

**АКТУАЛЬНЫЕ
ПРОБЛЕМЫ
ГАЗОХИМИИ**



Москва 2004

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

*К 75-летию
РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина*

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГАЗОХИМИИ

Труды
Московского семинара по газохимии
2002—2003 гг.

Под редакцией проф. А.И. Владимирова
и чл.-корр. РАН А.Л. Лапидуса

Москва 2004

УДК 622.276.53
А43

Отв. за выпуск — профессор *И.А. Голубева*

Актуальные проблемы газохимии// Тр. Моск. семинара
А43 по газохимии 2002—2003 гг.; Под ред. А.И. Владимирова и
А.Л. Лapidуса. — М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ
нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. — 184 с.

ISBN 5—7246—0313—6

Сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии в 2002-2003 годах. Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (руководитель чл.-корр. РАН А.Л. Лapidус) 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 преподавателей, аспирантов и студентов нефтегазовых и химико-технологических вузов.

УДК 622.276.53

ISBN 5—7246—0313—6

© Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004

© Федеральное государственное унитарное
предприятие Издательство «Нефть и газ»
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие (<i>Владимиров А.И., Лapidус А.Л.</i>)	5
Критическая роль газохимии для Российского ТЭКа (<i>В.С. Арутюнов, ИХФ РАН; А.Л. Лapidус, РГУ нефти и газа им. И. М.Губкина</i>)	7
Природные газогидраты. Проблемы и перспективы (<i>Басниев К.С., РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина</i>)	20
Энерготехнологическое использование природного газа (<i>Широков В.А., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина</i>)	32
Синтетические жидкие топлива (<i>Кессель И.Б., ООО «ВНИИгаз»</i>)	41
Экономические показатели малостадийной технологии переработки природного газа в синтетические дизельные и реактивные топлива на малогабаритных установках низкого давления (<i>Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э., ИВТ РАН</i>)	63
Экономические оценки производства и использования синтетических топлив из природного газа (<i>Брагинский О.Б., ЦЭМИ РАН</i>)	78
Математическое моделирование реактора синтеза диметилового эфира на основе бифункционального катализатора (<i>Королев Е.В., Соколинский Ю. А., Сосна М.Х., ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова</i>)	91
Каталитический синтез ароматических углеводородов из алканов C ₂ —C ₅ - компонентов природного газа: научные основы и перспективы практической реализации (<i>Дергачев А.А., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН; Лapidус А.Л., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина</i>)	113

Дегидрирование низших алканов — компонентов природного газа (<i>Ланидус А.Л.</i> , РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина; <i>Гайдай Н.А.</i> , ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)	133
Передовой зарубежный опыт по совершенствованию технологии производства газовой серы (<i>Шкляр Р.Л.</i> , ООО «ВНИИгаз»)	163
Критерии оценки эффективности катализаторов производства газовой серы (<i>Филатова О.Е.</i> , «ВНИИгаз»)	169

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий сборник является продолжением издания трудов семинара по газохимии, регулярно проводимого в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина с 2000 г. В этот том включены доклады, прочитанные в 2002—2003 гг. Естественно, мы не могли рассмотреть все актуальные вопросы, однако часть из них нашла свое отражение в сборнике.

В последние годы во всем мире наблюдается расширение масштабов исследовательских и опытно-промышленных работ в рамках программ GTL («газ в жидкость»). В докладах видных ученых в этой области — новые тенденции развития и технические решения проблемы. Освещались и экономические аспекты производства синтетических жидких топлив из природного газа. Рассматривались весьма важные в теоретическом и практическом плане работы по квалифицированному использованию низших парафинов C_2 — C_4 — компонентов природного газа (дегидрирование, ароматизация), а также переработка серусодержащих соединений.

Весьма значимы вопросы рационального энерготехнологического использования природного газа. Создание эффективных технологических схем и оборудования для энергетического применения газа позволит осуществить более экономное и рациональное его использование в энергетике.

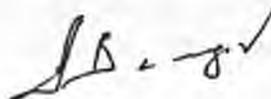
Следует особо подчеркнуть высокий научный и практический уровень работ по газохимии, выполненных в нашей стране и отраженных в данном сборнике. Заметим, что многие их результаты докладывались в различной форме на мировых конгрессах и конференциях. Это работы вузов, академических и отраслевых институтов: ИХФ им. Н.Н. Семенова, ИОХ им. Н.Д. Зелинского, ИНХС им. А.В. Топчиева, ИВТ, ЦЭМИ, ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ВНИИгаз, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Отрадно отметить, что все заседания семинара привлекали к себе внимание как маститых, так и молодых ученых, работников про-

мышленности, студентов, магистрантов, аспирантов из многих научных и промышленных центров. В дискуссиях семинара активно участвовали, кроме уже упомянутых организаций, сотрудники МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, ОАО «Газпром», НК ЮКОС, ТНК, НИАП, НИОгаз, МГУ им. М.В. Ломоносова, МТИ и др.

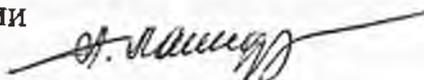
Надеюсь, что наш семинар и в дальнейшем сохранит свой высокий уровень и привлекательность для научно-технической общественности.

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



А.И. Владимиров

Зав. кафедрой газохимии
чл.-корр. РАН



А.Л. Лагидус

В.С. Арутюнов (ИХФ РАН)
А.Л. Липидус (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина)

КРИТИЧЕСКАЯ РОЛЬ ГАЗОХИМИИ ДЛЯ РОССИЙСКОГО ТЭКА

Энергетика на пороге перемен

Мировая экономика жестко зависит от доступа к дешевым и удобным энергоресурсам и источникам углеводородного сырья. На протяжении всего XX века роль основного энергоресурса играла нефть. Даже население мира в прошедшем столетии увеличивалось точно в соответствии с ростом добычи нефти — основного источника топлива для сельского хозяйства и сырья для производства важнейших удобрений и пестицидов. Но резкий взлет цен на нефть на рубеже веков ясно показал, что ситуация быстро меняется. Предстоящий спад мировой добычи нефти уже не является предметом дебатов и прогнозируется не позже 2010 г. (рис. 1).

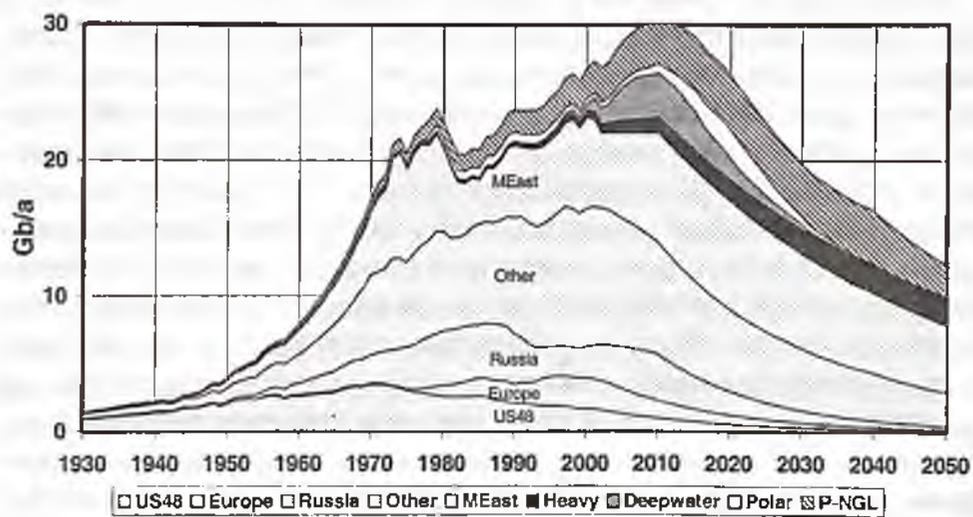


Рис. 1. Прогноз мировой добычи нефти (источник: www.asponews.org)

Хотя отечественная нефтедобыча сейчас на подъеме, доля России в мировых запасах составляет всего 5% и непропорционально мала по сравнению с ее долей по отношению к территории мира (12,8%), а прогноз отечественной нефтедобычи соответствует общемировому тренду (рис. 2).

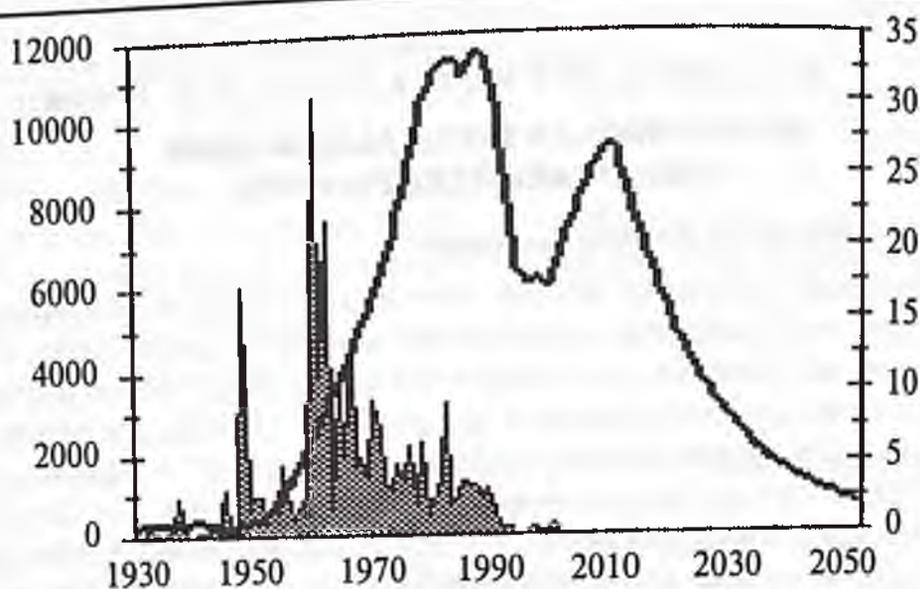


Рис. 2. Прогноз добычи нефти в России (источник: www.asponews.org)

Несмотря на огромные усилия и большой прогресс в области альтернативных источников энергии, их вклад в мировую энергетику около 1% и по всем серьезным прогнозам даже к концу столетия не превысит нескольких процентов [1, 2]. Термоядерная энергетика, с которой связывали большие надежды, все еще находится на стадии экспериментальных установок и выйдет на промышленный уровень в лучшем случае к концу века. Атомная энергетика имеет свои хорошо известные проблемы и не дает приемлемых решений для замены углеводородного сырья и вторичных энергоносителей. Реально энергетика, транспорт и нефтехимическая промышленность XXI века могут рассчитывать только на имеющиеся ресурсы газа и угля, которые в настоящее время являются наиболее быстро прогрессирующими первичными источниками энергии (рис. 3). Их доля в мировой энергетике в 2002 г. была почти одинакова и составляла примерно по 24%.

