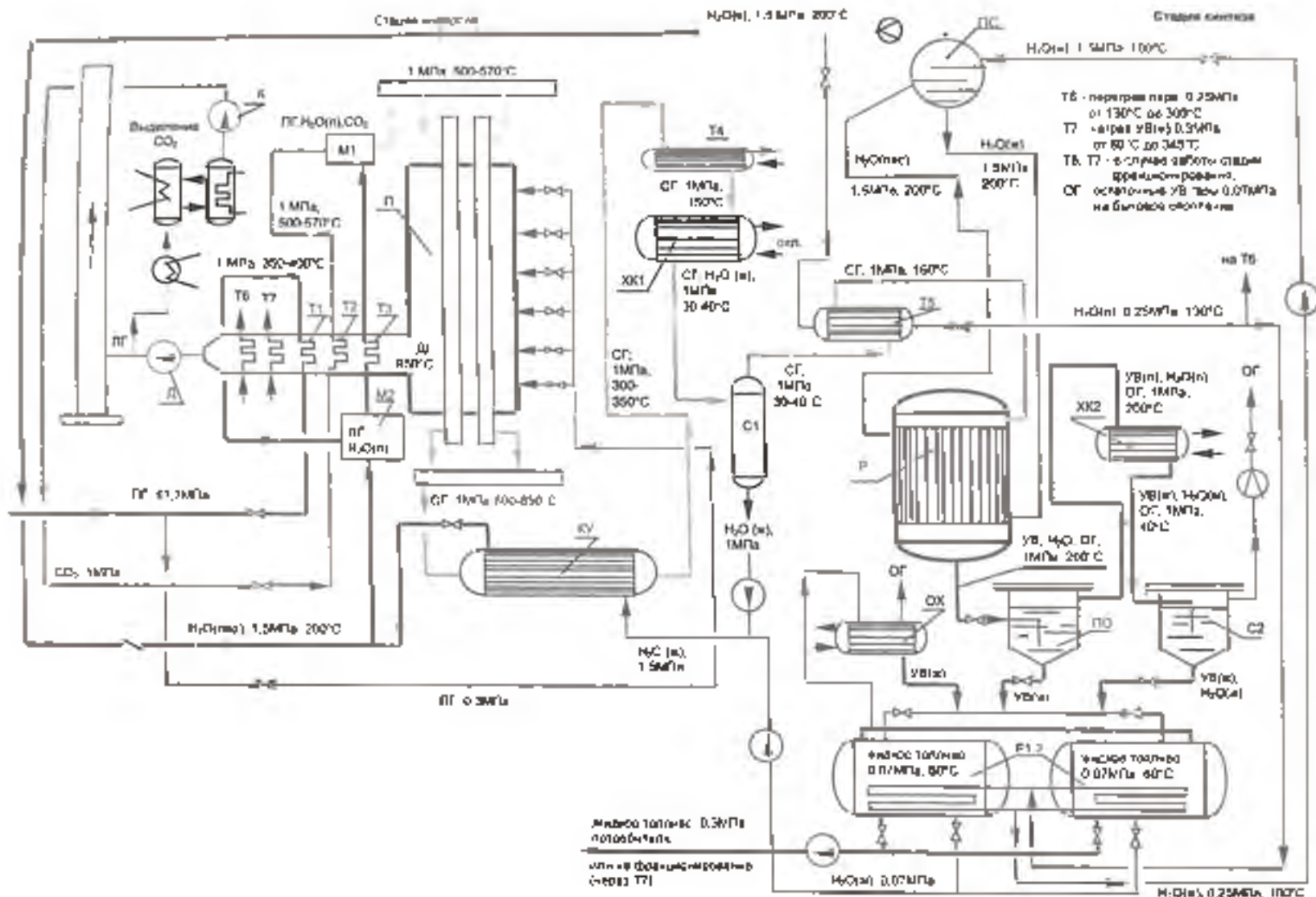


Рис. 6. Технологическая схема установки (двухстадийный режим)

змесивиковый подогреватель Т2, где нагревается за счет тепла дымовых газов до температуры 500—570°C. Из подогревателя Т2 углекислый газ поступает в смеситель М1, куда подается также парогазовая смесь из подогревателя Т3.

Полученная паро-газо-углекислотная смесь направляется из смесителя М1 в коллектор исходной смеси печи конверсии, из которого распределяется по 6 реакционным трубам. В реакционных трубах на никелевом катализаторе типа ГИАП-3-6Н (6% Ni), ГИАП-18 и др. происходит реакция взаимодействия метана (CH_4) с углекислым газом (CO_2) и водяным паром (H_2O) с образованием водорода (H_2) и монооксида углерода (CO). Полученный конвертированный газ (синтез-газ) выходит из реакционных труб с температурой 750—850°C и попадает через газоотводящие трубы в коллектор конвертированного газа печи конверсии.

Далее конвертированный газ направляется в котел-утилизатор КУ, где происходит резкое снижение температуры газа до 300—350°C («закалка») и тем самым предотвращаются нежелательные побочные реакции взаимодействия CO и H_2 , ухудшающие качество конвертированного газа. После котла-утилизатора КУ конвертированный газ с давлением 1 МПа и вышеуказанной температурой поступает последовательно:

— в холодильник Т4, где охлаждается обратной водой до температуры не выше 150°C и

— в конденсатор-холодильник ХК1, где доохлаждается обратной водой до температуры 30—40°C, при этом из газового потока выделяется в виде жидкости избыток H_2O .

Охлажденный газожидкостный поток направляется на сепарацию влаги в сепаратор С1. Из сепаратора конвертированный газ с давлением 1 МПа через теплообменник-газоподогреватель Т5, где нагревается до 160°C, подается на стадию синтеза. Водяной конденсат из сепаратора С1 подается в обратную систему.

Природный газ на отопление печи конверсии П поступает через регулирующий клапан с давлением 0,3 МПа в коллектор печи конверсии, а затем через регулирующие вентили к панельным горелкам. Дымовые газы из печи конверсии с температурой около 950°C поступают в боров печи, где отдают часть своего тепла для подогрева в змеевиковых подогревателях:

Т1 — природного газа; Т2 — углекислого газа; Т3 — смеси природного газа и водяного пара; Т6, Т7 (в случае работы стадии фракционирования) — соответственно пара 0,25 МПа до 300°C и

жидких углеводородов 0,3 МПа до 345°C. Затем из дымовых газов осуществляется отбор на систему выделения CO_2 ; регулировка температуры дымовых газов перед указанными подогревателями осуществляется с помощью шиберов; разрежение в топочной камере и борове печи создается дымососом Д.

Стадия синтеза жидких углеводородов. Синтез-газ 1 МПа, нагретый в теплообменнике Т5 (рис. 6) до 160°C, подается в верхнюю часть трубчатого реактора синтеза Р над трубной доской, проходит по трубкам, загруженным катализатором на основе кобальта. В реакторе при температуре до 200°C и давлении до 1 МПа протекают реакции синтеза с выделением тепла, в результате которых из прореагировавшей части синтез-газа образуются углеводороды, а также побочный продукт — вода. Съем тепла реакции и регулирование температуры реакции осуществляется системой испарительного охлаждения в межтрубном пространстве.

Смесь полученных углеводородов, воды и остаточного газа из нижней части реактора под трубной доской проходит через парафиноотделитель ПО, где выделяются углеводороды, находящиеся при указанных температуре и давлении в жидкой фазе, и далее парогазовая смесь углеводородов, воды и остаточного газа поступает на охлаждение оборотной водой в конденсатор-холодильник ХК2. Охлажденная смесь сконденсировавшихся продуктов реакции (жидкие углеводороды и вода) и остаточного газа при температуре не выше 40°C и давлении до 1 МПа подается в сепаратор С2, где происходит разделение жидкой и газообразной фаз. Остаточный газ из сепаратора С2 через регулятор давления типа ОЧ-МГ-410, поддерживающий заданное давление до 1 МПа в системе синтеза, подается в систему 0,07 МПа на бытовое отопление. Жидкие продукты из сепаратора С2 через клапан регулятора уровня поступают в емкости Е1, Е2, 0,07 МПа. Сюда же через свой клапан регулятора уровня поступает жидкая углеводородная фракция из парафиноотделителя ПО.

Выделяющиеся в емкостях растворенные газы (за счет падения давления с 1 МПа до 0,07 МПа) проходят через обратный холодильник ОХ и подаются в систему бытового отопления 0,07 МПа. Емкости продукта Е1, Е2 включаются на прием попеременно, одна из емкостей работает на приеме продукта, другая на отстое. После отстоя водный слой поступает в оборотную систему, а углеводородная фракция откачивается в накопительную емкость для потребителя или (при необходимости выделения отдельно реак-

тивной и бензиновой фракций) на фракционирование через теплообменник Т7. Определение объемов продуктов осуществляется по калиброванному водомерному стеклу, обогреваемому паром 0,25 МПа, этим же паром для предотвращения застывания продуктов синтеза обогреваются емкости и трубопровод откачки.

Текущий контроль работы реактора осуществляется по содержанию CO_2 в газе на входе в реактор и на выходе из него (т.н. контракция синтез-газа). CO_2 практически не вступает в реакцию и не образуется в результате реакции, абсолютное количество CO_2 в газе не изменяется, а изменяется объемное содержание CO_2 в конечном газе в результате того, что большее количество CO и H_2 пошло на образование углеводородов. Формула для расчета контракции:

$$K, \% = \frac{CO_{2\text{вх}} - CO_{2\text{вл}}}{CO_{2\text{вх}}} \times 100, \quad (9)$$

Стадия фракционирования. Жидкие углеводороды 0,3 МПа после теплообменника Т7 блока конверсии (рис. 6), где они нагреваются от 60 до 345°C, поступают в ректификационную колонну (рис. 7) на 1 и 3 тарелки для разгонки по фракциям. Для улучшения условий ректификации и отпарки из куба колонны целевых углеводородных фракций, в нижнюю часть колонны подается перегретый пар с температурой до 300°C. Перегрев пара 0,25 МПа производится в теплообменнике Т6 блока конверсии (рис. 6).

Пары фракции (40—150)°С и воды с верхней части колонны с температурой до 150°C направляются в конденсатор-холодильник ХКЗ, где охлаждаются оборотной водой до температуры 30—40°C. Полученный конденсат (фракция 40—150°C и вода) подается самотеком в сепаратор СЗ для отделения воды. Углеводородная фракция (40—150)°С стекает в накопительную емкость ЕЗ, а вода поступает в оборотную систему. Из емкости ЕЗ часть фракции центробежным насосом подается на орошение верха колонны, остальная часть направляется потребителю.

Фракция (150—300)°С с 7—9 тарелок колонны отводится самотеком с температурой менее 200°C в холодильник Т8, где охлаждается до температуры не выше 50°C оборотной водой. После холодильника Т8 фракция (150—300)°С самотеком подается в накопительную емкость Е4, а из нее центробежным насосом потребителю. Парафинистый остаток (фракция $\geq 300^\circ\text{C}$) с низа колонны самотеком проходит холодильник Т9, где охлаждается оборотной водой

до температуры не выше 95°C , в емкость E5. Из емкости E5 кубовый остаток плунжерным насосом (фракция $\geq 300^{\circ}\text{C}$) подается потребителю.

Потенциал товарного продукта — широкой дизельной фракции — составляет 94%, распределение по фракциям: $(40-150)^{\circ}\text{C}$ — 22%, $(150-300)^{\circ}\text{C}$ — 71%, фракция 300°C — 7%.

На технологических схемах рис. 6 и 7 показана замкнутая система оборотной воды и пара.

Характеристики синтетического дизельного топлива

Испытания, проведенные при указанных параметрах, дали следующие результаты по характеристикам получаемых жидких углеводородов.

Определение фракционного состава по усредненным данным показало (по ГОСТ 2177-82), что начало кипения 180°C ; 10% выкипает до 220°C ; 50% выкипает до 252°C ; 90% выкипает до 330°C ; 96% выкипает (конец кипения) до 345°C . Требования ГОСТ 305-82 [22] составляют: для 50% $\leq 280^{\circ}\text{C}$ (марка Л), $\leq 280^{\circ}\text{C}$ (марка З), $\leq 255^{\circ}\text{C}$ (марка А), для 96% $\leq 360^{\circ}\text{C}$ (Л), $\leq 340^{\circ}\text{C}$ (З), $\leq 330^{\circ}\text{C}$ (А). Таким образом, по данному показателю получаемое синтетическое ДТ гарантированно отвечает требованиям ГОСТ, при этом подчеркнем, что данное топливо не подвергалось гидрооблагораживанию (без стадий гидрокрекинга, гидростабилизации, гидроизомеризации). Хроматографический анализ жидких углеводородов дает следующие усредненные результаты: C_7 — 0,4 масс.%; C_8 — 0,6; C_9 — 1,4; C_{10} — 2,9; C_{11} — 5,7; C_{12} — 8,0; C_{13} — 12,6; C_{14} — 13,7; C_{15} — 13,4; C_{16} — 14,6; C_{17} — 8,8; C_{18} — 7,2; C_{19} — 4,7; C_{20} — 2,9; C_{21} — 1,4; C_{22} — 0,9, которые графически представлены на рис. 8. Максимумы выходов приходятся на дизельную фракцию, структура жидких углеводородов — н-парафины (т.е. та структура, которая обеспечивает высокие моторные, эксплуатационные и экологические характеристики дизельного топлива), содержание олефинов и высокомолекулярных парафинов не более 4%, отсутствует ароматика. Данные по результатам испытаний показывают, что синтез из природного газа через синтез-газ позволяет за счет соответствующего регулирования технологических параметров и применения разработанных высокоэффективных катализаторов селективно получать необходимые фракции жидких углеводородов, выходы по широкой дизельной фракции C_7-C_{20} составили около 75% в однократном режиме.



Рис. 8. Результаты хроматографического анализа

Иодное число ИЧ, характеризующее содержание непредельных углеводородов и, соответственно, понижение химической стабильности топлива, составляло (по ГОСТ 2070-82) не более 3—4 г иода на 100 г топлива. Требования ГОСТ 305-82 для всех трех марок дизельного топлива составляет для этого показателя величину не более 6. Массовая доля непредельных углеводородов Н (в %) рассчитывалась по формуле $H = ИЧ \times M / 254$, где М — молекулярная масса анализируемого топлива, 254 — молекулярная масса йода. Полученный результат показал суммарное содержание олефинов не более 4%, что согласуется с результатами хроматографического анализа.

Цетановое число достигло значения 52 (методика ИТ9-3, ГОСТ 3122-67). Диапазон 43—53 является оптимальным по периоду задержки воспламенения (пусковые характеристики двигателя), по скорости нарастания давления (плавное сгорание рабочей смеси и мягкость работы двигателя), по удельному расходу топлива (экономичность двигателя). Требования ГОСТ 305-82 составляют 45 для всех трех сортов дизельного топлива. Оптимальные характеристики по цетановому числу обеспечены за счет структуры жидких углеводородов (основной продукт — н-парафины). Алканы термически менее устойчивы, быстро распадаются и окисляются с образованием пероксидов и других легко воспламеняющихся продуктов неполного окисления. Поэтому цетановые числа алканов самые высокие, причем наибольшие цетановые числа имеют соединения нормального строения (для гексадекана, или цетана, ЦЧ=100). Углеводороды с одной или несколькими боковыми цепями обладают меньшими цетановыми числами, для окисления ароматических углеводородов необходимы более высокая темпе-

ратура и большой промежуток времени, поэтому их цетановые числа невелики, особенно низкие цетановые числа имеют бициклические ароматические углеводороды (для *α*-метилнафталина ЦЧ=0). Отметим, что при ЦЧ<43 значительно растет период задержки воспламенения и скорость нарастания давления (жесткость работы двигателя), при ЦЧ>53 весьма существенно возрастает удельный расход топлива. Полученные результаты, в частности, показывают, что строение углеводородов получаемого топлива (когда основным компонентом являются *n*-парафины, отсутствует ароматика, а содержание изопарафинов является регулируемым в синтезе) дает возможность иметь запас по цетановому числу и при регулировании содержания изопарафинов, не опускаясь по ЦЧ ниже нормируемого значения, снижать температуру застывания, а также холодную вязкость топлива, т.е. улучшать его низкотемпературные характеристики.

Качественная оценка присутствия активных серосодержащих соединений (элементарной серы — S, сероводорода — H_2S , низших меркаптанов — RSn) осуществлялась испытанием на медной пластинке (по ГОСТ 6321-92), которое было выдержано. Суммарное содержание серы (определялось по ГОСТ 19121-73), включая т.н. неактивные соединения — сульфиды, дисульфиды, тиофаны, тиофены, составляло не более 0,005%, что на два порядка ниже предельно допустимых значений, равных для различных сортов топлив 0,2—0,5%. Испытания (по ГОСТ 17323-71) показали отсутствие сероводорода и меркаптановой серы.

Присутствие органических кислот (нафтеновых, карбоновых, оксикарбоновых, фенолов) определялось (ГОСТ 5985-79) по количеству КОН (мг), необходимому для нейтрализации кислых органических соединений (на 100 мл целевого продукта). Результат по кислотному числу находился в пределах 0,5—1,5, что существенно ниже нормируемого значения для дизельных топлив, равного 5 для всех трех сортов топлива. Отклонения между параллельными определениями по кислотности не превышало $\pm 0,05$. Качественное определение водорастворимых кислот и щелочей, осуществлявшееся по методике ГОСТ 6307-75, показало отсутствие этих соединений в продукте.

Фильтрация раствора целевого продукта в бензине (ГОСТ 6370-83) показало отсутствие механических примесей. Коэффициент фильтруемости (методика по ГОСТ 19006-73) равен 1,5, что вдвое ниже значения 3, требуемого ГОСТ 305-82.

В ФТ-синтезе побочным продуктом является реакционная вода. Подчеркнем, что это являлось одной из определяющих причин выбора пароуглекислотной конверсии в качестве первой стадии технологии, обеспечивающей возврат этой воды в технологический цикл и, следовательно, предотвращение (во всяком случае, минимизация) ее выброса, который в случае других видов конверсии нарушает экологическую чистоту процесса. Отсутствие воды в целевом продукте проверялось методом азеотропной перегонки проб (ГОСТ 2477-65). В качестве растворителя пробы применялся бензин-растворитель БР-1. Отсутствие воды в целевом продукте исключило необходимость применения гидридно-кальциевого метода.

Определение зольности осуществлялось (по ГОСТ 1461-75) сжиганием навески продукта и прокаливанием при 650°C полученного сухого остатка до полного озоления. Результаты показали отсутствие зольности, при минимальном значении нормы ГОСТ 305-82, равной $\approx 0,01\%$.

Содержание фактических смол (высокомолекулярные продукты полимеризации и поликонденсации при температуре хранения топлива) нормируется в качестве показателя пригодности анализируемого топлива для применения в двигателе, поскольку вызывают коррозию, отложение смолистых осадков в топливоподающей системе, нагарообразование. Содержание фактических смол определялось (ГОСТ 8489-85) в стандартной аппаратуре выпариванием известного объема топлива в струе водяного пара. Результат дал величину около 10 мг на 100 мл топлива. Соответствующая величина по ГОСТ 305-82 для дизельных топлив в зависимости от сорта топлива не должна превышать 30—40 мг на 100 мл топлива. С этим показателем непосредственно связана коксуемость 10% остатка, определяемая нагреванием пробы без доступа воздуха по методике ГОСТ 19932-74; испытания показали нулевое значение при требуемом уровне (0,2—0,3% по ГОСТ 305-82).

Определение температуры вспышки в закрытом тигле (по ГОСТ 6356-75) дало результат 31°C при нормируемых значениях по ГОСТ 305-82 в зависимости от сорта топлива 30(А), 35(З), 40(Л)°С. Несколько заниженные значения, так же, как и по плотности, обусловлены тем, что в ШДФ входила и керосино-лигроиновая (реактивная) фракция; эти показатели легко повышаются за счет некоторого увеличения температуры

начала кипения топлива. Определение плотности (кг/м^3) при 20°C (по ГОСТ 3900-85) и кинематической вязкости ($\text{мм}^2/\text{с}$, сСт) при 20°C (ГОСТ 33-82) дало соответственно величины 823 кг/м^3 и $3,49 \text{ мм}^2/\text{с}$, что согласуется с требованиями ГОСТ 305-82 на дизельное топливо (860 кг/м^3 и $3,0-6,0 \text{ мм}^2/\text{с}$ соответственно).

Нормируемые ГОСТом низкотемпературные свойства дизельных топлив — температура застывания и температура помутнения существенно зависят от сорта топлива и составляют: по температуре застывания для летнего топлива $\leq -10^\circ\text{C}$, для зимнего $\leq -35^\circ\text{C}$, а по температуре помутнения соответственно $\leq -5^\circ\text{C}$ и $\leq -25^\circ\text{C}$. Результаты испытаний получаемого синтетического топлива дали для температуры застывания (по ГОСТ 20287-91) величину (-32°C), для температуры помутнения (по ГОСТ 5066-91) величину (-9°C), что вполне соответствует и даже превосходит нормируемые значения по ГОСТ 305-82.

Результаты испытаний позволяют сделать вывод, что по совокупности нормируемых характеристик синтетическое дизельное топливо, полученное из природного газа, удовлетворяет требованиям ГОСТ 305-82, при этом по многим показателям превышает качество летнего дизельного топлива, изготавливаемого из нефти, приближаясь по показателям к зимнему топливу. Следует еще раз подчеркнуть, что эти данные получены в однопроводном режиме без какого бы то ни было гидрооблагораживания топлива.

Основные экологические характеристики

Экологическая чистота технологии [23, 24] определяется тем, что именно пароуглекислотная конверсия с использованием отходящей реакционной воды второй стадии (синтеза жидких углеводородов) и углекислого газа в технологической линии конверсии обеспечивает практически замкнутый цикл по реакционным выбросам процесса.

Экологическая чистота получаемого синтетического моторного топлива определяется полным отсутствием серы и ароматики среди целевых продуктов синтеза, что позволяет использовать это топливо не только по прямому назначению, но и в качестве добавки [25, 26] для компаундирования нефтяных топлив, повышая их экологические характеристики.

Экономические показатели технологии

Оценки затрат [27, 28] на изготовление основного технологического оборудования проводились на основе отраслевых технологических нормативов: стоимость стандартного оборудования и заказных спецификаций (колонные аппараты, теплообменники и т.д.) принималась с доплатами на поставку в собранном виде; стоимость реакторного оборудования рассчитывалась по соответствующим весовым подгруппам стоимости изготовления аппаратов со сложными внутренними устройствами с учетом стоимости футеровки и системы охлаждения.

Текущие затраты (исключая сырьевую составляющую) оценивались, исходя из опыта нефтехимических производств (до 15% от годового вклада суммарных кап.вложений).

Сырьевая составляющая рассчитывалась, исходя из стоимости природного газа в местах добычи, которая сегодня в России составляет порядка 10 USD/т. С учетом теплоты сгорания природного газа $Q_{\text{сг}} = 50$ ГДж/т стоимость тепловой единицы газового топлива составляет 0,2 USD/ГДж. Для сравнения можно отметить, что по данным компании Amoco Corporation [29] эта величина для удаленных условий в местах добычи газа (т.е. для строительства предприятия на месте добычи газа) достигает 0,47 USD/ГДж.

Экономическим индикатором является время возврата инвестиций, которое определяется как отношение общих капиталовложений к уровню денежных поступлений в год (выручка минус производственные затраты). По данным тех же источников Amoco Corporation время возврата капиталовложений для общепринятого метода производства составляет 7 лет. Разнозначная оценка может быть сделана с предварительным установлением времени окупаемости, определяемого инвестиционными условиями, и соответствующим расчетом себестоимости производимого синтетического топлива. Уточнение расчетов с учетом дисконтирования отчислений по кредитам, акционированному капиталу и т.д. имеет смысл выполнить на стадии рабочего проектирования и размещения заказных спецификаций.

Экономические оценки технологии осуществлены по нижеприведенной зависимости и сведены в таблицу 6, которая имеет достаточно универсальный характер и может быть применена для широкого класса химико-технологического оборудования.

$$Z = \frac{k \times G \times X + P_{\text{пг}} \times C \times G}{G} = k \times X + P_{\text{пг}} \times C = Z_1 + Z_2, \quad (10)$$

где: Z — приведенные затраты на получение моторного топлива (МТ), [USD/т МТ];

k — удельная стоимость головного образца установки по получению МТ, [USD/т МТ/год];

$k = 700$ (стандартная оценка для химико-технологического оборудования).

Исходя из вышеуказанных отраслевых нормативов нефтехимического производства и спецификации оборудования по стадиям, соответствующие вклады составляют:

— стадия конверсии — 250 [USD/т МТ/год];

— стадия синтеза — 250 [USD/т МТ/год];

— стадия фракционирования (в случае необходимости выделения бензиновой и керосино-лигроиновой фракций) - - 200 [USD/т МТ/год];

G — производительность установки [т МТ/год];

X — коэффициент, учитывающий годовой условный вклад в стоимость продукции от кап.затрат [год⁻¹].

$X = X_1 + X_2$;

X_1 — нормативный коэффициент эффективности капиталовложений, определяемый сроком окупаемости (зависит от инвестиционных условий);

X_2 — отчисления на амортизацию, ремонты, эксплуатацию, зарплату и т. д.;

$P_{\text{пг}}$ — цена природного газа (ПГ), [USD/т ПГ], зависит от места расположения установки и соответственно, от условий поставки газа;

C — расход ПГ на получение 1 т МТ с учетом собственных нужд, [т ПГ/т МТ];

$C = 1,3$; по последним источникам Amoco Corporation ФТ-синтез обеспечивает одно из наиболее благоприятных значений величины C , по этим данным $C \leq 1,4$, что коррелирует с полученной в разрабатываемой технологии величиной;

Z_1 — вклад от капитальных затрат;

Z_2 — сырьевая составляющая.

Таблица 6

Приведенные затраты на производство моторного топлива
 $(Z_1 + Z_2)/Z$, USD/т МТ

X P_{MT} , USD/т	0,1	0,2	0,3
10	$\frac{70+13}{83}$	$\frac{140+13}{153}$	$\frac{210+13}{223}$
50	$\frac{70+65}{135}$	$\frac{140+65}{205}$	$\frac{210+65}{275}$
100	$\frac{70+130}{200}$	$\frac{140+130}{270}$	$\frac{210+130}{340}$

$P_{\text{MT}} = Z + M$, [USD/т МТ];

P_{MT} — цена МТ;

M — прибыль предприятия и налоги

Вклад от капитальных затрат Z_1 зависит от коэффициента X , учитывающего годовой условный вклад в стоимость продукции от этих затрат (он зависит в основном от величины X_1 — нормативного коэффициента эффективности капитальных вложений, определяемого сроком окупаемости: X_1 примерно равен обратной величине срока окупаемости в годах) диктуется инвестиционной политикой. В случае работы на заказчика, который сам является потребителем готовой продукции и который не будет настаивать на очень быстром возврате вложенных средств, коэффициент X может быть равен 0,1, что соответствует мягким инвестиционным условиям. В случае жестких инвестиционных условий, т.е. со сроком окупаемости 3 года, коэффициент $X = 0,3$, и соответственно вклад от капитальных затрат в стоимость продукции $Z_1 = k \times X$ возрастает.

Что касается сырьевой составляющей в себестоимости продукции Z_2 , то она определяется стоимостью потребляемого газа $P_{\text{гр}}$: газ в районах его добычи на промыслах Газпрома (т.е. условия работы на заказчика — хозяина газа, который одновременно сам является потребителем готовой продукции) можно оценить 10 долларов за тонну газа; экспортируемый газ — не менее 100 долларов.

Обе переменные (X и $P_{\text{гр}}$), определяющие вклады в стоимость продукции соответственно от капитальных затрат (Z_1) и от сырьевой составляющей (Z_2), развернуты в таблице 6 по горизонтали (X) и по вертикали ($P_{\text{гр}}$).

Например, для средних инвестиционных условий ($X = 0,2$; срок окупаемости не более 5 лет), которые, однако, для инвестора намного предпочтительнее, чем стандартные нормы Amoco Corporation

(срок окупаемости 7 лет), $Z_1 = k \times X = 700 \times 0,2 = 140$ (средняя вертикальная колонка в таблице); при этом для основных газовых месторождений (север Западной Сибири), $P_{\text{пр}} = 10$, т.е. $Z_2 = P_{\text{пр}} \times C = 10 \times 1,3 = 13$ (верхняя строка таблицы); в итоге приведенные затраты на получение продукции $Z = Z_1 + Z_2 = 140 + 13 = 153$ доллара за тонну (в таблице выделено жирным шрифтом). Согласно составляющим, рассмотренным при анализе величины k , вклады в себестоимость топлива по стадиям составляют: конверсия — 55, синтез — 55, фракционирование — 43.

Полученная величина [30] (около 14 центов за литр) является вполне приемлемой, особенно, если принять во внимание стоимость доставки привозного нефтяного топлива на газовые промыслы и резко возросшую в настоящее время рыночную стоимость нефтяного топлива. Таким образом, расчет, сделанный для значений X и $P_{\text{пр}}$, соответствующих как различным инвестиционным условиям (X), так и различным условиям поставки природного газа и регионам, где будет использоваться технология ($P_{\text{пр}}$), дает (Z — в USD/t MT) для синтетического жидкого топлива, получаемого по данной технологии из природного газа, безусловно конкурентоспособную величину.

Заключение

Предлагаемая технология является результатом тщательных научно-исследовательских, опытно-конструкторских и технологических проработок. Реализация всех отработанных поэтапно технических решений в едином модульном исполнении обеспечит следующие преимущества разрабатываемой технологии.

— Минимальное число стадий (возможен двухстадийный режим с получением широкой дизельной фракции), определяемое максимальным выходом целевого продукта в каждой стадии и высоким качеством топлива, получаемого непосредственно в синтезе в однократном режиме (без рециклинга, стадий гидрокрекинга и гидрооблагораживания), что обеспечивает экономичность в создании, простоту и возможность эксплуатации установок в полевых условиях (включая непрерывный рабочий ресурс каталитических систем не менее 8000 тыс. часов).

— Низкое давление процесса (до 10—12 атм), что обуславливает возможность его ведения при давлении, соответствующем необходимому давлению природного газа на низконапорных скважинах без предварительного его компримирования; при этом обе основ-

ные стадии осуществляются при одинаковом давлении, поэтому отсутствует также необходимость компримирования синтез-газа между стадиями (следует отметить, что такое компримирование присуще практически любой технологии, в том числе в т.н. компрессионных реакторах); отсутствие компримирования как природного газа, так и синтез-газа обеспечивает снижение энергозатрат не менее, чем на 20%, с созданием замкнутого энергетического цикла.

- Производство углеводородного моторного топлива, которое:
 - обладает максимальной теплотворной способностью (по сравнению с любым оксигенатным топливом, в т.ч. метанолом и диметилловым эфиром, а также с КПГ);

- обеспечивает возможность использования существующей инфраструктуры заправочной сети, хранения (отсутствие необходимости баллонов высокого давления для КПГ и ДМЭ и криогенных баллонов для СПГ) и моторостроения;

- имеет высокие моторные характеристики топлива (высокие цетановые числа за счет максимального содержания *n*-парафинов среди целевых продуктов синтеза) и регулируемые эксплуатационные свойства топлива в том числе в северных условиях (регулируемые температура застывания и холодная вязкость за счет регулируемой концентрации изопарафинов в процессе синтеза).

- Экологическая чистота процесса, определяемая тем, что именно в силу экологических требований была выбрана в качестве первой стадии комбинированная пароуглекислотная конверсия с использованием отходящей реакционной воды второй стадии (синтез жидких углеводородов) и углекислого газа в технологической линии конверсии, что обеспечило практически замкнутый цикл по реакционным выбросам процесса.

- Экологическая чистота получаемого синтетического моторного топлива, определяемая полным отсутствием серы и ароматики среди целевых продуктов синтеза, что позволяет использовать это топливо не только по прямому назначению, но и в качестве добавки для компаундирования нефтяных топлив, повышая их экологические характеристики.

- Отсутствие потребности в кислороде или обогащенном воздухе, необходимой для большинства типов конверсии, отсутствие азота в цикле целевого продукта.

- Гибкое регулирование мощности — производительность одного модуля малогабаритной установки — от 5 тыс. тонн синтети-

ческого топлива в год с возможностью кратного масштабирования (10, 15, ..., 30 тыс. т/год)

— Приемлемые экономические показатели: при сроке окупаемости 3—4 года и реальных условиях поставки природного газа для северных регионов России (не более 300 руб. за 1000 м³) приведенные затраты на производство моторного топлива должны составить не более 6500—7000 руб. за тонну (5,2—5,6 руб. за литр), что обеспечивает (с учетом существующих ставок налогообложения) рентабельность 15—16%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Капустин В.М., Кукес С.Г., Бертолусини Р.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. — М.: Химия, 1995. 304 с.

2. Батенин В.М., Каган Д.Н., Лapidус А.Л., Пехота Ф.Н., Радченко М.Н., Седых А.Д., Шпильрайн Э.Э. Малостадийная технология производства синтетических дизельных и реактивных топлив из природного газа на малогабаритных установках низкого давления. Научно-технический журнал «Наука и техника в газовой промышленности», 2000, № 1. С. 21—27.

3. Batenin V.M., Kagan D.N., Lapidus A.L., Pekhota F.N., Radchenko M.N., Sedykh A.D., Shpilrain E.E. Short-stage technology of synthetic diesel and jet fuels production from natural gas for small-scale installations of low pressure. In: Studies in surface and catalysis. Vol. 119. Natural gas conversion V. / Ed. A.Parmaliana et al. — Amsterdam, New York, Oxford, Tokyo: Elsevier Science B.V. 1998. P. 901—906.

4. Батенин В.М., Каган Д.Н., Лapidус А.Л., Пехота Ф.Н., Радченко М.Н., Седых А.Д., Шпильрайн Э.Э. Разработка малостадийной технологии производства синтетического моторного топлива (дизельных и реактивных фракций) из природного газа на малогабаритных установках. В сб.: «Новые высокие технологии для нефтегазовой промышленности». — М.: ИРЦ Газпром, 1996. С. 111—122.

5. Radchenko M.N., Kagan D.N., Krechetova G.A. Synthetic liquid hydrocarbon motor fuel from natural gas. — М.: IVTAN, 1998. 223 p.

6. Yoshimura Y., Shokubai T. Application of thermodynamic analysis when elaborating catalysts. Catalysts and Catalysis, 1998. V. 40, № 8. P. 608—616.

7. Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Оценка влияния введения метана в качестве одного из исходных компонентов на термодинамические характеристики синтеза Фишера-Тропша. В сб.: Химия угля на рубеже тысячелетий. Часть 1. Изд-во Московского университета, 2000. С. 63—65.

8. Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти и природного газа. Справочник. — М.: Химия, 1985. 464 с.

9. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Катализаторы синтеза углеводородов из СО и H_2 . В сб.: Актуальные проблемы нефтехимии. — М.: Наука, 2001. С. 17.

10. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Цапкина М.В., Ерофеев А.Б., Росляков С.В., Рейзин А.В. Влияние содержания кобальта на свойства катализаторов синтеза углеводородов из СО и H_2 . В сб.: Актуальные проблемы нефтехимии. — М.: Наука, 2001. С. 262.

11. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Голосман Е.З., Хухрик А.В., Лепский В.Н. Синтез углеводородов из СО и H_2 в присутствии кобальт-алюминиевых катализаторов. В сб.: Химия угля на рубеже тысячелетий. Часть 1. Изд-во Московского университета, 2000. С. 53—55.

12. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. Синтез изопарафинов. Успехи химии, 1998. Т. 67, № 11. С. 1032—1044.

13. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. 361 с.

14. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Основы построения кинетических моделей. — М.: РХТУ, 1999. 48 с.

15. Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. — М.: РХТУ, 1999. 195 с.

16. Павленко Н.В., Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое гидрирование монооксида углерода в углеводороды. Нефтепереработка и нефтехимия. 1990. Вып. 39. С. 23—31.

17. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО. — М.: Химия, 1987. 248 с.

18. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. — М.: Химия, 1989. 210 с.

19. Дигуров Н.Г., Китайнер А.Г., Налетов А.Ю., Скудин В.В. Проектирование и расчет аппаратов технологии горючих ископаемых. — М.: Химия, 1993. 288 с.

20. Гурвич А.Я. Химия и технология продуктов нефтехимического и основного органического синтеза. — М.: Химия, 1992. 272 с.
21. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. — М.: Химия, 1990. 288 с.
22. Топливо дизельное. Технические условия. ГОСТ 305-82, изм. 1—5. — М.: Изд. Стандартов, переиздание с изменениями, 1992.
23. Батенин В.М., Каган Д.Н., Крылова А.Ю., Лapidус А.Л., Пехота Ф.Н., Радченко М.Н., Седых А.Д., Шпильрайн Э.Э. Разработка экологически чистой технологии получения синтетического дизельного топлива из природного газа. В сб.: Актуальные проблемы нефтехимии. — М.: Наука, 2001. С. 307.
24. Батенин В.М., Каган Д.Н., Крылова А.Ю., Лapidус А.Л., Пехота Ф.Н., Радченко М.Н., Седых А.Д., Шпильрайн Э.Э. Экологически чистая малостадийная технология получения синтетических дизельных и реактивных топлив с использованием парокислотной конверсии природного газа. Ведомости МТЭА, 2000. № 28. С. 111—112.
25. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. — М.: Химия, 2000. 232 с.
26. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. — М.: Химия, 1996. 232 с.
27. Батенин В.М., Бушцов В.С., Каган Д.Н., Крылова А.Ю., Лapidус А.Л., Пехота Ф.Н., Радченко М.Н., Седых А.Д., Шпильрайн Э.Э. Результаты испытаний и экономические оценки мало-стадийной технологии получения синтетического дизельного топлива из синтез-газа. В сб.: Химия угля на рубеже тысячелетий. Часть 1. Изд-во Московского университета, 2000. С. 59—62.
28. Боксерман Ю.И., Грунвальд В.Р., Брагинский О.Б. Перспективы развития, производства и применения в России моторных топлив и химических продуктов из природного газа до 2010 года. — М.: ИРЦ Газпром, 1996. 40 с.
29. Gradassi M.J., Green N.W. Economical aspects of natural gas processing technologies. Fuel Processing Technology, 1995. V. 42. P. 65—83.
30. Зайченко В.М., Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э. О работах Института высоких температур РАН по получению жидких моторных топлив из природного газа. В сб.: Перспективы переработки газа в моторные топлива и другие химические продукты. — М.: ИРЦ Газпром, 2001. С. 63—68.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МЕТАНОЛА (А.Я. Розовский, Г.И. Лин, ИНХС РАН)

Аннотация

Рассмотрены проблемы каталитического синтеза метанола из природного газа через синтез-газ, в том числе макроскопический и детальный механизмы процесса, природа активных центров и промежуточных поверхностных соединений, кинетическое описание процесса. Используются данные, полученные авторами и др. исследователями различными методами: методом меченых атомов, ТПД с различной химической обработкой образцов, различные варианты кинетического метода, в том числе с исследования превращений поверхностных соединений в нестационарной системе, спектральными и др. методами. Показано, что синтез метанола и реакции водяного газа протекают как сопряженные реакции. Обоснован детальный механизм синтеза метанола на уровне, достаточном для построения теоретической (базирующейся на механизме) кинетической модели. Показано, что такая модель позволяет описать кинетические данные для синтеза метанола и реакции водяного газа в широком интервале условий, включая аномальную кинетику синтеза на дезактивированных катализаторах.