Запасы каменного угля огромны и распределены достаточно равномерно. Наибольшими его запасами обладают три страны — США, КНР и Россия, на долю каждой из которых приходится примерно четверть мировых ресурсов. Уголь частично отвоевывает некогда утраченные позиции. Особенно велика его доля в производстве электроэнергии: в КНР — около 75%, в США — более 50. Однако низкая производительность труда при добыче и транс-

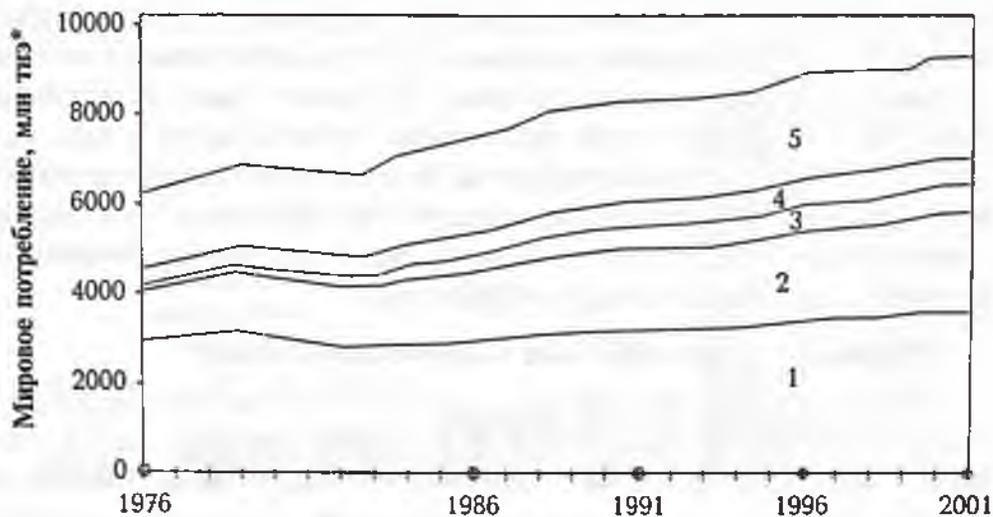


Рис. 3. Мировой баланс источников энергии за 1976–2001 гг. [11]:

1 — нефть; 2 — природный газ; 3 — атомная энергетика; 4 — гидроэнергетика; 5 — уголь. Источник: British Petroleum Statistical Review of World Energy, 2002 (<http://www.bp.com/centres/energy2002/>);

* тнэ — тонна нефтяного эквивалента

портировке угля, а также серьезные экологические проблемы, связанные с использованием, сдерживают масштабы его применения. Это вынудило Департамент энергетики США выступить с инициативой разработки нового поколения экологически более чистых способов получения энергии из угля. Предполагается, что типовая угольная электростанция XXI века будет использовать в качестве топлива не уголь непосредственно, а синтез-газ или водород, полученный путем его предварительной газификации. Необходимый для газификации кислород будут получать относительно дешевым мембранным разделением воздуха. Из очищенного от серо- и азотсодержащих соединений и твердых примесей синтез-газа на основе мембранных технологий будет выделяться водород, используемый в качестве экологически чистого топлива для газовых турбин и топливных элементов. Монооксид углерода путем паровой конверсии будет превращаться в дополнительное количество водорода и углекислый газ, а последний — удаляться из полученных газов без выделения в атмосферу, т.е. одновременно предлагается кардинальное решение проблемы антропогенного парникового эффекта. В моменты минимума нагрузки часть полученного синтез-газа будет использоваться для выработки синтетических жидких углеводородов (СЖУ), необходимых для

замещения истощающихся природных нефтяных ресурсов и производства синтетических моторных топлив, отвечающих новым жестким экологическим стандартам. Основная ставка делается на передовые газохимические технологии производства и использования вторичных энергоресурсов. Тем не менее твердое агрегатное состояние угля и большое количество примесей, от серы до тяжелых металлов, делает его менее привлекательным энергоносителем по сравнению с природным газом.

«Газовая пауза» XXI века — шанс для России

Таким образом, по мере истощения нефтяных ресурсов природный газ уверенно выдвигается на передовую позицию в мировой энергетике, в т.ч. как источник вторичных энергоресурсов и транспортных топлив. На арене мировой энергетике природный газ появился относительно поздно, лишь во второй половине прошлого века, и, в отличие от угля и нефти, никогда не выступал в роли основного энергоресурса. Но в 2002 г. его мировая добыча уже превысила 2,5 трлн м³. Доказанные мировые ресурсы газа постоянно пересматриваются в сторону увеличения и на 2002 г. составляли около 155 трлн м³ (рис. 4), а потенциальные запасы оцениваются в 280 трлн м³. Они сосредоточены в двух основных регионах — в России и на Ближнем Востоке. Практически столь же велики нетрадиционные запасы природного газа, например, угольного метана, объем добычи которого в США достиг 35 млрд м³/год. Но существуют еще огромные залежи твердых газовых гидратов, содержание метана в которых превосходит традиционные запасы на два порядка и достигает, по оценкам, около 20 тыс. трлн м³. Сейчас многие страны прилагают усилия для создания промышленных методов разработки этих гигантских запасов. Кроме того, согласно современным представлениям о генезисе природного газа, его запасы, в отличие от нефти и угля, имеют в основном abiогенное происхождение. Ежегодно в результате продолжающейся дегазации планеты до 1 трлн м³ метана выделяется из недр в земную кору и атмосферу, что позволяет рассматривать его как частично возобновляемый ресурс.

Доля России в мировых запасах газа значительно превышает ее долю в территории мира. Достоверные запасы газа на территории СНГ составляют 36% мировых (56 трлн м³), а потенциальные превышают 40%. Таким образом, отечественный природный газ

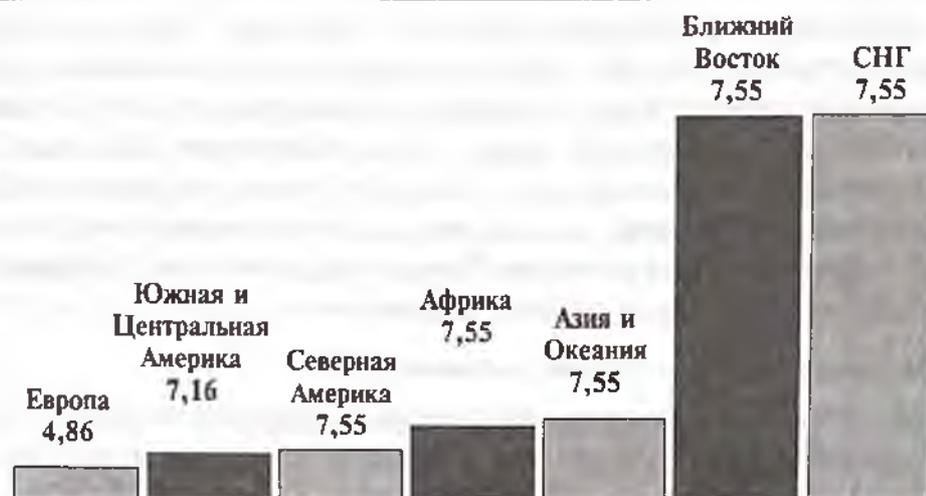


Рис. 4. Доказанные мировые ресурсы природного газа.
 Источник: British Petroleum Statistical Review of World Energy 2002
 (<http://www.bp.com/centres/energy2002/>)

может в течение длительного периода не только обеспечивать потребности национальной экономики, но и оставаться объектом энергетического экспорта. Но в отличие от глобального рынка нефти, обеспечиваемого танкерным флотом, рынок природного газа привязан к существующим системам трубопроводов и имеет региональный характер. Превращение природного газа в ведущий источник энергии для мировой экономики невозможно без решения двух проблем. Необходимо обеспечить возможность его оперативной доставки на мировые рынки и места непосредственного потребления в любой точке земного шара, а также создать эффективные технологии его конверсии в жидкое топливо и углеводородное сырье. Потребность в быстром и адекватном решении этих сложнейших научно-технических проблем делает газохимию одной из критических отраслей мировой энергетики. Именно этим обусловлен резкий всплеск интереса к GTL (gas to liquid)-технологиям, т.е. процессам химической конверсии газа в метанол, синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) и моторное топливо.

Таким образом, природный газ по запасам, экономичности добычи и возможности использования, по экологическим свойствам является наиболее перспективным ресурсом, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье

по крайней мере в течение текущего столетия. «Газовая пауза» может дать человечеству время, необходимое для овладения управляемым термоядерным синтезом, а природный газ и газохимия могут сыграть в мировой экономике и энергетике XXI века такую же роль, какую сыграли в XX веке нефть и нефтехимия. Огромные отечественные запасы природного газа являются главным энергетическим ресурсом России и дают ей шанс сохранить достойное место среди ведущих держав мира.

Новые задачи — новые технологии

По уровню своего развития газохимия пока значительно уступает нефтехимии, а объем химической переработки природного газа (~110 млрд м³/год) составляет менее 5% его годовой добычи. Основной применяемый в настоящее время в промышленных масштабах путь химической переработки природного газа — его предварительная конверсия в смесь оксида углерода и водорода (синтез-газ). На получение синтез-газа затрачивается от 50 до 75% энергии и общей стоимости всего производства. Поэтому современные GTL-технологии — сложные многостадийные энергоемкие процессы, требующие огромных капиталовложений (табл. 1). Фактическим порогом их экономической рентабельности является годовая производительность в 600 тыс. т. Ее снижение приводит к стремительному росту удельных капиталовложений (рис. 5). Это вынуждает производителей ориентироваться на мощности свыше 1 млн т/год, для сырьевого обеспечения которых необходимы месторождения с доказанными запасами в сотни миллиардов кубометров. Постоянное снижение запасов газа в эксплуатируемых и вновь открываемых месторождениях, а также современная тенденция снижения масштабов производства по соображениям техногенного риска, экологической нагрузки, необходимости его диверсификации и повышения гибкости, уменьшения транспортных расходов противоречат такой тяге к гигантизму. В регионах со сложными климатическими условиями и неразвитой инфраструктурой рентабельная эксплуатация производств такого масштаба и степени сложности практически невозможна. Поэтому, несмотря на обилие анонсированных проектов в области GTL-технологий (табл. 2), производители не спешат рисковать и занимают выжидательную позицию: по оценкам экспертов, из множества анонсированных проектов в ближайшие годы будет реали-

зовано не более двух-трех. Подавляющая часть из примерно 4,5 тыс. газовых месторождений мира приходится на долю средних и мелких (рис. 6). Для разработки их и оперативной доставки углеводородных ресурсов в любую точку земного шара газовая отрасль остро нуждается в простых малотоннажных технологиях конверсии природного газа в жидкие продукты, рассчитанных на эксплуатацию непосредственно в районах газодобычи, в т.ч. в приполярных областях и на морском шельфе.

Таблица 1

**Основные параметры типового завода
по конверсии природного газа в жидкие продукты (по [3, 4])**

Параметр	Значение
Производительность	30 000 барр./день (1,4 млн т/год)
Стоимость проекта	750 млн долл.
Удельные капзатраты	25 000 долл./барр. в день (530 долл./т в год)
Текущие затраты (без учета стоимости сырья и амортизационных отчислений)	28—32 долл./т
Удельный расход газа	9 500 куб. фут/барр. (1900 м ³ /т)
Цена газа	0,5 долл./тыс. куб. фут (17,7 долл./1000 м ³)
Затраты на сырье	4,5 долл./барр. (32 долл./т)
Срок окупаемости	10 лет
Срок эксплуатации	25 лет
Удельные амортизационные отчисления	9 долл./барр. (64 долл./т)
Себестоимость продукции	18 долл./барр. (128 долл./т)

Действующие, проектируемые и анонсированные процессы
конверсии природного газа в жидкие продукты (GTL-процессы)

Фирма (страна)	Проектная мощность (барр./сут)	Проектная мощность (тыс. т/год)	Объявленная стоимость проекта (млн долл.)	Удельные капиталы (долл./барр. в сут.)	Удельные капиталы (долл./т в год)	Литература	Примечание
Mobil (Новая Зеландия)		470		76 000	1 620	[5]	*
Mossgas (ЮАР)	22 500	1 100		46 000	980	[5]	*
Shell (Малайзия)	12 500	580		50 000	1 070	[5]	*
Exxon (Катар)				30 000	640	[5]	**
Sasol/Shevron (Нигерия)	50 000	2 350		26 000	550	[5]	**
Exxon Mobil				29 000	620	[6]	***
Shell				30 000	640	[6]	***
Sasol	15 300	720	395	25 800	550	[6]	***
Syntroleum	12 000	560	455	37 920	810	[6]	***
Rentech	16 450	770	468	28 450	610	[6]	***
Inteverp	15 300	720	373	24 380	520	[6]	***
Exxon Mobil				24 000	510	[6]	***
Shell				26 000	550	[6]	***
Sasol	50 900	2 400	1 039	20 410	430	[6]	***
Syntroleum	40 000	1 900	1 258	31 450	660	[6]	***

Продолжение табл. 2

Фирма (страна)	Проектная мощность (барр./сут)	Проектная мощность (тыс. т/год)	Объявленная стоимость проекта (млн долл.)	Удельные капиталы (долл./барр. в сут.)	Удельные капиталы (долл./т в год)	Литература	Примечание
Rentech	54 900	2 600	1 268	23 100	490	[6]	***
Inteverp	50 900	2 400	997	19 590	420	[6]	***
Syntroleum (Австралия)	10 000	470	506	50 600	1 080	[7]	**
Shell Intl Gas/ EGPC-West Damiatta (Египет)	75 000	3 500	1700	22 700	486	[8]	***
Qatar Sasol— Ras Laffan (Катар)	34 000	1 600	800	23 500	500	[8]	**
BP PLC (США, Аляска)	300	14	86	290 000	6 150	[8]	**
Sonoco Inc. (США)	400	18,8	75	187 500	4 000	[8]	**

* Реализованный процесс.

** Проект в стадии строительства или проектирования.

*** Анонсированный проект.

При оценках принято: годовая компания — 333 сут (8000 час),

1 т жидкого продукта = 7,1 барр.

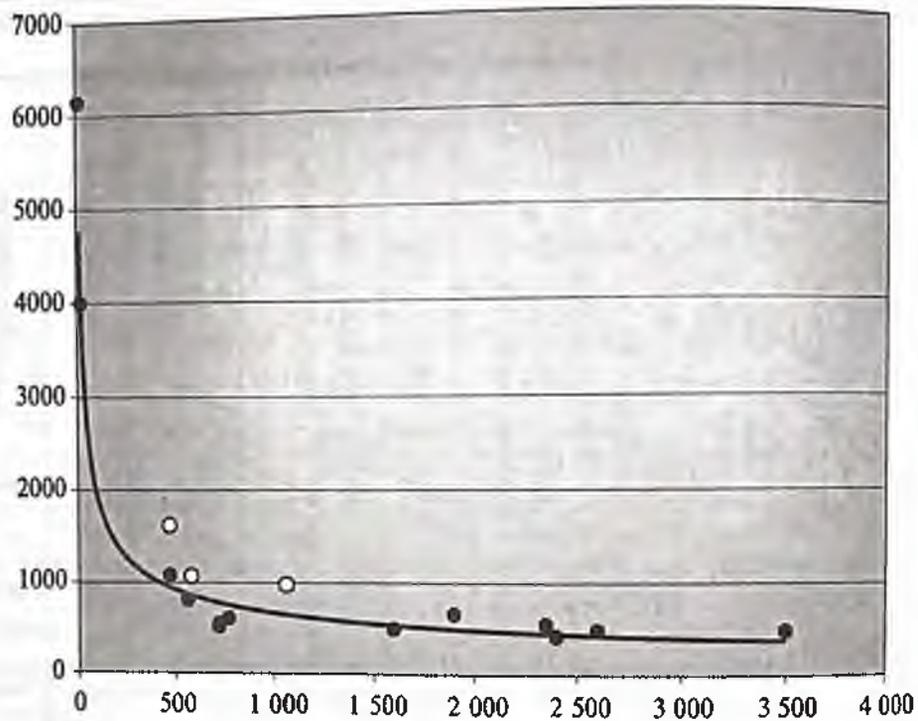


Рис. 5. Зависимость удельных затрат при производстве СЖУ от производительности предприятия (по табл. 1)



Рис. 6. Распределение газовых месторождений мира по величине запасов.
 Источник: Agee M.A. Studies Natural Gas Conversion V. Studies in Surface Sciences and Catalysis. Vol. 119. A. Parmaliana et al. (Editors). 1998. Elsevier. Amsterdam. P. 931

Приоритет газохимии для отечественной экономики

Широкое внедрение малотоннажных газохимических установок может сыграть огромную роль в экономическом развитии России. Прежде всего, это облегчит снабжение углеводородным сырьем и топливом обширной территории самой России. Появится возможность более гибко и оперативно, по сравнению с трубопроводным транспортом, экспортировать этот энергетический ресурс на мировые рынки, в т.ч. перспективные рынки Юго-Восточной Азии. Экспорт газа на такие расстояния с помощью трубопроводного транспорта потребовал бы фантастических затрат, и значительная его часть сжигалась бы по пути на десятках газокompрессорных станций.

Появится возможность вовлечь в промышленную эксплуатацию примерно 600 уже разведанных малоресурсных (менее 10 млрд м³) отечественных месторождений природного газа, в т.ч. в европейской части России. Они до сих пор не разрабатываются по экономическим условиям, т.к. недостаточно велики, чтобы стать базой для современных производств, и не могут оправдать прокладку к ним дорогостоящих трубопроводов. Поскольку средний срок службы газодобывающего и газоперерабатывающего оборудования составляет около 30 лет, для оптимального использования вкладываемых средств ежегодный отбор газа из месторождения не должен превышать 3% извлекаемых запасов. Поэтому для эксплуатации таких месторождений необходимы установки производительностью 50 млн м³ в год и ниже. Перерабатывая всего несколько тысяч кубометров газа в час, они смогут использовать в качестве сырья и другие источники углеводородных газов, например, попутный нефтяной газ или угольный метан. Отсутствие простых малотоннажных процессов конверсии углеводородных газов сдерживает даже проведение перспективных геолого-разведочных работ, в т. ч. на нефть. Для их экономического обоснования требуются более привлекательные планы использования газа, залегающего в нефтеносном пласте, чем сжигание в факелах или повторная закачка в пласт.

Возникнут условия для создания сети местного производства жидких топлив и кардинального решения проблемы «северного завоза» топлива, объем которого составляет 9 млн т/год. Это повысит энергетическую безопасность регионов, создаст там дополнительные рабочие места.

Будет создана научная, технологическая и промышленная база для производства альтернативных топлив, отвечающих жестким европейским стандартам и плавно замещающих истощающиеся нефтяные ресурсы, а отечественные производители химического оборудования получат возможность выхода на мировой рынок с новой наукоемкой технологией.

Создание и широкое внедрение малотоннажных установок по переработке углеводородных газов является наиболее эффективным и наименее затратным путем достижения Россией целей, предусмотренных условиями Киотского протокола по снижению эмиссии парниковых газов. Такое оборудование позволило бы стране экономически оправданным образом погасить огромное число факелов, в которых ежегодно сгорает около 40 млрд м³ углеводородных газов. Помимо экономии ценнейшего сырья, с точки зрения воздействия на климат это эквивалентно снижению эмиссии CO₂ более чем на триллион кубометров [9].

Как и в случае с развитием альтернативных источников энергии, таких как солнечная и ветровая, которые пока проигрывают электростанциям на ископаемом топливе практически по всем экономическим параметрам, развитие малотоннажной газохимии является не столько сиюминутной потребностью, сколько работой на перспективу, хотя и достаточно близкую. В первую очередь это упреждающий ответ на прогнозируемое быстрое изменение ситуации с ископаемыми энергоносителями и климатическими процессами. Для России, с ее уникально суровым климатом и удаленностью основных газовых месторождений от транспортных артерий, центров промышленной инфраструктуры и мировых рынков потребления углеводородов, создание малотоннажной технологии, ориентированной непосредственно на районы газодобычи — жизненно необходимая стратегическая задача.