Введение

Настоящий доклад построен на базе цикла исследований, выполненных, главным образом, в Институте нефтехимического синтеза РАН и освещавшихся в ряде публикаций, важнейшими из которых являются монография [1] и недавние статьи проблемного характера [2, 3].

История промышленного синтеза метанола насчитывает уже 3/4 века (с 1923 г.). В современной химической промышленности производство метанола занимает заметное место, являясь одним из крупнотоннажных процессов. Суммарная мощность агрегатов собственно синтеза метанола близка к 30 млн т. Кроме того, синтез метанола в качестве промежуточного продукта входит в ряд современных технологий, например, технологии получения синтетического жидкого топлива по схеме:

углеродсодержащее сырье => синтез-газ => метанол => бензин.

Производство метанола в промышленности базируется, в основном, на переработке природного газа, превращение которого в синтез-газ (смесь оксидов углерода и водорода) наиболее экономично. Конверсия метана в синтез-газ (риформинг) осуществляется путем его окисления с использованием в качестве окислителя воды, CO_2 и/или кислорода:



С прагматической точки зрения большой интерес представляет реакция (2), позволяющая утилизировать CO_2 и в придачу увеличить ресурс углерода. Она, однако, не получила широкого распространения в промышленности, в первую очередь из-за низкого соотношения $\text{H}_2:\text{CO}$ в синтез-газе, а также из-за трудностей, связанных с повышенной вероятностью закоксовывания катализатора, как при превращениях метана, так и по реакциям



Стехиометрии синтеза метанола отвечает значение отношения $\text{H}_2:\text{CO}$, равное 2 ($\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$), и в распространенных технологиях оно обычно превышает это значение. Следует отметить, что возможна коррекция состава синтез-газа в сторону увеличения соотношения $\text{H}_2:\text{CO}$. Наиболее простым и экономичным методом такой коррекции является введение дополнительной стадии конверсии CO водой:



Но тогда CO_2 , который утилизировался в реакции (2), вновь производится в реакции (6), так что главное преимущество углекислотного риформинга исчезает.

Реакции (1), (2) сильно эндотермичны. Поэтому для их проведения требуются реакционные аппараты с интенсивным подводом тепла от внешнего источника (обычно трубчатые реакторы).

Если в реакционной системе присутствует кислород, то наряду с реакциями (1)–(3), могут протекать высокоэкзотермичная реакция полного окисления метана



а также окисление образовавшихся в предыдущих реакциях СО и H_2 :



Все реакции глубокого окисления протекают с выделением тепла. Поэтому добавки кислорода в реакционную смесь приводят к совмещению экзо- и эндотермических реакций (автотермический риформинг), что широко используется в современных схемах.

Таким образом, риформинг метана, несмотря на кажущуюся простоту, оказывается весьма сложной системой, управление которой может представить серьезную проблему, особенно в плане селективности. Дополнительные трудности возникают из-за присутствия в природном газе, кроме метана, углеводородов C_2 -. С позиций селективности «полезными» для дальнейшей переработки являются продукты селективного окисления — СО и H_2 . Соответственно, нежелательны реакции, приводящие к образованию продуктов глубокого окисления — CO_2 и H_2O .

Еще более важным может оказаться соотношение СО и H_2 в синтез-газе. Для синтеза метанола, как отмечалось, требуется $\text{H}_2:\text{CO} > 2$. Повышение содержания водорода в синтез-газе благоприятно для синтеза метанола и по термодинамическим и по кинетическим основаниям. Поэтому синтез-газ для синтеза метанола обычно получают в одном из вариантов, где основной реакцией является реакция (1) — паровой, парокислородный, паровоздушный риформинг.

Для превращения синтез-газа в метанол первоначально использовались цинкхромовые оксидные катализаторы. Относительно высокие температура и давление процесса и недостаточная селективность (до 5% побочных продуктов) привели к их замене, начиная с 60-х гг., на медьсодержащие катализаторы, в чем ведущую роль сыграла фирма ICI. Для этого потребовалось развитие методов очистки синтез-газа, в первую очередь от соединений серы. В настоящее время медьсодержащие катализаторы эксплуатируются практически повсеместно. Термодинамика процесса умеренно неблагоприятна, что обуславливает использование в технологии циркуляционных схем.

Современный промышленный синтез метанола проводится в проточных реакторах с циркулирующей непрореагировавшей газовой

емеси, что обеспечивает высокий коэффициент использования углерода, содержащегося в синтез-газе, который обычно превышает 90%. Технология процесса за последние 30 лет непрерывно совершенствовалась, что позволило существенно сократить расход природного газа от 9—10 Мкал/т (в пересчете на энергосодержание) в 60—70 гг. до 7—8 Мкал/т в настоящее время, что близко к теоретическому пределу. Процесс характеризуется весьма высокой селективностью (содержание примесей в метаноле, кроме воды, менее 0,1%), относительно хорошими экологическими показателями и явно может претендовать на место среди наиболее технически совершенных процессов химической промышленности.

В то же время сегодня можно говорить о новых перспективах повышения эффективности процесса синтеза метанола. Эти перспективы обусловлены двумя факторами. Во-первых, фундаментальные исследования синтеза метанола за последние десятилетия полностью изменили представления о механизме реакции и физико-химических основах процесса (что открыло возможности резкого — в два-три раза — повышения производительности единицы объема катализатора). В результате синтез метанола вошел в число наиболее полно изученных систем в гетерогенном катализе.

Во-вторых, оказалось возможным использовать синтез метанола в сложных совмещенных процессах, среди которых в первую очередь следует назвать синтез диметилового эфира. Осуществляемый при этом вывод образующегося метанола из зоны реакции путем вовлечения в дальнейшие превращения позволяет обойти термодинамические ограничения и провести процесс с показателями, которые явились бы фантастическими при «чистом» синтезе метанола.

К 70-м гг. промышленный синтез метанола обрел облик, близкий к современному, а представления о физико-химических основах процесса практически сводились к тому, что метанол образуется в результате гидрирования СО ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), следовательно, можно ожидать, что концентрации обоих реагентов будут положительно влиять на скорость процесса, а метанол, возможно, тормозить. Выяснилось, правда, что присутствие CO_2 в реакционной смеси благоприятно для синтеза, что было интерпретировано, как результат окислительного воздействия на активные центры. Возможность получения метанола при гидрировании CO_2 также была известна, и также не вызывало сомнений, что она осуществ-

ляется за счет последовательного восстановления оксидов углерода ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$).

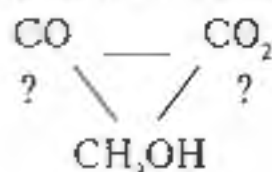
Появление задачи обеспечения циклов жизнедеятельности в замкнутом пространстве, потребовало более детальной характеристики последнего процесса, так как его в принципе можно использовать для вывода CO_2 из системы, при условии исключения «промежуточного продукта» — CO . Потребовалось кинетическое исследование реакций в указанной системе, которое было выполнено в нашем Институте в 1973—74 гг. и привело в дальнейшем к полному пересмотру представлений о механизме синтеза метанола. Полученные результаты были представлены в серии публикаций [1, 4—11], позволивших однозначно установить макроскопический механизм синтеза метанола.

Макроскопический механизм синтеза метанола

Характеристика макроскопического механизма синтеза метанола (т.е. очередности взаимных переходов наблюдаемых компонентов смеси) сводится к решению классической задачи «реакционного треугольника» (схема 1):

Схема 1

«Реакционный треугольник» или схема возможных путей превращения оксидов углерода при синтезе метанола



Для ее решения могут быть использованы различные варианты кинетического метода. Исторически в синтезе метанола первым из них был использован метод относительных селективностей. Собственно, его разработка применительно к гетерогенному катализу была выполнена впервые на примере синтеза метанола [4—6] (см. также [1]).

Метод относительных селективностей базируется на простых и очевидных соображениях. Схема 1 включает два альтернативных маршрута превращений оксидов углерода. Эту альтернативу можно упрощенно представить в виде совокупности уже упоминавшейся схемы последовательного восстановления оксидов углерода:



и альтернативного пути:



Для их дискриминации можно использовать свойства последовательных и параллельных реакций. Если, например, исходная смесь содержит только CO_2 и H_2 и не содержит CO , при временах реакции (τ), достаточно малых, чтобы равновесие первой стадии не достигалось, различия между схемами (а) и (б) наглядно фиксируются в прямом эксперименте. В рамках схемы (а) начальная (при $\tau \rightarrow 0$) скорость синтеза метанола будет пренебрежимо мала, поскольку концентрация CO близка к нулю. В рамках схемы (б) метанол и CO образуются в параллельных реакциях, так что начальная скорость синтеза метанола имеет конечное значение (более того, чаще всего максимальна). Это соответствует тому, что графически при малых временах выход продукта последовательной реакции в зависимости от времени отражается вогнутой кривой, а параллельной — как правило, выпуклой.

Для количественного представления удобно использовать отношение скоростей (W) образования продуктов или тождественное при малых временах отношение селективностей (S) по продуктам или выходов продуктов (x). Предел этого отношения стремится к нулю при малых временах $\lim(W_1/W_2) = \lim(S_1/S_2) = \lim(x_1/x_2) = \gamma_0 = 0$ для последовательной реакции и $\gamma_0 \neq 0$ — $\tau \rightarrow 0$, $\tau \rightarrow 0$ для параллельной реакции.

При проведении реакции в проточной системе в качестве времени реакции может быть использовано время контакта.

На рис. 1 показаны кривые накопления CO и CH_3OH по данным [5] при синтезе метанола из смеси CO_2 и H_2 на промышленном катализаторе СММ-1 при достаточно низких температурах, чтобы равновесие в реакции водяного газа не успевало установиться при использованных временах контакта. Видно, что все кинетические кривые выпуклые, т.е. превращение CO_2 в CO и метанол явно происходит по параллельным реакциям.

Закономерности процесса четко иллюстрирует рис. 2, на котором показана зависимость относительной селективности $\gamma = W\text{CH}_3\text{OH}/W\text{CO}$ от времени контакта в синтезе метанола из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ при различных температурах на том же катализаторе [6]. Как видно, при относительно больших временах контакта, когда реакция конверсии CO водой близка к равновесию, наблюдается рост относительной селективности со временем контакта — оба оксида углерода переходят в метанол. При достаточно малых временах контакта, величина которых зависит от температуры, картина ме-

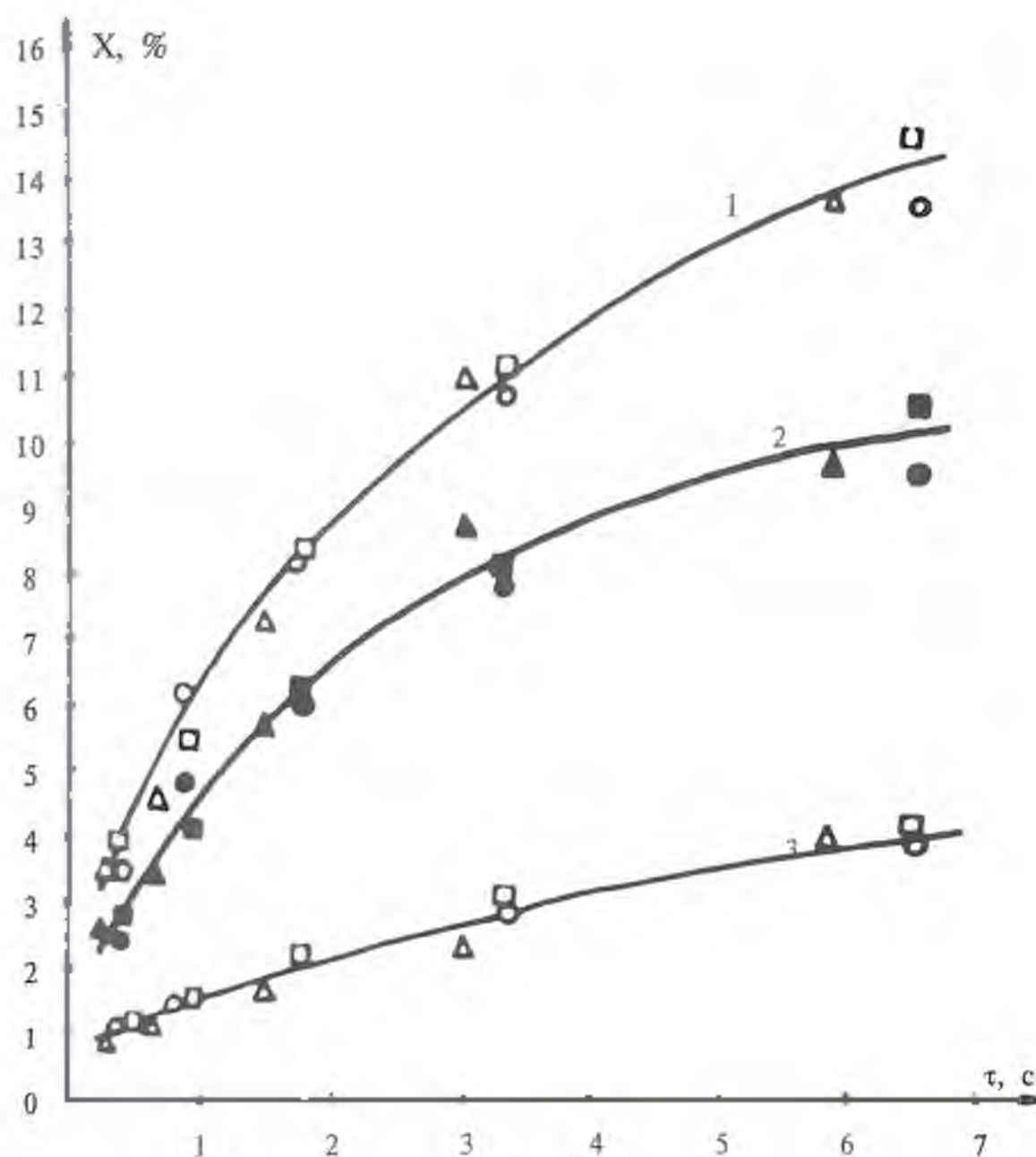


Рис. 1. Кинетические кривые накопления продуктов синтеза метанола из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ на катализаторе CHM-1 при 5 МПа и 180°C: 220°C (а) и 240°C (б): x — конверсия CO_2 , 1 — общая, 2 — в метанол, 3 — в СО [5]

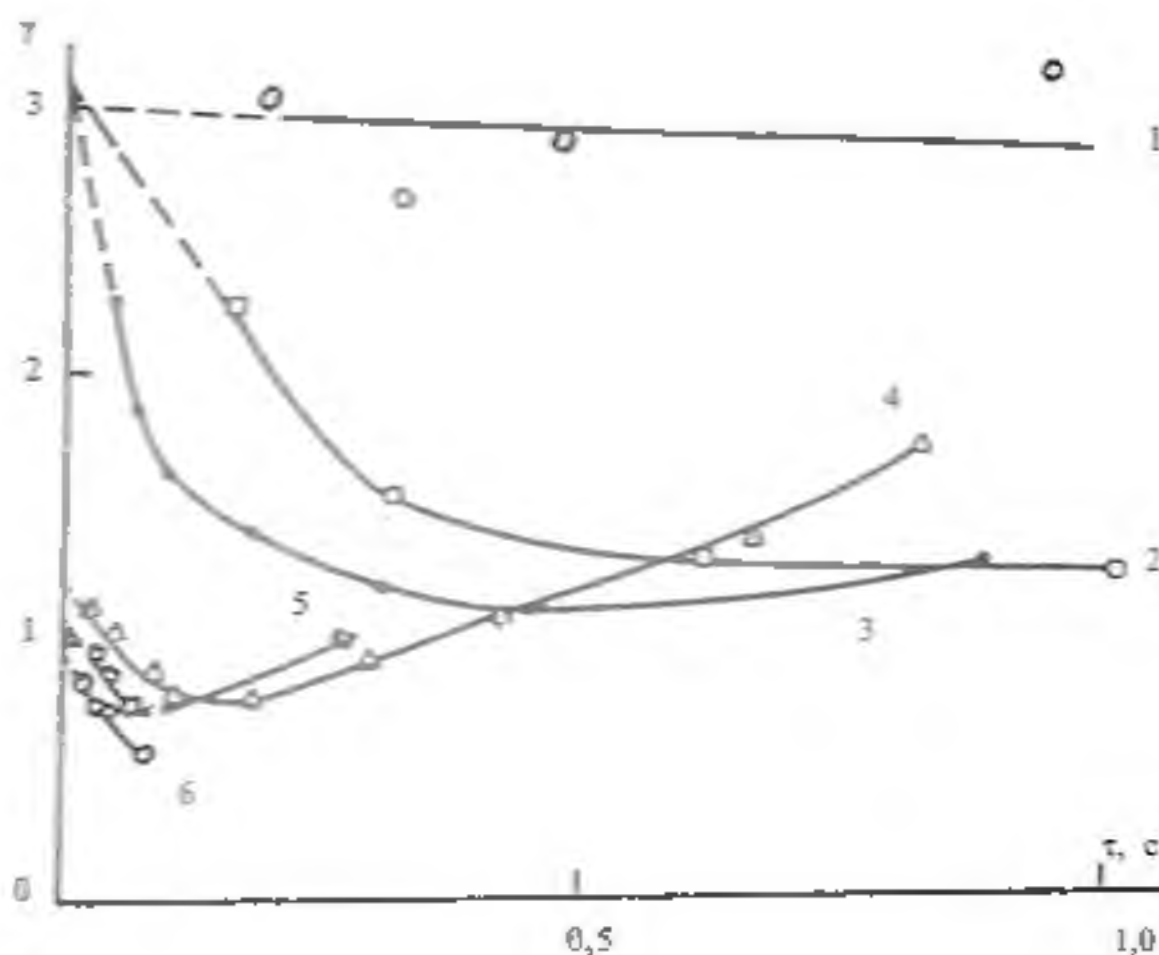


Рис. 2. Зависимость относительной селективности ($\gamma = W_{\text{CH}_3\text{OH}}/W_{\text{CO}}$) от времени контакта в синтезе метанола из смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ на катализаторе CHM-1 при 5 МПа и различных температурах: 1 — 180°, 2 — 200°, 3 — 220°, 4 — 240°, 5 — 250°, 6 — 260°C [6]

няются: все кривые относительной селективности демонстративно не идут в нулевую точку, напротив, значение γ даже возрастает при уменьшении времени контакта. Последнее указывает на то, что синтез метанола в результате гидрирования СО в данной системе вообще не протекает. Если учесть, что скорость синтеза метанола максимальна при минимальном времени контакта (см. кривые рис. 1), этот вывод становится практически однозначным.

Еще более наглядны результаты, полученные методом меченых атомов на медьсодержащем катализаторе [7—10]. В табл. 1 приведены результаты опытов по данным [7, 8] со смесями $^{14}\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$, в которых CO_2 превалировал, а ^{14}CO использовался в качестве добавки, и смесью $^{14}\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$, в которой, наоборот, преобладающим оксидом углерода был СО. Опыты проводились при температурах 180—250°C и давлении ~5 МПа в замкнутой установке, в которой газовая смесь циркулировала через слой катализатора СНМ-1, а метанол и вода непрерывно вымораживались из цикла. В начале и в конце опыта определяли значения удельной радиоактивности газообразных углеродсодержащих компонентов реакционной смеси. Соответствующая проба метанола отвечала средней интегральной величине за время опыта.

Как видно из таблицы, в условиях опытов протекал интенсивный обмен метками между СО и CO_2 , тем не менее, удельная радиоактивность исходного меченого оксида углерода оставалась существенно более высокой, чем немеченого. В первых трех опытах, где использовали меченый СО, удельная радиоактивность CO_2 оставалась незначительной до конца опыта, а удельная радиоактивность метанола явно соответствовала средней удельной радиоактивности CO_2 . Тем не менее, поскольку в этих опытах в реакционной смеси доминировал CO_2 , они оставляли открытым вопрос, возможно ли участие СО в синтезе метанола.

Последний опыт в табл. 1 дает исчерпывающий ответ на этот вопрос. В нем была использована смесь, содержащая преимущественно СО, и для количественного сопоставления была измерена удельная радиоактивность СО и CO_2 в интегральной пробе газа, полученной при его непрерывном протекании в течение опыта, аналогично пробе вымораживаемого метанола. Из приведенных данных (последний столбец) можно видеть, что удельные радиоактивности метанола и CO_2 в интегральной пробе равны друг другу в пределах погрешности эксперимента и намного превышают удельную радиоактивность СО, приобретенную в результате обмена.

Таблица 1

Распределение метки в продуктах синтеза метанола на катализаторе СММ-1 из смесей, содержащих ^{14}CO или $^{14}\text{CO}_2$ [5, 6]

Компонент	Концентрация в газовой смеси, об. %		Удельная радиоактивность, у.е.		
	начальная	конечная	начальная	конечная	интегральная
180°C					
CO	1,2	2,1	406	189	-
CO ₂	22,0	18,0	0	9	-
CH ₃ OH	-	-	-	-	5
218°C					
CO	1,1	1,9	406	194	-
CO ₂	22,0	18,0	0	11	-
CH ₃ OH	-	-	-	-	7
250°C					
CO	1,1	11,9	406	30	-
CO ₂	19,5	10,7	0	16	-
CH ₃ OH	-	-	-	-	11
240°C					
CO	30	30	0	490	430
CO ₂	4,0	4,0	5900	790	1480
CH ₃ OH	-	-	-	-	1500

Таким образом, на медьсодержащих катализаторах переход углеродной метки из CO непосредственно в метанол вообще не происходит, и предшественником метанола в его синтезе является только CO₂. Соответственно, схема (а) превращений оксидов углерода не соответствует действительности; последовательность взаимных переходов оксидов углерода в условиях синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах отражает схема (б).

В соответствии с этой схемой синтез метанола протекает как совокупность реакций:

собственно синтеза метанола



и конверсии СО водой



Этот вывод был подтвержден прямым экспериментом [8]: при тщательной очистке реакционной смеси от CO_2 и H_2O , продуцирующей CO_2 по реакции (6), метанол не образовывался. Эксперимент был проведен при использовании системы очистки от CO_2 и H_2O , встроеной в циркуляционный контур. При включении системы очистки синтез метанола прекращался и возобновлялся при ее выключении.

Совокупность приведенных данных можно считать исчерпывающим доказательством реализации механизма, выражаемого уравнениями (10), (6).

С позиции химика, этот механизм выглядит нетривиально. Действительно, вместо напрашивающейся схемы (а) последовательного восстановления оксидов углерода, СО сначала окисляется до CO_2 , который затем восстанавливается до метанола с затратой «лишней» молекулы водорода. Это, по существу, — схема молекулярно-цепной реакции, в которой «избыточный» атом кислорода циркулирует между CO_2 и H_2O . Из-за необычности схемы возник вопрос о том, насколько широка сфера ее применения, т.е. насколько широк круг катализаторов, на которых синтез метанола протекает по указанной схеме.

На рис. 3 показана эволюция распределения удельной радиоактивности среди углеродсодержащих компонентов реакционной смеси в синтезе метанола на цинкхромовом катализаторе (метка $^{14}\text{CO}_2$) [12]. Поскольку интегральные пробы газовой смеси не отбирались, на рисунке сопоставлены значения текущей удельной радиоактивности СО и CO_2 с удельной радиоактивностью интегральных проб метанола, причем соответствующие точки отнесены на графике к времени отбора пробы. В связи с этим полученные данные не столь однозначны в количественном отношении, как результаты для медьсодержащего катализатора, однако, из рисунка ясно видно, что механизм, включающий реакции (10), (6), является доминирующим и на цинкхромовом катализаторе.

На плавленном железном катализаторе синтез спиртов (синтез по А.Н. Башкирову, аналогичный синтезу углеводородов по Фишеру-Тропшу), напротив, синтез спиртов C_1 - C_2 протекает с преобладающим участием СО: доля CO_2 как предшественника метанола не превышает 0,2%. Наблюдающиеся резкие различия в меха-

I , мм./ (мин. мг BaCO_3)

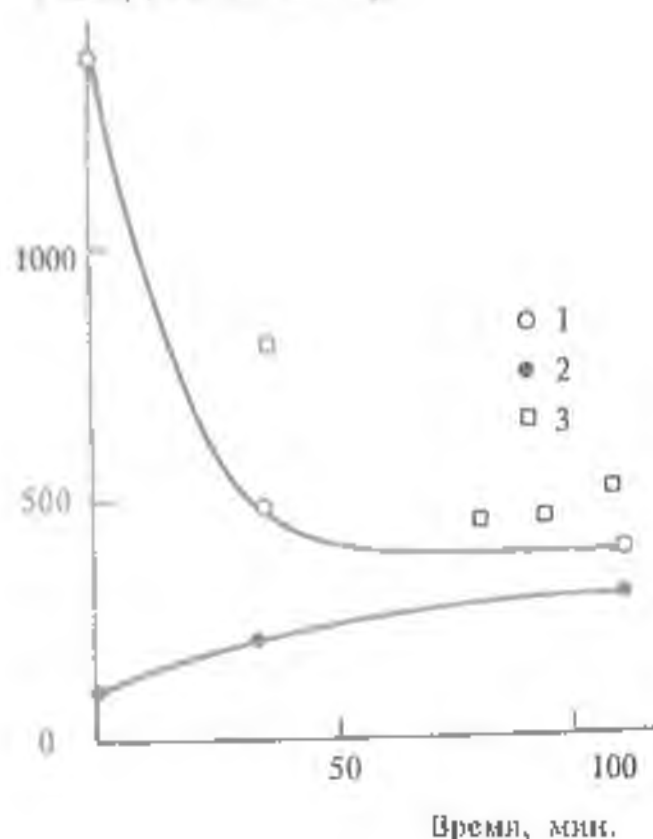


Рис. 3. Эволюция распределения удельной радиоактивности при синтезе метанола на Zn-Cr катализаторе (метка $^{14}\text{CO}_2$): 1 — CO_2 ; 2 — CO ; 3 — CH_3OH

низмах впечатляют: аргумент можно было бы ожидать вариации вклада различных путей реакции, а не полной их смены.

Обобщая эти результаты, можно полагать, что на катализаторах-металлах синтез метанола осуществляется путем гидрирования CO , а на оксидных композициях — путем гидрирования CO_2 .

Вывод о синтезе метанола через гидрирование CO_2 на оксидных композициях, включая промышленные медьсодержащие и цинкхромовые катализаторы, противоречил общепринятым представлениям и в течение десятилетия воспринимался как нонсенс большинством исследователей, что, впрочем, положительно влияло на индекс цитирования.

Первой публикацией, в которой была сделана попытка проверить этот вывод была статья В.Д. Кузнецова, Ф.С. Шуба и М.И. Темкина [13], (синтез на медьсодержащем катализаторе при атмосферном давлении) в которой текущие концентрации метанола были сопоставлены с равновесными при синтезе из CO и из CO_2 . Оказалось, что если принять, что метанол получается при гидрировании CO , то его концентрации в некоторой области условий (при малых концентрациях CO в смеси) намного превышают рав-

новесные значения. Т.е. отклоненная схема (а) прямо противоречит термодинамике.

В дальнейшем группа исследователей Chinchep и др. из исследовательского центра фирмы ICI (доложено на собрании Американского химического общества [14] и позднее опубликовано [15]) повторили исследование механизма синтеза метанола с меченым $^{14}\text{CO}_2$ для стационарного синтеза и воспроизвели описанные выше результаты: метка метанола соответствовала метке CO_2 , но не CO.

Исследования детального механизма синтеза метанола

Детальный механизм — последовательность элементарных стадий, реализуемых при протекании реакции, — в гетерогенном катализе вряд ли может считаться окончательно выясненным для какого-либо процесса. Синтез метанола в этом плане занимает одну из ведущих позиций. Начиная с цикла работ Клира, суммированных в [16], поверхностные соединения, образующиеся на медьсодержащих катализаторах при контакте с компонентами реакционной смеси синтеза метанола, были охарактеризованы с большой, если не исчерпывающей, полнотой на базе разнообразных физико-химических методов. Этого, однако, недостаточно для построения достаточно обоснованной схемы механизма, поскольку остается невыясненным участие данного соединения в каталитическом процессе и, при положительном ответе, — его место в схеме механизма.

Наглядным примером может служить только что упомянутый цикл, в заключение которого Клир выдвинул механизмы, включающие превращение CO в метанол. Как мы видели, эти механизмы могут быть исключены на базе данных метода меченых атомов. Очевидно, что для выяснения механизма реакции требуется сочетание данных, полученных физико-химическими методами, с кинетической информацией, которая в современных исследованиях часто либо отсутствует, либо не принимается во внимание.

Кратко остановимся на базовых экспериментальных наблюдениях, зафиксированных для обсуждаемой системы в различных исследованиях. Очевидно, что обсуждавшиеся результаты по переходу метки углерода составят один из блоков этого банка.

Метод термолпрограммированной десорбции

Следующей особенностью системы является прочная адсорбция компонентов реакционной смеси на активных центрах синтеза ме-

таноло. Суммируя экспериментальные наблюдения, можно расположить реагенты в следующий ряд по убывающей прочности связи с активным центром: $\text{H}_2\text{O} > \text{CO}_2 > \text{CO} > \text{H}_2$ [1]. Наиболее прочно адсорбируется вода и на всей поверхности медьсодержащего катализатора, что можно непосредственно наблюдать в условиях термодесорбции. Спектры термопрограммированной десорбции для медьсодержащих катализаторов, подвергнутых различной предварительной обработке, были детально изучены К.П. Котяевым и др. в совместной работе нашей лаборатории и лаборатории Х.М. Миначева [17-19].

На рис. 4 приведены типичные ТПД-спектры промышленного катализатора СНМ-1 ($\text{CuO-ZNO-Al}_2\text{O}_3$), восстановленного оксидом углерода (а) и водородом (б) при 250°C . Основные различия между этими образцами определяются различным количеством остаточной воды на поверхности, поскольку при восстановлении оксидом углерода, значительная часть адсорбированной воды вступает с ним в реакцию и удаляется с поверхности. Исключительно резкие различия в спектрах бросаются в глаза. После восстановления оксидом углерода наблюдаются четко выраженные пики H_2O и CO_2 (высокотемпературное плечо отвечает разложению остаточных карбонатов) и размытый пик водорода. После восстановления водородом пик H_2O возрастает (по сравнению с образцом восстановленным CO), пик CO_2 практически исчезает, включая основную часть высокотемпературного плеча и, что удивительно, резко уменьшается пик водорода. Между тем, условия для адсорбции водорода в последнем случае были гораздо более благоприятными, чем при использовании CO в качестве восстановителя, так как образец находился в атмосфере водорода, вплоть до откачки непосредственно перед снятием спектра. Пик водорода рис. 4, а уменьшается и просто после обработки образца водородом (0,67 кПа, 250°C). При этом несколько возрастает пик H_2O .

Из приведенных данных следует, что источником по крайней мере основной части водорода в ТПД-спектре не является адсорбированный водород. Согласно анализу [1], этот водород образуется в результате окисления восстановленных активных центров синтеза метанола водой, адсорбированной на центре и/или мигрирующей по поверхности в условиях термодесорбции.

10-минутная экспозиция в H_2O (0,67 кПа) при 250°C с последующей откачкой приводит к значительному увеличению пика H_2O (рис. 5), т.е. ресурс поверхности в отношении прочной адсор-

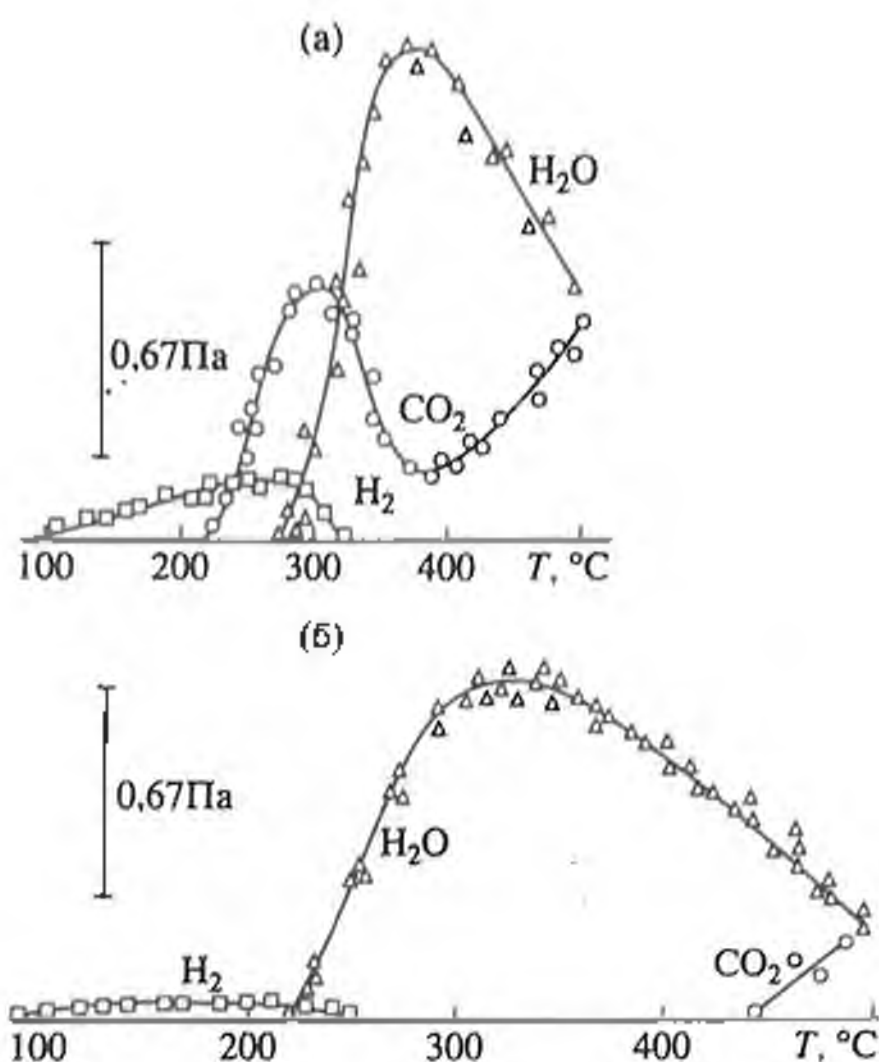


Рис. 4. ТПД-спектры катализатора СНМ-1 после восстановления при 250°C оксидом углерода (а) и водородом (б)

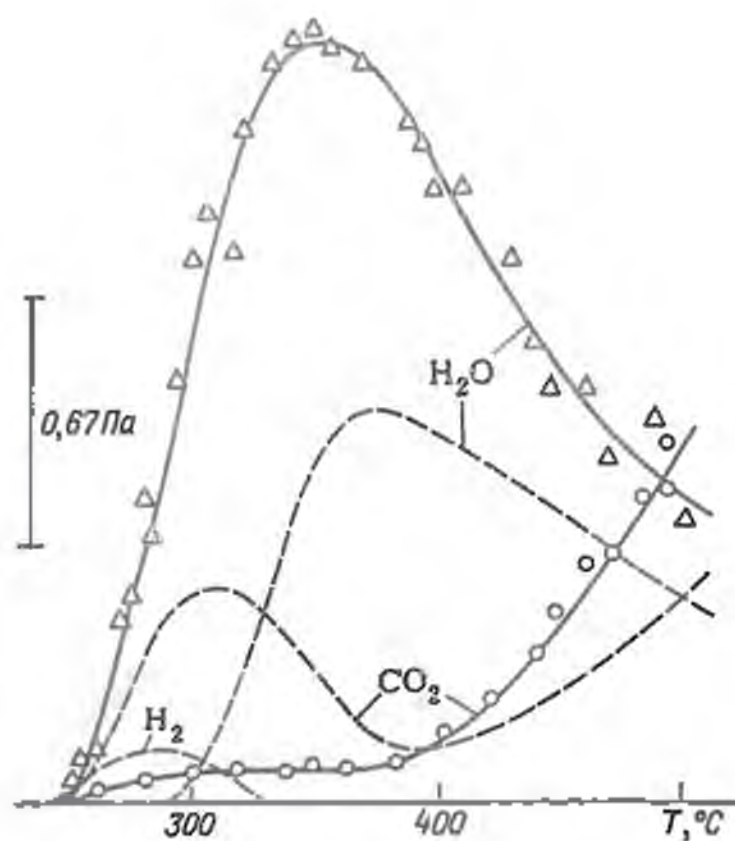


Рис. 5. ТПД- спектр катализатора СНМ-1 после экзепозиции в H_2O (0,67 кПа) при 250°C (пунктир — исходный образец, восстановленный оксидом)

бции воды в спектрах рис. 4, а, б далеко не исчерпан, что согласуется с приведенным заключением о поверхностной миграции H_2O в условиях термодесорбции. При этом CO_2 практически полностью вытесняется с поверхности образца.