Помимо исследований в области создания новых технологий получения синтез-газа и процессов на его основе [10], в развитии малотоннажной газохимии большую роль могут сыграть альтернативные подходы, основанные на прямой окислительной конверсии метана в метанол или его окислительной конденсации в этан и этилен [11]. Перенасыщенность мирового рынка предложениями в области традиционной технологии конверсии углеводородных газов в жидкие продукты при крайне низкой активности в их практической реализации отражает ощущающуюся

потребность в смене базовой технологии, уже не отвечающей современным потребностям рынка, а наблюдаемая тяга к гигантизму является симптомом развития в тупиковом направлении. Только создание принципиально новых технологий способно вывести Россию на лидирующие позиции в таких критически важных областях, как газохимия и освоение новых видов энергоносителей. Но для создания технологий действительно современного уровня необходимо выделение газохимии в ранг приоритетного направления государственной научно-технической политики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В.С., Ланидус А.Л. Российский химический журнал. — 2003. — Т.47. — №2. — С.23-32.
2. Арутюнов В.С., Ланидус А.Л., Сайфуллин И.Ш., Резуненко В.И. Газовая промышленность. — 2003. — №3. — С.76-80.
3. Gradassi M.J. VI Natural Gas Conversion Symposium. Paper N75. Studies in Surface Science and Catalysis. V.136. 2001. Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam—London—New York—Oxford—Paris—Shannon—Tokyo. P.429-434.
4. Ghaemmaghami B., Clarke S.C. Oil & Gas Journal. Mar.12, 2001. P.64-67.
5. Thi Chang. Oil & Gas J. 2000. Dec. 18. P.46-49.
6. Weeden S.L. Oil & Gas J. 2001. Mar. 12. P.58-63.
7. Shubert P.F., Bayens C.A., Weick L., Haid M.O. VI Natural Gas Conversion Symposium. Paper N75. Studies in Surface Science and Catalysis. V.136. 2001. Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam—London—New York—Oxford—Paris—Shannon—Tokyo. P.459-464.
8. Stell J. Worldwide Construction//Oil & Gas Journal. — 2002. — Nov. 25. — P.60-91.
9. Арутюнов В.С. Российский химический журнал. — 2001. — Т. 45. — №1.С.55-63.
10. Колбановский Ю.А., Платэ Н.А. Нефтехимия. — 2000. — Т. 40. — №5. — С.323-333.11.
11. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 361с.

К.С. Басниев (РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина)

ПРИРОДНЫЕ ГАЗОГИДРАТЫ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Введение

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения (клатраты) определенной структуры. Они описываются общей формулой $M_n \cdot nH_2O$, где M — молекула газа-гидратообразователя, n — число, характеризующее состав и зависящее от термобарических условий получения гидратов ($n = 6-17$). У таких клатратов кристаллическая решетка «хозяина» построена из молекул воды, удерживаемых водородными связями.

Молекулы газа, образующие гидрат, размещены во внутренних полостях кристаллической решетки и удерживаются в них силами Ван-дер-Ваальса.

Компоненты природного газа (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $i-C_4H_{10}$, CO_2 , N_2 , H_2S) образуют как индивидуальные, так и смешанные гидраты. Однако не установлено образование гидратов газов H_2 , He , Ne и углеводородов, начиная с C_5 .

Изучение кристаллической структуры газовых гидратов провели Клауссен, Полинг и Марш, Штакельберг и Мюллер [1], Гамершмидт [2]. Подробное описание газогидратов приводится в работах Ю.Ф. Макогона [3], Д. Слоан [4].

Дополнительно к ранее установленным газогидратам I и II структур обнаружена новая структура H [5].

Известны так называемые *техногенные газогидраты* — твердые вещества, образующиеся в ходе технологических процессов добычи и транспорта газа, при изменении термобарических условий и влажности газов (рис. 3). Изучению механизма формирования гидратных пробок, условий их образования и разложения посвящено значительное число исследований. Достаточно хорошо изучены методы предотвращения и разложения гидратов.



Рис. 1. Горящий газовый гидрат (Д. Слоан)

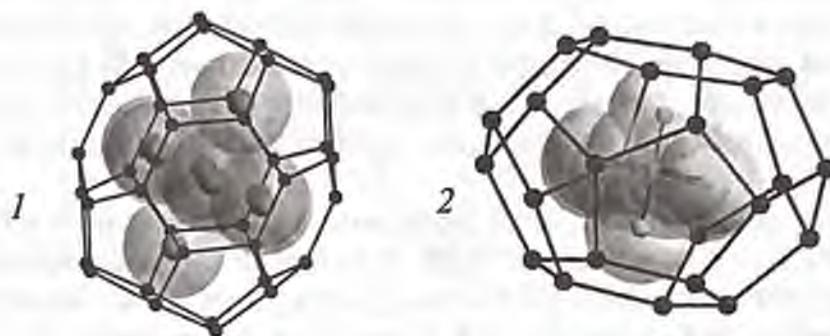


Рис. 2. Кристаллические решетки газовых гидратов:
1 — структура H; 2 — структура I

Определенные успехи есть в изучении кинетики, морфологии газогидратов. При образовании гидратов один объем воды связывает от 70 до 210 объемов газа. Образующиеся кристаллогидраты нестабильны и в большинстве своем имеют высокую, изменяющуюся во времени, пористость. С изменением p — T -условий идет активная перестройка морфологической структуры. Разработаны эффективные технологии предотвращения гидратных пробок во время добычи газа, транспортировки и переработки его с помощью термодинамических и кинетических ингибиторов. Существуют различные технологии ликвидации гидратных пробок в скважинах и трубопроводах.



Рис. 3. Фотография газогидратов, образовавшихся в результате выброса газа и воды на буровой установке ($h = 42$ м) в Якутии, 1963 г. ($T = -63$ °С; $P = 0,1$ МПа). Эксплуатационная скважина Марха (Ю. Макогон)

Возможность существования газогидратных залежей в природных условиях была предсказана И.Н. Стрижовым в 1946 г.: «На севере СССР есть обширные площади, где на глубинах до 400 и даже 600 м слои имеют температуру ниже 0 °С и где могут быть газовые месторождения. Как будет

обстоять вопрос о гидратах в таких местах? Не будут ли эти месторождения содержать даже до начала разработки большие количества гидрата? Не будет ли весь углеводородный газ находиться в составе гидрата, т.е. в твердом виде? Не придется ли эти месторождения разрабатывать как месторождения твердых ископаемых?» [6].

Затем это было показано в экспериментах, проведенных в России в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, и зарегистрировано как научное открытие в 1969 г. Авторы открытия Ю.Ф. Макогон, Ф.А. Требин, В.Г. Васильев, Н.В. Черский, А.А. Трофимук [7].

В соответствии с современными оценками, потенциальные запасы газа в гидратном состоянии в мире превышают $16 \cdot 10^{12}$ тнэ (тонн нефтяного эквивалента). Около 98% ресурсов газовых гидратов сконцентрировано в акваториях Мирового океана на глубинах по воде более 200—700 м, в придонных осадках толщиной до 400—800 м, и только 2% находится около приполярных частей материков [3, 8]. Однако последние заслуживают серьезного внимания, т.к. соответствуют $300 \cdot 10^{12}$ м³ газа, что вдвое превышает мировые доказанные запасы природного газа. Природные газогидраты широко распространены в космическом пространстве и играли важную роль при формировании планет Солнечной системы, их атмосферы и гидросферы.

На сегодняшний день природные газогидраты рассматриваются как один из главных нетрадиционных источников газа, который займет важное место в мировом энергетическом балансе нашего столетия.

В настоящее время залежи газогидратов открыты в России, США, Канаде, Японии, Индии (рис. 4).

Результаты исследования условий образования, стабильного существования и свойств гидратов в природных условиях позволяют уверенно прогнозировать их наличие в различных регионах суши и Мирового океана.

В пределах арктических и антарктических акваторий выявлены огромные перспективные газогидратные залежи на глубине вод от 200 до 700 м.

Около 30% территории России является благоприятной для накопления гидратов, что позволит вовлечь в топливно-энергетический баланс страны в перспективе $300 \cdot 10^{12}$ м³ запасов газа, залегающих на суше Приполярья. Освоение газогидратных место-



Рис. 4. Карта мировых ресурсов газогидратов

рождений полностью удовлетворит потребность в энергии районов Крайнего Севера, Чукотки, Дальневосточного Приморья на многие десятилетия. Из таблицы оценки запасов нетрадиционных источников газа осадочных бассейнов России следует, что газовые гидраты имеют наибольшие потенциальные ресурсы [8].

Источники природного газа	Ресурсы газа, 10^{12} м^3
Газы гидратонасыщенных толщ	100 — 1000
Водорастворенные газы подземной гидросферы	50 — 200
Газы угленосных толщ	20—50
Газы многолетнемерзлых пород	10—40
Газы плотных формаций	50—70
Газы глубоких месторождений	50—200

С того периода времени большое количество опубликованных работ посвящено исследованиям природных газогидратов. Фундаментальные исследования продолжаются в областях изучения газогидратных соединений и их свойств, методов предотвращения формирования газогидратов при различных технологических процессах. В 2001 г. мы предложили новый, тепловой

метод разработки газогидратных месторождений и технологию ее реализации [9, 10].

1. АНАЛИЗ РАЗРАБОТКИ ГАЗОГИДРАТНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Несмотря на значительные перспективные запасы природного газа в газогидратах и открытие некоторых газогидратных месторождений, разработка их только начинается.

В 1970 г. вводом первого в мире, Мессояхского месторождения в России получено подтверждение наличия газогидратных залежей и возможность их промышленной разработки.

Мессояхское газогидратное месторождение [3]

Месторождение расположено на северо-западе Восточной Сибири в труднодоступном регионе за Полярным кругом на левом берегу Енисея — одной из самых красивых рек в мире.

Мессояхское месторождение открыто 1967 г. Первый природный газ отсюда пришел в Норильск 8 января 1970 г.

Глубина залежи около 850 м. Толщина мерзлых пород в пределах залежи 420—480 м. Геотермический градиент в интервале мерзлых пород 1°C на 100 м, в подмерзлотном слое пород $3,4^{\circ}$ на 100 м. Температура у кровли залежи в купольной её части 8°C , а у подошвы 12° . Геотермический градиент в продуктивной части залежи до ввода её в разработку $4,75^{\circ}\text{C}$ на 100 м.

Граница фазового перехода проходит по условной поверхности раздела фаз с температурой около 10°C . Минимальная глубина кровли 730 м. Глубина газовой контактной зоны 850 м. Продуктивная толщина 76 м, пористость 16—38, в среднем 25%. Остаточная водонасыщенность от 29 до 50%. Средняя 40%. Начальное пластовое давление 7,8 МПа. Гидратонасыщенность порового пространства от 20 до 40%.

На 1 января 2001 г. суммарный отбор газа из месторождения составил $11,6 \cdot 10^9 \text{ м}^3$, из которых $5,7 \cdot 10^9 \text{ м}^3$ поступило в результате разложения гидратов при снижении пластового давления ниже равновесного. Пластовое давление за 30 лет разработки понизилось с 7,8 до 6,2 МПа. При отсутствии гидрата пластовое давление должно было понизиться до 4 МПа (рис. 5). В настоящее время на месторождении работает 8 скважин и 10 скважин — контрольные. Годовой отбор газа в пределах $(200—400) \cdot 10^6 \text{ м}^3$.