Адсорбированная вода весьма прочно связана, так что характерное время ее десорбции при $250^\circ C$ порядка 10 ч. Тем не менее, обратный процесс — замещение прочно адсорбированной воды на CO_2 из газовой фазы протекает относительно легко. На рис. 6 показан фрагмент ТПД-спектра катализатора СММ-1, восстановленного оксидом углерода, и обработанного водой при $100^\circ C$ (0,67 кПа, кривые 1, 3), после дополнительной десятиминутной экспозиции в CO_2 (0,67 кПа, $100^\circ C$, кривая 2). Видно, что после «мягкой» низкотемпературной обработки водой на пике H_2O появляется низкотемпературное плечо, а на пике CO_2 — второй низкотемпературный максимум, примерно соответствующий этому плечу. Экспозиция в CO_2 приводит к росту обоих пиков CO_2 .

В атмосфере водорода CO_2 из состояний, соответствующих обоим пикам, гидрируется в метанол, причем низкотемпературный пик может быть прогидрирован уже при $120^\circ C$, а скорости гидрирования при $250^\circ C$ близки к расчетным значениям, полученным из скорости стационарного синтеза метанола (с учетом различия условий) [20].

Те же пики CO_2 наблюдаются, если образец после такой же «мягкой» обработки водой экспонировать в метаноле (10 мин., 0,67 кПа, $100^\circ C$), рис. 7. Однако, для образца, восстановленного оксидом углерода, в ТПД-спектре, снятом после экспозиции в метаноле при $30^\circ C$, кривая выделения водорода приобретает «реакционную» форму: на ней появляются два максимума, очевидно, отражающие разложение соответствующих поверхностных соединений. Кроме того, в спектре появляется пик CO , расположенный в окрестности высокотемпературного максимума на кривой выделения водорода.

Детальный анализ позволил отнести наблюдавшийся спектр к разложению метилформиата, образующегося на поверхности в результате взаимодействия двух молекул метанола ($2CH_3OH = HCOOCH_3 + 2H_2$) [1]. Разложение метилформиата на восстановленной поверхности меди начинается уже при температуре около $100^\circ C$ [21, 22] и приводит к образованию CO и H_2 ($HCOOCH_3 = 2CO + 2H_2$). Для иллюстрации на рис. 8 воспроизведен ТПД-спектр, снятый после экспонирования образца в метилформиате в близких усло-

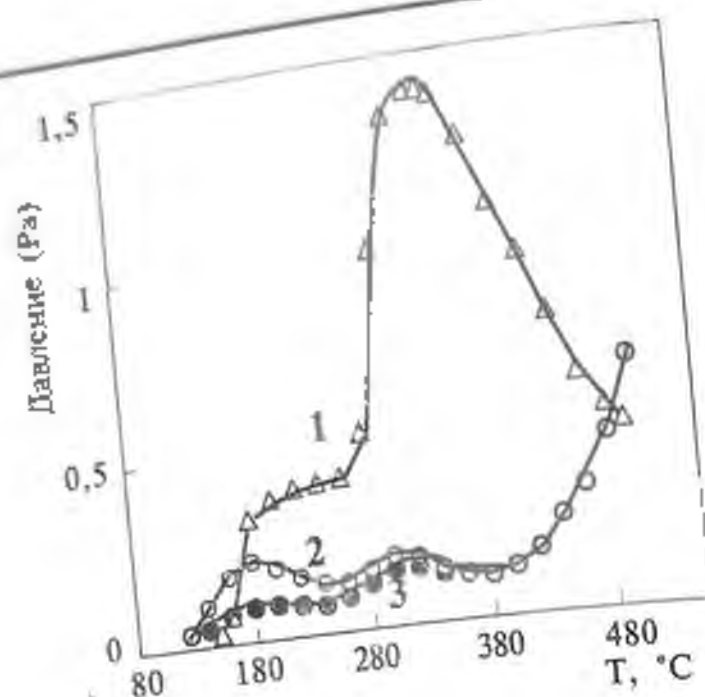


Рис. 6. ТПД-спектр катализатора СНМ-1, восстановленного оксидом углерода, после экспозиции в H_2O (0,67 кПа) при 100°C : 1 — H_2O ; 3 — CO_2 и после дополнительной экспозиции в CO_2 (0,67 кПа, 10 мин.) при 100°C : 2 — CO_2

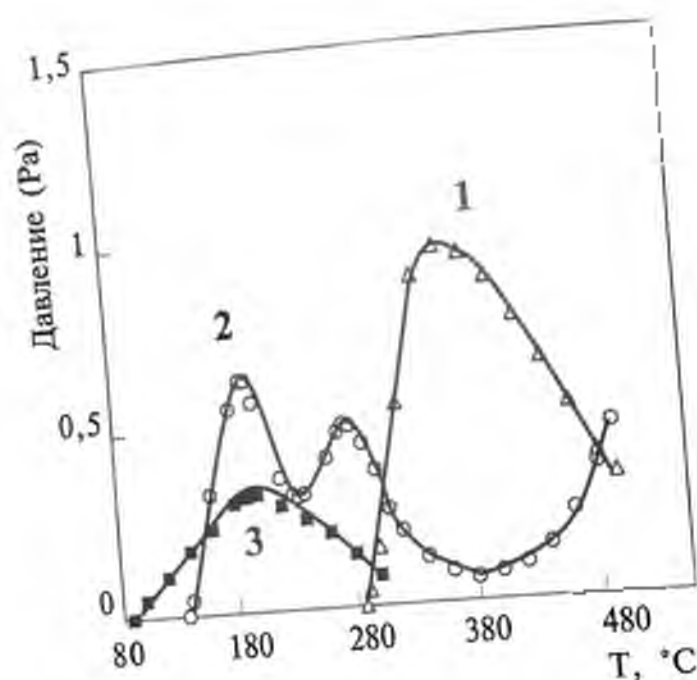


Рис. 7. ТПД-спектр катализатора СНМ-1, восстановленного оксидом углерода и последовательно экспонированного в H_2O (0,67 кПа, 10 мин.) при 100°C , а затем в метаноле (0,67 кПа, 10 мин.) при 30°C : 1 — H_2O ; 2 — CO_2 ; 3 — H_2

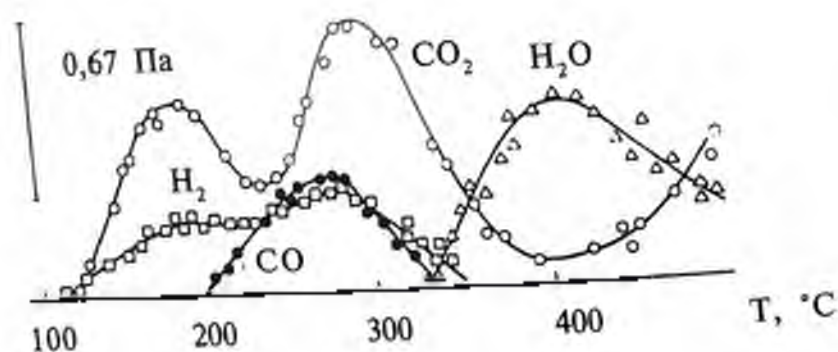


Рис. 8. ТПД-спектр катализатора СНМ-1, восстановленного оксидом углерода, после экспозиции в метилформате (0,67 кПа) при 30°C

виях (10 мин, 0,67 кПа, 30°C) [20]. Подобие спектров, представленных на рис. 7 и рис. 8, очевидно.

Легкость образования метилформиата на катализаторах синтеза метанола имеет существенное значение и в плане интерпретации результатов физико-химических исследований, поскольку присутствие формиатных комплексов на поверхности, обычно интерпретируемых как предшественников метанола, может оказаться обусловленным вторичными превращениями самого метанола. Существенно также, что количество адсорбированной воды оказывает решающее влияние на вид ТПД-спектра и, следовательно, на природу поверхностных соединений, образующихся при разложении (или синтезе) метанола (аналогичное заключение было сделано в нестационарных экспериментах по разложению метанола в работе [23]). Именно этим, по-видимому, обусловлено обилие противоречивой информации о механизме и поверхностных соединениях на медьсодержащих катализаторах синтеза метанола.

В итоге оказывается, что «чистые» системы, полученные, например, при адсорбции компонентов реакционной смеси на очищенной поверхности катализатора синтеза метанола или монокристалла, являются плохой моделью работающего в синтезе катализатора.

Исследования динамики превращений поверхностных соединений [1, 24—26]

Простейшей из реакций поверхностных соединений, наблюдавшихся на катализаторах синтеза метанола, является, по-видимому, реакция адсорбционного замещения, в которой прочно связанная с центром частица замещается другой прочно адсорбирующейся частицей, поступающей из газовой фазы. Для ее осуществления катализатор обрабатывали реагентом, образующим поверхностное соединение, продували He при той же температуре и затем скачком изменяли состав потока на смесь замещающего реагента с He. За реакцией следили по отклику в газовой фазе. Размыв фронта подаваемой смеси обуславливал рост концентрации замещающего реагента в потоке в течение первых 20—30 с опыта. В дальнейшем эта концентрация оставалась практически постоянной.

Наблюдались следующие реакции:





где z — центр поверхности.

На рис. 9, 10 приведены кинетические кривые реакции адсорбционного замещения прочно адсорбированного СО водой из газовой фазы для двух медьсодержащих промышленных катализаторов разной активности, включая образец, частично дезактивированный в ходе эксплуатации в синтезе метанола. Как видно, после начального периода (левые восходящие ветви кривых), где концентрация воды в газовом потоке возрастает, наблюдается падение скорости, связанное с исчерпыванием ресурса реагирующих поверхностных соединений. Построенные по этим данным характеристические кривые (зависимость скорости выделения от количества прореагировавшего вещества) линейны, т.е. кинетика замещения СО из поверхностного соединения $z\text{CO}$ при постоянной концентрации «заместителя» в газовой фазе описывается простой экспоненциальной функцией. Это, в свою очередь означает, что все частицы $z\text{CO}$ характеризуются одинаковой реакционной способностью, т.е. все центры равноценны (однородная поверхность). Указанный результат был совершенно неожиданным для безусловно «грязных» промышленных катализаторов; он же, однако, резко облегчил дальнейший анализ. Здесь можно сразу отметить, что последний рисунок показывает, что константа скорости замещения при дезактивации не изменяется (угловой коэффициент характеристической кривой не изменился), и дезактивация сводится к сокращению числа центров.

Удельная скорость (эквивалентная числу оборотов) замещения СО составила $0,05 \text{ с}^{-1}$, а характерное время реакции — 14 с, что намного меньше характерного времени десорбции СО (~1 час), т.е. термического распада $z\text{CO}$. Из последних данных видно, что реакция адсорбционного замещения, если она протекает, является несравнимо более эффективным каналом обмена поверхности с газовой фазой, чем процессы адсорбции-десорбции.

Удельная скорость реакции замещения $z\text{CO}$ с водой из газовой фазы для невозстановленного катализатора составила $0,008 \text{ с}^{-1}$. Для восстановленного катализатора можно ожидать более высокую скорость обмена. Тем не менее, приведенные величины, учитывая весьма малые концентрации газообразного реагента (H_2O), уже

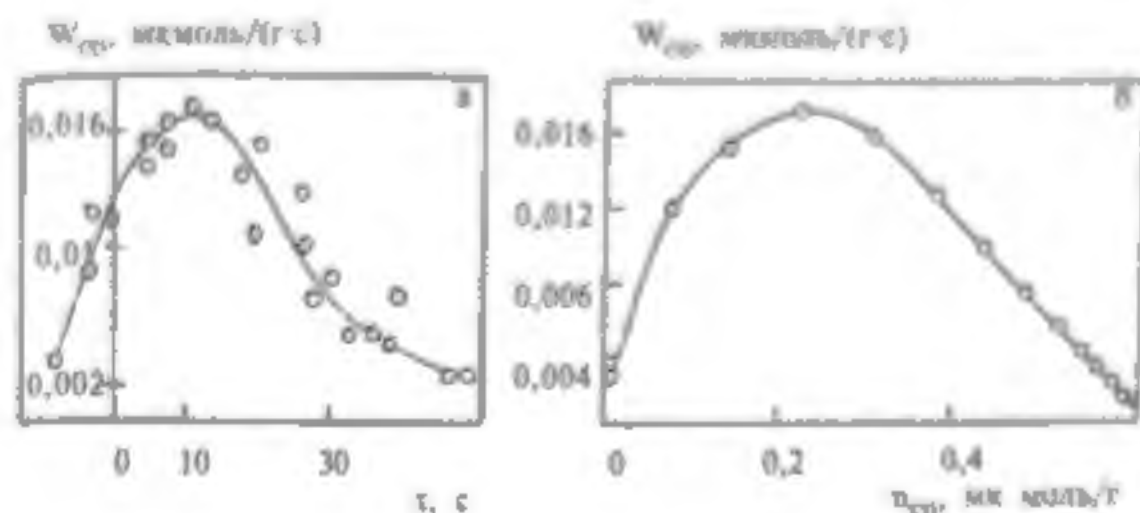


Рис. 9. Кинетическая (а) и характеристическая (б) кривые адсорбционного замещения CO, прочно адсорбированного на восстановленном катализаторе CHM-1, водой из газовой фазы ($p_{H_2O}=2,4$ кПа) при 250°C

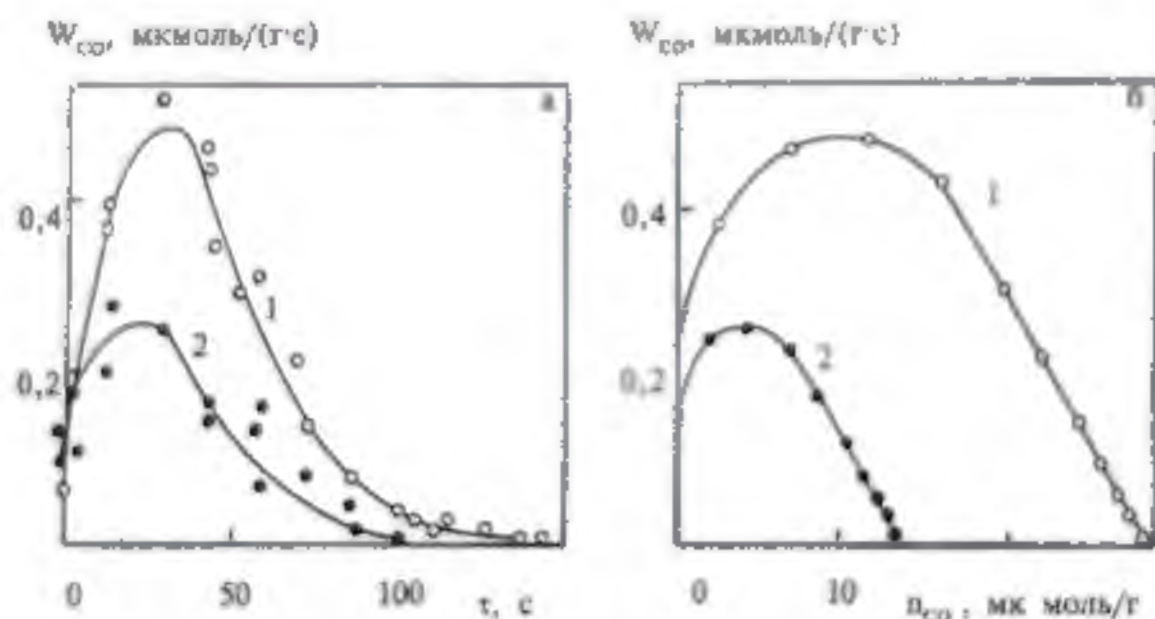


Рис. 10. Кинетическая (а) и характеристическая (б) кривые адсорбционного замещения CO, прочно адсорбированного на свежеевстановленном (1) и частично дезактивированном (2) катализаторе 51-2, водой из газовой фазы ($p_{H_2O}=2,4$ кПа) при 250°C

достаточно высоки, чтобы обеспечить быстрый обмен с газовой фазой в условиях синтеза метанола.

Реакцию (-12), т.е. замещение прочно адсорбированной воды на CO из газовой фазы, не наблюдали; при взаимодействии zH_2O с CO из газовой фазы вместо нее, по-видимому, образуются CO_2 и H_2 (или $zCO_2 + H_2$). Динамику выделения продуктов протекающих при этом реакций отражает рис. 11. Как видно, в начале процесса количество выделяющегося CO_2 значительно превосходит количество водорода. Разница была отнесена к реакции восстановления центров



кинетику которой можно определить через разность скоростей выделения CO_2 и H_2 (рис. 12). Как видно из графика, характеристическая кривая восстановления также линейна, а соответствующая ей удельная скорость составляет $0,1 \text{ с}^{-1}$.

После завершения восстановления (40-60 с после смены потоков) кривые выделения CO_2 и H_2 практически сливаются (см. рис. 11) и их выделение может продолжаться по крайней мере в течение нескольких часов. Судя по стехиометрии, выделение CO_2 и H_2 в этом интервале обусловлено реакцией



Анализ кривой выделения продуктов при временах больше 100 с, показал [25], что процесс имеет чисто диффузионную природу, т.е. лимитируется доставкой одного из реагентов. Поскольку таким реагентом может быть только H_2O , в качестве первого следствия придется пересмотреть суждение об этой реакции. Очевидно, что возможны два варианта: 1. После восстановления центра и освобождения его от воды на центре адсорбируется CO (характерное время десорбции $\sim 1 \text{ ч}$), которое «ждет» диффундирующую со смежных центров воду. Следовательно, вместо (14), мы должны записать реакцию:



либо некоторую комбинацию этих двух реакций, возможно дополнительно усложненную образованием zCO_2 , вытесняемого затем с центра диффундирующей водой:



W , мкмоль/(г·с)

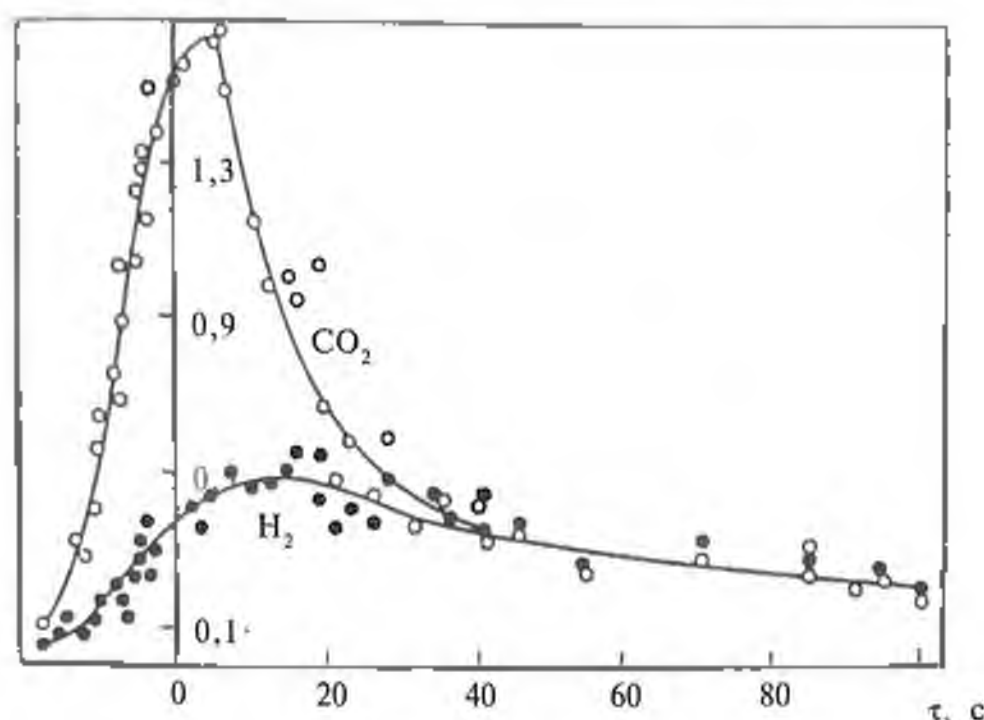


Рис. 11. Кинетические кривые выделения CO_2 и H_2 при взаимодействии CO из газовой фазы ($p_{\text{CO}}=19$ кПа, 250°C) с поверхностью восстановленного катализатора СНМ-1, предварительно окисленной водой

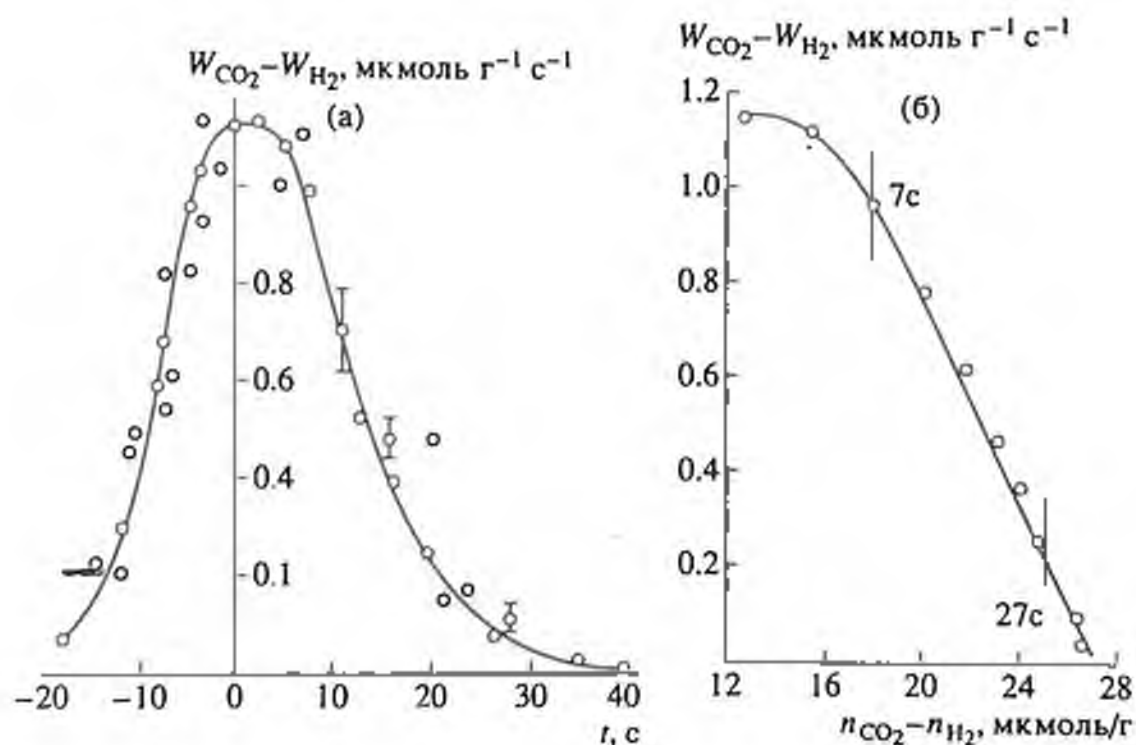


Рис. 12. Кинетическая (а) и характеристическая (б) кривые восстановления поверхности катализатора СНМ-1, предварительно окисленной водой

Ясно, однако, что реакция (17) открывает возможность второго канала превращений, состоящего из реакции (17) и модификации реакции (14):



Наиболее важную информацию о механизме дает тот результат, что вода реагирует только после ее миграции по поверхности к центрам реакции, т.е. только на центрах, которые были восстановлены в эксперименте и, добавим, которые могут быть окислены при обработке H_2O из газовой фазы. Это означает, что другие центры содержат нерреакционноспособную воду и, следовательно, все экспериментально наблюдаемые превращения происходят на единственных активных центрах поверхности. Напрашивающимся тестом является сопоставление наблюдаемой активности катализаторов с количеством указанных центров, которое легко может быть оценено из описанных экспериментов. Такое сопоставление было проведено для 4-х образцов медьсодержащих катализаторов, с разной исходной активностью и степенью дезактивации, в конечном счете различающихся по наблюдаемой активности в 5 раз, и с оценками концентрации активных центров в интервале 10–50 мкмоль/г. В результате были получены очень близкие значения удельной (на 1 центр) скорости стационарного синтеза метанола (число оборотов) в интервале 0,43–0,52 с⁻¹ ([1], с. 129) при 240°C и давлении 5 МПа.

Динамика окисления этих центров водой из газовой фазы после восстановления оксидом углерода показана на рис. 13. Как видно, в начале процесса выделяется небольшое количество CO в результате реакции замещения, выделение водорода в дальнейшем процессе доминирует, CO_2 появляется в газовой фазе либо как продукт реакции с CO , связанным в более стабильный (чем адсорбированный CO) поверхностный комплекс, либо как продукт реакции замещения адсорбированного CO_2 .

Таким образом, изучение динамики превращений поверхностных соединений даже в реализованном одном из наиболее простых вариантов привело к важной информации не только о свойствах поверхностных соединений, но и с высокой вероятностью к характеристике свойств активных центров и оценкам их концентрации.

Существенное значение для построения схемы детального механизма синтеза метанола имеет тот факт, что в результате проте-

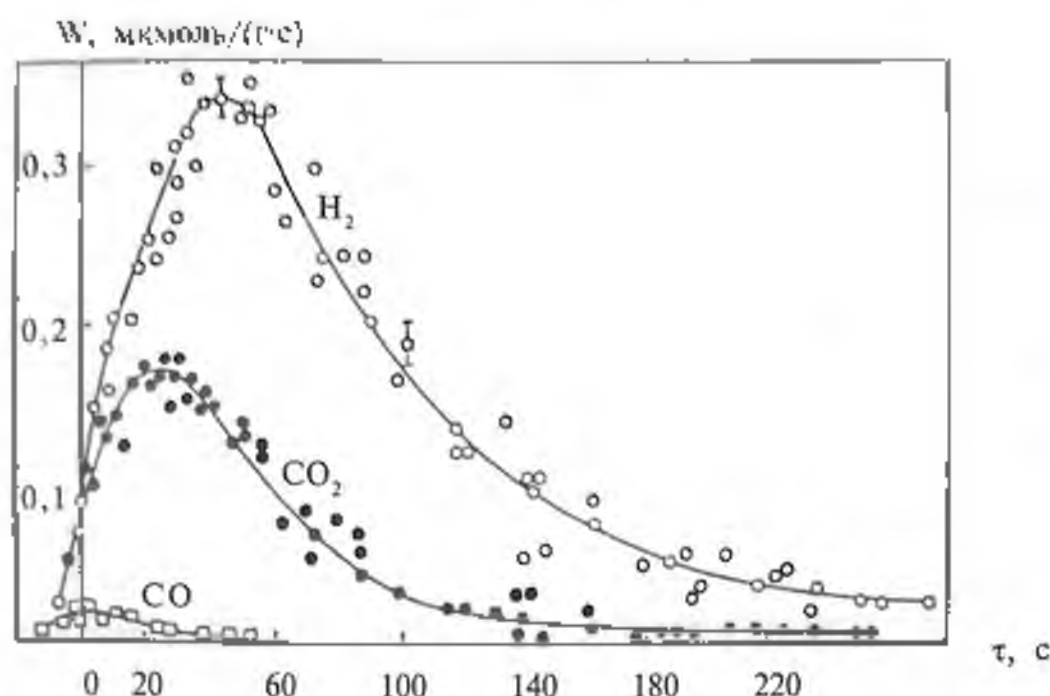
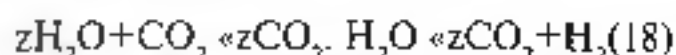


Рис. 13. Кинетические кривые выделения H_2 , CO_2 и CO при взаимодействии воды ($pH_2O=2,4$ кПа, $250^\circ C$) с поверхностью восстановленного катализатора $CNM-I$

кания реакций адсорбционного замещения на активных центрах могут наблюдаться в заметных концентрациях лишь две частицы: прочно адсорбированные H_2O и/или CO_2 . Судя по кинетическим особенностям, реакции (II), (-II) их взаимного замещения протекают через образование промежуточного комплекса, включающего обе частицы:



Этот комплекс, по-видимому, проявляется в ТПД-спектре в виде сочетания низкотемпературного пика CO_2 и соответствующего плеча на пике H_2O . Его структуру можно было бы приписать комбинации гидрокарбонатной структуры с гидроксидом на смежном атоме меди. Однако, низкая термическая стабильность (температура максимума $180^\circ C$), пожалуй, позволяет отклонить подобную структуру. Можно лишь констатировать, что, как следует из опытов с изотопной меткой D (см. ниже), $C-H$ -связь в нем не образуется.

Экспериментальные данные о путях перехода ^{18}O и D

Мы уже обсуждали выше информацию, полученную при использовании меченого углерода ^{14}C и будем обращаться к ней и в

дальнейшем. Здесь обсудим данные, полученные с дейтерием и ^{18}O , применяемых в качестве изотопной метки. Оба изотопа были использованы в работе, относящейся к синтезу метанола на катализаторе CuO-ZnO (30:70) и доложенной Клиром на Восьмом Конгрессе по катализу [27]. Достоинством работы [27], в свете изложенного, было проведение изотопного исследования в проточной стационарной системе синтеза метанола. В шикле исследований с дейтерием изотопная метка вносилась в виде D_2O . Атом дейтерия был обнаружен в CH_3 -группе метанола в виде CH_2D -группы. При введении метки кислорода в виде H_2^{18}O , изотопная метка метанола оказалась равной метке воды.

Из этих данных следовал очевидный вывод: синтез метанола происходит из CO и H_2O . С учетом приведенных выше данных о путях перехода метки ^{14}C , столь же очевидна ошибочность этого заключения. Истоки этой ошибки кроются в том, что Клир и др. не приняли во внимание процессы изотопного обмена, в том числе во вторичных реакциях (каковой, например, является превращение метанола в метилформиат) и не провели расчет изотопных долей, в частности кислорода ^{18}O во всех компонентах реакционной смеси.

Расчет, проведенный в [1] (с. 44) по данным [27], сразу показал, что содержание ^{18}O на выходе из реактора в опытах Клира и др. в метаноле (3,4%), воде (3,3%) и CO_2 (3,6%) практически одинаково и существенно отличается от метки CO (0,6%). Отсюда следует, что источником атома кислорода в молекуле метанола является либо вода, либо CO_2 (но не CO).

Сложнее обстоит дело с переходом дейтерия из воды в CH_3 -группу метанола. Наличие или отсутствие этого перехода является принципиальным для построения схемы механизма синтеза, поскольку, как мы видели, на активном центре существует промежуточный комплекс состава $\text{ZCO}_2\text{-H}_2\text{O}$, который в принципе мог бы быть предшественником метанола. Результаты [27], если они верны, указывали бы на образование C-H -связи в этом комплексе и на последующее его гидрирование в метанол. Сомнения здесь возникают в связи с большими временами контакта (порядка 0,3 с), использованными в [27]. Эти времена, например, достаточны, чтобы обеспечить установление равновесия водяного газа в реакционной смеси.

В связи с этим было проведено независимое экспериментальное исследование путей перехода дейтерия из воды в стационарном

синтезе метанола на промышленном катализаторе $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [28]. В условиях, близких к использованным в [27], результаты Клиру и др. были воспроизведены: дейтерий из D_2O попадал в CH_3 -группу метанола в количестве примерно 1 атом на группу. Однако, при уменьшении времени контакта на два порядка величины (до $0,003 \text{ с}$) ситуация изменилась принципиально. Содержание дейтерия в метаноле оказалось равным его содержанию в водороде и намного меньше, чем его содержание в воде. Соответствующие данные иллюстрирует рис. 14, из которого видно, что кинетика накопления D в метаноле и в водороде идентична как для смесей с преобладанием CO_2 , так и для смесей с преобладанием CO . Учитывая, что изотопная доля дейтерия в воде в этих опытах изменялась от 100% на входе в реактор до 40–75% на выходе, т.е. более, чем на порядок величины превышала показанные на графике значения, можно заключить, что переход дейтерия из воды в CH_3 -группу метанола в ходе его синтеза вообще не происходит, а наблюдаемые Кларом и др. и воспроизведенные нами эффекты при больших временах контакта были обусловлены вторичными реакциями.

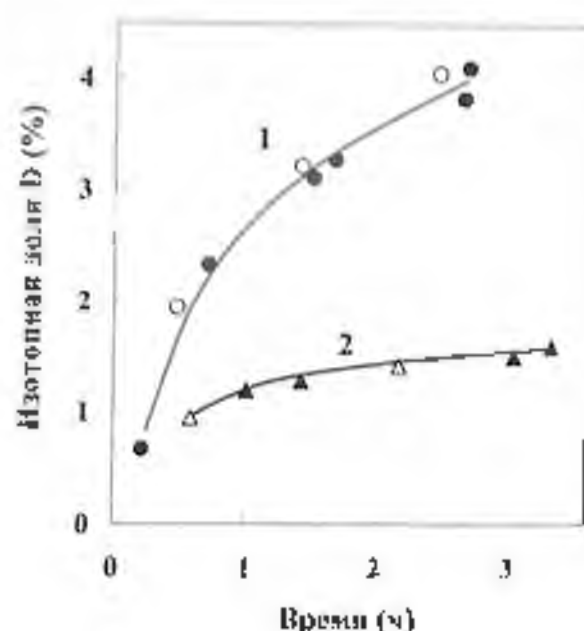


Рис. 14. Динамика накопления дейтерия в водороде (темные точки) и в CH_3 -группе метанола (светлые точки) при синтезе метанола (240°C , 5 МПа) из смесей с начальными давлениями компонентов, МПа: 1 — 0,85 — CO , 0,034 — CO_2 , 3,6 — H_2 , 0,024 — D_2O ; 2 — 0,037 — CO , 0,99 — CO_2 , 4,1 — H_2 , 0,029 — D_2O (α_0 — изотопная доля дейтерия)

Результаты экспериментов с меченым кислородом ^{18}O менее однозначны. В обсуждавшейся работе [27] из-за больших времен контакта произошло полное выравнивание меток по кислороду между CO_2 и H_2O , а другие исследования проведены в нестациона-

нарной системе. Выше было показано, что в условиях синтеза метанола активные центры заполнены прочно связанными частицами, время «жизни» которых намного превышает характерное время синтеза, кроме того, существует значительное количество по крайней мере H_2O , прочно адсорбированной на неактивной поверхности и способной мигрировать на активные центры, а значит, и участвовать в изотопном обмене кислорода с частицами, находящимися на центре. Возможен также обмен адсорбированных частиц с кислородом катализатора. В итоге поверхность может играть роль «буфера» и затруднять интерпретацию данных о путях перехода изотопов в нестационарных экспериментах.

Наибольший интерес, по-видимому, представляет работа Канта и др. [29], в которой проведены тщательные измерения скоростей перехода метки из C^{18}O_2 в условиях синтеза метанола на катализаторе CuO-ZNO . Катализатор кондиционировали в стандартных условиях синтеза метанола (из смеси, содержащей только ^{16}O) в замкнутой системе в реакторе с мешалкой («батч-реактор») перед каждым опытом, т.е. перед введением изотопно-меченой смеси. Тем не менее, авторы [29] отмечают, что предыстория катализатора, т.е. состав изотопной смеси, использованной в предыдущем опыте, влияет на результаты, так что при последующем синтезе метанола из смеси, содержащей только ^{16}O , в смеси после синтеза обнаруживаются соединения, обогащенные изотопом ^{18}O . Это согласуется с концепцией о наличии на поверхности работающего катализатора «буфера» прочно адсорбированных частиц, однако, увеличивает неопределенность в трактовке результатов.

Важнейшим из результатов [29] является наблюдение о том, что в результате синтеза из смеси, содержащей метку C^{18}O_2 и преимущественно C^{16}O , образуются и меченый и немеченый по кислороду метанол, причем присутствие воды в реакционной смеси (или предварительная обработка смесью, содержащей воду) по-разному влияет на скорость их образования: тормозит синтез из C^{18}O_2 и не тормозит синтез из C^{16}O . Отсюда авторами [29] сделан вывод о наличии двух путей образования метанола (из CO и CO_2), причем на разных центрах.

Поскольку система нестационарна по изотопному составу, а авторы [29] оперируют начальными скоростями образования и расходования компонентов, вклад «буфера» в наблюдаемые эффекты может оказаться значительным. Этот вклад, очевидно, может быть охарактеризован по динамике расходования (в реагентах) и накопления

изотопа ^{18}O в образующемся метаноле. Соответствующие данные для одного из опытов приведены в [29]. Исходя из этих данных, нами были рассчитаны значения изотопной доли ^{18}O — α [$\alpha = ^{18}\text{O}/(^{18}\text{O} + ^{16}\text{O})$] в CO_2 и в образующемся метаноле (значение α в CO остается незначительным в течение опыта). Динамика этих величин в течение опыта показана на рис. 15. Как видно, изотопная метка в CO_2 (единственном источнике метки в метаноле) заметно снижается в ходе опыта, а доля ^{18}O в образующемся метаноле — растет. Это означает, что переход метки из CO_2 в метанол осуществляется не прямо, а через «посредника», в котором накапливается метка из CO_2 и в роли которого может выступать только «буфер». Иными словами, метанол образуется не прямо из молекул, поступающих из газовой фазы, а из «биографических» прочно хемосорбированных частиц, ресурс которых, судя по рис. 15, достаточно велик. Из приведенных данных следует, что времена релаксации хемосорбированного слоя («буфера») существенно превышают характерное время синтеза метанола. Ясно также, что оценка доли метанола, образующегося из CO_2 , в работе [29] сильно занижена; судя по близости кривых на рис. 15 в конце измеренного интервала времени при сохраняющейся тенденции их сближения, эта доля близка к единице.

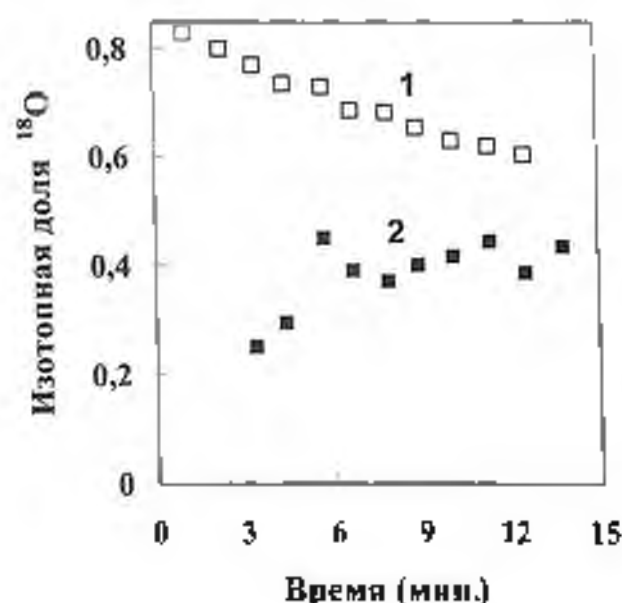


Рис. 15. Динамика изменений изотопной доли ^{18}O в CO_2 (1) и в метаноле (2) при синтезе метанола при 225°C из смеси (в МПа): 0,46 — CO , 1,15 — H_2 , 0,03 — C^{18}O_2 (по данным [29])

Становится понятным и влияние присутствия воды в рабочей смеси или при предварительной обработке: ресурс «буфера» возрастает, и соответственно, снижается доля поступающих на поверхность молекул из газовой фазы, обладающих отличной от «буфера» меткой по кислороду.