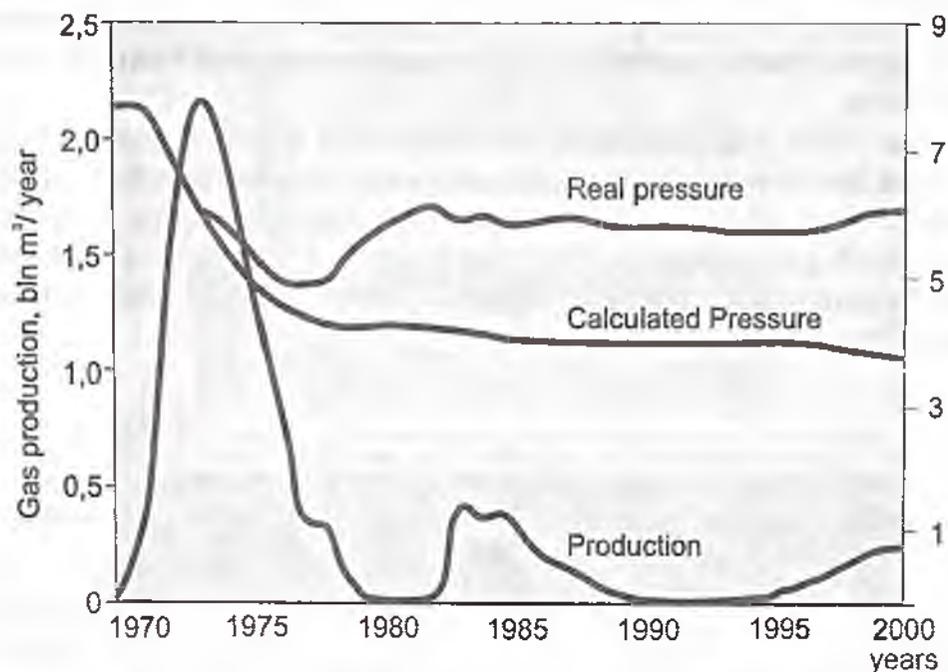


Рис. 5. История разработки Мессояхского месторождения

Таковы основные показатели разработки месторождения в течение 32 лет.

Основным принципом добычи газа из газогидратов является их перевод из гидратного состояния в свободное с последующим отбором традиционными методами.

Перевод газогидратов в свободное состояние может производиться различными методами, зависящими от геологических и термодинамических характеристик газогидратной залежи.

2. СУЩНОСТЬ ПРЕДЛАГАЕМОГО МЕТОДА

2.1. Основа технологии

На основе равновесных условий существования газовых гидратов могут быть использованы термические и физико-химические методы разработки таких месторождений независимо или совместно с известными методами воздействия на скважину и пласт с помощью волнового эффекта, гидроразрыва, закачки ингибиторов.

Сущность предлагаемого термического метода состоит в закачке жидкого теплоносителя под непроницаемую подошву

газогидратного пласта и создании условий эффективной теплопередачи с целью достижения условий разложения твердых газогидратов.

Для этого под подошвой газогидратного пласта создается подземное хранилище жидких радиоактивных отходов (рис. 6). С целью повышения эффективности теплопередачи хранилище строится системой разветвленных горизонтальных и наклонных скважин различной конфигурации. Рекомендуется использование интеллектуальных скважин.

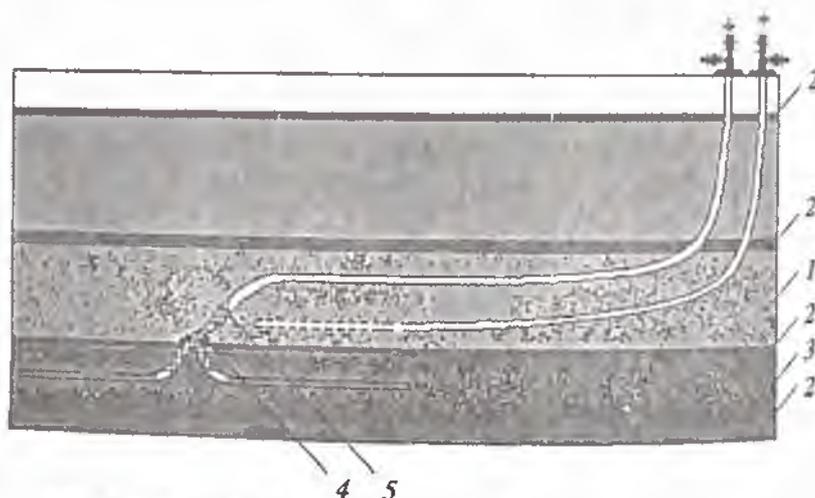


Рис. 6. Термический метод разработки газогидратной залежи: 1 — газогидратная залежь; 2 — непроницаемый пласт; 3 — радиоактивные отходы; 4 — пакер; 5 — цементный мост

Время активной жизни радиоактивных отходов синхронизируется с временем жизненного цикла газогидратного месторождения.

Предлагаются методы обеспечения рациональной и экологической безопасности при реализации метода (рис. 7).

2.2. Термодинамические задачи разложения газовых гидратов в пластовых условиях

Анализ термического метода разложения газовых гидратов проведен на математической модели разработки газогидратной залежи.

2.2.1. Постановка задачи. Рассматривается плоская задача теплопереноса в пористой среде, содержащей термодинамически равновесную смесь гидратов, газа и воды с известными

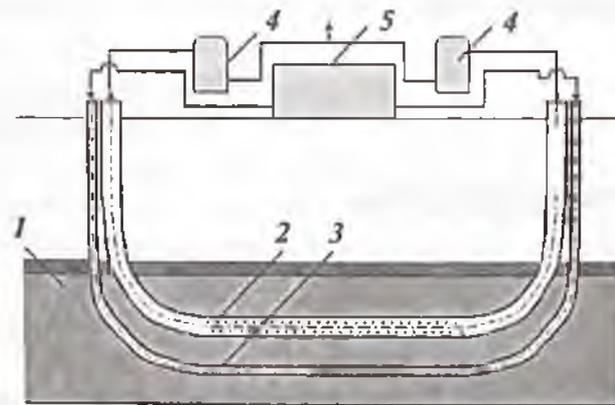


Рис. 7. Термический метод разработки газогидратной залежи:
 1 — газогидратная залежь; 2 — добывающая линия; 3 — горизонтальная нагнетательная линия; 4 — оборудование добычи газа; 5 — оборудование по закачке теплового агента

значениями теплофизических параметров и фазовых насыщенныхностей. Источник тепла с плотностью тепловыделения q_0 расположен под непроницаемой подошвой гидратного пласта (рис. 8). Будем считать, что скелет пористой среды и газовый гидрат несжимаемы и неподвижны, газ идеальный, вода несжимаема.

Процесс диссоциации гидрата при изменении давления и температуры сопровождается переносом тепла, газа и воды.

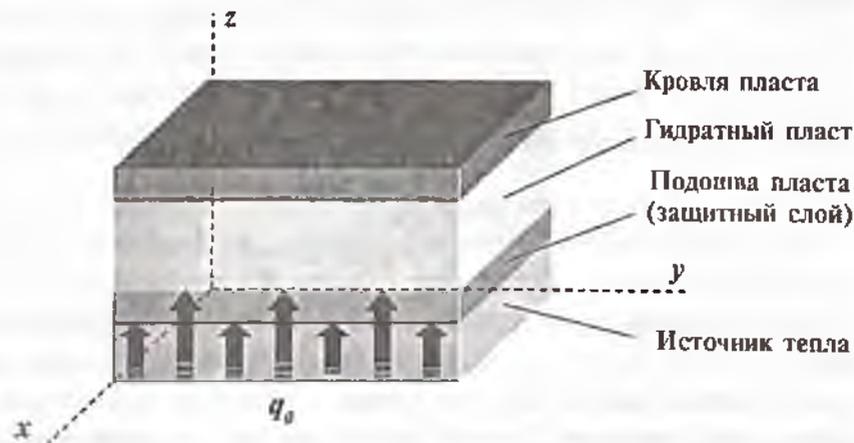


Рис. 8. Схема плоской задачи разложения газогидратов в пласте

Система исходных уравнений, описывающих динамику равновесной смеси газа, воды и газового конденсата, следующая.

Закон сохранения массы газа

$$m \frac{\partial}{\partial t} \{S_H(1-\epsilon)\rho_H + (1-S_H)(1-S_w)\rho_g\} + \text{div } \rho_g v_g = 0; \quad (1)$$

закон сохранения массы воды

$$m \frac{\partial}{\partial t} \{S_H \epsilon \rho_H + (1-S_H)S_w \rho_w\} + \text{div } \rho_w v_w = 0; \quad (2)$$

закон сохранения энергии

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_w c_w v_w + \rho_g c_g v_g) \text{grad } T = \\ = -v_w \text{grad } p + m(1-S_H)(1-S_w) \frac{\partial p}{\partial t} + m \rho_H Q \frac{\partial S_H}{\partial t} + \text{div } \lambda \text{grad } T; \quad (3) \end{aligned}$$

закон Дарси для воды и газа

$$v_i = -\frac{k_i}{\mu_i} f_i(S_H, S_w) \text{grad } p; \quad (4)$$

уравнение состояния идеального газа

$$p = \rho_g RT / M; \quad (5)$$

условие термодинамического равновесия смеси

$$p(T) = p(0) \exp \frac{T - T(0)}{\alpha}. \quad (6)$$

Здесь приняты следующие обозначения: t — время; ρ — плотность; v — скорость фильтрации; T — температура; p — давление; ϵ — массовая концентрация воды в газовом гидрате; S — насыщенность флюидом; k — проницаемость; μ — вязкость; f — фазовая проницаемость; c — удельная теплоемкость; m — пористость; Q — теплота диссоциации газового гидрата; λ — коэффициент теплопроводности; χ — температуропроводность газа; R — газовая постоянная; h — толщина защитного слоя; q_0 — плотность

тепловыделения; ξ — автомодельная переменная. Индексы: H — газовый гидрат; s — скелет пористой среды; w — вода; g — газ; 0 — начальные и граничные значения.

2.2.2. Решение задачи. Проведены численные решения задачи для низких и высоких значений проницаемости газогидратного пласта. В расчетах не учитывали изменение фазовых проницаемостей при снижении гидратонасыщенности пласта.

В первом случае ($k < 10^{-17}$ м²) передача тепла происходит кондуктивным способом, т.к. фильтрации нет и, как следствие, отсутствуют конвективные потоки. При малых временах для скорости движения фронта разложения получим

$$v(t) = v_0 \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{h}{\sqrt{4\chi t}}\right)\right), \quad v_0 = \frac{q_0}{mS_H \rho_H Q}, \quad (7)$$

где erf — функция ошибок.

При больших временах выражение для скорости движения фронта имеет вид

$$v(t) \equiv \xi \sqrt{\frac{\chi}{t}}, \quad \xi \equiv \frac{z-h}{\sqrt{\chi t}}. \quad (8)$$

При малых временах скорость движения фронта газ — гидрат имеет порядок $v \approx 10^{-6}$ м/с. При больших временах скорость фронта с течением времени t уменьшается. Эффект от увеличения теплового потока будет незначительным для разложения газогидратов в пласте.

Расчеты для больших значений проницаемости ($k \geq 10^{-17}$ м²) проводились при отборе газа у кровли пласта. В этом случае давление снижается достаточно быстро, и скорость фильтрации флюидов возрастает. Полученная скорость движения фронта оценивается величиной $v \approx 10^{-4}$ м/с.

Повышения плотности теплового потока и скорости движения фронта можно достигнуть при увеличении конвективных потоков газа и воды после осуществления гидроразрывов газогидратного пласта (рис. 9). Этому же способствует разветвленная система горизонтальных и наклонных скважин для закачки теплоносителей.

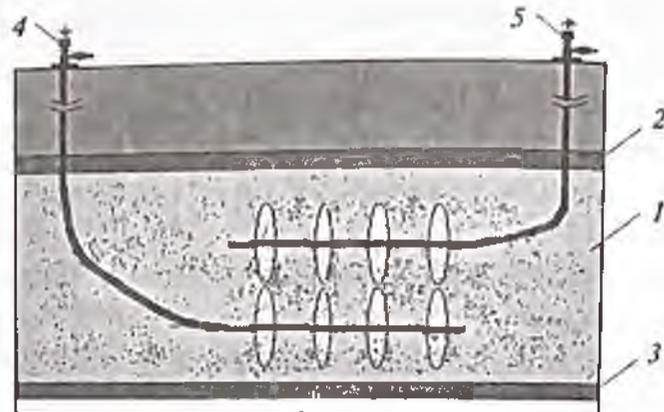


Рис. 9. Метод создания искусственного коллектора в газогидратной залежи:
 1 — газогидратная залежь; 2 — непроницаемый пласт; 3 — трещина;
 4 — нагнетательная скважина; 5 — добывающая скважина

3. ПРЕИМУЩЕСТВА, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ

3.1. Преимущества

- Реализация предложенного термического метода как комбинация известных термических методов разработки нефтяных месторождений и методов захоронения радиоактивных отходов в геологических формациях.
- Использование материалов и оборудования, созданных для термических методов и методов захоронения радиоактивных отходов.
- Сравнимость степени извлечения газа из газогидратного месторождения (газоотдача) сравнима с ее значением для традиционных газовых месторождений.
- Повышение конечного коэффициента полезного действия атомных станций при использовании вторичного тепла жидких радиоактивных отходов.
- Освоение огромных ресурсов природного газа, находящегося в твердом газогидратном состоянии, с помощью термического метода.

3.2. Проблемы

- Необходимость дополнительного исследования физических и термодинамических свойств гидратов, жидких радиоактивных отходов и горных пород применительно к предлагаемому методу.
- Необходимость обеспечения технологий безопасной закачки жидких радиоактивных отходов для создания подземного хранилища и обеспечения его герметичности.

- Необходимость решения задач тепловой интерференции жидких радиоактивных отходов и добываемого газа с окружающими, в том числе многолетнемерзлыми, породами.
- Создание системы радиационной и экологической безопасности при реализации метода.

3.3. Перспективы

- Развитие метода и технологий для разработки газогидратных месторождений с использованием других теплоносителей.
- Создание технологий реализации метода в условиях континентального шельфа.
- Широкое использование для создания подземного хранилища жидких радиоактивных отходов и эксплуатация газогидратной залежи интеллектуальных скважинных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Muller H.R. and M. von Stackelberg.* Naturwis, 1952
2. *Hammerschmidt E.G.* Ind.Eng.Chem., 1934
3. *Makogon Yu. F.* Hydrates of Hydrocarbons. Pennwell Publishing Co., Tulsa. 1997
4. *Sloan E.D.* Clathrate Hydrates of Natural Gas. Marcel Dekker Inc., New York, 1990.
5. *Dyadin, Y.A. and Aladko E.Y.* Decomposition of the methane hydrate up to 10 kelar. NGHC. Toulousa. 1996
6. *Стрижов И.Н., Ходанович И.Е.* Добыча газа. — М.: Гостоптехиздат, 1946.
7. *Макогон Ю.Ф. и др.* Научное открытие СССР №75: Свойство природных газов в определенных термодинамических условиях находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи, 1969 // Открытия, изобретения, товарные знаки, 1970, № 10.
8. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях. — М.: Недра, 1992.
9. *Басниев К.С., Кульчицкий В.В.* Патент на изобретение №2180387, 2001 г.: Способ сооружения горизонтальной скважины и способ вскрытия и эксплуатации месторождения углеводородов посредством горизонтальной скважины.
10. *Басниев К.С., Кульчицкий В.В.* Патент на изобретение №2001109655, 2002 г.: Термические методы разработки газогидратных месторождений.

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Проблемам экономии топливно-энергетических ресурсов и охраны окружающей среды во всем мире уделяется огромное внимание. Снижение энергоемкости промышленной продукции — одна из важнейших задач, стоящих перед отечественными учеными, инженерами и практиками. Сейчас в России не менее 45% произведенных энергоресурсов расходуется неэффективно, и убытки по этой причине составляют ежегодно около 40 млрд долл. [1]. Удельная энергоемкость продукции, выпускаемой промышленностью в нашей стране, в 2—3 раза выше, чем в США и странах Западной Европы. Повышенный уровень энергопотребления в России связан в первую очередь с низким уровнем технологических процессов и самого оборудования. Этому же способствует и ориентация отечественной промышленности на выпуск полуфабрикатов и сырья, а доля производства малоэнергоемких продуктов и изделий остается очень невысокой.

Известно, что использование энергосберегающих технологий и установок требует затрат в 3—4 раза меньше, чем на добычу и транспорт эквивалентного количества сэкономленного топлива. При правильном экономическом подходе к проблеме энергосбережения промышленность в ближайшие десятилетия может развиваться без увеличения потребности в энергоносителях. Необходимо отметить и специфическую структуру топливно-энергетического баланса России, в котором доминирующую роль играет природный газ, и доля его сегодня составляет 50%, а к 2020 г. прогнозируется увеличение до 58% [1].

В области внедрения энергосберегающих технологий имеются крупные резервы, т.к. наряду с энергоустановками, работающими с КПД 90% и выше (в основном парогенераторы), эксплуатируется огромный парк нагревательных печей, газотурбинных установок, сушильных агрегатов с КПД, не превышающим 30%. Основные потери теплоты в них — потери сходящими газами, температура которых составляет от 200 до 1400 °С. Эффективность использования топлива в этих агрегатах может быть существенно повышена, причем инвестиций для этого требуется в 1,5—3 раза меньше в сравнении с необходи-

мыми для добычи и транспортирования эквивалентного количества топлива.

Обследование большого числа газо- и теплоиспользующего оборудования промышленных объектов различных отраслей промышленности (в т.ч. предприятий газовой отрасли), проведенные учеными РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, РГСУ и НГАСУ, показало, что примерно 25% природного газа, тепловой и электрической энергии, потребляемой предприятиями, используется только для обеспечения низкотемпературных процессов. К ним в первую очередь относятся отопление, вентиляция, кондиционирование, процессы сушки.

Одним из наиболее эффективных и перспективных направлений экономии энергоресурсов является использование теплоты продуктов сгорания природного газа в энерготехнологических установках различного температурного уровня. При этом продукты сгорания топлива последовательно направляют из высокотемпературного источника в средне- и низкотемпературные агрегаты. Такие системы принято называть установками комплексного ступенчатого использования тепла продуктов сгорания. Элементами таких систем являются в основном теплообменники и тепловые агрегаты самых различных назначений, конструкций и размеров. В этой области успешно велись и ведутся научно-исследовательские, опытно-конструкторские и внедренческие работы.

Комплексное использование теплоты природного газа, как одно из основных направлений энергосбережения, зародилось 40 лет назад и развивалось в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина под руководством профессора, д-ра техн. наук, лауреата Ленинской премии, заведующего кафедрой прикладной экологии М.Б. Равича. Им и сотрудниками кафедры были научно обоснованы основные положения метода, проверены в промышленном масштабе технологические, экологические и экономические преимущества комплексных энергосберегающих установок. Результаты научных исследований и практических внедрений опубликованы в ряде монографий [2—6]. В настоящее время это научное направление успешно развивается не только в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, но также в Нижегородском и Ростовском строительных университетах, в ряде НИИ и проектных организаций.

На рис. 1 в общем виде представлены схемы и технологии комплексного использования тепловых ресурсов продуктов сгорания



Рис. 1. Схемы и технологии комплексного использования вторичных энергетических ресурсов (ВЭР): ПТ — паровая турбина; КУ — котел-утилизатор; С — сушильная установка; Р — рекуператор; ТО — водяной теплообменник; Э — электрогенератор; АТН — абсорбционный тепловой насос, КЭ — контактный экономайзер

природного газа, большая часть которых апробирована и реализована в различных отраслях промышленности [5].

В машиностроении (на Донецком экскаваторном, Волгоградском и Владимирском тракторных заводах, ряде других предприя-

тий отрасли) успешно работают комплексные установки по схеме *печь — сушильные установки*. Многофункциональная четырехступенчатая установка *обжиговые печи ⇒ водогрейный котел ⇒ сушилка ⇒ контактный экономайзер* эксплуатируется на заводе «Кайтра» в цехе по производству эмалированных ванн. В промышленности строительных материалов на Минераловодском заводе более 20 лет работает комплексная установка со ступенчатым использованием теплоты продуктов сгорания природного газа по схеме *стекловаренная печь ⇒ рекуператор ⇒ отжигательные печи ⇒ барабанные сушилки ⇒ контактный экономайзер*. На ряде кирпичных заводов и заводов по производству керамических изделий широко применяются технологические комплексные схемы *обжиговые печи ⇒ сушильные установки*. Установки внедрены на Батайском заводе строительных материалов, Высоковском кирпичном заводе «Керамик» (Нижегородской обл.) и ряде других предприятий.