Активные центры

Природа активных центров синтеза метанола, несмотря на использование различных физических методов, включая методы «науки о поверхности», пока остается предметом дискуссии. Корни этой дискуссии, пожалуй, можно отнести к концу 70-х — 80-м гг. В уже упоминавшейся серии работ Клира и др., авторский обзор которых представлен в [14], активность медьсодержащих катализаторов однозначно связывали с ионами меди в решетке оксида цинка. Затем, однако, представители английской школы (исследовательский центр фирмы ICI) выступили с утверждением, что активность медьсодержащих катализаторов связана с поверхностью фазы металлической меди [30, 31]. Поскольку последняя (определяющаяся, согласно тем же работам, титрованием N_2O) оказалась пропорциональна активности, эта точка зрения быстро завоевала широкое признание (см., например, [32—34]).

Сомнения возникали, прежде всего, в связи с количественными оценками. Поверхность меди в медьсодержащих катализаторах обычно составляет десятки процентов монослоя, и например, для промышленных образцов имеет порядок величины $10\text{ м}^2/\text{г}$ или $10^{-3}—10^{-1}$ моль/г. Приведенные выше оценки, полученные при исследовании динамики превращений хемосорбированных компонентов реакционной смеси, дают количество «живых» центров — 10^{-5} моль/г, что существенно меньше указанного значения. Далее в [35] при исследовании обширной серии катализаторов $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ прямая пропорциональность между поверхностью фазы меди в катализаторе и активностью в синтезе метанола не подтвердилась. Более того, в работе [36] был обнаружен синергизм меди и оксида цинка в катализаторах синтеза метанола, что сразу осложнило ситуацию.

Система Cu-ZnO подверглась детальному исследованию в последние годы. Оригинальный цикл исследований представлен в работах [37—43]. Неожиданные результаты получены на специфических образцах, приготовленных нанесением ZnO на различные грани монокристалла Cu [37]. На грани $\text{Cu}(111)$ нанесение ZnO привело к значительному увеличению скорости синтеза метанола из CO_2 и H_2 (проточный реактор в комбинации с РФЭС) при 250°C и 18 атм. Авторы отмечают, что энергия активации и число оборотов находились в хорошем согласии с данными, полученными для порошкообразного катализатора Cu/ZnO . Для грани $\text{Cu}(110)$ оксид цинка, напротив, действовал как каталитический яд.

Опыты с физической смесью Cu/SiO_2 и ZnO/SiO_2 показали [38], что частицы ZnO мигрируют на поверхность Cu при восстановлении водородом, приводя к образованию Cu^+ в окрестности ZnO на меди. Модель доказана методами «науки о поверхности» с использованием Cu (111), частично покрытой нанесенным ZnO . Обнаружена вулканообразная зависимость между активностью и степенью заполнения поверхности меди оксидом цинка. Последнее противоречит модели отдельных Cu^0 -активных центров для синтеза метанола, поскольку активность растет с наделением поверхности Cu^0 . В то же время активность в обратной WGS (восстановление CO_2 в CO) уменьшается с ростом покрытия цинком.

Был установлен ряд активности граней монокристалла Cu [39]. При нанесении ZnO ($\theta=0,19$) активность грани (111) увеличивается в 13 раз, а нанесение ZnO на $\text{Cu}(110)$ и $\text{Cu}(100)$ не ускоряет синтез метанола. Энергия активации синтеза метанола 73–84 кДж/моль не меняется при нанесении. После реакции на поверхности как с нанесенным ZnO , так и без него найдены небольшие количества формиата (более стабильные, чем без ZnO), причем покрытие формиатом было пропорционально активности в образовании метанола.

Перейдя к более сложным композициям авторы [40] нашли, что активность физических смесей Cu/SiO_2 и ZnO/SiO_2 в гидрировании CO_2 в метанол растет с ростом температуры восстановления (573–723 К) и одновременно увеличивается покрытие кислородом после катализа. Синергический эффект от ZnO (с Cu) приписан центрам Cu^+ , стабилизированным на поверхности Cu при участии ZnO , мигрировавших с ZnO/SiO_2 . Показано, что эти частицы (ZnO_x) частично растворяются в частицах Cu с образованием Cu-Zn -сплава.

Отработанные приемы использованы для искусственного создания активных центров на Cu/SiO_2 -катализаторе. С использованием *in situ* ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье найдено [41], что эти центры не промотируют образование формиата из CO_2 и H_2 на поверхности Cu . Специфические формиатные комплексы, нестабильные уже при 523 К, с ассиметричным пиком OCO (1585 см^{-1}) рассматриваются как адсорбированные на активном центре. Авторы подчеркивают, что ZnO сам по себе не оказывает промотирующего влияния на активность в синтезе метанола, за исключением создания активных центров.

Прогрев образца $\text{Zn/Cu}(110)$ в реакционной смеси до 270°C привел к появлению гистерезиса активности (активность удвоилась) в синтезе метанола при ее неизменности в реакции восстановления CO_2 до CO на той же грани [42]. Отсюда авторы заключили, что реакции водяного газа и синтез метанола протекают на разных активных центрах — слишком «сильный» вывод для приведенного эксперимента; для подобного эффекта достаточно изменения скорости одной из стадий, не входящей во вторую реакцию. Существенно, что какая-либо корреляция между активностью и концентрацией формиатных комплексов на поверхности Cu , измеренной после катализа, не наблюдалась, в отличие от описанных выше данных для грани $\text{Cu}(111)$.

В заключительной статье серии [43] авторы приходят к ключевому интермедиату в синтезе метанола — бидентатному формиату, адсорбированному в мостиковой форме на медноцинковом активном центре. Структура этого центра, по-видимому, имеет вид $\text{Cu}^+-\text{O}-\text{Zn}$. Таким образом, в дискуссии о природе активного центра медьсодержащих катализаторов их позиция приближается к концепции Кляра и явно противоречит тезису о синтезе метанола на поверхности фазы меди. Общность заключения о ключевом интермедиате для медьсодержащих катализаторов пока остается неясной. Сомнения возникают уже в связи с рассмотренными выше данными об отсутствии перехода углеродной метки из CO в метанол. Поскольку CO легко образует формиатные структуры с участием гидроксила поверхности или адсорбированной воды, трудности совмещения этой модели с данными изотопного эксперимента очевидны.

Близка к этой точке зрения позиция авторов [44], которые на основании расчетов распределения зарядов пришли к выводу, что катионы меди (кластеры Cu/CuO и Cu/ZnO) могут находиться только на межфазовой границе Cu/ZnO .

В работе [45] найдена корреляция между активностью Cu-Zn-Al -катализатора синтеза метанола и не только содержанием формиата на меди, но и концентрацией специфических состояний водорода, образованию которых благоприятствует ZnO и/или взаимодействие Cu-ZnO . Соответственно, каталитическая активность отнесена к сочетанию поверхности металлической меди и способности фазы $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ генерировать и сохранять активный водород, что по мнению авторов, может объяснить промотирующее или синергическое действие ZnO на медь в синтезе метанола. Дру-

тое объяснение синергизма между ZnO и Cu в синтезе метанола дают авторы [46], предполагающие, что он обусловлен диссоциативной адсорбцией водорода на оксиде цинка и последующим его спилловером на поверхность меди. Согласно [47], одновалентные катионные дефекты поверхности ZnO влияют на количество и стабилизацию Cu^+ на поверхности восстановленного медьсодержащего катализатора и определяют этим его каталитическую активность.

Рассмотрим кратко мнения других исследовательских групп, сложившиеся преимущественно на базе информации, полученной методами «науки о поверхности». В работе [48] предполагают следующую модель активного центра $\text{Cu}^0\text{-Cu}^+\text{-O-Zn}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$.

Более простой вариант приведен в работе [49]: $\text{Cu}^+\text{-O-Cu}^+$, образующийся при окислении поверхностной меди диоксидом углерода.

Согласно работе [50], напротив, активными центрами синтеза метанола на реальном Cu/ZnO -катализаторе является металлическая медь, а роль ZnO состоит в поддержании большего количества металлической меди в ультрадисперсных островках. Близкой по духу является трактовка роли марганца при сравнительном исследовании систем Cu-Zn-Al и Cu-Zn-Al-Mn [51], где предполагается, что Mn способствует увеличению дисперсности меди. Компромиссное заключение делают авторы [52], изучавшие влияние на синтез метанола третьего компонента в системе $\text{Cu/ZnO/M}_x\text{O}_y$ методом EXAFS: активные центры синтеза метанола «должны быть Cu или Cu^+ ».

В работах [53, 54] предметом внимания становятся кислотно-основные свойства компонентов медьсодержащих каталитических композиций синтеза метанола. Авторы [54], изучившие систему Cu/SiO_2 с добавками ZrO_2 и TiO_2 , приписывают каталитическую активность в синтезе метанола (и метана) при гидрировании оксидов углерода кислотным и основным центрам на поверхности высокодисперсных оксидов, в то время как за медью остается роль катализатора реакции восстановления CO_2 в CO . Уместно в связи с этим вспомнить Б.Н. Долгова, отмечавшего высокую каталитическую активность «чистой» CuO в синтезе метанола, которая быстро снижается в связи с восстановлением CuO до Cu .

Эта концепция получила дальнейшее развитие в работе [55], согласно которой синтез метанола на катализаторе $\text{Cu-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ протекает на ZrO_2 , в то время как основная роль меди состоит в

диссоциативной адсорбции водорода с последующим спилловером атомов H на оксид циркония. — мнение, диаметрально противоположное приведенной выше концепции [46] для системы Cu-ZnO. Мы вернемся к этой работе несколько позже при обсуждении возможных интермедиатов.

Суммируя приведенные выше заключения о природе активных центров медьсодержащих катализаторов синтеза метанола, к сожалению, приходится констатировать, что несмотря на развитие физических методов исследования поверхности и усилия различных исследовательских групп проблема остается неразрешенной. С большой долей уверенности, по-видимому, можно считать, что активные центры синтеза метанола связаны с кластерами меди (хотя и против этого выступают аргументы [55]). Существование таких кластеров размером 0,25—1 нм в системе CuO-ZnO при взаимодействии с компонентами реакционной смеси недавно отмечалось в работе [56] по данным электронной микроскопии, и для промышленных катализаторов CuO-ZnO-Al₂O₃ было найдено методом ЭПР [57]. Однако, даже выбор между состояниями Cu⁰ и Cu⁺ в работающем катализаторе уже является неоднозначным. Результаты, полученные различными авторами, прямо противоречат друг другу. Возможно, это обусловлено специфическими свойствами систем CuO-M_xO_y, демонстрирующих удивительное сочетание лабильности и стабильности.

В недавней работе [58] изучена система Cu-ZrO₂ (как катализатора разложения N₂O), при варьировании количества нанесенных ионов меди и условий предварительной обработки. Оказалось, что окислительно-восстановительные превращения поверхности и ее реконструкция в ходе химических превращений сильно зависят от биографии образца, вплоть до стационарности или нестационарности его каталитических свойств в разложении N₂O. Неожиданно значительную роль в этих превращениях играет присутствие воды.

Солидарны с этими данными результаты более близкой по изучаемому объекту работы [59], в которой исследовали морфологию поверхности меди для промышленного Cu-ZnO-Al₂O₃-катализатора и обнаружили разнообразные ее изменения при взаимодействии с различными компонентами реакционной смеси (CO, CO₂, H₂). Удивительно, хотя и согласуется с опытом эксплуатации катализаторов, что эти изменения резко различались при восстановлении катализатора оксидом углерода или водородом (ср. с данными [58]). Заключительный вывод авторов о том, что морфология поверхно-

сти меди находится в состоянии непрерывной реконструкции, что, в зависимости от условий может привести к хаотическому поведению, — не только примечателен, но и ставит под сомнение ортодоксальность всех предыдущих моделей.

Отметим, что процессы, приводящие к реконструкции поверхности, сильно сказываются на дисперсности меди, в каком бы состоянии она не находилась, а это в свою очередь может оказаться решающим фактором для ее каталитической активности.

Для однозначных суждений, очевидно, нужно ориентироваться на свойства катализатора, работающего в стационарном каталитическом процессе. Некий ориентир, по-видимому, могут дать изложенные выше результаты исследований динамики превращений поверхностных соединений, если справедлива концепция об их роли синтезе метанола. Из этих результатов, в частности, следует, что при взаимодействии с компонентами реакционной смеси активные центры синтеза метанола легко могут быть окислены (H_2O) и восстановлены (CO , H_2). Такие свойства, скорее, характерны для Cu^+ (в восстановленном состоянии), однако, учитывая возможную высокую реакционную способность атомов меди в малых кластерах, этого недостаточно, чтобы отклонить участие Cu^0 в активном центре.

Роль кластеров меди в синтезе метанола, независимо от их зарядного состояния, пока постулировалась, хотя присутствие двух атомов (ионов) меди в активном центре напрашивалось, хотя бы для облегчения окислительно-восстановительных превращений центра. Недавно [22] этот постулат получил экспериментальную поддержку из неожиданного источника. При исследовании кинетики превращений метилформиата на медьсодержащем катализаторе синтеза метанола (разложение $\text{CH}_3\text{OSCHO} = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ и гидрирование в метанол $\text{CH}_3\text{OSCHO} + 2\text{H}_2 = 2\text{CH}_3\text{OH}$) было найдено, что при малых концентрациях разложение метилформиата на CO и H_2 протекает как реакция первого порядка. Это наглядно демонстрирует рис. 16, где зависимость конверсии от времени контакта отражается единой кривой для разных начальных концентраций: степень превращения не зависит от концентрации, что характерно для реакций первого порядка.

Однако при повышении парциального давления метилформиата выше 5 кПа его распад тормозится и при высоких концентрациях может быть полностью подавлен. Аналогичное влияние оказывает присутствие в системе метанола. В то же время гидрирование

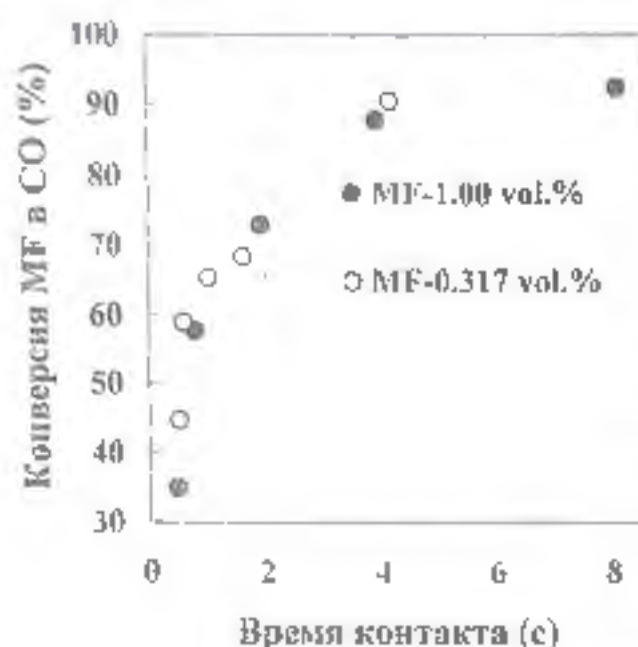


Рис. 16. Зависимость конверсии метилформиата при его разложении на СО и H_2 на медьсодержащем катализаторе от времени контакта при различных концентрациях метилформиата.

метилформиата в метанол протекает без торможения при тех же условиях. Единственной интерпретацией наблюдаемого эффекта является то, что для распада метилформиата требуется смежное вакантное место на активном центре, которое может быть занято самим метилформиатом или же метанолом. Поскольку самому метилформиату или образующимся из него двум молекулам метанола требуется не менее двух мест на центре, общее количество мест на активном центре должно быть, как минимум, 3.

Из этого рассуждения не следует, что все три места должны обладать каталитической активностью, скажем, в синтезе метанола, но то, что все они — центры прочной адсорбции метанола можно считать доказанным. Необходимо, правда, отметить, что в этих реакциях в системе отсутствует вода, что, в свете предыдущего, может оказать влияние на свойства поверхности катализатора.

Таким образом, к способности активных центров принимать участие в окислительно-восстановительных превращениях при взаимодействии с компонентами реакционной смеси, сопровождаемых окислением или восстановлением самого центра, по-видимому, можно добавить возможность адсорбции на центре трех частиц.

Поверхностные интермедиаты

Число работ, посвященных физико-химическим исследованиям катализаторов синтеза метанола, а также — в существенно мень-

нем количестве — собственно синтеза *in situ* нарастает лавинообразно, очевидно, отражая распространение соответствующей приборной базы. Как отмечалось, такие методы весьма продуктивны, будучи совмещены или по крайней мере сопоставлены с кинетическим исследованием. Тем не менее, разногласия в суждениях о ключевых интермедиатах синтеза метанола весьма значительны. Возможно, это связано с особенностями медьсодержащих систем, отмеченными в предыдущем разделе, а возможно, с необходимостью большей осторожности при интерпретации результатов спектральных исследований [60].

Повышение интереса к утилизации CO_2 в последние годы обусловило увеличение числа работ по его гидрированию, в том числе и метанол, что сразу улучшило понимание механизма синтеза метанола, поскольку превращения смеси $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (в CO и метанол) гораздо нагляднее демонстрируют особенности процесса, по сравнению с обычными условиями синтеза метанола. Это, в частности, зафиксировали авторы [61], заключившие, что при гидрировании CO_2 на катализаторе Cu/ZnO при атмосферном давлении метанол и CO образуются в параллельных реакциях (повторяя выводы [1, 4–6]). На этом же катализаторе при использовании ИК-спектроскопии диффузного отражения с преобразованием Фурье и метода ТПД в условиях синтеза метанола из CO_2 и H_2 наблюдать образование двух форм формиата HCOO-Cu и одной формы формиата HCOO-Zn , а также метоксида цинка. Все формиаты при гидрировании переходят в метоксиды.

Из сравнения скоростей синтеза метанола и гидрирования поверхностных форм в [61] сделан вывод, что синтез метанола происходит в результате гидрирования HCOO-Cu . Синтез метанола из смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ происходит с намного меньшей скоростью, чем из $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, причем наблюдается образование HCOO-Zn , а также метоксида цинка, в количестве, намного большем, чем в синтезе из CO_2 и H_2 . Скорость образования метоксида цинка сопоставима со скоростью синтеза метанола из смеси CO и H_2 , а образование HCOO-Cu в синтезе из CO и H_2 не зафиксировано. На основе этих данных авторы [61] считают, что механизмы синтеза метанола различны для синтеза из моно- и диоксида углерода.

Эти заключения нуждаются в комментариях. Данные по синтезу из смесей CO_2 и H_2 не противоречат приведенной выше информации. Синтез же через образование метоксида Zn (т.е. из CO и H_2) должен был бы оказать влияние на распределение

изотона ^{14}C . Поэтому можно полагать, что для тройных смесей ($\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$) этот путь не реализуется. Причиной этого может (и должно) являться обсуждавшееся выше (доказанное прямым экспериментом) вытеснение CO с активных центров поверхности в присутствии H_2O , концентрация которой в условиях реального синтеза метанола достаточно велика, и во всяком случае намного больше ее концентрации в обсуждавшихся выше опытах по замещению.

Следует подчеркнуть, что для «чистых» смесей $\text{CO} + \text{H}_2$ при тщательной очистке от CO_2 и H_2O , как отмечалось выше, синтез метанола вообще прекращается, хотя уже ничтожных примесей CO_2 , H_2O или O_2 достаточно, чтобы запустить цепной процесс, включающий реакции (10) и (6). Они могут появиться и как биографические примеси и как продукт, например, исчерпывающего гидрирования CO ($\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$). Этим, по-видимому, и обусловлены описанные выше результаты [61] для смесей $\text{CO} + \text{H}_2$. Сам же синтез из CO_2 и H_2 в присутствии CO протекает намного быстрее, поскольку концентрация тормозящего продукта — воды резко уменьшается, благодаря протеканию конверсии CO водой.

Гидрирование CO_2 с использованием каталитической системы Cu-TiO_2 с различными добавками (ZnO , ZrO_2 и др.) изучено в работе [62] методом ИК-Фурье-спектроскопии *in situ*. Добавки симбатно влияли на концентрацию поверхностных формиатов и активность каталитической системы.

На основании исследования Cu-Zn-Al и Cu-Zn-Al-Mn систем методом ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения, авторы [63] также заключили, что формиат может быть интермедиатом в синтезе метанола.

Маршрут: карбонат — формиат — метоксид — метанол предложен в работе [64] для катализаторов Cu-ZnO и $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ с низким содержанием меди.

В работе [65] методом колебательной спектроскопии изучен синтез метанола в интервалс давлений 3–25 бар на катализаторе Cu/ZrO_2 и аналогичном катализаторе, промотированном серебром. Интермедиаты на поверхности идентифицированы *in situ*. Авторы заключают, что критическую роль в механизме играет реакция водяного газа (конверсия CO водой). Главный путь реакции проходит через образование поверхностных карбонатов в присутствии поверхностной OH -группы. Поверхностно связанный формальдегид и метилат являются главными интермедиатами на пути к ме-

танолу. Формнат не является прямым предшественником метанола. Серебро повышает активность и селективность, прежде всего, за счет повышения концентрации поверхностного формальдегида. Принципиальные разногласия между результатами этой и предыдущих работ очевидны.

Развитие этой работы с использованием ИК-Фурье-спектроскопии *in situ* и меченых ^{13}C соединений [66] привело авторов к выводу, что на катализаторе Cu-ZrO_2 метанол образуется исключительно из формальдегидного интермедната, но не из поверхностного формиата. Показано также, что CO_3^{2-} является интермеднатом в реакции восстановления CO_2 в CO .

Детальное исследование серии каталитических систем на базе Cu-ZrO_2 (добавки CrO_3 , MnO_2) проведено в работе [67] с использованием широкого набора физикохимических методов (ИК-Фурье-спектроскопия диффузного отражения *in situ*, РФЭС, дифракция рентгеновских лучей, термопрограммированная реакция, ДТА и ДТГ и др.). Авторы заключили, что на всех изученных катализаторах при гидрировании CO_2 метанол образуется, главным образом, из бидентатного поверхностного карбоната через адсорбированный CO , ли-связанный формальдегид и поверхностно-связанный метилат.

Участие в синтезе метанола таких интермеднатов как CO и формальдегид нуждается, по-видимому, в дополнительных подтверждениях в связи с их нестабильностью в условиях синтеза метанола. В частности, как было показано выше, CO на активных центрах легко замещается водой, причем эта реакция в условиях синтеза практически необратима.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии *in situ* изучен механизм синтеза метанола при гидрировании CO , и CO/CO_2 на ультрадисперсном катализаторе $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ [68]. Сделан вывод, что метанол образуется непосредственно при гидрировании CO , и для смесей $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ и для смесей $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$, а ключевым интермеднатом в синтезе метанола является бидентатный формиат.

Тем же методом, дополненным кинетическим исследованием, изучено гидрирование CO_2 на катализаторах ZnAl_2O_4 и $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$ при 250°C и давлении до 0,3 МПа [69]. Авторы идентифицировали разнообразные поверхностные соединения (карбонаты, различные формиаты, метоксиды и др.) и установили, что лимитирующей стадией на катализаторе $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$ является гидрирование карбоната на меди в формиат, в то время как на ZnAl_2O_4 -

носителе активным интермедиатом является один из формиатов на цинке. Авторы предполагают, что СО на катализаторе $\text{Cu-ZnAl}_2\text{O}_4$ образуется через те же поверхностные интермедиаты, что и метанол, а на ZnAl_2O_4 из формиата второго типа. Показано, что этот формиат неактивен в присутствии меди в катализаторе, а метоксиды на носителе неактивны и в присутствии и в отсутствии Cu . Природа и роль определяемых поверхностных соединений сильно зависит от состава смеси и присутствия или отсутствия меди в катализаторе. Сочетание ИК-спектроскопии *in situ* с кинетическим исследованием придает дополнительную надежность приведенным результатам.

Наконец, в цитированной выше работе [55], как уже отмечалось, предполагается, что основные стадии синтеза метанола в системе Cu-ZrO_2 протекают с участием интермедиатов на ZrO_2 , а водород поступает в результате спилловера с атомов меди, на которых он диссоциативно хемосорбируется. В качестве интермедиатов выступают формиат и метоксид на оксиде циркония. Элиминирование последнего с активного центра играет роль лимитирующей стадии в синтезе метанола из СО и H_2 .

Однако, проведенная в [55] интерпретация данных представляется дискуссионной, поскольку приведенное значение числа оборотов для синтеза метанола составляет до 10^{-2} с^{-1} , причем оно получено при отнесении активности к общему числу атомов меди на поверхности. Если учесть, что активные центры составляют относительно небольшую долю поверхности, значение этой величины может заметно возрасти. Во всяком случае верхняя оценка характерного времени для более активного катализатора составит $\sim 102 \text{ с}$. В то же время характерные времена измеренных превращений поверхностных соединений составляют значения порядка $10\text{--}10^3 \text{ мин}$. Представляется, что эти превращения не могут быть стадиями более быстрого суммарного процесса синтеза метанола.

Приведенный перечень можно заключить исторически, вероятно, первой работой, в которой синтез метанола изучали при помощи ИК-спектроскопии *in situ* [70]. Представленная в ней последовательность превращений поверхностных соединений на меди имеет вид: гидрокарбонат — формиат — метоксид.

Подводя итоги этого краткого обзора данных по поверхностным интермедиатам в последних публикациях, как и в случае активных центров, мы сталкиваемся с крайне противоречивой

информацией. Даже для относительно легко идентифицируемых спектрально форматных комплексов позиции исследователей включают весь диапазон возможных оценок: от «являются ключевыми интермедиатами» до полного отрицания их роли в синтезе метанола. Маловероятно, что этот разнобой связан с варьированием «вторых компонентов» катализатора (ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 и т.п.); во всяком случае наш опыт тестирования разнообразных по составу медьсодержащих катализаторов синтеза метанола убеждает в обратном: закономерности синтеза близки для разных катализаторов.

По-видимому, важным фактором является неоднократно отмечавшееся в цитированных работах влияние условий измерений и биографии образца. Возможно, основными варьируемыми параметрами при этом являются содержание воды и других поверхностных соединений как на активных центрах, так и на поверхностях различных фаз, которые трудно поддаются регулированию и участвуют в обмене с активными центрами. Характерные времена этих процессов обмена, судя по многочисленным публикациям (см., например, [29, 55, 70]), существенно больше характерных времен синтеза метанола, так что время установления стационарного состава поверхности может составлять 10 ч и более. Более того, возможность межфазного спilloвера поверхностных комплексов и необычная среда для компонентов катализатора может обусловить и нестандартное их поведение в условиях процесса и, соответственно, неаддитивность каталитической системы. Даже относительно простой компонент катализатора $\gamma-Al_2O_3$ в сложной системе (метанол-диметилловый эфир-метилформат) может проявить свойства катализатора окисления и превращать метанол в формальдегид в присутствии следов кислорода [71].

Не вызывает сомнений, что устанавливающийся в результате разнообразных (и разномасштабных по характерным временам) процессов состав окружения активного центра может влиять на его свойства, в том числе и на соотношение концентраций различных поверхностных форм.

Другим осложняющим фактором является то обстоятельство, что концентрация ключевых наиболее реакционноспособных промежуточных соединений должна быть мала *a priori*, уменьшая, соответственно, вероятность их обнаружения. Все эти факторы увеличивают неопределенность выбора поверхностных соединений, участвующих в схеме механизма процесса. С другой стороны, сово-

купность спектральных исследований предоставляет достаточно широкий набор наблюдаемых соединений, который можно попытаться совместить с информацией, накопленной при исследовании закономерностей синтеза метанола.

Схема механизма и кинетическая модель синтеза метанола

Для столь интенсивно изучаемого процесса, как синтез метанола, можно ожидать, что объем имеющейся информации будет достаточным для построения теоретической кинетической модели, т.е. модели, основанной на схеме механизма реакции. Судя по двум предыдущим разделам, надежная полная схема механизма синтеза метанола пока не реализуема. Однако, для построения кинетической модели природа промежуточных соединений не имеет значения, важна лишь последовательность их превращений и стехиометрия элементарных стадий, во всяком случае стадий, предшествующих лимитирующей. Эта существенно более простая задача, по-видимому, может быть решена в рамках имеющейся информации о процессе, даже применительно к промышленным медьсодержащим катализаторам.

Рассмотрим эту информацию. Прежде всего, нужно учесть, что синтез метанола протекает с участием частиц, прочно («необратимо») хемосорбированных на активных центрах. Это следует из приведенных выше данных по динамике их превращений и подтверждается результатами исследования превращений в системе метанол $\leftrightarrow$ метилформиат [22], где концентрация свободных центров начинает заметно уменьшаться уже при парциальном давлении метилформиата (или метанола) $p < 1$ кПа и становится пренебрежимо малой при $p \geq 20$ кПа.

Отсюда вытекают два следствия, важные для построения схемы механизма:

- свободные активные центры в системе отсутствуют;
- поскольку характерные времена «самостоятельной» десорбции существенно больше времен катализа, обмен с газовой фазой происходит не в результате процессов адсорбции-десорбции частиц, а по реакции адсорбционного замещения. Как было показано выше, наиболее прочно связываются с активным центром в обсуждаемой системе H_2O и CO_2 , взаимное замещение которых происходит по реакции (18).



Напомним, что эта реакция осуществлена в прямом эксперименте, а промежуточный комплекс $z\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдался в ТД-спектре (см. рис. 6). В свете предыдущего, не исключено (хотя и может явиться предметом дискуссии), что его структура соответствует поверхностному гидрокарбонату. Тогда $z\text{CO}_2$ — карбонатная структура, а центр содержит медь в окисленном состоянии, по крайней мере Cu^+ . Судя по данным [26], после обработки катализатора водой и последующей реакции с СО баланс атомов, снимаемых с поверхности при восстановлении оксидом углерода, отвечает составу H_4O_3 , что может соответствовать композиции двух молекул воды и кислорода поверхности, либо — двух гидроксильных и адсорбированной воды. Соответствующие превращения могут быть записаны в виде конкретных схем (как это сделал в [26]), имеющих однако предположительный характер, в отличие от доказанной реакции (18).

Состояния $z\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $z\text{CO}_2$ практически нечерпывают список углеродсодержащих исходных соединений на поверхности медьсодержащего катализатора в условиях синтеза метанола. По крайней мере одно из них должно быть предшественником метанола. Состояние $z\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было отклонено в работе [28] в качестве такого предшественника на основании опытов с D_2O (см. выше). Если исходить из гидрирования указанного комплекса в метанол, то можно ожидать, что один из атомов водорода воды окажется в CH_3 -группе метанола. Эксперимент [28] показал, что в дифференциальном (по распределению изотопов) проточном реакторе изотопный состав CH_3 -группы метанола, получаемого в стационарном синтезе из смесей $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{D}_2\text{O}$ различного состава, строго соответствует изотопному составу водорода (см. рис. 14), т.е. дейтерий из воды в CH_3 -группу при синтезе метанола не попадает. Отсюда следует, что $z\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не является непосредственным предшественником метанола.

Комплексе $z\text{CO}_2$ в свете информации, полученной в спектральных исследованиях, может иметь карбонатную или формиатную структуру. Последний вариант, по-видимому, должен быть отклонен, так как формиатная структура легко образуется с участием СО из газовой фазы, в особенности в присутствии воды. В этом случае метка ^{14}C из СО неминуемо попала бы в метанол, что не согласуется с экспериментом.

Для рассмотрения стадий гидрирования комплекса $z\text{CO}_2$ учтем, что наблюдаемый порядок по водороду «чистой» реакции гидрирования CO в метанол весьма близок к единице. На рис. 17 пока-

зана зависимость скорости синтеза метанола из такой смеси от парциального давления водорода в проточном реакторе, близком к дифференциальному, при высокой объемной скорости и низкой температуре [1]. Видно, что зависимость от парциального давления водорода выражается прямой, проходящей через начало координат, т.е. порядок реакции по водороду равен единице.

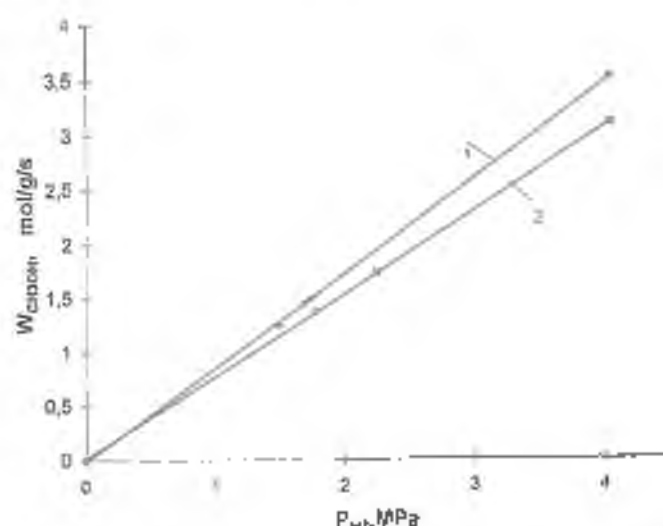


Рис. 17. Влияние парциального давления водорода на скорость синтеза метанола из смеси CO_2 (1 МПа) и H_2 (1,7—4 МПа) в проточном реакторе, близком к дифференциальному (циркуляция синтез-газа с вымораживанием метанола и воды): $190^\circ C$; $6 \cdot 10^4$ ч⁻¹; 5,3 МПа; 1, 2 — разные навески катализатора

Если учесть высокие заполнения поверхности, интерпретация этого результата однозначна: лимитирующей является стадия присоединения первой молекулы водорода, причем эта молекула взаимодействует с комплексом zCO_2 непосредственно из газовой фазы. Последнее не удивительно: аналогичная ситуация наблюдалась при гидрировании метилформиата на катализаторе того же типа. А именно, в условиях, когда распад метилформиата полностью подавлен из-за отсутствия смежных свободных мест (см. выше), его гидрирование в метанол протекает без какого-либо снижения наблюдаемой скорости реакции [22], т.е. можно заключить, что в гидрировании участвует водород непосредственно из газовой фазы.

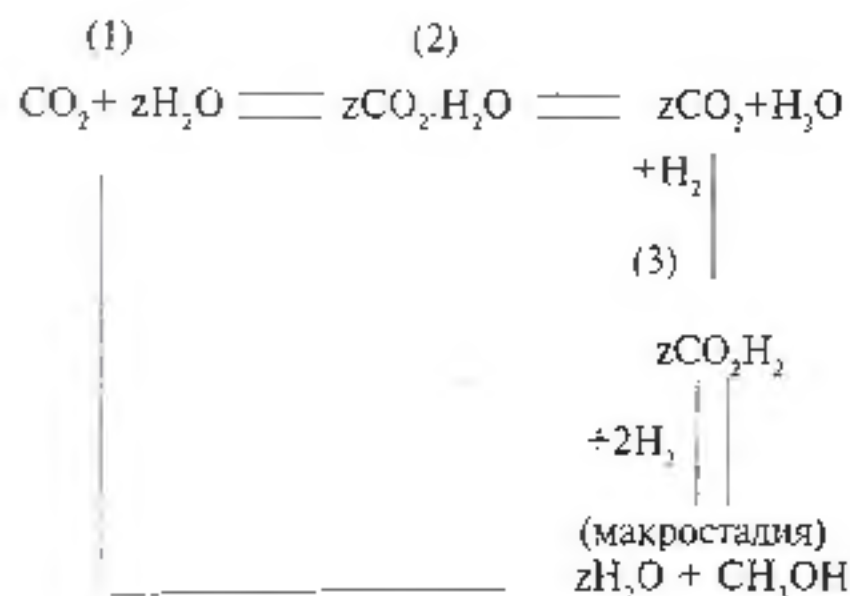
Последующие стадии гидрирования должны протекать существенно быстрее и в кинетическом описании не будут проявляться, поэтому при построении схемы мы можем квалифицировать их как равновесную макростадия. При этом равновесие должно быть смещено в сторону образования метанола, чтобы обеспечить малую концентрацию продукта лимитирующей стадии (в противном случае порядок реакции по водороду будет отличаться от единицы).

Для построения схемы существенно, чем закончится реакционный цикл. Обе образующиеся частицы, вода и метанол, проч-

но адсорбируются на активных центрах. Соответственно, в результате реакции по крайней мере одна из образовавшихся молекул должна остаться на активном центре. Это не может быть метанол, так как будучи адсорбированным на активном центре (без воды), он либо восстановит центр, либо прореагирует с молекулой метанола из газовой фазы, давая метилформиат. Последний не образуется в синтезе метанола в заметных количествах, поэтому образование фрагмента из двух частиц на центре можно пренебречь. В присутствии воды метанол может вступить с ней в реакцию, обратную синтезу, и соответствующий акт синтеза в кинетике реакции не проявится. Следовательно, нужно учесть лишь ситуацию, в которой в результате заключительного акта синтеза молекула метанола выделяется в газовую фазу, и на центре остается молекула воды.

В сочетании с реакцией (18) и лимитирующей первой стадией гидрирования на основе этого рассуждения можно построить замкнутую схему превращений, показанную на схеме 2.

Схема 2



В соответствии со сказанным, стадия (3) схемы является лимитирующей.

Ниже представлено основанное на этой схеме кинетическое уравнение в упрощенном виде [72] (полный вид уравнения, см. [1]).

$$W = \frac{k_3 p_{H_2}}{1 + K_2 p_{H_2O} + K_2 p_{H_2O} (K_1 p_{CO_2})}$$

где W — скорость реакции, k_i, K_i — константы скорости и равновесия стадии i соответственно, p — парциальные давления компонентов. Аналогично кинетическое описание реакций водяного газа.

Применимость модели для описания кинетики синтеза метанола на разных медьсодержащих катализаторах проверена и подтверждена в работе [73].

Опыт эксплуатации этого уравнения показал, что оно дает удовлетворительное описание экспериментальных данных для широкого интервала условий синтеза, однако для смесей с высоким содержанием CO погрешность описания возрастает, в особенности при весьма малых временах контакта. Для катализаторов, частично дезактивированных в ходе эксплуатации, этот эффект становится более заметным.

Детальное исследование кинетики синтеза метанола в микрокаталитической установке с ГХ анализом продуктов на частично дезактивированных катализаторах показало [74], что для смесей с избытком CO кинетические закономерности синтеза метанола резко изменяются. На рис. 18 «нормальная» кинетическая кривая синтеза метанола в проточном реакторе из смеси с избытком CO_2 (кривая 2) сопоставлена с кинетическими кривыми синтеза из смесей с

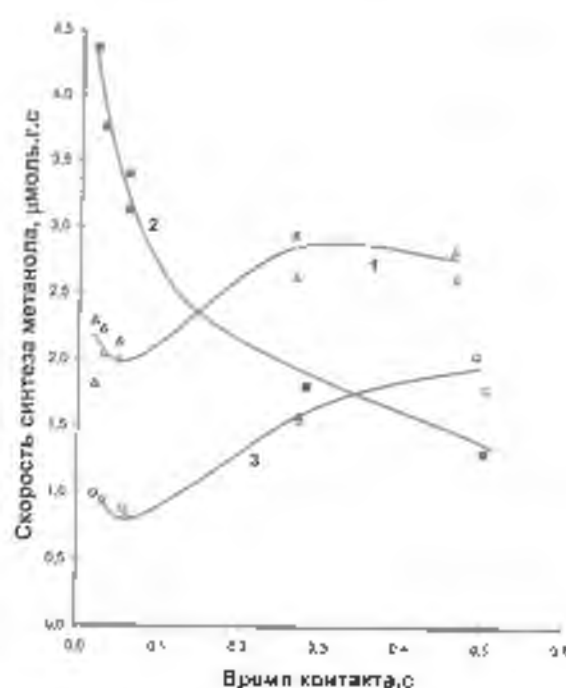


Рис. 18. Кинетика синтеза метанола на сильно дезактивированном промышленном Cu-Zn-Al-оксидном катализаторе при 240°C, 5 МПа и различном составе синтез-газа, об. %: 1 — 18,3 — CO , 3,2 — CO_2 , 77 — H_2 ; 2 — 3,6 — CO , 21,8 — CO_2 , 74,3 — H_2 ; 3 — 26,2 — CO , 5,3 — CO_2 , 68,2 — H_2 , 0,3 — O_2 (остальное N_2)

избытком СО для сильно дезактивированного катализатора, сохранившего примерно 0,1 первоначальной активности. Как видно, для «нормальной» кривой скорость синтеза метанола быстро убывает со временем контакта, что обусловлено торможением реакции образующейся водой. При избытке СО в синтез-газе снижение скорости наблюдается только при весьма малых временах контакта, затем наблюдаемая скорость реакции возрастает с временем контакта (!), т.е. кинетика реакции становится аномальной. При еще больших временах контакта наблюдаемая скорость реакции (производительность) проходит через максимум и в дальнейшем снижается с временем контакта.

Рост скорости синтеза метанола с увеличением времени контакта мог бы быть связан с ускорением реакции ее продуктами. Однако ни вода, ни метанол такого воздействия не оказывают. Это собственно видно и из «аномальных кривых», которые демонстрируют кратковременный начальный участок нормального снижения скорости синтеза. Другой причиной могло бы быть увеличение активности за счет окислительного воздействия образующейся воды на катализатор. Для проверки этого в исходный синтез-газ было добавлено 0,3 об.% кислорода (рис. 18, кривая 3). Кислород превращается в воду уже в начале слоя катализатора и способен сам или в виде воды окислять катализатор. Но, как видно, добавка кислорода не изменила ситуацию, но уменьшила скорость синтеза метанола за счет заметного увеличения концентрации воды в системе, что, кстати, подтверждает тормозящее действие воды в этих условиях.

Для характеристики ситуации следует иметь в виду, что направление реакции водяного газа зависит от времени контакта. При малых временах контакта из-за отсутствия воды в реакционной смеси эта реакция протекает в сторону восстановления CO_2 в СО. Затем вода в системе накапливается, главным образом, из-за ее выделения при синтезе метанола, и при больших временах контакта преимущественно реализуется обратная реакция — конверсия СО водой.

Расчет соотношения между текущими концентрациями компонентов и равновесием реакции водяного газа показал, что начало роста скорости синтеза метанола реализуется после точки, в которой указанное соотношение становится близким к равновесному и после которой начинает превалировать конверсия СО водой. После этого результата не оставалось сомнений, что рост скорости синте-

за метанола со временем контакта обусловлен влиянием конверсии СО водой, т.е. что указанные реакции протекают как сопряженные. Тогда влияние сопряжения должно наблюдаться и для свежеевосстановленного катализатора, где оно может остаться незамеченным, так как равновесие водяного газа на нем достигается при весьма малых временах контакта.

Результаты соответствующего эксперимента представлены на рис. 19. Как видно, на кинетической кривой синтеза метанола при малых временах контакта появляется «ступенька», которой соответствует максимальная скорость конверсии СО водой. Эта «ступенька» хорошо воспроизводится в параллельных опытах. Очевидно, что превращения СО по реакции конверсии обуславливают появление дополнительного маршрута синтеза метанола, который должен приводить к увеличению концентрации комплексов zCO_2 .

Существование дополнительного (кроме адсорбционного замещения) пути взаимных превращений комплексов zH_2O и zCO_2 , связанного с реакцией водяного газа, представляется естественным, поскольку именно исходя из этих комплексов протекают реакции восстановления CO_2 в СО и конверсия СО водой. Однако, он не может быть связан с непосредственным гидрированием СО в метанол, как следует из опытов с ^{14}C (в том числе при избытке СО в смеси, см. табл. 1). Это явно создает трудности в построении схемы подобного процесса. Возможные реакции превращений адсорбиро-

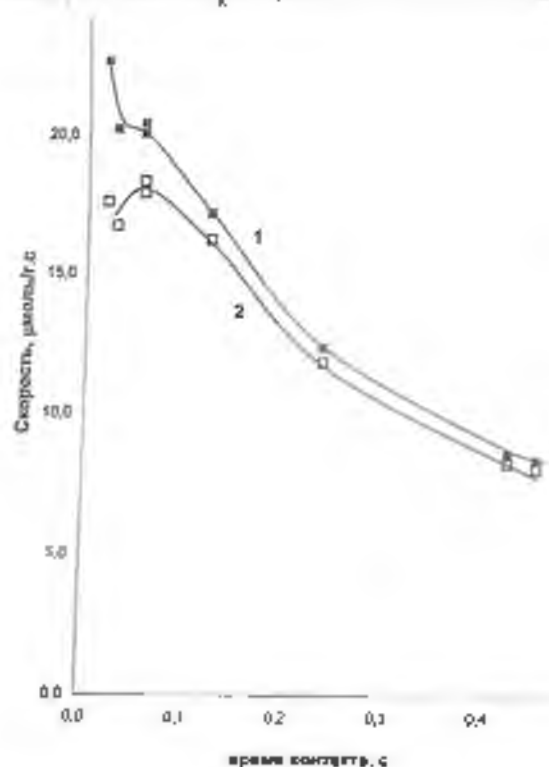
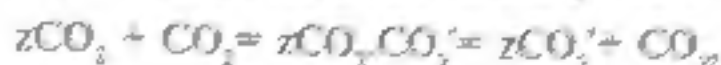


Рис. 19. Зависимость скорости синтеза метанола на свежеевосстановленном катализаторе (1) и конверсии СО водой (2) в проточном реакторе от времени контакта (240°C , 5 МПа, состав синтез-газа, об. %: 18,3 — СО, 3,2 — CO_2 , 77 — H_2 , остальное N_2)

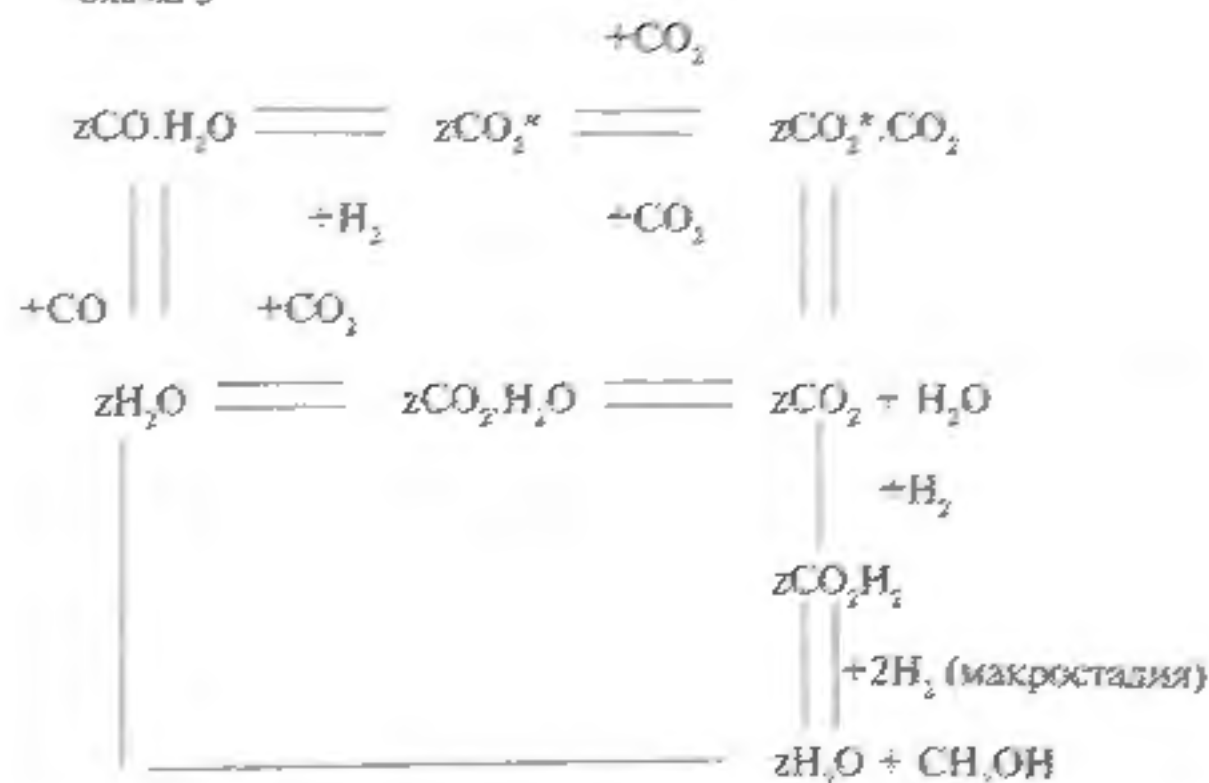
важных CO_2 и H_2O были рассмотрены выше (динамика их динамики). В качестве базовой может быть использована одна из реакций (8) или (16). Первая из них приводит к охлаждению центра, последующая абсорбция на котором CO_2 и H_2O из газовой фазы может действительно изменить соотношение между $z\text{H}_2\text{O}$ и $z\text{CO}_2$ на активных центрах. Реакция (16) приводит к образованию $z\text{CO}_2$, который, судя по предыдущему, не может превратиться в метанол (иначе в метанол перейдет углеродная метка CO). Следовательно, требуется дополнительная стадия его обмена с газовой фазой. Этот обмен может, например, происходить по реакции



записанной по аналогии с установленными превращениями поверхностных соединений.

В итоге проведенных рассуждений можно записать общую схему превращений, приводящих к синтезу метанола и включающих также стадии реакции водяного газа в виде схемы 3, где знаком * обозначена вторая форма CO_2 . Верхняя строка схемы настроена в соответствии с только что проведенными рассуждениями, остальная ее часть идентична схеме 2.

Схема 3



Кинетическая модель синтеза метанола, построенная на базе этой схемы, и соответствующая компьютерная программа позволяют описать все известные кинетические данные по синтезу метанола и конверсии СО водой на катализаторах синтеза метанола, включая и «аномальную кинетику». Это, конечно, не является доказательством адекватности верхней строки схемы, проверка которой потребует дополнительных исследований.

В табл. 2. результаты компьютерного расчета по кинетическим уравнениям, базирующимся на схемах 2 и 3, сопоставлены с экспериментальными данными по синтезу метанола на промышленном Cu-Zn-Al-оксидном катализаторе 51-2 для двух серий опытов с резко различающимся составом синтез-газа (с преобладанием СО и с преобладанием CO_2), описание которых при использовании одних и тех же значений констант представляет наиболее трудную задачу для модели.

Таблица 2

Компьютерное моделирование синтеза метанола и сопутствующей реакции конверсии СО водой на основе теоретической кинетической модели, базирующейся на схемах 2 и 3 механизма реакций (промышленный катализатор 51-2, 240°C, 5,2 МПа)

Исходная смесь (объем.%): CO_2 — 23,5; СО — 0,1; H_2 — 76,4

Время контакта, с	$P_{\text{СН}_3\text{OH}}$, атм			$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм		
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет	
		схема 2	схема 3		схема 2	схема 3
0,015	0,25	0,25	0,22	0,40	0,38	0,40
0,034	0,38	0,38	0,36	0,59	0,57	0,65
0,069	0,52	0,54	0,51	0,90	0,81	0,90
0,127	0,64	0,72	0,67	1,22	1,09	1,18
0,237	0,86	0,99	0,88	1,53	1,47	1,51

Исходная смесь (объем.%): CO_2 — 3,3; СО — 18,2; H_2 — 77,9; N_2 — 0,6

Время контакта, с	$P_{\text{СН}_3\text{OH}}$, атм			$P_{\text{H}_2\text{O}}$, атм		
	Эксперимент	Расчет		Эксперимент	Расчет	
		схема 2	схема 3		схема 2	схема 3
1	2	3		4	5	
0,020	0,59	0,45	0,63	0,16	0,19	0,15

Приближенные таблица 2

1	2	3	4	5
0,029	0,78	0,60	0,33	0,17
0,057	1,36	1,08	1,36	0,19
0,126	3,06	2,20	2,84	0,30
0,240	4,39	3,89	4,24	0,21
0,428	5,44	6,21	5,73	0,23
0,457	5,95	6,52	5,91	0,24

Как видно, из приведенных данных, даже упрощенные уравнения дают приближенное описание совокупности двух реакций: расхождения расчетных и экспериментальных значений концентрации воды, определяемой балансом реакций синтеза метанола и конверсии СО водой, даже ниже аналогичных данных для концентрации метанола.

Учет сопряжения реакций заметно улучшает согласие расчетных и экспериментальных данных для обеих экспериментальных серий.

График рис. 20 иллюстрирует возможность описания аномальной кинетики синтеза, наблюдавшейся для сильно дезактивированных катализаторов, в рамках модели, учитывающей сопряжение реакций. Следует отметить, что аномальная (кривая 1) и «нормальная» (кривая 2) кинетические кривые, наблюдавшиеся для смесей различного состава, описываются при одном и том же наборе параметров.

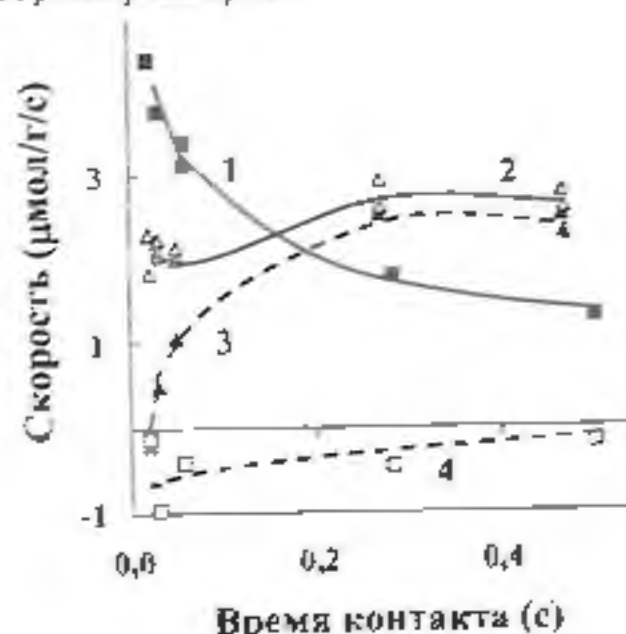


Рис. 20. Расчет данных кривых 1 (1, 3) и 2 (2, 4) рис. 18 для синтеза метанола (1, 2) и конверсии СО водой (3, 4): кривые — расчет, точки — эксперимент

Можно констатировать, что исследования реакции синтеза метанола позволили построить схему его механизма и на ее основе получить теоретическую кинетическую модель. Существенно, что модель одновременно дает описание и кинетики сопутствующей синтезу метанола реакции конверсии СО водой. Такой уровень характеристики особенностей процесса имеет не только чисто научное, но и прикладное значение, позволяя усовершенствовать технологию столь отработанного процесса, как синтез метанола [75].

* * *

Наряду с самостоятельным значением, синтез метанола является ключевой реакцией в прямом синтезе диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа, а также в схеме получения высокооктанового бензина из природного газа через ДМЭ. Совмещение синтеза метанола и его дегидратации при синтезе ДМЭ оказывается исключительно благоприятным, т.к. позволяет обойти термодинамические ограничения, характерные для «чистого» синтеза метанола. При этом превращение ДМЭ в бензин протекает легче, чем метанола (ДМЭ — промежуточное соединение на пути от метанола к бензину), и что еще важнее — более селективно. Это позволило создать схему прямой переработки природного газа в бензин, реализованную с участием ИИХС РАН на уровне опытной установки. Первая стадия — превращение метана в синтез-газ — осуществлена в ней в реакторе, созданном на базе ракетных технологий. Получаемый бензин характеризуется высоким экологическим качеством и соответствует не только действующим, но и планируемым нормам. Основные элементы технологии пригодны и для переработки любого углеродсодержащего сырья после его предварительного превращения в синтез-газ.

Работа выполнена при поддержке Программы поддержки научных школ (грант 00-15-97389), РФФИ (грант № 98-03-32186) и NEDO (грант № 98EA4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М. «Химия». 1990, 270 с.
2. Розовский А.Я., Лин Г.И. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 6. С. 854.

3. Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 3. С. 358.
4. Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Лин Г.И. и др. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 809.
5. Каган Ю.Б., Лин Г.И., Розовский А.Я. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 440.
6. Розовский А.Я., Каган Ю.Б., Лин Г.И. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1314.
7. Каган Ю.Б., Либеров Л.Г., Сливинский Е.В. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 221. С. 1093.
8. Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Либеров Л.Г. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. С. 1081.
9. Розовский А.Я., Лин Г.И., Либеров Л.Г. и др. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 3. С. 691.
10. Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Башкиров А.Н. и др. // III Международный симпозиум по гетерогенному катализу (Гетерогенный катализ). Варна. 1975. С. 282.
11. Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 97.
12. Розовский А.Я. // Усп. химии. 1989. Т. 58. Вып. 1. С. 68.
13. Кузнецов В.Д., Шуб Ф.С., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 932.
14. Chinchel G.C., Denni P.J., Parker D.G. et al. // Amer. Chem. Soc. Division of Fuel Chemistry Symposium on Methanol and Synthetic Fuels. Philadelphia Meeting. 1984.
15. Chinchel G.C., Denni P.J., Parker D.G. et al. // Appl. Catal. 1987. V. 30. № 2. P. 333.
16. Klier K. // Adv. Catal. 1982. V. 31. P. 243.
17. Minachev Kh. M., Kotyaev K. P., Lin G. I., Rozovskii A. Ya. // Catal. Lett. 1989. V. 3. P. 299.
18. Котяев К.П., Розовский А.Я., Лин Г.И. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 4. С. 1014.
19. Котяев К.П., Лин Г.И., Розовский А.Я. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 1. С. 225.
20. Котяев К.П. Дисс. ... канд. хим. наук. М. ИОХАН СССР. 1987, 127 с.
21. Momma N., Yasumori I. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 4. P. 1179.
22. Горшков С.В., Лин Г.И., Розовский А.Я. и др. // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. № 6. С. 896.
23. Шлегель Л., Гутшик Д., Розовский А.Я. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 1000.

24. Розовский А.Я., Вытнова Л.А., Третьяков В.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 5. С. 1351.
25. Розовский А.Я., Вытнова Л.А., Лин Г.И. и др. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1360.
26. Розовский А.Я., Вытнова Л.А., Третьяков В.Ф. и др. // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1401.
27. Vedage S.A., Pitchai R., Herman R.G., Klier K. // Proc. 8 Intern. Congr. on Catalysis. Berlin. 1984. V. 2. P. 47.
28. Лин Г.И., Розовский А. Я., Микая А.И., Заикин В.Г. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 4. С. 890.
29. Liu G.L., Willcox D., Garland M., Kung H.H. // J. Catal. 1985. V. 96. № 1. P. 251.
30. Chinchu G.S., Waugh K.S., Whan D.A. // Appl. Catal. 1986. V. 25. №. 1. P. 101.
31. Waugh K.S. // Appl. Catal. 1988. V. 43. №. 2. P. 315.
32. Denise B., Sneed R.P.A., Beguin B., Cherifi G. // Appl. Catal. 1987. V. 30. № 2. P. 353.
33. Bowker M., Hadden R.A., Houghton H., Hyland J.N.K., Waugh K.S. // J. Catal. 1988. V. 109. № 2. P. 263.
34. Pan W.X., Cao R., Roberts D.L., Griffin G.L. // J. Catal. 1988. V. 114. № 2. P. 440.
35. Robinson W.R.A.M., Mol J.C. // Appl. Catal. 1988. V. 44. №. 1—2. P. 165.
36. Bursh R., Chappell R.J. // Appl. Catal. 1988. V. 45. №. 1. P. 131.
37. Fujitani T., Nakamura I., Watanabe T., Uchijima T., Nakamura J. // Catalysis Lett. 1995. V. 35. № 3—4. P. 297.
38. Nakamura J., Uchijima T., Kanai Y., Fujitani T. // Catal. Today. 1996. V. 28 (3). P. 223. (May 25)
39. Nakamura I., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J. // J. Vac. Sci. Technol. A 1996. V. 14. № 3, Part 2. P. 1464.
40. Kanai Y., Watanabe T., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J. // Catal. Lett. 1996. V. 38. № 3—4. P. 157.
41. Fujitani T., Matsuda T., Kushida Y., Ogihara S., Uchijima T., Nakamura J. // Catalysis Lett. 1997. V. 49. № 3—4. P. 175.
42. Nakamura I., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J. // Surface Sci. 1998. V. 400. № 1—3. P. 387.
43. Nakamura I., Nakano H., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J. // Surface Sci. 1998. V. 404. № 1—3. P. 92.
44. Kakumoto T., Watanabe T. // Catal. Today. 1997. V. 36. № 1. P. 33.

45. Lepeltier F., Chaumette P., Kiennemann A., Saussey J., Lavalley J.C. // *J. Chim. Phys. Phys-Chim. Biol.* 1996. V. 93. № 7—8. P. 1376.
46. Spencer M.S. // *Catal. Lett.* 1998. V. 50. № 1—2. P. 37.
47. Chen H.B., Liao D.W., Yu L.J., Yi J., Zhang H.B., Tsai K.R. // *J. Chin. Chem. Soc.* 1998. V. 45. № 5. P. 673.
48. Yang Y.Q., Lin Z.Y., Che C.Z., Yuang Y.Z., Lin R.C., Dong Y.Q. // *Chem J Chinese Univ-Chinese* 1997. V. 18. № 1. P. 103.
49. Yurieva T.M., Plyasova L.M., Makarova O.V., Krieger T.A. // *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1996. V. 113. № 3. P. 455.
50. Yoshihara J., Campbell S.T. // *J. Catal.* 1996. 161. № 2. P. 776.
51. Li J.T., Zhang W.D., Gao L.Z., Gu P.Y., Sha K.Q., Wan H.L. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1997. V. 165. № 1-2. P. 411.
52. Shen B.R., Han J.H., Sun Q., Fan K.N., Gu C.X., Deng J.F. // *Chem. J. Chinese Univ-Chinese*. 1997. V. 18. № 12. P. 2038.
53. Nomura N., Tagawa T., Goto S. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1998. V. 63. № 1. P. 21.
54. Schilke T.C., Fisher I.A., Bell A.T. // *Catal. Lett.* 1998. V. 54. № 3. P. 105.
55. Fisher I.A., Bell A.T. // *J. Catal.* 1998. V. 178. № 1. P. 153.
56. Klenev D.O., Kryukova G.N., Plyasova L.M. // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. № 7. P. 1665.
57. Аглышников А.А., Ануфриенко В.Ф., Розовский А.Я. и др. // *Кинетика и катализ*. 1999. Т. 40. № 1. С. 129.
58. Moriera C., Giamello E., Cerrato G., Centi G., Perathoner S. // *J. Catal.* 1998. V. 179. № 1. P. 111.
59. Hudden R.A., Sakakini B., Tabatabaei J., Waugh KC // *Catal. Lett.* 1997. V. 44. № 3—4. P. 145.
60. Матышак В.А. // *Кинетика и катализ*. 1997. Т. 38. № 3. С. 432.
61. Fujita S., Usui M., Ito H., Takezawa N. // *J. Catal.* 1995. V. 157. № 2. P. 403.
62. Nemura N., Tagawa T., Goto S. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1998. V. 166. № 2. P. 321.
63. Li J.T., Zhang W.D., Gao L.Z., Gu P.Y., Sha K.Q., Wan H.L. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1997. V. 165. № 1—2. P. 411.
64. Chen H.Y., Chen L., Lin J., Fan K.L., Li J. // *J. Phys. Chem. B* 1998. V. 102. № 11. P. 1994.
65. Weigel J., Frohlich C., Baiker A., Wokaun A. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1996. V. 140. № 1. P. 29.
66. Ortelli E.E., Weigel J.M., Wokaun A. // *Catal. Lett.* 1998. V. 54. № 1—2. P. 41.

67. Kilo M., Weigel J., Wokaun A., Koeppel R.A., Stoeckli A., Baiker A. // *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1997. V. 126. № 2–3. P. 169.
68. Sun Q., Liu C.W., Pan W., Zhu Q.M., Deng J.F. // *Appl. Catal. A-Gen.* 1998. V. 171. № 2. P. 301.
69. Lepeltier F., Chaumette P., Saussey J., Bettahar M.M., Lavalley J.C. // *J. Mol. Catal. A-Chem.* 1998. V. 132. № 1. P. 91.
70. AmeNemiya Y., Tagawa T. // 8 Intern. Congr. on Catalysis. Berlin, Proc. 1984. V. 2. P. 557.
71. Матышак В.А., Хоменко Т.И., Лин Г.И. и др. // *Кинетика и катализ.* 1999. Т. 40. № 2. С. 295.
72. Мочалин В.П., Лин Г.И., Розовский А.Я. // *Хим. пром-сть.* 1984. № 1. С. 11.
73. Малиновская О.А., Розовский А.Я., Золотарский И.Н. и др. // *Кинетика и катализ.* 1987. Т. 28. № 4. С. 970.
74. Лин Г.И., Котяев К.П., Розовский А.Я. // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39. № 6. С. 869.
75. Патент РФ № 2181117 (2002 г.).

**ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ
В ОКСИГЕНАТЫ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ**
(В.С. Арутюнов, ИХФ РАН)

Введение

Проблема конверсии углеводородных газов в жидкие химические продукты в течение всего лишь нескольких лет превратилась из ограниченной технологической задачи в одну из наиболее важных глобальных проблем мировой экономики. Произошедшее на рубеже веков резкое увеличение цены на нефть отразило наконец-то созревшее понимание большинством основных действующих лиц мировой экономики того факта, что из земных недр уже извлечена половина первоначальных запасов жидких углеводородов, и следовательно, добыча постепенно начнет сокращаться, а дешевой нефти уже не будет.

Хорошо известные экологические и технологические проблемы современной угольной отрасли и атомной энергетики ограничивают их роль в энергобалансе грядущего века. Кроме того, пока не просматриваются реальные пути их широкомасштабного использования для удовлетворения постоянно растущих потребностей в сырье для нефтехимической промышленности и моторного топлива для транспорта. Возможность промышленного использования возобновляемых источников энергии (солнечной, ветровой и т.д.) в ближайшем будущем маловероятна из-за очень низкой плотности потока энергии [1]. Из-за низкой эффективности сельскохозяйственного производства по сравнению с другими отраслями и возрастающим дефицитом площадей для производства продовольственных культур трудно рассчитывать на широкое использование растительной биомассы для промышленного производства энергии. В этих условиях, естественно, растет интерес к перспективам замены нефтяного сырья природным газом.

Изменению положения газовой отрасли на мировом рынке энерго- и нефтехимических ресурсов в большой степени способствовало также определенное развитие представлений о генезисе и величине запасов природного газа в земной коре. Достаточно веские основания позволяют считать, что доминирующую роль в

образовании существующих запасов играют не биогенные процессы образования метана в результате деятельности метаногенных бактерий, а продолжающаяся дегазация нашей планеты. В результате, до 2 трлн м³ газа (это уровень его современной мировой добычи) ежегодно поступает в земную кору и затем частично теряется атмосферой [2]. Это позволяет рассматривать природный газ как, по крайней мере, частично возобновляемый ресурс, что в корне меняет его положение в свете усилий по разработке путей устойчивого развития цивилизации в течение последующего периода. Кроме того, наряду с увеличением разведанных мировых запасов традиционного природного газа, составляющих около 150 трлн м³ (потенциальные запасы превышают эту величину примерно в пять раз) [3], имеются огромные нетрадиционные ресурсы природного газа. Запасы шахтного метана оцениваются примерно в такую же величину как и традиционные запасы, а его ежегодная добыча в США уже достигла 35 млрд м³. Но главный потенциальный резерв — запасы природного газа в виде твердых газовых гидратов, по оценкам, на два порядка превышающие запасы традиционного газа [4]. Поэтому природный газ становится одним из главных ресурсов человечества на достаточно продолжительный период.

Однако для реального увеличения роли природного газа в качестве энергоносителя и нефтехимического сырья необходимо практическое решение двух сложнейших и взаимосвязанных проблем. Хорошо известно, что трубопроводный транспорт газа связан с огромными капитальными затратами, а расход энергии на транспортировку на большие расстояния превышает 10–15% добываемого газа. Большинство вновь открываемых и осваиваемых традиционных газовых и газогидратных месторождений расположено в удаленных регионах или на морском шельфе, что делает проблему рентабельной транспортировки критической. А транспорт и промышленность отчаянно нуждаются в экологически чистом жидком топливе и сырье. Рентабельная конверсия природного газа в жидкие углеводородные продукты непосредственно в местах его добычи открыла бы путь решения обеих задач.

Существуют два принципиально различных пути преобразования газообразных углеводородов в жидкие углеводородные продукты, которые применяются или применялись в промышленном масштабе. Первый — это современный двухстадийный технологический процесс, в котором на первой стадии осуществляют кон-

версию метана в синтез-газ, а на второй проводят каталитический синтез целевых продуктов, используя полученный синтез газ в качестве сырья. В настоящее время это единственный процесс, применяемый в промышленном масштабе и один из наиболее отработанных многотоннажных химических процессов, начало которого восходит к работам Фишера и Троппа в 20-х годах прошлого века. Достоинства и недостатки процесса хорошо известны. К последним необходимо отнести, в первую очередь, сложность технологической схемы и значительные энергозатраты. Негативное влияние этих факторов в значительной степени преодолевается путем наращивания мощности производства, что трудно совместимо с реальными условиями и потребностями современных газопромыслов.

Второй — это одностадийный процесс прямого окисления углеводородных газов в метанол, формальдегид и другие оксигенаты. Исторически оба процесса возникли практически одновременно в начале XX века как ответ на запросы бурно развивавшейся промышленности и в конце 30-х — начале 40-х годов одновременно достигли уровня, позволившего начать их промышленное внедрение. Однако, в то время как процесс, базирующийся на конверсии метана в синтез-газ, продолжает успешно развиваться, последний завод, использовавший технологию прямого окисления, был закрыт в середине 50-х годов. Ниже мы попытаемся проанализировать причины столь различной судьбы этих процессов и перспективы промышленного возрождения технологии прямого окисления углеводородов.

Рассматриваемые процессы отражают два различных подхода к преодолению того весьма неприятного для газохимии обстоятельства, что основной компонент природных газов — метан — в химическом отношении является довольно стабильной молекулой. Он значительно менее реакционноспособен, чем все остальные углеводороды и целевые продукты их переработки, за исключением оксидов углерода. Поэтому на основе термодинамически равновесных процессов можно обеспечить высокую степень конверсии метана только в оксиды углерода. И современная газохимия активно использует этот обходной путь, расплачиваясь большими затратами энергии и технологической сложностью процесса. Поэтому не прекращаются и, видимо не прекратятся до промышленной реализации, поиски на более прямом и менее энергозатратном пути прямого окисления. Но точно также очевидно, что на этом пути принципиально вряд ли могут быть достигнуты те практически

предельные степени конверсии и селективности, которые получены при производстве синтез-газа.

Интересно проанализировать, почему столь разнó сложилась судьба этих технологий. Видимо, основная причина в различных фундаментальных основах, на которых базируются рассматриваемые процессы. Научный фундамент высокотемпературной конверсии метана в синтез-газ — это классическая термодинамика, которая к тридцатым годам уже была одной из наиболее развитых и практически завершённых областей физики. Прямое неполное окисление — это принципиально неравновесный, кинетический процесс, а в 30-е годы прошлого века химическая кинетика ещё делала только первые шаги: только что появилась теория разветвлённо-цепных реакций. А «героический» период этой науки продолжался вплоть до 60-х годов. До сих пор остаётся ещё много вопросов, связанных с окислением простейшего углеводорода — метана, кинетическое изучение и анализ механизма прямого неполного окисления которого началось только в конце 80-х годов, а к детальному изучению механизма окисления более сложных углеводородов, по сути, ещё только приступают. И хотя многое удалось понять, остаётся ещё достаточно много неясных вопросов. Поэтому будущий прогресс этой технологии в значительной степени зависит от прогресса в кинетических исследованиях.

Сейчас складываются благоприятные условия для возвращения на «большую арену» метода прямого окисления. Помимо быстро улучшающейся конъюнктуры для процессов газ—жидкость, кинетические исследования последних лет позволяют более эффективно совершенствовать технологию процесса. В табл. 1 приведены основные этапы развития работ по изучению метода прямого окисления метана. После появления в самом начале прошлого века работ Бона с сотрудниками, показавших принципиальную возможность получения ценных кислородсодержащих продуктов (оксигенатов) прямым окислением метана, довольно быстро появились работы различных авторов, в которых была получена достаточно высокая селективность образования метанола путём прямого газофазного окисления метана при высоких давлениях [см. 5, 6]. Наиболее систематические экспериментальные исследования окисления метана и его ближайших гомологов (этана и пропана), позволившие установить основные кинетические закономерности этого процесса и достаточно хорошо представить его практические возможности, были выполнены в 30-х годах прошлого века Нильт-

том и его группой. И тогда же появились первые патенты по получению метанола, формальдегида, муравьиной кислоты и др. продуктов окислением метана при высоких давлениях.

В настоящее время нет действующих производств, базирующихся на этой технологии, но в 40—50-х годах XX века в США, Канаде, Румынии на ее основе работало несколько заводов по производству метанола, формальдегида и ацетальдегида. В годы войны они обеспечивали почти четверть потребности США в метаноле. Из отечественных экспериментальных работ по прямому окислению метана в метанол и формальдегид необходимо отметить работы М.С. Фурмана в 40—50-х годах (ГИАП), а также В.И. Атрошенко и его сотрудников (Харьковский политехнический институт). На базе этих работ 80-х годах была создана Шебелинская опытно-промышленная установка (УКРНИИГАЗ), на которой в 1985—1995 гг. был выполнен большой объем экспериментальных исследований, показавших реальность и высокую надежность процесса прямого окисления.

Развитие теоретических представлений о механизме процесса

Широкий интерес к проблеме возобновился после опубликования в 1985 г. статьи канадского исследователя Х.Д. Гессера [7], объявившего о получении очень высокого выхода метанола в этом процессе. Хотя в последствии эти данные независимыми исследованиями не подтвердились, интерес к проблеме уже не ослабевал.

Принципиальное значение в развитии работ по прямому окислению метана в метанол сыграла разработанная в 1988 г. в ИХФ РАН проф. В.И. Веденеевым с сотрудниками [8] количественная модель неполного окисления метана при высоких давлениях. В последствии в 1990—2001 гг. при участии сотрудников и с использованием экспериментальной базы ИХФ РАН (Москва), ИПХФ РАН (Черноголовка), УКРНИИГАЗ (Харьков) и МЕТАНОЛПРОЕКТ (Северодонецк) был выполнен большой комплекс экспериментальных работ по систематическому изучению процесса. В результате этих исследований и проведенного кинетического моделирования сформировались основные представления о кинетике прямого окисления метана [5, 6].

1. Неполное окисление метана при высоких давлениях является вырожденным разветвленно-цепным процессом с очень короткой цепью и значительным периодом индукции. Разветвление осуществляется за счет нескольких параллельных реакций, ни одна из

которых не является доминирующей. Минимальный детальный механизм включает около 70 элементарных реакций. Реакции, играющие наиболее важную роль на начальной стадии процесса приведены в табл. II.

2. Процесс состоит из трех основных стадий (рис. 1). Короткая начальная стадия является разветвленно-цепной реакцией с явно выраженной S-образной кинетической зависимостью роста концентрации радикалов от времени. Вторая стадия представляет собой квазистационарную разветвленно-цепную реакцию с квадратичным обрывом цепей, на которой происходит медленное накопление промежуточных продуктов и медленный разогрев. На третьей стадии происходит быстрое самоускорение за счет разветвления на продуктах реакции и теплового разогрева. Именно квадратичное взаимодействие метилпероксидных радикалов по реакциям 6 и 7 (табл. II), обеспечивающее квазистационарный режим разветвленно-цепного процесса, может рассматриваться как его наиболее важная характерная особенность. Две первые стадии в сумме могут рассматриваться как задержка воспламенения, происходящего на третьей стадии за счет роста скорости разветвления при взаимодействии пероксидных радикалов с продуктами, образовавшимися в основном на второй стадии (реакции 18, 19, 38, 40, 48).