Метод комплексного ступенчатого использования теплоты продуктов сгорания широко используется в Германии, Италии, Бельгии, Великобритании, США и других странах. Примером может служить установка использования вторичных энергоресурсов кузнечной печи на одном из предприятий Германии. Продукты сгорания природного газа покидают печь с температурой 1050 °С. Непосредственно над печью установлены рекуператор и воздухонагреватель. В рекуператоре воздух, подаваемый на горение газа, нагревается до 400 °С. После рекуператора продукты сгорания имеют температуру 700 °С, которой достаточно для нагрева компрессорного воздуха для штамповочного отделения кузнечного цеха. Срок окупаемости установки — 0,5 года, коэффициент использования топлива повышен с 35 до 70% [5].

В зарубежной литературе в настоящее время широко рассматривается опыт утилизации тепловых вторичных ресурсов. Особый интерес представляют результаты, полученные при эксплуатации установок использования теплоты продуктов сгорания для выработки электроэнергии. В Германии и Румынии работают агрегаты для совместной выработки электрической и тепловой энергии за счет теплоты продуктов сгорания технологических печей. Срок окупаемости установок — до 2 лет.

Большое внимание за рубежом уделяется технологии использования теплоты с полным энергетическим циклом. В таких установках природный газ сжигается в газовой турбине или двигателе

внутреннего сгорания, служащих для привода электрогенераторов. Теплота выхлопных газов, имеющих высокую температуру, может быть использована для технологических или хозяйственно-бытовых нужд в системах отопления или кондиционирования.

Необходимо также отметить, что суммарный КПД тепловых электростанций обычно не превышает 35%, т.е. 65% потребляемого топлива теряется в процессе генерирования электроэнергии, и еще до 10% уже выработанного электричества теряется при передаче и распределении. Комплексное использование теплоты природного газа в установках с полным циклом обеспечивает повышение суммарного КПД до 70—90%.

Немаловажное значение приобретают методы и технологии, использующие компонентный состав продуктов сгорания углеводородного топлива — углекислоту и водяной пар. Продукты сгорания, охлажденные ниже температуры «точки росы», вносят в тепловой баланс энергетических установок дополнительно до 11% теплоты конденсации водяного пара с одновременным получением химически чистой воды, пригодной для подпитки паровых котлов или иных технологических нужд. Научно и практически доказана экономическая целесообразность применения CO_2 , содержащегося в продуктах сгорания природного газа, в качестве экологически чистого удобрения для тепличных культур [3, 6].

Практически нет ни одной отрасли промышленности, в которой не работали бы или не могли бы быть внедрены комплексные энергосберегающие установки и технологии.

Принимая во внимание доминирующее значение природного газа в структуре топливного баланса России и то, что газовая промышленность сама является крупнейшим потребителем этого вида топлива, необходимо уделять первостепенное внимание энергосбережению на всех этапах добычи, переработки и транспорта газа.

Наиболее значительные резервы экономии газа имеют газотранспортные предприятия ОАО «Газпром». На магистральных газопроводах, протяженность которых составляет более 140 тыс. км, действует 245 компрессорных станций (КС) суммарной установочной мощностью около 40 млн кВт. Большая часть КС (85%) оснащена газоперекачивающими агрегатами (ГПА), использующими в качестве привода газотурбинные установки (ГТУ).

Учитывая, что парк ГТУ на КС магистральных газопроводов составляет около 3000 ед., а эксплуатационный КПД большин-

ства действующих агрегатов находится на уровне 22—25%, годовое потребление только топливного газа достигает 42 млрд куб. м, или 7,5% от объема транспортируемого газа [6].

Низкий КПД ГТУ обусловлен в первую очередь большими потерями теплоты с уходящими газами. Из-за ограниченной температуры на поверхностях лопаток газовой турбины продукты сгорания природного газа разбавляют большим количеством воздуха и потери теплоты достигают 70%. В ОАО «Газпром» проводится большая работа по замене устаревших ГПА с газотурбинным приводом на новые, более экономичные (Урал-12, НК-14 СТ, НК-36 СТ и др.) с КПД 32—36%. Повышение эффективности использования топлива в этих агрегатах достигается за счет освоения более высоких начальных параметров (температуры газов перед лопатками силовой турбины 1000—1100 °С и степени сжатия 15—20), а также за счет создания более сложных термодинамических схем. Однако потери с отходящими газами, температура которых у современных ГТУ составляет 500 °С и более, остаются высокими.

Поэтому одним из основных направлений энергосбережения на газотранспортных предприятиях в ближайшем будущем станет внедрение бинарных парогазовых установок (ПГУ) на базе существующих и новых ГТУ с доведением суммарного КПД использования газа до 52—54% [6].

На рис. 2 представлен один из вариантов схемы комплексного использования теплоты топливного газа на КС с применением парогазовых циклов. Пар, генерируемый в котле-утилизаторе 9, который устанавливается за газовой турбиной 3, может использоваться одновременно по трем направлениям:

- непосредственно для подачи в камеру сгорания 6 с целью повышения мощности ГТУ и снижения выбросов оксидов азота;
- в паровой турбине 1 для привода нагнетателя природного газа 2 и увеличения производительности КС;
- в паровой турбине 14 для выработки электрической энергии генератором 15.

Выработка электрической энергии за счет использования теплоты выхлопных газов в котлах-утилизаторах и подачи пара на конденсационные паровые турбины или паровые турбины с противодавлением позволяет значительно уменьшить приведенные затраты по сравнению с электроснабжением от станций с газовыми мотор-генераторами. Экономическая целесообразность

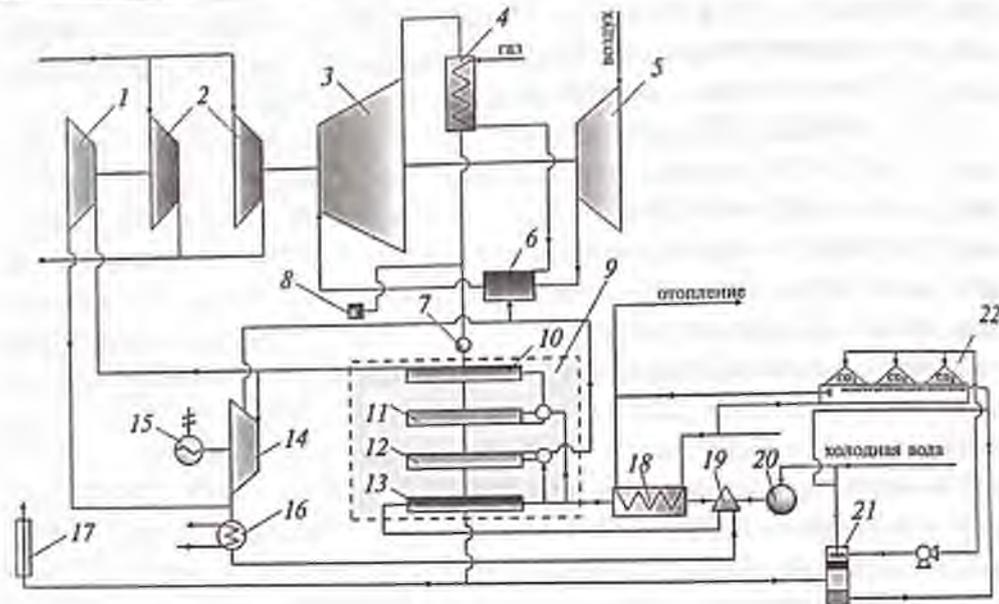


Рис. 2. Комплексное использование топливного газа на КЭС:

1 и 14 — паровая турбина; 2 — нагнетатель; 3 — газовая турбина; 4 — высокотемпературный подогреватель топливного газа; 5 — воздушный компрессор; 6 — камера сгорания; 7 — каталитический реактор очистки газов от NO_x ; 8 — подтопочное устройство; 9 — котел-утилизатор; 10 — пароперегреватель; 11 — паровой контур высокого давления; 12 — паровой контур низкого давления; 13 — экономайзер; 15 — электрогенератор; 16 — конденсатор; 17 — выхлопная труба; 18 — бойлер; 19 — деаэрактор; 20 — блок химподготовки; 21 — контактный экономайзер; 22 — тепличный комплекс

такого направления определяется еще и тем, что электроэнергия, вырабатываемая на районных электростанциях, потребляющих природный газ из магистральных газопроводов, приобретает по неоправданно высоким тарифам.

Расчеты показывают, что на базе регенеративных ГПА типа ГТК-10 можно получить в среднем дополнительно электрической мощности до 20% от мощности ГТУ и для безрегенеративных ГПА — до 40%. Генерируемая электроэнергия на таких специализированных электростанциях может использоваться для обеспечения технологических целей КЭС (особенно в режимах переменных нагрузок газопроводов), для охлаждения транспортируемого газа в АВО, на санитарно-технические нужды. Избыточная электро- и тепловая энергии могут быть реализованы сторонним потребителям.

В рассматриваемой схеме предусматривается часть тепловой энергии выхлопных газов в отопительный период использовать для теплофикационных целей КС, прилегающих населенных пунктов, тепличных и животноводческих хозяйств. Комплексная энерготехнологическая установка на КС включает в свой состав многие агрегаты, узлы и оборудование, представленные на рис. 1, которые показали высокую экономичность и успешно эксплуатируются в течение длительного времени в различных отраслях промышленности.

Повышение эффективности использования газа приводит к снижению объема продуктов сгорания, поступающих в атмосферу, и соответственно к уменьшению выброса содержащихся в них токсичных веществ (CO , NO_x и др.) и углекислоты. Необходимо отметить, что топливосбережение — пока единственный реальный способ снижения эмиссии CO_2 .

Проблема рационального использования и сохранения невозобновляемых газовых ресурсов имеет еще ряд важных аспектов. Один из них — применение природного газа в большой энергетике.

На тепловых электростанциях РФ в настоящее время используется (в %):

газообразного топлива	61,8
нефтяного топлива	8,8
угля	27,9
прочих видов топлива	1,7

Таким образом, почти 62% электроэнергии вырабатывается за счет природного газа.

Для сравнения необходимо отметить, что основу сырьевой базы мировой электроэнергетики составляет уголь, с использованием которого получают половину всей производимой в мире электроэнергии.

Природный газ в первую очередь является ценным химическим сырьем и технологическим топливом и использование его в таких огромных объемах на тепловых электростанциях (особенно в угольных регионах) является необоснованной роскошью даже для России.

Запасы природного газа несопоставимо меньше запасов угля. По оценкам специалистов, только разведанные месторождения угля в районах, наиболее благоприятных для промышленного ос-

воения, с учетом мощности пластов и зольности топлива, в настоящее время в России оцениваются в 500 млрд т.