3. Нелинейные процессы взаимодействия цепей определяют существование, по крайней мере, двух квазистационарных режимов окисления с различием в скоростях в $\sim 10^4$ раз и критическим переходом между режимами при изменении параметров реакции, например, давления (рис. 2).

4. Рост давления приводит к быстрому росту скорости окисления (рис. 3), что делает возможным проведение газофазного некаталитического процесса. При высоких давлениях реакция переходит в стационарный разветвленно-цепной режим, и именно это является основным фактором, определяющим возможность создания на ее основе газофазного технологического процесса. Таким образом, роль давления состоит в переводе системы в квазистационарный режим, обеспечении высокой скорости реакции при относительно низких температурах, а также в минимизации роли гетерогенных процессов на поверхности реактора, приводящих к образованию продуктов глубокого окисления.

5. Теоретический анализ и экспериментальные исследования показали, что скорость процесса уменьшается с ростом концент-

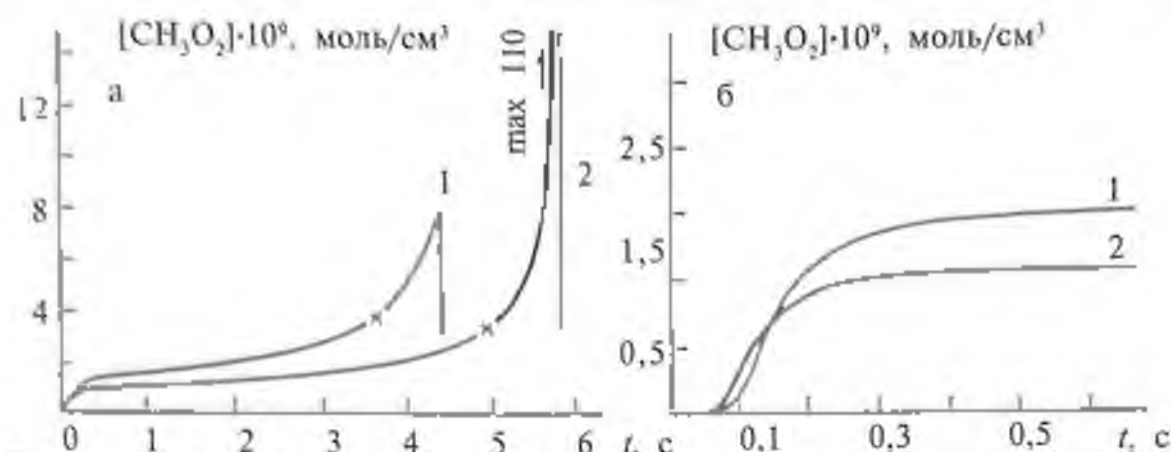


Рис. 1. Расчетная зависимость концентрации метилпероксидных радикалов от времени для всего процесса (а) и для первой и начала второй фазы задержки воспламенения (б). $PCH_4 = 8,2$ МПа и $T = 406^\circ C$. 1 — $PO_2 = 0,18$ МПа; 2 — $PO_2 = 0,85$ МПа; Знаком «х» отмечен момент окончания задержки воспламенения

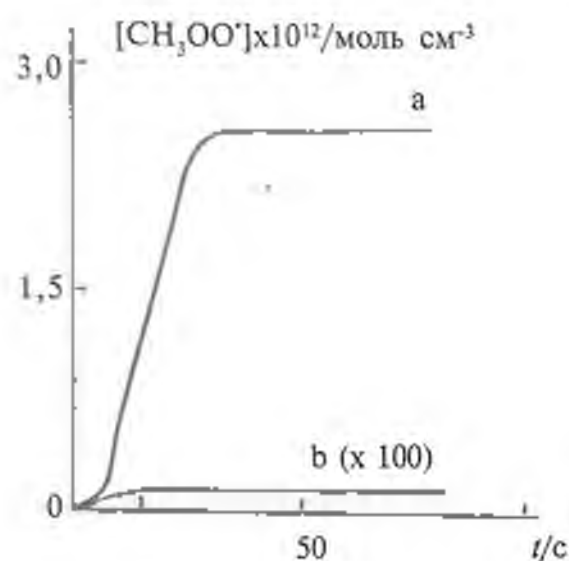


Рис. 2. Кинетика накопления метилперекисных радикалов при $T = 650$ К. а — $P = 3$ атм; б — $P = 4$ атм

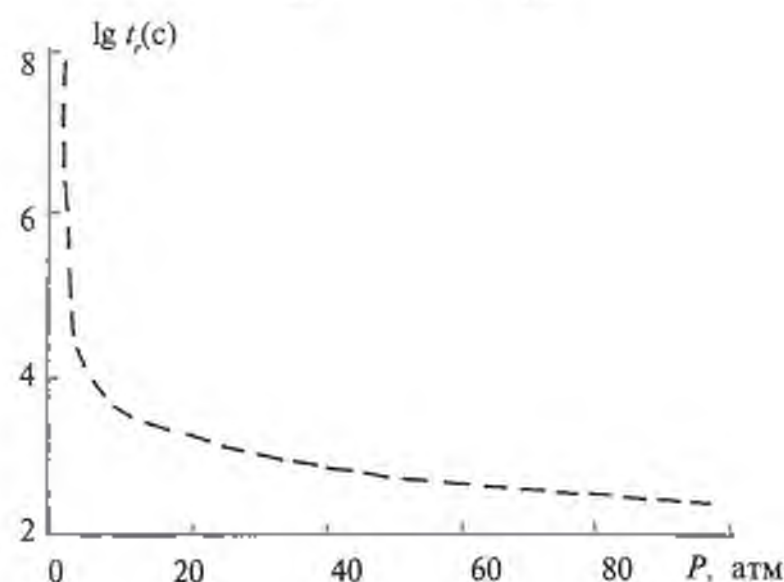


Рис. 3. Зависимость времени реакции от (t_r) от давления при $T = 650$ К

рации кислорода в диапазоне его концентраций до ~10% (рис. 4), т.е. в этой реакции кислород формально ведет себя как ингибитор, уменьшая скорость разветвления. Это является одним из факторов, диктующих необходимость снижения концентрации кислорода, по крайней мере, на начальном этапе реакции, для обеспечения высокой скорости процесса.

6. Другим положительным фактором при снижении концентрации кислорода является уменьшение разогрева. Было показано, что максимальный выход оксигенатов достигается при проведении реакции в квазизотермическом режиме при минимальном разогреве смеси. Повышению выхода оксигенатов также способствует максимальная степень однородности исходных реагентов в смеси, т.е. необходимо уделять внимание процессу перемешивания реагентов.

7. Одним из принципиальных преимуществ газофазного процесса является низкая чувствительность к различным примесям в исходном газе, в т.ч. соединениям, являющимся каталитическими ядами. Экспериментально показано, что небольшие (до 5%) примеси газофазных продуктов реакции (CO и H_2) и разбавление инертными газами (N_2) не влияют существенным образом на кинетику процесса. Примеси же высших углеводородов благоприятно влияют на рабочие параметры процесса, резко снижая рабочее давление и температуру и повышая селективность образования целевых продуктов и степень конверсии углеводородного газа. Видимо, здесь можно предполагать не только инициирование процесса, но и наличие элементов взаимного гомогенного катализа при окислении низших углеводородов.

8. Разветленно-цепная природа процесса позволила объяснить неудачу многочисленных попыток повысить его эффективность за счет гетерогенного катализа. На рис. 5 показана рассчитанная зависимость выхода метанола и времени реакции от скорости инициирования процесса. В условиях разветленно-цепного процесса для эффективного катализа необходимо, чтобы скорость генерации радикалов на катализаторе была сопоставима со скоростью их генерации в гомогенных реакциях разветвления, т.е. превышала скорость гомогенного зарождения в 10^5 — 10^{10} раз. Возможность существования таких катализаторов до сих пор не была показана.

9. Интересной особенностью низкотемпературного окисления метана является то, что в этой реакции, как и при окислении более тяжелых алканов, были обнаружены холодные пламена и

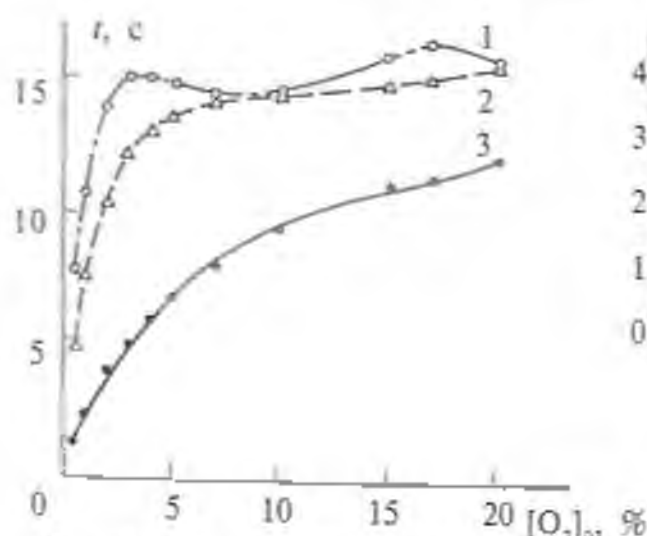


Рис. 4. Расчет времени превращения 5% (1), 50% (2) и 95% (3) кислорода в реагирующей смеси. $T = 693$ К. $P = 10$ атм

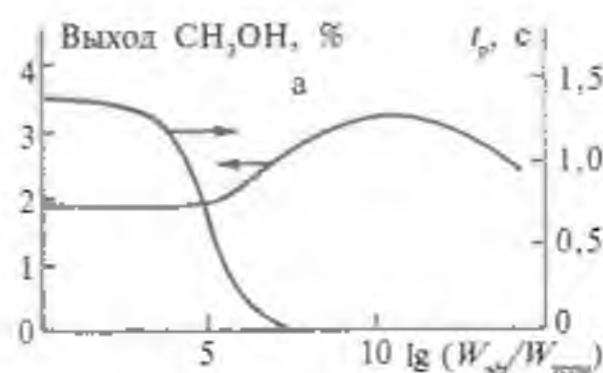


Рис. 5. Рассчитанные выход метанола и время реакции t_r при изменении отношения скорости эффективной гомогенной генерации радикалов CH_3 к скорости их гомогенной термической генерации $W_{\text{эф}}/W_{\text{терм}}$. $T = 683$ К. $P = 100$ атм, $\text{CH}_2 : \text{O}_2 = 19 : 1$

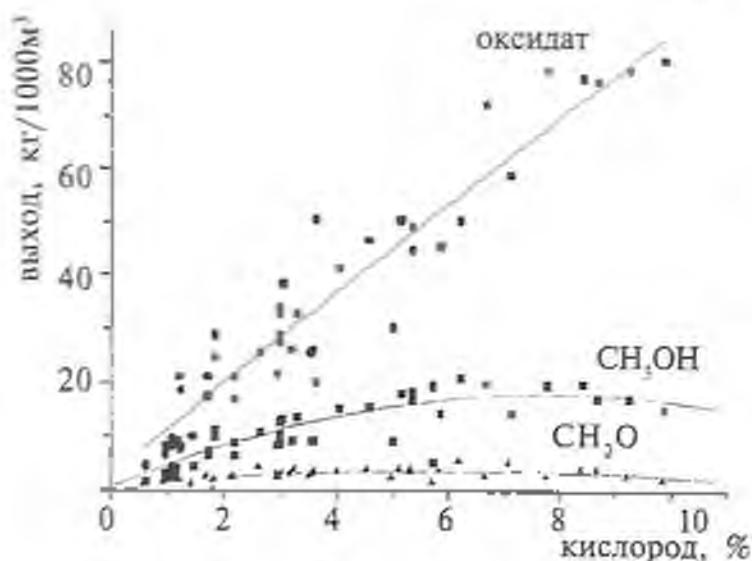
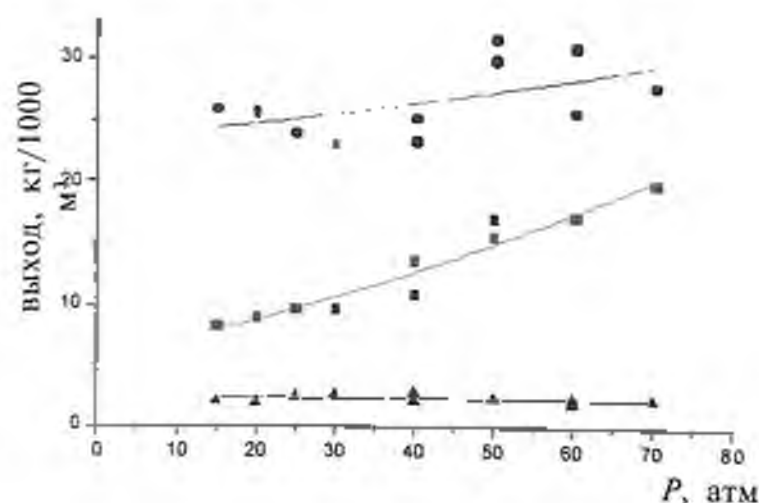


Рис. 6. Зависимость выхода жидкофазных продуктов окисления от начальной концентрации кислорода в реакторе с кварцевой поверхностью. $P = 80$ атм, $T = 550^\circ\text{C}$. ● — сумма жидких продуктов (оксидат); ■ — метанол; ▲ — формальдегид

Рис. 7. Зависимость выхода жидкофазных продуктов окисления от давления в реакторе с кварцевой поверхностью. $[\text{O}_2]_0 = 3,6\%$, $T = 550^\circ\text{C}$. ● — вода; ■ — метанол; ▲ — формальдегид



область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Возможность практического использования этих режимов сейчас изучается. Эта малоизученная область оставляет большой простор для дальнейших исследований, в т.ч. потенциальную возможность обнаружения новых (в т.ч. периодических) режимов окисления с возможностью получения принципиально иного состава продуктов или значительно более высокого их выхода.

Экспериментальные результаты

В настоящее время проведен большой комплекс систематических исследований по неполному газофазному окислению метана, этана и их смесей при высоких давлениях. Работы проводили на установках различного масштаба с расходом газа от нескольких литров до $1000 \text{ м}^3/\text{ч}$ и реакторами диаметром от 5 до 30 мм. Исследовалось влияние материала поверхности реактора, в частности, покрытие стенок из нержавеющей стали кварцевыми вставками. Работали как с заранее перемешанными газами, так и при их смешении непосредственно в реакторе. Использовали предварительный нагрев и нагрев в самом реакторе. В качестве окислителя использовали и кислород и воздух. Весь комплекс полученных экспериментальных результатов хорошо согласуется между собой и с результатами кинетического моделирования процесса, что свидетельствует о достаточно хорошем понимании его кинетики, отсутствии принципиальных проблем при масштабировании процесса и практически полной воспроизводимости результатов при сопоставимых условиях.

Ниже приведены некоторые результаты, полученные на экспериментальной установке Технологического отдела ИПХФ РАН. На рис. 6 показана зависимость выхода основных жидких продуктов окисления от концентрации кислорода, а на рис. 7 аналогичная зависимость от давления. Изменение температуры процесса в пределах $100\text{--}120^\circ\text{C}$ не сильно влияет на выход продуктов, однако перегрев выше $580\text{--}600^\circ\text{C}$ нежелателен и может приводить, особенно в жирном газе, к сажеобразованию. Концентрация целевых продуктов в выделяемой жидкости составляет около 50% при соотношении метанол/формальдегид примерно 10/1. Селективность их образования также составляет около 50%, остальные 50% приходится в основном на CO (и частично на CO_2), который может быть выделен из отходящего газа для последующего гидрирования. Таким образом, в настоящее время при давлении не выше 70 атм

даже при однократном проходе газа через реактор можно с уверенностью получать суммарный выход метанола и формальдегида более 20 кг/1000 м³ пропущенного сухого природного газа.

Присутствие даже небольших примесей более тяжелых углеводородов значительно снижает рабочую температуру и рабочее давление процесса, а также заметно повышает выход целевых продуктов, в первую очередь формальдегида и этанола. На рис. 8 показана зависимость выхода жидких продуктов прямого окисления этана от давления. Хотя метанол остается основным жидкофазным продуктом окисления, концентрация которого в получаемом жидком оксидате достигает 40%, резко увеличивается концентрация формальдегида (до 15–20%) и этанола (до 15%).

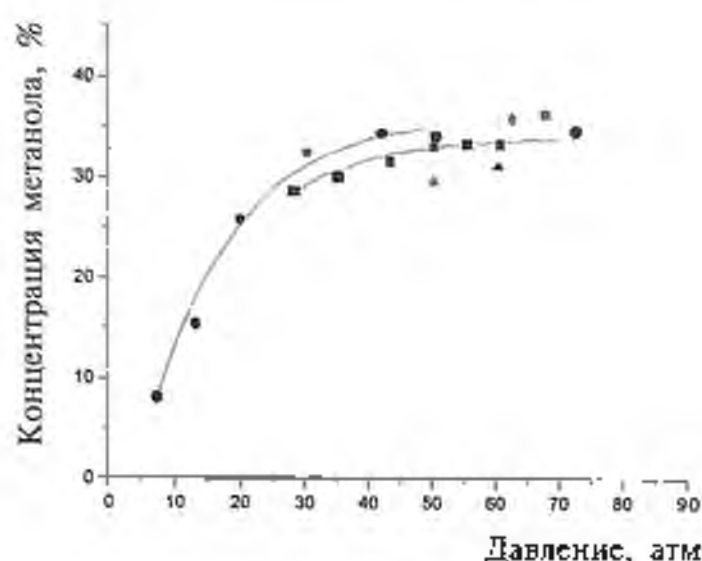


Рис. 8. Зависимость концентрации метанола в жидкофазных продуктах окисления (оксидате) смеси этана и азота от давления. ■ — этан — 20%, O₂ — 5%; ▲ — этан — 10%, O₂ — 5%; ● — этан — 28%, O₂ — 10%

Значение процесса для современной экономики и экологии

Уникальные условия России: обилие газовых месторождений, удаленных от основных транспортных артерий и центров промышленной инфраструктуры, суровый климат, требующий больших количеств метанола для предотвращения гидратообразования при добыче и транспортировке природного газа, и высокая стоимость его доставки в районы промыслов диктуют необходимость создания альтернативной малотоннажной технологии переработки углеводородов, ориентированной непосредственно на районы газодобычи.

Прямая некаталитическая окислительная конверсия углеводородных газов позволяет получать целевой продукт непосредственно в первой стадии и без дополнительных затрат энергии. Отсутствие катализатора упрощает процесс и снижает требования к со-

ставу и предварительной очистке используемого углеводородного сырья. В частности, возможно использование газов с высоким содержанием тяжелых гомологов метана, повышающих вероятность сажеобразования или закоксовывания катализатора, а также газов с небольшой примесью серы и других соединений, являющихся каталитическими ядами.

Одностадийность процесса, принципиальное отсутствие энергозатрат на его проведение, гибкость в отношении сырья и качества его очистки значительно упрощают состав и конструкцию необходимого технологического оборудования, что позволяет существенно снизить удельные капитальные и минимальную единичную мощность агрегатов, делающую процесс рентабельным, повысить степень его автоматизации и снизить требования к квалификации обслуживающего персонала.

Сейчас по экономическим соображениям основные зарубежные компании вынуждены ориентироваться на крупные комплексы по химической переработке природного газа производительностью в сотни тысяч тонн в год и стоимостью в сотни миллионов долларов [9]. Однако не более 2% крупнейших газовых месторождений мира могут служить сырьевой базой для таких предприятий [10]. Создание малотоннажной газохимии на основе прямого окисления природного газа открывает возможность рентабельной эксплуатации не только крупных комплексов, но и небольших установок заводского изготовления мощностью от 5—10 тыс. т/год, способных удовлетворять местные потребности на основе местных источников сырья. Например, часть установок могла бы быть ориентирована на прямое получение формальдегида (товарного формалина), который является более дорогим продуктом, чем метанол и получается в промышленности путем его каталитического дегидрирования, или на получение спиртово-метанольных смесей в качестве альтернативного моторного топлива.

Мобильность и гибкость таких установок в отношении месторасположения, источников и качества сырья, состава получаемых продуктов, возможность их максимального приближения к источникам сырья и местам потребления продукции, открывает возможность вовлечения в хозяйственный оборот мелких источников углеводородного сырья: небольших газовых месторождений, попутных нефтяных газов, газов нефтепереработки, шахтного метана, биогаза и т.д. Помимо использования нетрадиционных источников сырья, а также отходящих и сбросных углеводородных га-

зов, значительный экономический эффект может быть получен за счет сокращения транспортных расходов по доставке метанола к местам потребления, транспортировке природного газа к газоперерабатывающим предприятиям и сокращения выплат и штрафов за экологический ущерб при выбросе в атмосферу углеводородов или продуктов их факельного сжигания.

Вызывает большие сомнения экономическая целесообразность использования трубопроводного транспорта или технологии сжижения природного газа для его доставки на расстояния в тысячи километров от отечественных месторождений на побережье и шельфе Северного Ледовитого океана к предполагаемым центрам потребления, например, в Юго-Восточной Азии. Хотя мировой объем торговли сжиженным природным газом (СПГ) достиг уже 90 млрд $\text{м}^3/\text{год}$, современные технологии получения СПГ и его перевозка танкерами-рефрижераторами увеличивают цену газа на 50—55 долл./1000 м^3 , что менее рентабельно, чем его конверсия в жидкие продукты и последующая транспортировка. Только расход металла при транспортировке энергетического потенциала природного газа в виде синтетических жидких углеводородов (СЖУВ) может быть снижен в 2,5 раза по сравнению с трубопроводным транспортом и в 7 раз по сравнению с перевозкой в сжиженном виде [11].

Получаемый в результате прямого окисления жидкий продукт (смесь метанола с другими оксигенатами) после незначительного концентрирования может использоваться в качестве легко транспортируемого котлового или дизельного топлива, что может позволить на местном уровне решить проблему энергоснабжения богатых газом северных российских регионов, куда ежегодно завозится более 9 млн т жидкого топлива. Внедрение таких установок позволит повысить энергетическую безопасность отдельных регионов и страны в целом.

Низкие капитальные затраты и выгоды от решения экологических проблем способствуют быстрой окупаемости таких установок, что может явиться решающим фактором для их внедрения на отечественном рынке, а также в других развивающихся странах, не располагающих крупными финансовыми ресурсами. Газохимия на основе автоматизированных блочно-модульных установок прямого окисления углеводородных газов позволила бы обеспечить быстрый возврат капитальных вложений, что является важнейшим условием для привлечения инвестиций в такого рода проекты. Внедрение принципиально новой технологии в «большую» хи-

мно крайне важно для современной России и развивающихся стран. В условиях сложившегося глобального научно-технического отставания и недостатка финансовых ресурсов попытки догнать, а тем более обойти передовые страны на пути освоения традиционных технологий, почти наверняка, обречены на неудачу. Только развитие принципиально новых идей и подходов дает шансы завоевать передовые рубежи на рынке новых технологий.

Интерес к малотоннажным автоматизированным установкам на основе процесса прямого окисления углеводородных газов вряд ли ослабнет по мере развития крупнотоннажных процессов. Их применение позволит сократить объем экологически вредных выбросов углеводородов и продуктов их сжигания в факелах в атмосферу, составляющий при современных процессах нефте- и газодобычи и переработки около 4% от объема мировой добычи газа [12]. Это в основном газы с высоким содержанием C_2 - C_3 углеводородов, дающие в процессе прямого окисления высокий выход наиболее ценных продуктов.

Технологическая схема процесса

В настоящее время выполнена технологическая проработка двух базовых вариантов реализации процесса: циклического и проточного. Циклический процесс предназначен для максимально полной конверсии подаваемого углеводородного газа при отсутствии сторонних его потребителей. Принципиальным условием его проведения является использование в качестве окислителя кислорода. Использование циклического процесса наиболее целесообразно непосредственно на газовых месторождениях, особенно при высокой концентрации в газе высших гомологов метана и на нефтехимических комбинатах, получающих ограниченный объем газа для переработки и способных обеспечить полное выделение и использование всех жидкофазных и газофазных продуктов окисления. При этом на промыслах целесообразно ограничиться получением метанола-сырца с его последующей транспортировкой и переработкой в товарные продукты на более крупных нефтехимических комбинатах.

Проточный процесс технологически более прост, допускает использование в качестве окислителя воздуха и поэтому при определенных условиях может оказаться экономически более привлекательным по сравнению с циклическим процессом. Наиболее целесообразно его использование при наличии близкорасположенного

потребителя топливного природного газа, например ТЭЦ или газокomppressorной станции. Кроме того, он может быть использован для максимального упрощенного собственного производства метанола для промышленных нужд.

Сочетание проточного процесса получения метанола с крупной тепловой электростанцией в единое энергохимическое производство позволяет помимо рентабельного производства метанола попутно решить некоторые экологические проблемы эксплуатации ТЭЦ. Отходящие газы метанольного производства представляют собой природный газ, разбавленный примерно на 20—30% азотом воздуха. Использование их в качестве топлива для ТЭЦ позволяет без дополнительных затрат снизить выброс окислов азота примерно на 20%, в то время как существующие способы снижения концентрации окислов азота в дымовых газах ТЭЦ приводят к увеличению стоимости отпускаемой энергии на 0,5—2,0 цент./кВт·ч. При этом получаемый метанол, являющийся по своим свойствам эквивалентом нефтяного дистиллятного топлива, может быть использован в качестве экологически чистого резервного топлива, заменяя более дорогостоящий и экологически проблемный мазут. Дополнительным фактором, повышающим рентабельность процесса, является отбор природного газа на процесс непосредственно из магистрали высокого давления без дополнительного компримирования.

Ниже дано описание процесса (рис. 9) получения метанола из сухого природного газа производительностью 25 тысяч т метанола/год с рециркуляцией окисляемого газа. Питающий компрессор забирает природный газ из магистрали и подает его на вход циркуляционного компрессора, дожимающего циркулирующий газовый поток от 65 атм до рабочего давления 75 атм. Нагретый в теплообменнике газ-газ теплом реакционной газовой смеси до рабочей температуры 450°C циркулирующий газовый поток поступает на вход секционированного реактора-генератора, куда одновременно подается кислород. Пройдя три стадии окисления и теплообменник газ-газ, реакционный газ охлаждается в теплообменнике газ-жидкость и поступает на стадию сепарации, где выделяются жидкие продукты реакции. Газовая фаза после отделения CO и CO_2 вновь поступает на вход циркуляционного компрессора. Выделенный оксид углерода может быть использован в химическом производстве, в том числе для получения дополнительного количества метанола путем каталитического гидрирования. Жидкий метаноль-

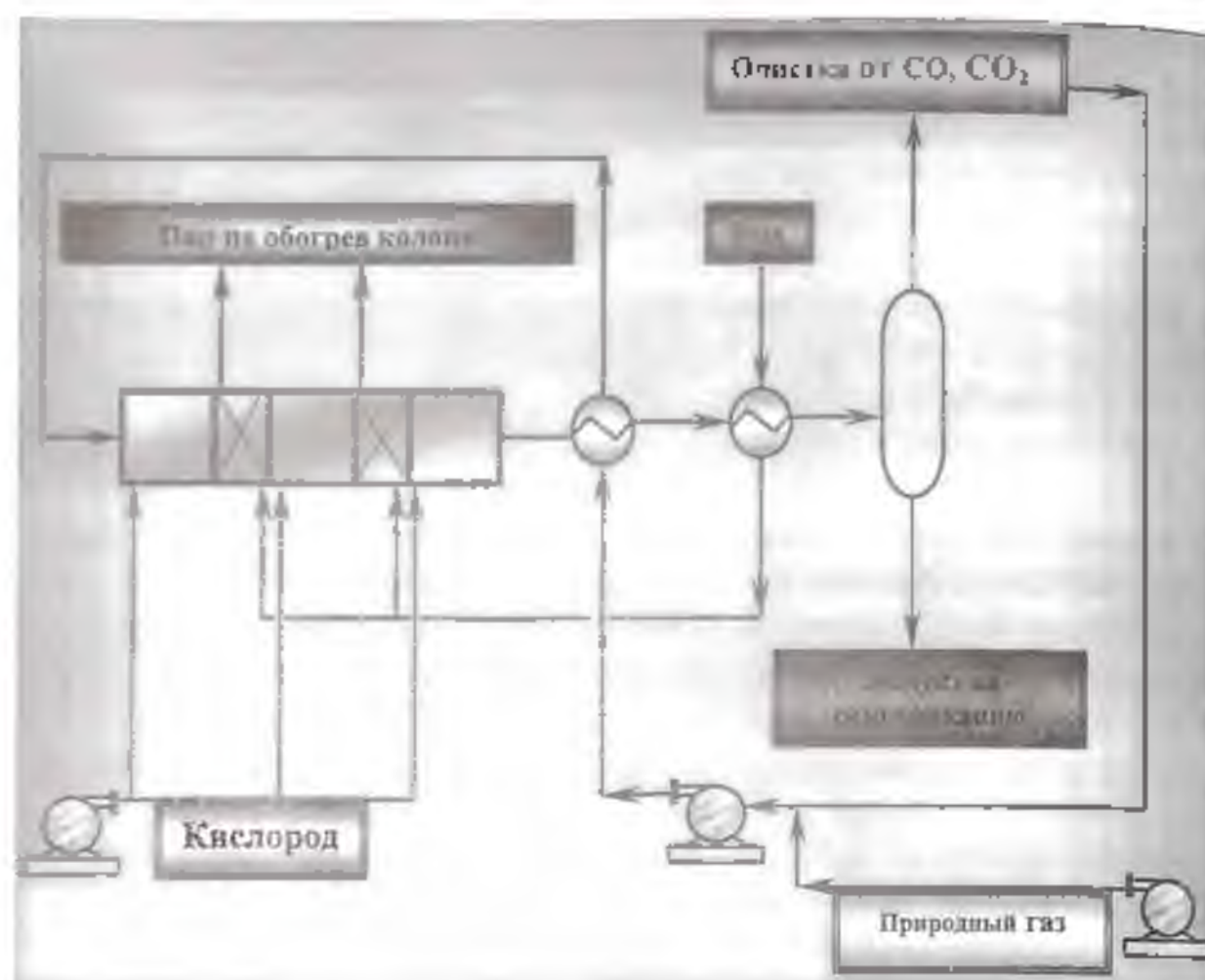


Рис. 9. Принципиальная схема циркуляционного технологического процесса получения метанола окислением природного газа

ный продукт, содержащий метанол, воду, формальдегид и этанол, поступает в узел ректификации, где выделяются товарные метанол, формалин и этанол согласно требованиям ГОСТа на эти продукты. Некоторые параметры процесса приведены в табл. III. Аналогичные параметры для проточного процесса производительностью 10 тыс. т метанола в год приведены в табл. IV. Проведенные технико-экономические оценки показывают, что себестоимость получаемого метанола на таких малотоннажных установках даже без учета стоимости сопутствующих продуктов будет ниже, чем его себестоимость на вводимых в настоящее время в эксплуатацию современных крупнотоннажных предприятиях.

Изложенные выше результаты были получены в результате многолетней работы большой группы специалистов ИХФ РАН, Москва (проф. В.И. Веденеев, д.т.н. В.Я. Басевич, Л.Б. Романович,

к.х.н. О.В. Соколов); ИПХФ РАН, Черноголовка (проф. В.И. Савченко, к.т.н. В.М. Рудаков, Е.В. Шеверденкин, О.Г. Шеверденкина, А.Ю. Желтыков); УКРНИИГАЗа, Харьков (П.М. Шербаков, В.П. Симченко); МЕТАНОЛПРОЕКТa, Северодонецк (проф. В.Е. Леонов) и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

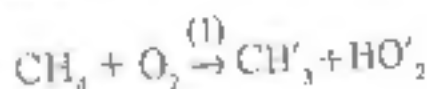
1. Катнида П.Л. УФН, 1976, т. 118, № 2, с. 307.
2. Валиев Б.М. Газовая промышленность, № 7 (1997) 6.
3. Резнизов В.В. Газовая промышленность, № 9 (2000) 4.
4. Макогон Ю.Ф. Газовая промышленность, № 5 (2001) 10.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. Наука, Москва, 1998.
6. Арутюнов В.С., Веденеев В.И., Басевич В.Я. Успехи химии, 1996, т. 65, № 3, с. 211.
7. Gesser H.D., Hunter N.R., Prakash C.B. Chem.Rev., 1985, v. 85, № 4, p. 235.
8. Веденеев В.И., Гольденберг М.Я., Горбань Н.И., Тейтельбойм М.А. Кинетика и катализ, 1988, т. 29, № 1, с. 7, с. 14 и № 6, с. 1291, с. 1297.
9. Weeden S.L. Oil & Gas Journal, 2001, Mar. 12, p. 58—63.
10. Agee M.A. Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, A.Parmaliana et. al. (Editors), 1998, Elsevier, Amsterdam, p. 931—936.
11. Е.П.Велихов, Газовая промышленность, 2000, № 11, с. 12.
12. Gesser H.D., Hunter N.R. Catal.Today. 1998. V. 42. p. 183.

**Основные этапы исследования процесса прямого окисления
углеводородных газов в оксигенаты**

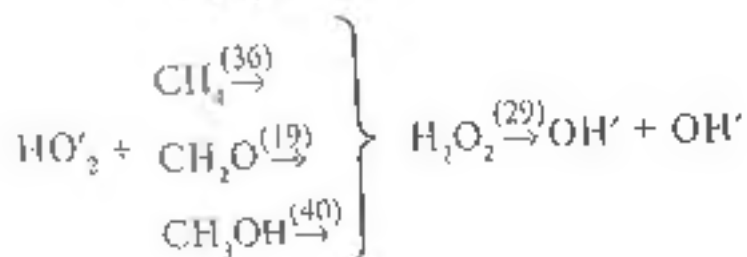
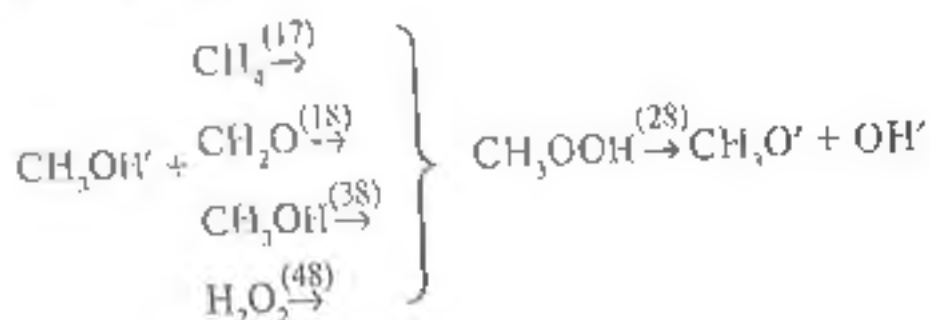
Принципиальная возможность получения оксигенатов прямым газофазным окислением метана.	<i>W.A. Bone</i>	1902—1903 гг.
Основные закономерности окисления метана, этана и пропана при высоких давлениях.	<i>D.M. Newitt</i>	1932—1937 гг.
Промышленные установки получения формальдегида (США, Румыния), метанола, ацетальдегида (США, Канада) прямым окислением алканов.		1941—1956 гг.
Отечественные эксперимен- тальные работы по прямому окислению метана в метанол и формальдегид.	<i>М.С. Фурман</i> <i>В.И. Атрощенко</i>	1946—1956 гг. 1960—1985 гг.
Шебелинская опытно-промыш- ленная установка.		1985—1995 гг.
Новые данные о возможности высокого выхода метанола. Ренессанс интереса к проблеме.	<i>H.D. Gesser</i>	1985 г.
Количественная модель неполного окисления метана при высоких давлениях.	<i>В.И. Веденеев</i>	1988 г.
Систематические эксперимен- тальные исследования окисления углеводородных газов при высоком давлении в ИХФ РАН		1992—2000 гг.
Начало работ на пилотном стенде по окислению углеводородных газов при высоком давлении в ИПХФ РАН.		1999 г.

Рост цены на нефть, активизация работ по GTL-технологиям.	2000 г.
Создание опытно-промышленной установки на основе технологии прямого окисления углеводородных газов.	?

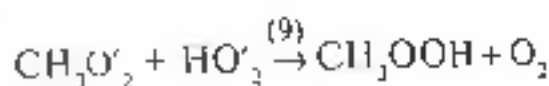
Зарождение:



Разветвление:



Продолжение:



Гибель:

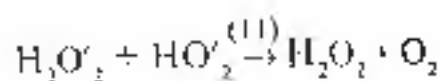
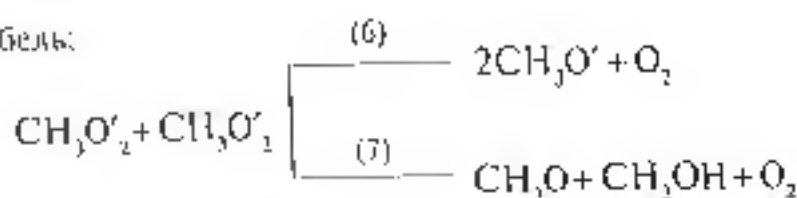


Таблица III

Циркуляционный процесс окисления природного газа
с очисткой от CO_2 и CO

Потребляемое сырье:		
Природный газ	6569,9 м³/ч (4774,8 кг/ч)	
Кислород	5214,8 м³/ч (7449,6 кг/ч)	
Получаемые продукты:	Час	Год (8000 часов)
Жидкие продукты:		
Метанол	3132,2 кг/ч	25 060 т/г
Формалин	1157 кг/ч	9 260 т/г
Этанол	121,1 кг/ч	970 т/г
Всего жидких продуктов:	4410 кг/ч	35 290 т/г
Горючий газ (метан)	1600 м³/ч (Сдувка)	
CO	1410 м³/ч	

Таблица IV

Проточный процесс окисления природного газа
производительностью 10 тыс. т метанола в год

Объем природного газа, проходящего через реактор:		
40 234 м³/ч (28 567 кг/ч)		
Потребляемое сырье:		
Метан	2 228,6 м³/ч (1 582,3 кг/ч)	
Воздух	11 862,4 м³/ч (15 338,0 кг/ч)	
Получаемые продукты:		
	Час	Год (8 000 часов)
Жидкие продукты:		
Метанол	1 250 кг/ч	10 000 т/г
Формалин	393 кг/ч	3140 т/г
Этанол	11,4 кг/ч	91 т/г
Всего жидких продуктов:	1 654,4 кг/ч	13 231 т/г
Отходящий горючий газ		
47 707 м³/ч (40 452 кг/ч)		
Состав (% об.):		
Метан	76,4	
Азот	20,6	
CO	2,0	
CO ₂	1,0	
Теплота сгорания: ~6500 ккал/м³		

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ АБСОРБЕНТОВ НА ГПЗ ОАО «ГАЗПРОМ»

(С. Э. Алексеев, А. Н. Афанасьев, П. П. Крыленко,
ОАО «Газпром», ВНИИГАЗ)

На газоперерабатывающих предприятиях ОАО «ГАЗПРОМ» для очистки природного газа от сернистых примесей используется абсорбционный процесс с диэтаноламином (ДЭА) в качестве абсорбента. Процесс характеризуется высокой надежностью, гибкостью, обеспечивает необходимую степень очистки газа, соответствует мировому уровню. В то же время химическая природа абсорбента обуславливает существенные тепловые затраты на его регенерацию. Из опубликованных материалов известно, что ведущие зарубежные компании проводят интенсивные исследования по снижению этих затрат. Основное направление исследований — замена ДЭА смесью диэтиоламинов, добавка к ДЭА абсорбента физического действия или других веществ и т. п. Соответствующие исследования продолжаются в отраслевом институте ОАО «Газпром» — ВНИИГАЗе.

Одним из первых промышленных опытов в этой области явилось применение смешанного абсорбента — диэтаноламин/метилдиэтиоламин (ДЭА/МДЭА) на Оренбургском ГПЗ в 1992 г. МДЭА имеет меньшую удельную теплоемкость и теплоту реакции с H_2S и CS_2 , чем ДЭА. Поэтому абсорбент ДЭА/МДЭА требует меньших затрат энергии на регенерацию насыщенного абсорбента. Кроме того МДЭА производится на АОЗТ «Химсорбент», в то время как ДЭА приобретается, в основном, из-за рубежом.

Опытно-промышленные испытания подтвердили перспективность этого направления. В настоящее время все установки ОГПЗ переведены на этот абсорбент, содержание МДЭА в абсорбенте колеблется на уровне 30—70% (в расчете на смесь ДЭА+МДЭА). Качество очистки газа отвечает регламентному, скорость коррозии оборудования не превышает скорости коррозии на ДЭА. Расходы тепла на регенерацию абсорбента снижаются на 10—13%.

В 1994—1995 гг. на абсорбент ДЭА/МДЭА были переведены установки сероочистки АГПЗ. Начальная концентрация МДЭА в абсорбенте составляла ~ 70%. В дальнейшем эта величина была уменьшена до 40% в связи с повышенным газовыделением и системой регенерации насыщенного амина. В настоящее время установлен ра-

ботают устойчиво; содержание H_2S в очищенном газе — менее 10 мг/м^3 . Типичные технологические параметры (на примере установок второй очереди) приведены в таблице 1 (данные 1999 г.).

Следующим этапом исследований была попытка использовать абсорбент химико-физического действия вместо ДЭА. Планировалось, что такой абсорбент одновременно с H_2S и CO_2 извлекает существенную часть меркаптанов (RSH), что позволит значительно сократить эксплуатационные затраты на последующую очистку газа от RSH . Был использован абсорбент «Экосорб», специально разработанный АОЗТ «Химсорбент», предварительно опробованный на пилотной установке ВНИИГАЗа. Абсорбент состоит из смеси этаноламинов МДЭА, ДЭА и эфиров полиалкиленгликолей. Абсорбенты такого типа широко применяются в зарубежной практике.

Испытания проводили на ОГПЗ на газе ОГКМ, содержащем $1,5\% \text{ H}_2\text{S}$; $0,6\% \text{ CO}_2$ и $300\text{—}500 \text{ мг/м}^3 \text{ RSH}$.

Было установлено, что при концентрации абсорбента $60\text{—}70\%$, удельном орошении $1,4 \text{ л/м}^3$ из газа возможно извлечь $50\text{—}60\% \text{ RSH}$ (вместо $10\text{—}15\%$ на ДЭА) при одновременной очистке от H_2S и CO_2 . Однако при этом ухудшалось качество кислых газов, направляемых на установки Клауса (содержание углеводородов достигало $6\text{—}8\%$). В связи с этим абсорбент рекомендуется использовать для «сухих» газов и в тех случаях, когда качество кислых газов не является лимитирующим, например, для очистки газов регенерации цеолитов, для чего абсорбент и был применен в последствии на ОГПЗ.

Одним из перспективных направлений исследований является использование «гибридных» абсорбентов, т.е. этаноламинов (ДЭА; МДЭА; ДЭА/МДЭА и др.) с добавкой абсорбента физического действия. Предварительные исследования показали, что абсорбенты обладают лучшими абсорбционными и регенерационными характеристиками. В 1999 г. на ОГПЗ были проведены опытно-промышленные испытания такого абсорбента под названием «Новамин». Средние технологические показатели работы установки сероочистки 1У70 ОГПЗ на абсорбенте «Новамин» приведены в таблице 1. В результате испытаний установлено:

Применение «Новамина» не требует изменения проектной технологии. Установка работала устойчиво, вспенивания абсорбента не отмечалось.

«Новамин» регенерируется легче. При одинаковом количестве подводимого на регенерацию пара содержание H_2S в регамине вдвое

ниже, чем на ДЭА/МДЭА. При одинаковой степени регенерации «Новамин» потребляет пара примерно на 10% ниже. Степень очистки газа «Новамином» выше.

В течение всего срока испытаний (9 м-цев) отмечалась высокая эффективность рекуперативных теплообменников амин/амин. При вскрытии теплообменников зафиксировано отсутствие обычных загрязнений теплопередающих поверхностей.

Таблица 1

**Типичные технологические параметры установок сероочистки АГПЗ
на абсорбенте МДЭА/ДЭА (1999 г.)**

(март—апрель 1999 г.; содержание в исходном газе, % об.:
 H_2S —24%, CO_2 —14%; в очищенном — 1—10 мг/м³ H_2S)

Показатели	Проектные нормы	Установки	
		1У272	2У272
1. Абсорбент	ДЭА	МДЭА/ДЭА	МДЭА/ДЭА
2. Содержание МДЭА в абсорбенте, %	-	26-40	
3. Регамин:			
концентрация, %	40	35-39	38-39
температура, °С	47	52-62	56-62
4. Полурегамин:			
концентрация, %	30	28-32	21-32
температура, °С	62	72-85	69-80
5. Насыщенный амин:			
температура, °С	92	100-104	97-102
насыщение, моль/моль	0,85		
6. Удельное орошение, л/м ³ газа	6,14	5,3-5,8	5-5,6
7. Производительность по газу, тыс. м ³ /час	187,5	167-192	
8. Затраты тепла на регенерацию абсорбента, % отз.	100	85-90	

В настоящее время абсорбент проходит промышленные испытания на ОГПЗ.

Таким образом, исследования, проведенные в последние годы на ГПЗ отрасли совместно специалистами НИИ и заводов, позволяют наметить и реализовать оптимальные направления повышения эффективности процессов сероочистки газов, а также создать базу для развития производства новых отечественных абсорбентов.

ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТВЕРДЫМИ СОРБЕНТАМИ

(В.И. Лазарев, НИИОГАЗ)

Состав сернистых соединений и их концентрации в природном и попутных нефтяных газах различных месторождений варьируются в очень широких пределах. То же относится и к различным потокам технологических газов в процессах нефтепереработки и нефтехимического синтеза.

В основном, сернистые соединения в указанных газах представлены сероводородом и, в некоторых случаях, серооксидом углерода и легкими меркаптанами, концентрация которых существенно ниже концентрации сероводорода.

Количество сернистых соединений, извлекаемых на каждой конкретной установке, естественно, зависит от расхода очищаемого газового потока и начального содержания сернистых соединений и колеблется от нескольких тонн до нескольких миллионов тонн в год.

В то же время важно отметить, что и требования к очищенному газу по остаточной концентрации сернистых соединений, различаются на много порядков. Так, при очистке водородосодержащего потока на установках гидроочистки, в очищенном газе должно оставаться не менее 5 г/м^3 сероводорода, а при очистке этилена, идущего на производство окиси этилена, суммарное содержание сернистых соединений не должно превышать $0,0001 \text{ мг/м}^3$.

Естественно, что такое разнообразие задач привело к разработке целого ряда процессов по очистке газов от сернистых соединений, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. При этом, для каждого процесса газоочистки есть некоторые области предпочтительного применения (объем очищаемого газа, исходная концентрация сернистых соединений и требования к очищенному газу), где использование именно этого процесса обеспечивает решение поставленной задачи с наилучшими технико-экономическими показателями. В тех случаях, когда технико-экономические показатели двух или более процессов оказываются близкими, выбор процесса определяется конкретными условиями и ограничениями данной промышленной площадки (наличие сво-

бодных площадей, различных ресурсов, возможностью утилизации уловленных сернистых соединений и др.).

Настоящий доклад посвящен одному из направлений очистки газов от сернистых соединений, прежде всего от сероводорода, с помощью твердых сорбентов.

Методы очистки газов от сероводорода с использованием твердых сорбентов могут быть классифицированы на основании физико-химических процессов, происходящих при сорбции сернистых соединений:

1. Адсорбционные методы (физическая адсорбция).
2. Хемосорбционные методы (образование устойчивых химических соединений сероводорода с сорбентом).

В настоящем докладе, кроме краткого описания основных методов очистки газов от сернистых соединений твердыми сорбентами, рассмотрены предпочтительные области применения различных методов, а также ограничения по их использованию.

В дальнейшем изложении процессы (методы) извлечения сернистых соединений и установки по их реализации будут называться не очень корректным, но общепринятым термином процессы (методы) сероочистки и, соответственно, установки сероочистки.

Адсорбционные методы очистки газов от сернистых соединений

Для очистки природного газа от сернистых соединений из всего ассортимента промышленных адсорбентов в настоящее время используются, главным образом, синтетические цеолиты, так как другие адсорбенты (активные угли, силикагели и алюмогели) имеют значительно более низкую адсорбционную емкость по сернистым соединениям. Это объясняется неселективной соадсорбцией других компонентов природного газа. Так, например, адсорбционная емкость активных углей по меркаптанам уменьшается в 5—6 раз при адсорбции их из природного газа по сравнению с их поглощением из потока газов не содержащих углеводородов, например, азота.

Синтетические цеолиты обладают рядом уникальных свойств, которые имеют важное значение для процессов сероочистки:

- ярко выраженная избирательная адсорбция полярных молекул;
- высокая адсорбционная емкость при повышенных температурах (до 100°C) и малых парциальных давлениях избираемого компонента;

— сопоставимость диаметра входных окон в полости цеолита с размером молекул извлекаемой примеси, что позволяет осуществлять селективную адсорбцию.

На установках сероочистки природного газа наиболее широко применяются синтетические цеолиты NaA(4A), CaA(5A) и NaX(13A).

Высокая емкость цеолитов по серосодержащим соединениям обусловлена наличием сильного электростатического поля в адсорбционных полостях. При адсорбции сернистых соединений происходит взаимодействие атома серы с обменными катионами и протонами. Сила взаимодействия определяется, с одной стороны, электроно-донорскими свойствами атома серы в молекуле адсорбата, и, с другой стороны, акцепторными свойствами катионов на поверхности цеолитов.

Донорская способность атомов серы возрастает в ряду: $(\text{CH}_3)_2\text{S} > \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} > \text{CH}_3\text{SH} > \text{H}_2\text{S} > \text{COS}$, и в такой же последовательности уменьшается адсорбционная емкость цеолитов по этим соединениям. Неполлярный, но легко поляризуемый диоксид углерода адсорбируется заметно хуже. Неполлярные газы CH_4 и N_2 адсорбируются слабо, но при давлении порядка 100 атм адсорбция CH_4 сравнима с адсорбцией сернистых соединений. Поэтому при очистке природного газа, проводимой при высоком давлении, активность цеолитов по сернистым соединениям существенно снижается вследствие конкурентной адсорбции CH_4 и CO_2 .

Следует иметь в виду, что более полярный адсорбат вытесняет ранее адсорбированный менее полярный компонент. Так, при молекулярном соотношении в газовой фазе $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2=1$ адсорбированная фаза обогащается сероводородом до 90% масс. В процессе одновременной очистки газа от H_2S и CO_2 в начальный период происходит полное удаление обоих компонентов, затем CO_2 начинает вытесняться сероводородом и содержание CO_2 в выходящем из адсорбера газе резко возрастает, причем концентрация CO_2 в течение некоторого периода естественно выше, чем в исходном газе.

В то же время H_2S количественно сорбируется вплоть до начала проскака. Таким образом, изменяя продолжительность цикла адсорбции, в случае необходимости, можно получить любую заданную степень извлечения CO_2 при одновременной полной очистке от H_2S .

Наибольшее влияние на емкость цеолитов по сернистым соединениям оказывают пары H_2O . В случае очистки влажных углеводо-

родных газов H_2O сорбируется в лобовых слоях цеолита, практически полностью вытесняя сернистые соединения.

Существенное влияние на емкость цеолитов по сернистым соединениям оказывает также присутствие в газе паров тяжелых углеводородов. Сорбируемость углеводородов возрастает по мере увеличения их молекулярного веса.

Процесс очистки природного газа на цеолитах, как всякий адсорбционный процесс является циклическим. После появления за слоем цеолита сернистых соединений в количестве, определяемом требованиями потребителя к очищенному газу, сорбент подвергают регенерации. Очистку от сернистых соединений в этот период проводят в другом адсорбере с регенерированным и охлажденным слоем цеолита.

Регенерацию цеолитов осуществляют путем продувки слоя очищенным газом, нагретым до температуры $300-350^\circ C$.

Температурный режим регенерации выбирается по наиболее трудно десорбируемому компоненту. Таким компонентом являются пары воды, сорбируемые легче сернистых соединений и требующие применения более высоких температур на стадии регенерации. Удаление остаточной воды на стадии регенерации является непременным условием для последующего проведения процесса очистки на этом же слое без снижения адсорбционной емкости. Проведение регенерации противотоком также позволяет уменьшить воздействие остаточной воды.

Форма выходных кривых различных адсорбированных компонентов и величина максимальной их концентрации зависит от расхода газа на регенерацию, количества сернистых соединений, адсорбированных на цеолите, и размеров гранул цеолита.

Расход очищенного газа, подаваемого на регенерацию, составляет от 5 до 20% от исходного газа, поступившего на очистку. Высокая средняя концентрация и переменный состав сернистых соединений затрудняет непосредственное использование газов регенерации.

На установках малой производительности газы регенерации используют в качестве топлива. Для установок большой производительности экономически целесообразной является схема с замкнутым циклом. В процессах очистки природного газа от сероводорода газы регенерации направляют на установки обработки газа аммиаком, сульфидолом или другими растворителями.

Сложной проблемой остается утилизация газов регенерации при очистке природного газа от меркаптанов. В зарубежной научно-

технической литературе описано значительное количество промышленных установок очистки природных газов от сернистых соединений с применением в качестве адсорбентов синтетических цеолитов. Широкое распространение такие установки нашли в США, Франции, Японии. Тип применяемых в установках сероочистки цеолитов зависит от природы сернистых соединений. Для очистки от сероводорода и серооксида углерода используются цеолиты 4A и 5A (NaA и CaA), для очистки от меркаптанов — цеолиты 13A (NaX). Срок службы цеолитов составляет 1000—2000 циклов.

В зависимости от объема очищаемого газа и концентрации в нем сернистых соединений, в схеме может быть изменено число адсорберов и порядок их подключения. Работа с двумя адсорберами, когда один используется для адсорбции, другой для регенерации и охлаждения, является оправданной, если концентрация сернистых соединений в газе невысока. В этом случае продолжительность периода адсорбции на одном из слоев является достаточной для нагрева и охлаждения другого слоя.

При повышенной концентрации сернистых соединений используют трех- и четырех адсорберные схемы.

В нашей стране цеолиты использовались со 60-х годов для глубокой осушки природного газа перед его транспортировкой в северные районы, а также перед низкотемпературным разделением.

Впервые в 1969 г. на Урицком промысле Саратовского месторождения природного газа была внедрена адсорбционная установка по очистке природного газа от сероводорода, диоксида углерода и осушке от влаги с использованием цеолитов CaA.

Производительность установки 200 тыс. м³/сут., давление газа на стадии очистки 5,5 МПа, содержание сероводорода в газе до очистки 1 г/м³, после очистки — 20 мг/м³.

В связи с разработкой и освоением Оренбургского газоконденсатного месторождения с высоким содержанием кислых компонентов (2% (об.) H₂S и 0,5% (об.) CO₂) и повышенным (до 600 мг/м³) содержанием меркаптанов, перед отечественной газовой промышленностью встала проблема очистки природного газа от меркаптанов. После обработки этого газа на Оренбургском ГПЗ водным раствором диэтаноламина концентрация сероводорода и углекислоты снизилась до 5—7 мг/м³ и 0,03% (об.), содержание меркаптанов в газе при этом уменьшилось незначительно (до 400 мг/м³).

В 1976 г. на Волжском автомобильном заводе (ВАЗ) была внедрена адсорбционная установка по очистке от меркаптанов природного газа Оренбургского месторождения, используемого для технологических нужд. Технологический регламент процесса очистки разработан институтом НИИОГАЗ, проект и изготовление установки выполнены ВАЗом.

Эта установка, производительностью 2000 м³/час являлась, в сущности, опытной для отработки условий очистки Оренбургского газа от меркаптанов. На основании полученных результатов НИИОГАЗ'ом был разработан регламент на промышленную установку (Афанасьев Ю.М. и Фролов Г.С.).

В 1978 г. на Оренбургском ГПЗ по проекту Южнигипрогаза введена в эксплуатацию одна из крупнейших в мире установок по очистке природного газа от меркаптанов с использованием в качестве адсорбента цеолитов 13А.

Установка включает два идентичных блока, работающих параллельно, проектная производительность по газу каждого блока составляет 9 млрд м³/год (1120 тыс. нм³/час.).

Очищенный газ отвечает требованиям потребителя и, кроме того, производится осушение газа до точки росы по влаге порядка 70° С.

В 1985 г. была пущена в эксплуатацию установка адсорбционной очистки природного газа от сероводорода на месторождении Шуртан, созданная по регламенту НИИОГАЗ'а (Афанасьев Ю.М. и Фролов Г.С.) и институтом «Гипрогазоочистка». В качестве адсорбента был использован цеолит 5А. Производительность первой очереди составляла 4 млрд нм³/год. Позже установка была реконструирована и ее производительность доведена до 16 млрд нм³/год. Поскольку пуску этой установки не предшествовала опытная проверка процесса на реальном газе, при проведении пуско-наладочных работ возникло много проблем.

Большинство из них было решено в течение нескольких месяцев. Однако основная проблема адсорбционной очистки газа на цеолитах от сероводорода в присутствии СО₂ осталась, при адсорбции СО₂ и Н₂С происходит образование серооксида углерода (COS) по реакции:



Хотя константа равновесия этой реакции невелика, однако, практически полное удаление паров Н₂О в лобовом слое цеолита

сдвигает равновесие вправо и это приводит к образованию значительных концентраций COS.

На образование COS оказывает влияние тип цеолита и каталитическая активность связующего, температура, соотношение CO_2 и H_2S в газе и время их контакта на стадии сорбции.

Как отмечалось выше, COS адсорбируется хуже, чем H_2S , хотя и лучше, чем CO_2 . В связи с этим, если контролировать суммарную концентрацию серы на выходе из адсорбера, время защитного действия цеолита до заданного проскока будет ниже.

Несмотря на многолетнюю успешную эксплуатацию адсорбционных установок, т.е. при том, что они обеспечивают все требования по содержанию регламентированных примесей в очищенном газе, у них есть один существенный недостаток — высокая себестоимость очистки. Это объясняется большим расходом энергии на регенерацию цеолитов, проводимую при температуре $310\text{--}330^\circ\text{C}$ и необходимостью частой замены дорогостоящих цеолитов из-за их дезактивации, вызванной их закоксовыванием за счет деструкции тиолов и некоторых компонентов очищаемого газа при столь высокой температуре регенерации.

Работы по себестоимости адсорбционной очистки природного газа от паров воды и сернистых соединений были успешно проведены сотрудниками Оренбургского ГПЗ.

Эти работы были направлены на продление срока службы адсорбента (Шахов А.Д.) и снижение энергоемкости процесса регенерации (Молчанов А.С.).

В результате — были подобраны оптимальный состав связующего, используемого для формирования гранул цеолита, а также оптимизированы пористая структура и размер гранул.

Внедрение разработанного цеолита на промышленной установке сероочистки позволило продлить срок службы цеолита и, тем самым, снизить себестоимость очистки.

Снижение энергоемкости адсорбционной очистки было достигнуто путем использования бинарного слоя адсорбентов, причем в качестве первого (по ходу газа) слоя располагается слой силикагеля, обеспечивающий достаточную эффективность удаления паров воды, а также паров углеводородов C_{2-4} , что обеспечивает более полное использование адсорбционной емкости по сернистым соединениям цеолита, расположенного во втором слое. Такая комбинация адсорбентов позволила снизить температуру регенерации бинарного адсорбированного слоя до $180\text{--}200^\circ\text{C}$, что

снижает энергозатраты на регенерацию, т.е. снижает себестоимость очистки газа.

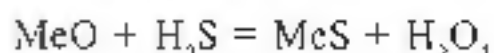
Попутно решается и другая задача — удаление из очищаемого газа паров углеводородов C_{3+} (отбензинивание) с получением соответствующей товарной продукции. Адсорбция паров углеводородов на слое силикагеля защищает тем самым слой цеолита, что, как указывалось ранее, повышает емкость цеолита по сернистым соединениям.

Следует надеяться, что полномасштабное внедрение бинарного слоя для очистки газа на Оренбургском ГПЗ существенно снизит себестоимость очистки и будет способствовать более широкому внедрению адсорбционных процессов газоочистки в промышленности.

Хемосорбционные методы

Хемосорбция твердыми поглотителями газов или паров, то есть сорбция, сопровождающаяся образованием новых химических соединений, широко применяется в различных технологических процессах в промышленности и, в частности, для очистки газов.

В настоящем разделе рассматриваются хемосорбционные методы очистки газов от сероводорода, основанные на обменной реакции:



при которой не происходит изменения валентности ни иона металла (Me^{+n}), ни иона серы (S^{-2}).

Хемосорбционная очистка газов от сероводорода начала использоваться с середины 19-го века для очистки светильного газа в Англии. Это был, пожалуй, первый в мире хемосорбционный процесс технологической очистки газов. В этом процессе в качестве хемосорбента использовалась поглотительная масса на основе природного сырья — болотной руды, содержащей гидроксид железа. В течение долгого времени этот способ оставался, практически, единственным процессом очистки горючих газов от сероводорода, и получил широкое распространение в мировой практике. Способ непрерывно совершенствовался как в области состава, и методов приготовления хемосорбента, так и по аппаратному оформлению.

Однако по мере резкого увеличения объемов перерабатываемых газов и вовлечения в переработку газов с высоким содержанием сероводорода, этот процесс был практически вытеснен из про-

мышленности жидкостными циклическими и окислительными методами очистки газов. В последние годы для очистки природного газа с низким содержанием сероводорода широкое распространение получили адсорбционные процессы с использованием синтетических цеолитов. Однако, как это случается в технике, оказывается, что и давно известные методы вполне конкурентоспособны по отношению к новым, но лишь в определенных сферах применения. Таким образом, когда-то универсальный метод, становится более узкопрофилированным. Поэтому, в ряде стран продолжают эксплуатироваться установки с использованием низкотемпературных хемосорбентов на основе гидроксида железа и, более того, появляются новые области предпочтительного применения именно этого процесса, например, для очистки небольших объемов газов при малой исходной концентрации сероводорода.

Требования промышленности побудили проведение многочисленных исследований процессов хемосорбции с привлечением самых современных физических и физико-химических методов исследования. В результате полученных данных по механизму и кинетике процессе хемосорбции достигнуты существенные успехи в разработке нового поколения хемосорбционных методов очистки от сернистых соединений как с использованием новых регенерируемых сорбентов на основе давно использующихся оксидов железа и цинка, так и на базе вновь предложенных хемосорбентов.

В последние несколько лет появилась область применения хемосорбционной очистки газов от сероводорода, связанная с разработкой месторождений нефти в Северном море. После начала эксплуатации этих месторождений выяснилось, что концентрация сероводорода в попутном нефтяном газе, получаемом из ряда скважин, больше ожидаемой. Несмотря на то, что абсолютное значение концентраций сероводорода в газе невелико (десятки мг/м³), газ не может быть подан в транспортный трубопровод и требует очистки на месте добычи, то есть на морских платформах.

В результате энергетического кризиса 70-х гг. наука начала интенсивно развиваться не только в направлении исследований, ориентированных на более эффективное использование традиционных видов ископаемого органического топлива, но и связанных с использованием альтернативных источников энергии на основе возобновляемых природных ресурсов.

Одним из альтернативных источников энергии является биогаз, получаемый при биохимической переработке навоза. Для очи-

стки такого газа от сероводорода экономически наиболее целесообразной, в ряде случаев, является хемосорбционная очистка сорбентом на базе оксидов железа.

Кроме хемосорбентов на основе оксидов железа и цинка, используются хемосорбенты на основе оксидов молибдена, меди, никеля, а для высокотемпературной очистки используется оксид кальция.

Основные области применения хемосорбентов — это, с одной стороны, очень глубокая очистка газов от сернистых соединений при их низкой исходной концентрации. С другой стороны, потенциально крупным потребителем высокотемпературных регенерируемых хемосорбентов, очевидно, станет теплоэнергетика по мере внедрения парогазового цикла с газификацией угля или мазута, где требуется достаточно грубая очистка больших объемов газов газификации при температуре 400—500°C.

В заключение следует отметить, что основным достоинством всех процессов очистки природного газа от сероводорода твердыми сорбентами является простота аппаратного оформления и легкость проведения технологического процесса собственно очистки газа, особенно, в случае использования дешевых нерегенерируемых сорбентов на основе оксида железа.

Общим недостатком таких процессов является низкая линейная скорость очищаемых газов в аппаратах газоочистки (на порядок ниже, чем при абсорбционных процессах), то есть для очистки газов твердыми сорбентами требуется установить газоочистные аппараты с площадью сечения в 10 раз большей, чем при абсорбционной очистке.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ТОПЛИВНО- ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ КОМПЛЕКСЕ

(В.Ф. Третьяков, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН)

Введение

Использование природных ископаемых топлив возможно по двум основным направлениям: для производства энергии и как сырье для получения разнообразных химических продуктов, в том числе и для выработки моторных топлив. Возникающие в результате применения природных энергоносителей экологические проблемы (изменение климата, кислотные дожди, загрязнение атмосферы, литосферы и гидросферы токсикантами и т.д.) составляют значительную часть набирающего силу глобального экологического кризиса. Наступление такого кризиса, по прогнозам некоторых ученых, можно ожидать в первой половине XXI века, около 2030 года. Научно-технический прогресс, скорость которого на пять порядков превышает скорость создания новых биологических организмов, порождает все более мощные источники возмущения, а экономика, направляемая требованиями рынка, воплощает создаваемые человеком природоразрушающие технологии в хозяйственной практике. Происходит жестокое столкновение человека с биосферой по всем направлениям [1]. Именно поэтому эти вопросы приобрели в последнее время такую актуальность и явились предметом международного обсуждения.

Энергетические ресурсы. Их роль, масштабы и динамика потребления

Огромный вклад в возможную экологическую катастрофу может внести неконтролируемое использование человечеством ископаемых природных энергоносителей: угля, нефти и газа. Для того, чтобы понять, какую угрозу несет их нерегулируемая эксплуатация, необходимо проследить краткую историю, динамику и масштабы потребления энергоресурсов.

На рис. 1 приведены данные по динамике роста народонаселения и изменения уровня жизни населения на Земле [2].

Относительно стабильный участок с 1500 по 1700 гг. отвечал аграрному уровню развития человеческого общества, резкий подъем

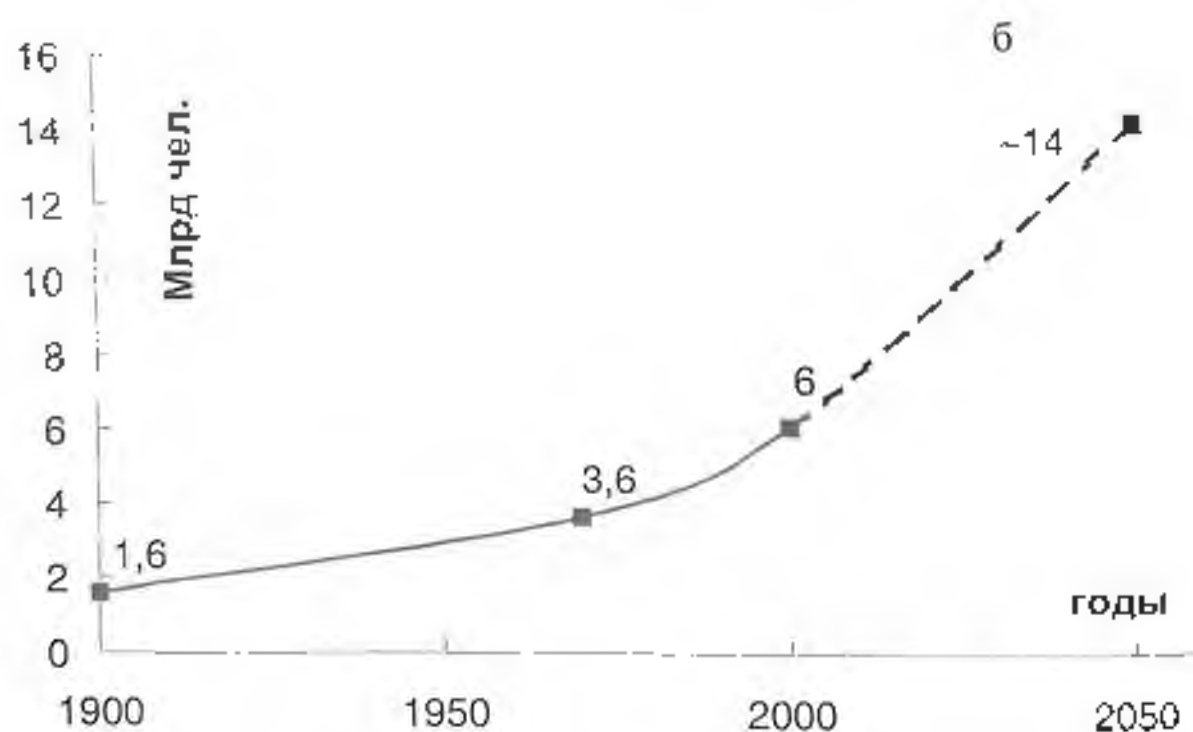
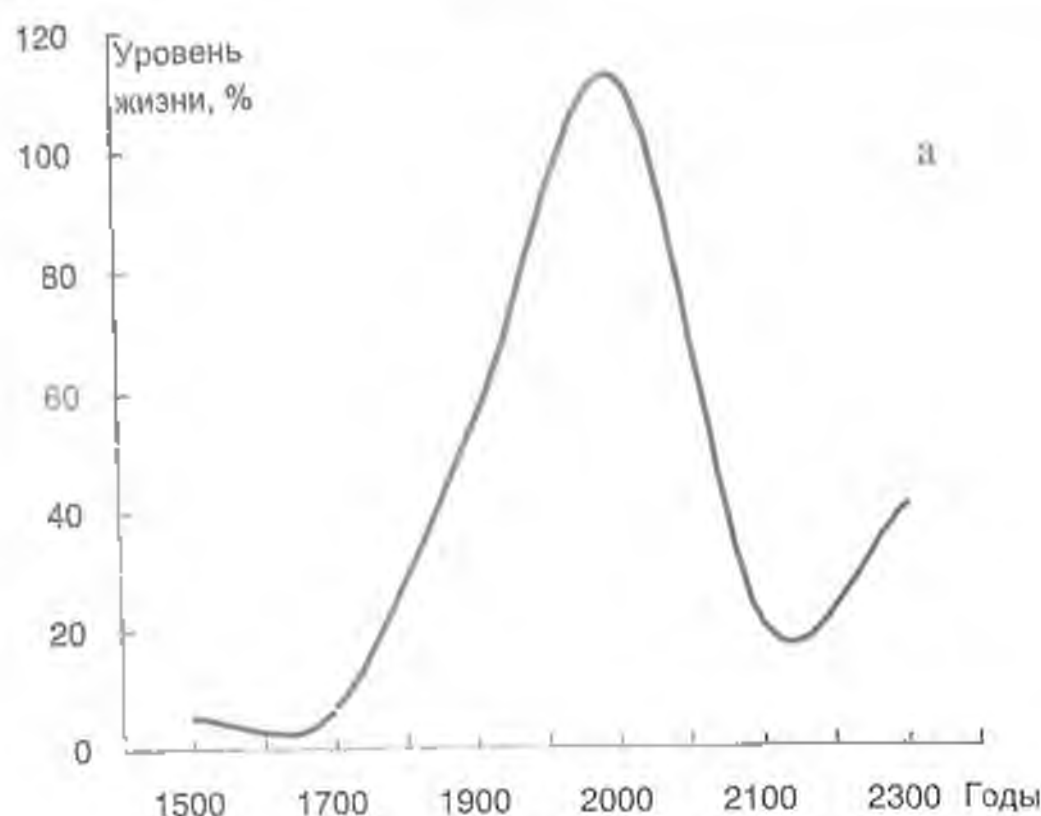


Рис. 1. Динамика изменения уровня жизни населения на Земле (а — за 100% принят уровень жизни в США в 1973 г., б — динамика роста народонаселения планеты)

с 1800 по 2000 гг. связан с развитием промышленности, а также с интенсивным использованием угля, нефти, газа.

Падение уровня жизни после 2000 г. вызвано политическими и национальными конфликтами, истощением природных ресурсов и тотальным загрязнением природы.

Рост народонаселения требует развития производительных сил, что потребует значительного увеличения производства энергетических ресурсов. Увеличение производства товаров потребления требует увеличения также сырьевых ресурсов.

Новый подъем после 2100 г. может быть обусловлен последующим развитием общества с малой численностью населения, использующего экологически чистые источники энергии, малоотходные и безотходные технологии. Естественно, это только прогноз; хотя и весьма малопривлекательный, но он основан на анализе объективных факторов.

Высокая доля таких относительно экологически «чистых» энерго-ресурсов, как газ и нефть в современном мировом энергопотреблении не соответствует их доле в мировых запасах органических топлив, где наиболее распространенным видом является уголь (рис. 2) [3].

Как видно из рис. 2, запасы газа и нефти ограничены, поэтому в последнее время большое внимание уделяется проблемам перестройки структуры энерго-потребления и производства химических веществ, в первую очередь, моторных топлив, и перехода от газового и нефтяного сырья к угольному. Эту тенденцию также иллюстрируют данные табл. 1 [4]. Как видно из таблицы, доли потребления жидкого топлива и газа в энергетическом комплексе снижались, тогда как потребление угля возрастает. Следует особо отметить, что переход к углю как к химическому и энергетическому сырью приведет к очень резкому увеличению нагрузки на экосистему, поскольку при переработке угля образуется значительно большее количество токсичных отходов (см. табл. 2, 3).

Таблица 1

Структура энергетического баланса по видам топлив

Топливо	1995	2000	2005
Всего, млн т условн. топлива	641	720	800
Мазут, %	10,2	6,9	5,6
Твердое топливо, %	31,4	37,4	43,1
Газ, %	58,4	55,6	51,3

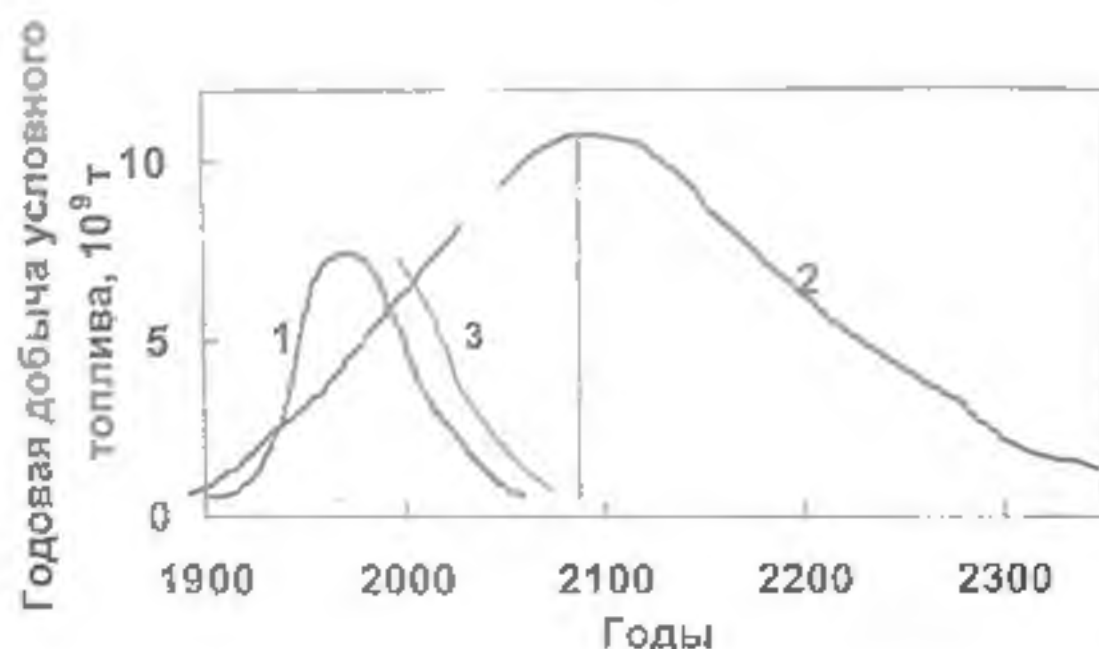


Рис. 2. Прогнозируемая добыча нефти (1), угля (2) и природного газа (3)

Воздействие производства и энергетики на окружающую среду

Проблема взаимодействия энергетики и окружающей природной среды является одной из составляющих комплексной проблемы взаимодействия окружающей среды и человечества. Сегодня необходимо говорить об экологических проблемах энергетики, поскольку масштабы природных явлений и человеческой деятельности стали соизмеримы. Например, Солнце посылает на 1 км² земной поверхности энергию порядка 100–400 МВт, что сопоставимо с «энергетическим товарооборотом» некоторых густонаселенных промышленных районов планеты. В районах Рура (Германия) и Манхеттена (США) потребление энергии составляет 20 и 120 МВт/км². Эти цифры лишь в 4–10 раз меньше солнечной энергии, посылаемой на Землю. Другим ярким примером может служить тот факт, что в настоящее время ежегодное энергопотребление составляет 8–10 млрд т у.т., что эквивалентно всему ядерному арсеналу, накопленному на планете [5].

На разных стадиях развития энергетики проявлением ее взаимодействия с окружающей средой был поиск топливных ресурсов. Сейчас же проблема взаимодействия энергетики приобрела новые, более глобальные черты, для которых характерно влияние на

различные компоненты природной среды: атмосферу, гидросферу, литосферу.

В целом можно выделить следующие основные виды негативных воздействий на экосферу:

— загрязнение атмосферы взвешенными частицами (сажа, зола) и вредными веществами (CO , CO_2 , SO_2 , NO_x и т.д.), «парниковый эффект», гигантское потребление кислорода, снижающее его концентрацию в атмосфере;

— загрязнение литосферы твердыми отходами (шлаки, золоотвалы) и осаждение на поверхности почвы вредных выбросов и миграция их вглубь литосферы;

— непомерно возрастающее потребление воды, загрязнение «сточными водами»;

— «кислотные дожди»;

— «тепловые выбросы»;

— другие негативные воздействия, в т.ч. шумовое и электромагнитное.

Теплоэнергетика, на долю которой приходится примерно 27% от общего количества выбросов всей промышленности, является источником поступления в воздух более 300 видов веществ, среди которых основную долю составляют [6]:

— диоксид серы (50%),

— диоксид углерода (20%),

— монооксид углерода (6%),

— оксиды азота (1%),

— пыли различного происхождения (20%).

Таблица 2

Перечень веществ, выбрасываемых предприятиями энергетики, при работе на разных видах ископаемого топлива

Вид топлива	Газ. вещества	Аэрозоль	Элементы-примеси
Уголь	NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , CO_2 , HCl , HF , Hg (пары), As (пары) H_2S , NH_3	летучая зола, сажа, бензпирен, 40K, 220B, 226Ra, 232Th	As, Cd, Pb, Ti, Cr, Na, Ni, V, B, Cu, Zn, Mn, Mo, Sb, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , NO_x , SO_4^{2-}
Мазут	NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , Hg (пары), углеводороды	зола (V_2O_5), бензпирен, сажа	As, Cd, Pb, Ti, Cr, Na, Ni, V, B, Cu, Zn, Mn, Mo, Sb, Ni_2O_3 , Al_2O_3
Газ	NO , NO_2 , SO_2 , SO_3 , CO , CO_2 , углеводороды	углеводороды	— —

Таблица 3

Характерные выбросы ТЭС, работающих на угле, мазуте и природном газе

Выброс	Донецкий уголь	Мазут	Природный газ
Расход топлива при максимальной нагрузке, т/ч	440	250	$298 \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{ч}$
Зола из топок, т/ч	14,4	-	-
Зола из бункеров ЭФ, т/ч	80	-	-
Окислы N в пересчете на NO_2 , т/ч	3,9	2,5	2,7
Зола и недожог топлива, выбрас. в атмосферу, т/ч	0,83	0,146	-
Диоксид серы, т/ч	14,2	9,6	-
Бензапирен, кг/ч	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$0,12 \cdot 10^{-3}$
Соединения ванадия в пересчете на V_2O_5 , кг/ч	4,2	62,5	-

При сгорании, особенно при неполном, имеют место выбросы углеводородов (типа метана, этана), полициклических углеводородов (в т.ч. бензапирена), пятиокси ванадия, а также присутствуют элементные примеси, в числе которых весьма токсичные — тяжелые металлы и естественные радионуклиды. Для иллюстрации в таблице 2 приведен перечень загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу предприятиями ТЭК. Количественно выбросы от различных видов топлива представлены в таблице 3 [5].

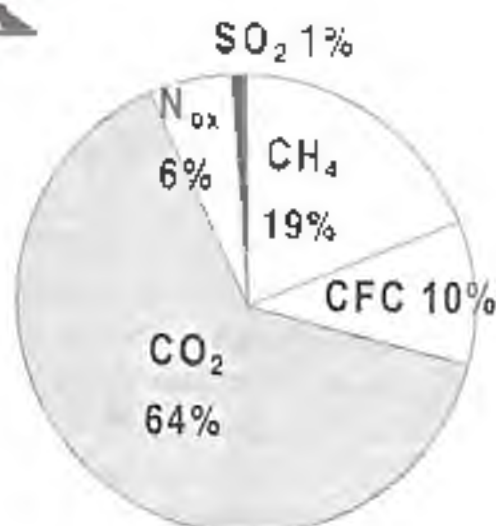
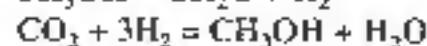
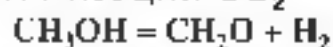
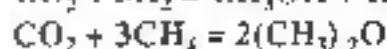
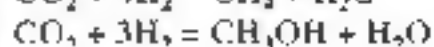
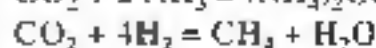
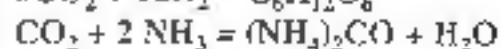
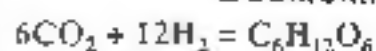
Основные загрязнители атмосферы

Загрязнитель	Эмиссия, млрд т/год
CO_2	20 (15-техногенные)
CO	0,3
SO_2	0,15 (50% от сжигания угля)
NO_x	0,05
CH_4	0,1
Pb	0,5

По прогнозам к 2010 г. ожидается рост выбросов CO_2 к 1,5 раза [7-9].

Из 15 млрд т/год эмиссии CO_2 :
 - 24% за счет вырубки лесов
 - 19% за счет эрозии почв

К ВОПРОСУ О ПАРНИКОВОМ ЭФФЕКТЕ

Возможные пути утилизации CO₂

Таким образом, наиболее экологически несовершенным видом топлива является уголь, т.к. при его сжигании образуется больше вредных выбросов, в т.ч. золы, бензпирена, оксидов азота и серы, чем другие виды топлива. Так топочный мазут характеризуется в основном меньшей эмиссией вредных примесей, использование природного газа по сравнению с мазутом и твердым топливом более целесообразно и экологически предпочтительно.

Влияние выбросов энергетических объектов в атмосферу на человека и окружающую среду

Наибольшую опасность представляет загрязнение воздуха в городах. В атмосфере промышленных городов в жаркую и сухую погоду при взаимодействии кислорода воздуха и загрязнителей (частиц сажи, пепла, газов) под воздействием ультрафиолетового излучения образуется (в виде желтой пленки) так называемый фотохимический смог, а также его разновидность — ядовитый туман, образующийся во влажной атмосфере. Он образуется при атмосферной инверсии, которая препятствует вертикальному обмену воздуха и рассеиванию загрязнений в вышележащих слоях атмосферы. Концентрация вредных веществ может быстро достичь опасных размеров и привести к различным нарушениям дыхания, раздражению слизистых оболочек и расстройствам кровообращения [5—10].

В 1951 г. из-за последствий «лондонского смога» за 2 недели скончалось несколько тысяч человек. В конце 1962 г. в Рурской области смог убил за 3 дня 156 человек.

В России над такими крупными промышленными центрами как Кемерово, Новокузнецк, Ангарск, Братск, Челябинск и другие атмосфера насыщена продуктами сгорания, концентрация которых более чем в 10 раз превышает ПДК по CO , NO_2 , SO_2 (табл. 4, 5) [11].

Таблица 4

Действующие в России нормы максимальной
среднесуточной концентрации в воздухе, мг/м^3

Вещество	Среднесуточная концентрация
Диоксид азота (NO_2)	0,04
Моноксид азота (NO)	0,06
Диоксид серы (SO_2)	0,05
Моноксид углерода (CO)	3,00

По данным Центра мониторинга загрязнения окружающей среды в городах близ крупных ТЭС концентрация пыли в 1,2—1,4 раза превышает ПДК, а бензапирена в 3—4 раза. В октябре 1988 г. в Ангарске в результате развития сильного смога свыше 1000 человек были госпитализированы со спазмами бронхов [11].

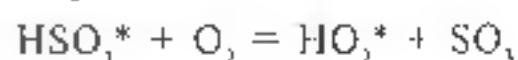
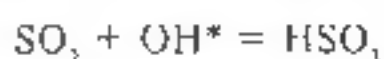
Таблица 5

Концентрации оксидов азота в воздухе городов, мг/м³

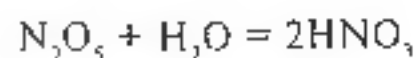
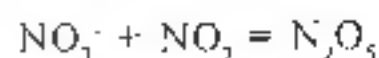
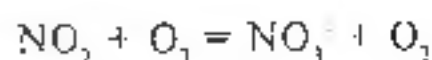
Город	Среднегодовая концентрация	Обнаруженный пик концентрации
Братск	0,07	1,83
Тольятти	0,05	1,63
Бишкек	0,07	0,70
Донецк	0,11	0,76

Кислотные дожди — это атмосферные осадки, pH которых ниже 5,5. Выбрасываемые в окружающую среду предприятиями теплоэнергетики, SO₂ и NO₂ являются «предшественниками» кислотных дождей.

SO₂ и NO₂ претерпевают в атмосфере химические и физические превращения, в результате чего образуются серная и азотная кислоты — основные компоненты кислых осадков [12, 13]:

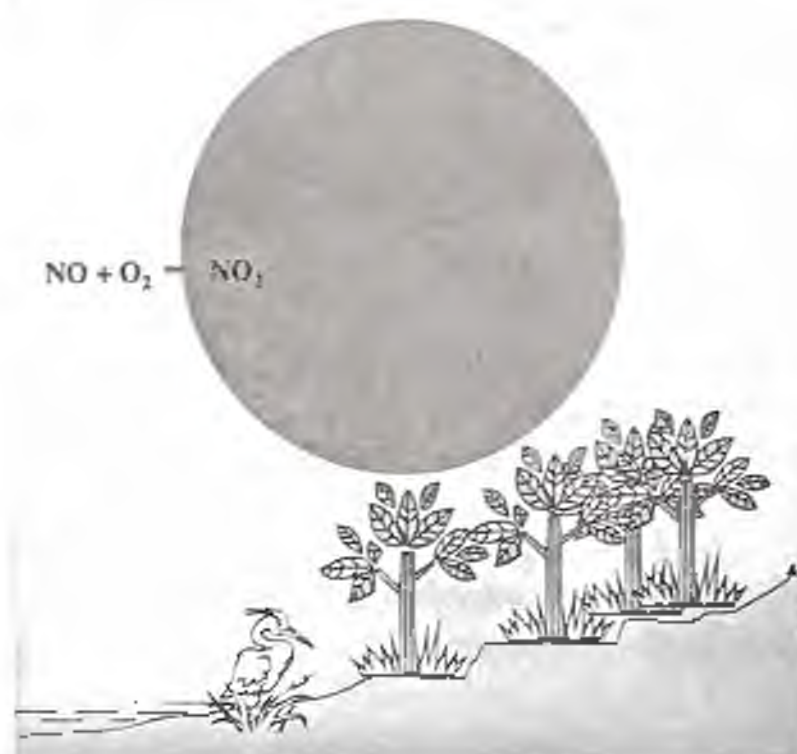


возможно также:



Причем скорость образования кислот прямо пропорциональна их концентрации.

Дождевая капля — химический реактор



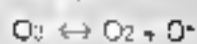
ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В АТМОСФЕРЕ

40 км

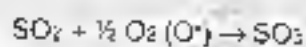
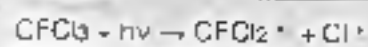


-10 + -5°C

$h\nu$

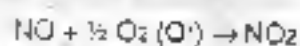


Озонный слой



кислотные

} + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ дожди



Каталитические технологии в решении экологических проблем топливно-энергетического комплекса

Важная задача повышения эффективности использования топлива неразрывно связана с другой крупной проблемой — защитой окружающей среды и, в первую очередь, воздушного бассейна от загрязнений.

В развитых странах борьба с загрязнителями окружающей среды обеспечивается законодательными актами и значительными капиталовложениями в каталитические и другие технологии очистки газовых выбросов энергетики, промышленных предприятий и транспорта. В соответствии с законодательными требованиями, предъявляемыми к ТЭС, установки десульфуризации и денитрификации отходящих газов являются неотъемлемой частью этих ТЭС (табл. 6) [14]. Как было показано выше, с учетом изменения топливно-энергетической структуры возникнут существенные изменения воздействия на окружающую среду.

Таблица 6

Современное состояние защиты атмосферы от выбросов SO_2 и NO_x

Страна	Количество установок очистки дымовых газов	
	SO_2	NO_x
США	215	Совершенствование кислородных устройств
Германия	86	40
Япония	70	200
Великобритания	3	-
Россия	-	-
Дания	-	9
Нидерланды		
Австрия		

Ниже рассматривается состояние проблемы, посвященной наиболее перспективным каталитическим и другим методам очистки газовых выбросов теплоэнергетики, химической и нефтехимической промышленности, автомобильного транспорта от токсичных соединений с учетом изменений сырьевых ресурсов в будущем, роли аммиачной технологии в комплексной очистке от NO_x и SO_2 и фиксации азота (табл. 7, 8).

Самые прогрессивные установки очистки дымовых газов от окислов серы на основе абсорбционных методов (мокрые методы), от

Таблица 7

Методы очистки дымовых газов от оксидов серы

Метод	Реагент	Конечн. продукт	Степень очистки, %	Затраты энергии, % от общ.	Примечание
Щелочная очистка (Германия)	NaOH Ca(OH) ₂	CaSO ₄ (гипс)	80	2-3	-
Известковая очистка (Япония)	Ca(OH) ₂ CaCO ₃	CaSO ₄ (гипс) CO ₂	85	2	-
Аммиачный (Япония, США, ФРГ)	NH ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	99	3	Проскок NH ₃
Аммиачный IFR 40 уст. (Франция)	(NH ₄) ₂ SO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	90	3	Проскок NH ₃
Магнезитовый (РФ, Чехия, Япония)	MgO (MeO)	H ₂ SO ₄ или S	85-90	5-6	Коррозия
Каталитический (Haldor Topsøe WSA)	SO ₂ → SO ₃ → → H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	99	2-3	Коррозия

Таблица 8

Новые методы совместной очистки дымовых газов от оксидов серы и азота

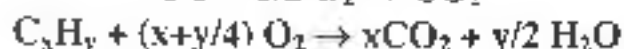
Метод	Реагент	Конечн. продукт	Степень очистки, %	Затраты энергии, % от общ.	Примечание
Карбамидный (Россия)	(NH ₄) ₂ CO (мочевина)	(NH ₄) ₂ SO ₄	95	4	
Метод СОЖ (Россия, ИК СО РАН)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (NH ₄) ₂ HPO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄ (NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	99,99	2	
Электронно-лучевой (Япония, США, ФРГ, РФ)	NH ₃	NH ₄ NO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	85-90	4	Проскок NH ₃
Озоновый (Россия)	O ₃ , NH ₃	NH ₄ NO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	80-90	5	Проскок NH ₃ , доп. озоном

оксидов азота — на основе каталитического селективного восстановления (метод СКВ). Самые перспективные методы очистки дымовых газов — совместная очистка от оксидов азота и серы с одновременным получением товарного продукта — минеральных удобрений.

Одним из перспективных направлений экологического катализа в будущем является скрининг свойств существующих катализаторов и на их основе создание сложных каталитических систем для процессов, в которых они ранее не использовались.

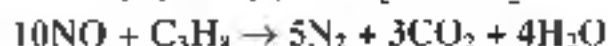
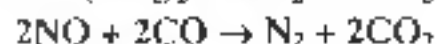
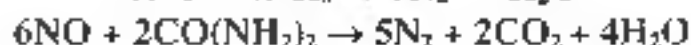
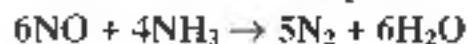
Основные методы обезвреживания промышленных газовых выбросов и выхлопов автомобильного транспорта от оксидов углерода и азота

Каталитическое глубокое окисление CO, C_xH_y



Селективное каталитическое восстановление NO_x

в избытке кислорода



В настоящее время для обезвреживания CO и углеводородов (C_xH_y) в автомобильных газовых выбросах используется реакция глубокого их окисления на катализаторах, содержащих благородные металлы. Попытки применения катализаторов не на основе благородных металлов пока не нашли промышленной реализации. Следует при этом отметить, что основными активными компонентами в катализаторах этого класса, полученных с использованием различных методов (криохимия, плазмохимия, алкоксотехнология и др.) являются оксиды меди, кобальта, хрома, железа и др.

Для обезвреживания выбросов тепловых электростанций разработан и применяется технология селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота аммиаком. В Японии эксплуатируется более 200 установок денитрации дымовых газов, в Германии из 131 находящейся в промышленной эксплуатации установки 122 выполнены по этому способу.

Каталитические системы для очистки промышленных газовых выбросов и автотранспорта

Промышленные катализаторы	Новые катализаторы
СНМ-1 $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$ модифицированные
НТК-4 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$	Cu-Cr-O механохимические
ГНПХ-105а $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3$	Cu-Cr-O хромохимические
СТК $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Cu-Co-O пиррохимические
Механические смеси	Cu-Cr-O аэрокотехнологии блочные
	Cu-ZSM-5 блочные
	La-Mn-Zr перовскитные блочные



Технология СКВ с использованием высокотоксичного реагента аммиака с экологической точки зрения не безупречна и требует высоконадежных методов его дозирования, контроля и дожигания. Разрабатываемый метод гомогенной некаталитической очистки от оксидов азота восстановлением аммиаком содержит еще большие ограничения, чем каталитический метод и требует введения аммиака в зону горения с температурой 1000°C . Решение проблемы точного введения аммиака в требуемую область зоны горения — задача крайне сложная. Карбамидный метод восстановления оксидов азота содержит помимо всех вышеупомянутых дополнительные ограничения, связанные с использованием большого количества оборотной воды и нейтрализацией сточных вод. В связи с этим в большинстве развитых стран интенсивно ведутся разработки безаммиачных методов обезвреживания NO_x с использованием катализаторов, не содержащих благородных металлов. Промышленные технологии пока не созданы. Наиболее перспективным мето-

дом является процесс селективного каталитического восстановления оксидов азота с использованием в качестве восстановителя углеводородов.

В результате выполненных нами систематических исследований показано, что промышленные оксидные Cu-, Cr-, Ni-, Co-, Fe-, Zn-, Al-, P-содержащие катализаторы нефтехимии могут быть использованы в процессах глубокого окисления СО и различных органических соединений, таких как ароматические углеводороды, кислород-, галоген-, азотсодержащие соединения. Новизна подхода базируется на возможности реализации принципа разделения сложной реакции на стадии, каждая из которых ускоряется своим катализатором, что реализуется при использовании многокомпонентных и особенно многофазных катализаторов.

Впервые показано, что каталитические системы, представляющие собой бинарные механические смеси промышленных катализаторов СТК и НТК, а также Ni-Cr-оксидного и ИТК, проявляют эффект синергизма в реакциях глубокого окисления и селективного восстановления оксидов азота углеводородами, что вызывает в настоящее время повышенный интерес к изучению механизма этого явления.

Для каталитических систем, представляющих собой механические смеси, возможно применение механохимической их активации и создание с использованием метода механохимии для синтеза новых сложных каталитических систем для экологического катализа.

Нами совместно с Институтом стали и сплавов разработан механо-химический метод получения катализаторов обезвреживания СО, органических примесей и NO_x. Применение механохимического синтеза позволяет получать катализаторы различного состава с новыми уникальными свойствами, превосходящими аналогичные промышленные катализаторы на основе традиционных способов пропитки и соосаждения, и открывает большие возможности для синтеза новых каталитических систем. Учитывая высокую экологическую чистоту технологии получения катализаторов механохимическим методом и возможность быстрого развертывания промышленного производства катализаторов любого заданного состава, можно положительно оценить перспективность данного метода.

В последнее время отмечается значительный интерес к катализаторам нового поколения на основе столбчатых глин, которые

рассматриваются как перспективные в процессах deNO_x , особенно для очистки выхлопов дизельных двигателей. Термостабильность, устойчивость к парам воды и SO_2 и наличие широкого спектра адсорбционных центров позволяют использовать столбчатые глины в качестве катализаторов различных химических процессов: изомеризации углеводородов, конверсии метанола, этерификации спиртов, гидрирования и дегидрирования, селективного каталитического восстановления (СКВ) NO_x углеводородами в присутствии избытка O_2 и др.

Столбчатые глины на основе оксида циркония могут быть перспективными носителями для катализаторов, так как в них имеются достаточно высокие галереи, обеспечивающие хорошую газодинамику, и после прокаливании до 700°C они становятся термостойкими и устойчивыми по отношению к действию воды и существенно превосходят по этим свойствам цеолиты, обладая при этом относительно низкой себестоимостью. Поэтому они более эффективны, чем традиционные цеолитные катализаторы, особенно если восстановителями в процессе СКВ служат тяжелые углеводороды. Вследствие высокой устойчивости слоев алюмосиликата, глины менее чувствительны к действию паров воды и к отравлению серой, чем оксидные нанесенные катализаторы. Благодаря низкой кислотности они менее подвержены спеканию, чем обычные глины и цеолиты, что важно, если в качестве восстановителя используются углеводороды с длинной цепью.

Приводятся результаты активности этих катализаторов в реакции СКВ NO_x деканом как модельной системой очистки выбросов дизельных двигателей.

Показано, что эти каталитические системы обладают высокой устойчивостью к SO_2 и парам воды при использовании в качестве восстановителей тяжелых углеводородов и обеспечивают конверсию NO в N_2 при восстановлении деканом до 90%. Показано, что модифицирование Sn -нанесенных циркониевых пиларированных глин малыми добавками платины (0,1%) обеспечивает их высокую активность в реакции СКВ NO_x тяжелыми углеводородами при достаточно низких температурах ($200\text{--}300^\circ\text{C}$) и высоких объемных скоростях ($70\,000\text{ ч}^{-1}$).

В настоящее время эти каталитические системы рассматриваются как перспективные для использования в процессах очистки газовых выбросов дизельных двигателей от оксидов азота.



ИНХС РАН



Активность катализаторов DeNO_x

объемная скорость 12000 ч^{-1} , NO -1000-1500ppm; O_2 -1-5%

Катализатор	Восстано- витель	Максимальная конверсия, %	Т максим- альной конвер- сии, С
Промышленные катализаторы			
Механическая смесь СТК+ИТК	СО	99,5	300-550
	Метан	99,5	450-600
	Пропан	99,5	300-550
	Декан	99,0	150-320
Столбчатые газы			
Cu+1% Ag	Пропан+ SO_2 (100ppm)	20,0	540
	Пропилен	80,0	370
	Пропилен+ SO_2 (100ppm)	60,0	350-450
Pt/Cu	Декан	89,0	340
	Декан+ SO_2 (100ppm)	73,0	380-500

Альтернативные экологически совершенные технологии

Другое направление для снижения техногенной нагрузки на окружающую среду связано с разработкой альтернативных эколо-

гически совершенных технологий получения тепла и различных химических продуктов.

В качестве примера приводятся результаты по альтернативным экологически чистым технологиям получения тепла путем каталитического беспламенного сжигания топлив, а также по разработанным методам уничтожения различных токсичных соединений в режиме каталитического беспламенного сжигания.

Нами совместно с МГУ и Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработан метод беспламенного сжигания топлив (метана, пропана, бутана, керосина и др.) на основе блочных катализаторов со структурой перовскитов, обеспечивающий практически полное отсутствие NO_x и CO в продуктах сгорания, как альтернатива процессу факельного сжигания топлив, характеризующегося значительными выбросами токсичных компонентов (табл. 9)

Таблица 9

Параметры процесса каталитического беспламенного горения метана.
Объемная скорость, 25000 ч^{-1}

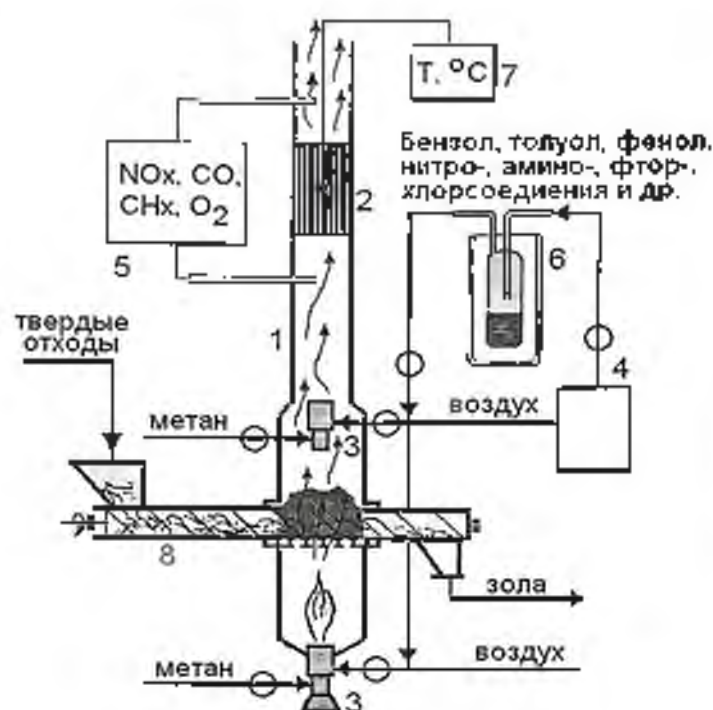
Соотношение метан: воздух	Температура, развиваемая в блоке катализатора, °С	Состав продуктов беспламенного горения метана, %	
		NO_x	CO
1:8	960	0,0	0,45
1:9	970	0,0	0,05
1:10	910	0,0	0,40

На основе этих катализаторов разработан метод очистки промышленных газовых выбросов от NO_x , CO и различных токсичных органических соединений (табл. 10). Они обладают химической устойчивостью по отношению к действию паров плавиковой и соляной кислот, что позволяет использовать их для дожигания выбросов фтор- и хлорсодержащих органических соединений: уничтожения фреонов, отравляющих веществ, решения проблемы выбросов диоксинов и для уничтожения твердых отходов процессов органического синтеза, включая шламы после очистки сточных вод.

Предложенный метод является экологически чистым для получения тепловой энергии при сжигании углеводородного топлива, а также для уничтожения накопленных сверхтоксичных органических соединений.



СХЕМА УСТАНОВКИ БЕСПЛАМЕННОГО СЖИГАНИЯ ТОПЛИВ И УНИЧТОЖЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



1-реактор, 2-катализатор, 3-горелка-смеситель,
4-компрессор, 5-анализаторы, 6-сатуратор,
7-потенциометр, 8-шнековая подача твердых отходов



Один из прогрессивных путей решения проблемы уменьшения загрязнения атмосферы оксидами серы и азота заключается в разработке технологий газификации твердого топлива до синтез-газа, который предварительно подвергается очистке и затем поступает

на сжигание, в том числе и на каталитическое беспламенное, обеспечивая тем самым экологически чистый выброс.

Таблица 10

Преобразование различных углеводородов при беспламенном сжигании метана (объемная скорость 11000 ч^{-1})

Углеводород	Конверсия, %	Содержание NO_x в продуктах сгорания, ppm
Бензол	98	0
Толуол	99	0
Ацетон	99,9	0
Анилин	100	55
Диэтиловый эфир	99	0
Диэтиламин	93	166
Нитробензол	70	0
Нитрометан	94	110
Смесь: н-гексанол-45% н-гексиламин-55%	100	40
Хлороформ	84	в продуктах сгорания HCl

Хотя большая доля ископаемых энергоносителей используется для получения энергии, нельзя забывать и о том, что уголь, нефть и газ являются еще и сырьем для производства химических продуктов и моторных топлив.

За последние десятилетия в связи с быстрым развитием автомобильного транспорта существенно обострились проблемы воздействия его на окружающую среду. Этот вид транспорта в наибольшей мере потребляет продукцию нефтеперерабатывающих предприятий, а именно моторные топлива.

Согласно исследованиям, загрязнение воздуха в крупных городах автомобильными выхлопами составляет от 80 до 95% от всех прочих загрязнений. Так, в Москве воздух загрязнен на 92—95% по вине автомобильного транспорта [15]. Положение усугубляется еще и тем, что постоянно растет численность автомобилей. Ежегодно с конвейеров автозаводов сходит 40 млн авто, и эта тенденция будет сохраняться и в начале 21 века [16].

Проблему загрязнения окружающей среды выхлопными газами пытаются решить разными способами: проводя регулировку двигателя автомобиля, устанавливая системы нейтрализации токсичных компонентов, обеспечивая дополнительную подачу воздуха — турбонаддув для более полного сгорания топлива. Но все эти спо-

Основные направления переработки природного газа и угля



собы приводят лишь к уменьшению содержания вредных веществ в газах выхлопа, но не устраняют их полностью.

Поэтому, когда был создан первый электромобиль, многие решили, что он и станет автомобилем будущего, но здесь возникла очень серьезная проблема, связанная с тем, что этот автомобиль имеет небольшой пробег 100—120 км и большую стоимость зарядки аккумуляторов.

В связи с этим сейчас ведутся исследования в области создания нового типа автомобиля. Вполне возможно, что в ближайшем будущем автомобиль будет выбрасывать не ядовитые газы, а только воздух и водяной пар. Топливом для такого автомобиля станет водород. Уже сейчас создано несколько типов таких автомобилей. Но, несмотря на все эти успехи, возникает ряд проблем — весь водород, который сейчас добывается в мире, не сможет покрыть потребность в автомобильном топливе, и еще не до конца решена проблема хранения водорода, который сжигается при -253°C . Поэтому сейчас обращают внимание на жидкое топливо, из которого можно получать водород. Лучше всего для этого подходит метанол.

В 2000 г. на выставке в Брюсселе была представлена модель НЭКАР 5, работающая на метаноле и представляющая собой пятиместный автомобиль, сочетающий в себе такие качества, как дальность действия двигателя внутреннего сгорания с низким расходом топлива, низкий уровень шума и безопасный для окружающей среды выхлоп.



Таким образом, основными направлениями развития работ в области экологического катализа можно рассматривать комбинаторный катализ, включая скрининг свойств существующих катализаторов, с целью использования их для решения экологических проблем; разработка новых методов синтеза высокоэффективных катализаторов на основе экологически более совершенных технологий; развитие работ совместной десульфуризации и денитрации газовых выбросов с фиксацией азота; создание альтернативных методов сжигания топлива в режиме их беспламенного глубокого каталитического окисления и одновременного уничтожения токсичных соединений; создание двигателей нового поколения, обеспечивающих экологически чистый выхлоп.

В качестве примера экологически совершенной технологии производства химических продуктов рассмотрим разработанный нами процесс каталитического неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид как альтернатива существующей промышленной технологии.

Производство формальдегида относится к многотоннажным процессам. Формальдегид находит широкое применение для самых разнообразных целей, и области его применения постоянно расширяются.

С точки зрения доступности и дешевизны сырья, а также простоты технологии, получение формальдегида прямым окислением природного газа, кислородом воздуха заслуживает предпочтения перед многостадийным синтезом формальдегида через метанол. Но в настоящее время формальдегид производится главным образом из метанола по методу окислительного дегидрирования в присутствии серебряных или железо-молибденовых катализаторов, но в этом процессе он получается в смеси с водой, при сопутствующих побочных реакциях, что характеризует указанный процесс относительно невысокими выходами. Выделение формальдегида из получаемых водных растворов, а также очистка сбрасываемого в атмосферу отработанного воздуха от примесей органических соединений сопряжено со значительными технологическими сложностями и, как следствие, существенными экономическими затратами. Кроме того, проведение процесса в присутствии воздуха требует дополнительных затрат на обеспечение взрывобезопасности процесса.

Альтернативой существующей промышленной технологии получения формальдегида высокой чистоты может быть прямое

неокислительное каталитическое дегидрирование метанола, однако реализация этого процесса сдерживается отсутствием эффективных каталитических систем, и промышленных технологий в мире пока не создано.

Нами впервые разработаны новые катализаторы и на их основе способ каталитического прямого неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид, обеспечивающий конверсию метанола на уровне до 90% и селективность по формальдегиду до 95% при температурах 800—900°C.

Разработанный метод позволяет при вовлечении получаемого в процессе водорода в гидрирование диоксида углерода до метанола с возвращением последнего в рецикл на основную реакцию получения формальдегида впервые организовать экологически более совершенную технологическую схему синтеза формальдегида в виде товарного продукта с лучшими технико-экономическими показателями. Этот процесс позволяет также осуществлять утилизацию диоксида углерода, выбрасываемого в атмосферу различными производствами, решая проблему парникового эффекта.

Заключение

Сохранение окружающей среды необходимо рассматривать в комплексе с экономической, энергетической и демографической проблемами [17, 18].

В мире

Соотношение уровней доходов богатых и бедных: 1960 г. — 13:1; 1998 г. — 60:1

— 1/5 часть населения Земли использует 85% планетарных благ и ресурсов;

— 3/4 населения Земли живут в условиях нищеты;

— 1,3 млрд человек живут в условиях абсолютной нищеты;

— 120 млн человек безработных;

— 1 млрд человек неграмотных;

— почти 2 млрд человек не пользуются электричеством;

— 1,5 млрд человек не имеет доступа к безопасным источникам питьевой воды.

Нищета 3/4 населения Земли — одна из основных причин роста нагрузки на окружающую среду и глобальных экологических проблем.

В России

- Сырьевые ресурсы используются неэффективно: энергетические затраты на единицу продукции в среднем превышают показатели многих развитых стран в 2,5—3 раза;
- Более 2% населенных пунктов страны относятся к категории «чрезвычайно опасно загрязненных»;
- 10% — «опасно загрязненных», 7% — «умеренно опасно загрязненных»;



■ Новый путь решения проблемы уменьшения загрязнения атмосферы оксидами серы и азота заключается в разработке технологий газификации твердого топлива до синтез-газа, который предварительно подвергается очистке и затем поступает на сжигание, в том числе и на каталитическое беспламенное, обеспечивая тем самым экологически чистый выброс.

■ Изменение процесса сжигания, в том числе с вводом поглотителей-сорбентов непосредственно в топочное пространство.

■ Самые прогрессивные установки очистки дымовых газов от оксидов серы — на основе абсорбционных методов (мокрые методы), от оксидов азота — на основе каталитического селективного восстановления (метод СКВ).

■ Самые перспективные методы очистки дымовых газов — совместная очистка от оксидов азота и серы с одновременным получением товарного продукта — минеральных удобрений.



— На территории России 16 критических в экологическом плане регионов, которые в совокупности занимают около 15% площади нашего государства.

Следует отметить, что Россия пока сохраняет высокий уровень образовательного и интеллектуального потенциала специалистов-практиков и ученых-исследователей, работающих в сфере природно-ресурсного комплекса. Однако этот потенциал, лишенный средств существования, может рассеяться, и тогда бесконтрольное извращенное потребление природных ресурсов приведет к появлению непоправимых «экологических язв» на поверхности нашей прекрасной планеты, сделав ее непригодной для продолжения жизни.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Россия в окружающем мире (аналитический ежегодник). М.: МНЭПУ, 1998.
2. Паренаго О.П., Давыдова С.Л. Экологические проблемы химии нефти. // Нефтехимия. 1999, т. 39. № 1.
3. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. 1987.
4. Бухаркин А.К., Лихтерова Н.М., Капкин В.Д. Основы химии и технологии производства и применения транспортных энергоносителей. М.: МИТХТ, 1997.
5. Лавров Ю.А. Экологические проблемы энергетики. Новосибирск, 1998.
6. Экология и энергетика (доклад РАО ЕЭС России). М., 1994.
7. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.Химия. 1996. — 230 с.
8. Тарко А.М. Природа. 1994, № 7 (947). — 27 с.
9. Розовский А.Я. ЖФХ. 1996. Т. 70. № 2. — 199 с.
10. Хефлинг Г. Тревога 2000. М.: Мысль, 1990.
11. Носков А.С. Воздействие ТЭС на окружающую среду и способы снижения наносимого ущерба. Новосибирск: Наука, 1990.
12. Хорват Л. Кислотный дождь. М.: Стройиздат, 1990.
13. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. М.: «Высшая школа», 1998.

14. Носков А.С., Пай З.П. Технологические методы защиты атмосферы от вредных выбросов на предприятиях энергетики. Новосибирск, 1996.

15. Фролов Ю.Н. Защита окружающей среды в автотранспортном комплексе. М.: МАДИ, 1997.

16. Курев Б. В 21 век на экологически чистом автомобиле // Наука и жизнь. 1997.

17. Росейский статистический ежегодник 2000, с. 266; № 8.

18. Вопросы статистики. 2000, № 10, с. 23

Научное издание

ГАЗОХИМИЯ В XXI ВЕКЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

(Труды Московского семинара по газохимии 2000—2002 гг.)

На с. 141 формулу (7) читать $\eta = \frac{\delta q_2}{q_1 + \sum_{i=1}^n \alpha_i G_i C_{pi}(T_i - T_H)}$

Книга издана в авторской редакции

Компьютерная верстка Т.В. Уткина

Подписано в печать 11.04.2003. Формат 60х90/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Тайме. Усл. п. л. 18,0.

Тираж 500 экз. Заказ № 2

Государственное унитарное предприятие
Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Лицензия ИД № 06329 от 26 ноября 2001 г.

119991, Москва, Ленинский просп., 65

Тел.: (095) 135-84-06, 930-97-11

Факс: (095) 135-74-16

Налоговая льгота — общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 2: 953000

Отпечатано в типографии издательства