Сравнительный технико-экономический анализ использования природного газа, мазута и угля для выработки электроэнергии, выполненный НИИ Экономэнергетики показывает, что себестоимость отпущенной электроэнергии для конденсационных электростанций составляет (в руб./МВт·ч):

природного газа	102
мазута	130
Кузнецкого угля	109
Канско-Ачинского угля	75

Учитывая вышеизложенное, назрела проблема разработки высокоэффективных технологий получения электроэнергии преимущественно с применением угля и высвобождением значительных объемов природного газа для обеспечения надежности энергетической базы России и сбережения его для последующих поколений. Перспективными, по всей видимости, можно считать методы получения электроэнергии путем совместного сжигания пылеугля и газа с комплексной очисткой продуктов сгорания от твердых частиц, оксидов азота и серы. Возобновление исследований и разработок технологий по подземной газификации высокозольнистых углей с последующим использованием продуктов газификации на парогазовых электростанциях также может дать значительную экономию природного газа.

Литература

1. Стратегия развития России в XXI веке. — М.: Ноосфера, 2001.
2. Равич М.Б. Топливо и эффективность его использования. — М.: Наука, 1971. — 358 с.
3. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. — М.: Наука, 1977. — 344 с.
4. Равич М.Б. Газ и эффективность его использования в народном хозяйстве. — М.: Недра, 1987. — 238 с.
5. Новгородский Е.Е., Широков В.А., Шанин Б.В., Дятлов В.А. Комплексное энерготехнологическое использование газа и защита воздушного бассейна. — М.: Дело, 1997. — 368 с.
6. Широков В.А. Энергосбережение и охрана воздушного бассейна на предприятиях газовой промышленности. — М.: Академия, 1999. — 288 с.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ ТОПЛИВА

Введение

Обеспечение Российской Федерации природным газом и развитие газовой промышленности России в ближайшем будущем связано с освоением отдаленных, труднодоступных месторождений, расположенных в недрах арктических морей и районах континентального шельфа. Геофизические исследования показывают дальнейшее распространение структурных запасов природного газа в бассейны Северного Ледовитого океана. Освоение этих месторождений невозможно без разработки коммерчески привлекательной схемы транспортирования извлекаемого углеводородного сырья потребителям СНГ и Западной Европы. Создание трубопроводной системы транспорта газа из указанных районов чрезвычайно дорого из-за больших расстояний и сурового климата. Строительство только одной нитки газопровода, соединяющего п-ов Ямал с Европой (расстояние свыше 3500 км), составляет около 10 млрд долл. Кроме того, цена природного газа по мере его транспортировки возрастает на 13—15 долл./тыс. м³ на каждые 1000 км (строительство дожимающих компрессорных станций, тариф на транспорт и т.д.). При добыче газа на шельфе эти затраты будут еще выше. Помимо строительства магистральных трубопроводов и сжижения природного газа с последующим транспортированием в специальных морских танкерах возможны решения задачи являются: химическая переработка природного газа в смесь жидких углеводородов, в том числе моторные топлива, непосредственно в районах добычи и последующая их транспортировка по более экономичной и гибкой схеме транспорта жидких продуктов (танкеры, трубопроводы малого диаметра, железная дорога).

Развитие ДВС транспортных и стационарных установок изменит требования к показателям качества моторных топлив будущего. Среди факторов, которые окажут влияние на рынок моторных топлив, следует выделить следующие:

- ресурс дальнейшего совершенствования двигателя внутреннего сгорания;
- перспективу снижения вредных выбросов в атмосферу;
- конъюнктуру рынка нефти и газа;

• достижения в разработке технологий производства альтернативных топлив.

Автомобильный транспорт является самым быстрорастущим сектором потребления топлива в последние 20 лет. Согласно данным Мирового энергетического совета (МЭС), в странах с развитой экономикой на 1000 чел. приходится около 600 автомобилей, в большинстве остальных стран мира соотношение — примерно 20 автомобилей на 1000 чел. Это свидетельствует об огромных возможностях расширения масштабов использования автомобильного транспорта, увеличения потребления энергии и развития транспортной инфраструктуры. При этом неминуемо возникновение экологических проблем. Уже в 1995 г. доля транспорта в общем объеме выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных и передвижных источников по России составляла 38%, что намного выше, чем у любой из отраслей промышленности (рис. 1) [1].

Программа улучшения экологического состояния воздуха в Европе, на выполнение которой ассигновано 12 млрд долл., предусматривает снижение загрязняющих выбросов не только автомобильного парка, но и электростанций, котельных и других пред-

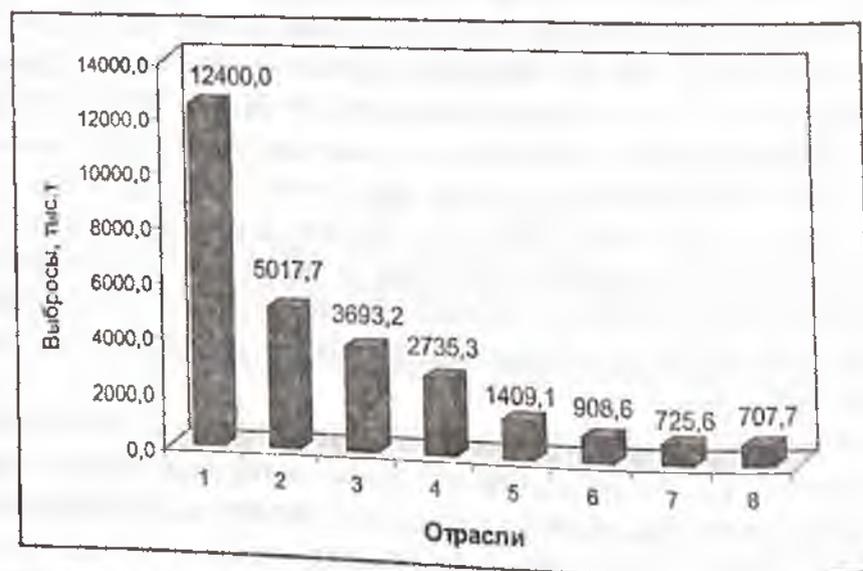


Рис. 1. Уровень выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от основных отраслей-загрязнителей (1995 г.): 1 — транспорт; 2 — энергетика; 3 — цветная металлургия; 4 — черная металлургия; 5 — нефтедобывающая промышленность; 6 — нефтеперерабатывающая; 7 — машиностроение; 8 — газовая промышленность

приятый. При решении этих проблем в европейских странах стремятся найти компромисс между интересами нефтяной и автомобильной промышленности, с одной стороны, и законодательными актами — с другой.

Резкое снижение транспортных выбросов, несмотря на прогнозируемый рост численности автомобилей, можно ожидать после 2010 г., когда прогресс в данной области будет определяться требованиями к чистоте воздуха и затратами на осуществление мероприятий по их удовлетворению.

Все ужесточающиеся требования государственных органов по охране природы во многих странах мира к качеству моторных и котельных топлив заставляет их производителей изыскивать способы производства реформулированного, или высокооктанового неэтилированного бензина, экологически чистого дизельного и малосернистого котельного топлив. Одним из наиболее эффективных направлений производства экологически чистых топлив на ближайшую перспективу является химическая конверсия природного газа в синтетические жидкие топлива (СЖТ) и продукты.

Переработка природного газа в СЖТ или, по принятой в мировой практике терминологии, технология переработки газа в жидкие продукты (gas to liquids — GTL), вот уже на протяжении длительного времени привлекает внимание крупнейших нефтегазовых компаний мира.

Интерес к этой проблеме в максимальной степени обострился в период нефтяного кризиса 70-х годов и с тех пор вспыхивал в момент повышения цен на нефть. Однако, несмотря на то, что в конце 1997 и в 1998 г. цены на нефть упали и, по оценкам экспертов, подобная ситуация может повториться, крупнейшие нефтегазовые компании мира (прежде всего, Royal Dutch/Shell, Exxon Mobil, Chevron, British Petroleum-Amoco, Statoil, Texaco, Conoco Phillips, Syntroleum и ряд других) продолжают исследования технологий и разрабатывают проекты установок получения СЖТ из природного газа. Фактор низкой стоимости нефти и относительно высоких капитальных затрат на создание технологии GTL не смущает эти компании, во-первых, потому, что цены на нефть подвержены колебаниям (резкий взлет в 1999 г., стабильно высокий уровень в 2000 и начале 2001 г., кратковременный спад конца 2001 и повышение в начале 2002 г.) и, во-вторых, потому, что капитальные затраты могут быть снижены благодаря техническим

нововведениям, поиском которых и занимаются в последние годы многие нефтегазовые компании.

Еще несколько лет назад высказывалось мнение, что никакой ясности с проблемой получения СЖТ по технологии GTL нет, и что потенциальное их производство следует рассматривать лишь в контексте возможностей получения ультрачистого дизельного топлива для автомобилей, эксплуатирующихся в крупных городских агломерациях. Теперь выявлен ряд новых предложений относительно возможностей применения технологии GTL.

Речь идет о странах со значительными запасами так называемого *труднодоступного* газа, месторождения которого находятся на больших расстояниях от районов потребления при полном отсутствии транспортной инфраструктуры. Внедрение технологии GTL в промышленных масштабах позволяет газодобывающим странам или нефтегазовым компаниям превратить в востребованный продукт те обширные запасы газа, которые раньше считалось экономически нецелесообразным добывать и транспортировать потребителю (рис. 2). Не менее актуальной является проблема



Рис. 2. Варианты транспортировки природного газа и продуктов его переработки и усредненные показатели IRR при мощности ~15 млрд м³ природного газа в год

утилизации попутного нефтяного газа, получаемого совместно с нефтью на крупных, но отдаленных нефтяных месторождениях.

Кроме того, интерес к технологии GTL стали проявлять нефтегазовые компании, имеющие маломощные, считающиеся забалансовыми, газовые месторождения, а также месторождения в стадии затухающей добычи. Строительство относительно небольшого предприятия по технологии GTL позволило бы полностью удовлетворить потребность региона в топливе и нефтепродуктах, сняв проблему дальнего и дорогостоящего завоза.

Кроме получения экологически чистых топлив технология GTL способна поставлять специальные продукты (парафины, синтетические масла и смазки), имеющие широкие сферы применения.

Обобщая изложенное выше, можно выделить следующие причины интереса к проблеме переработки природного газа в СЖТ:

- истощение запасов нефти;
- возрастающие экологические требования к моторным топливам;
- создание более дешевой системы транспорта энергоносителей с отдаленных месторождений;
- дополнительная возможность выхода на мировой рынок с новыми энергоносителями и качественными топливами.

Характеристика синтетических жидких топлив

К синтетическим жидким топливам, рассматриваемым в проектах GTL, относятся диметиловый эфир (ДМЭ) и жидкие углеводороды и моторные топлива по процессу Фишера — Тропша.

Ряд крупных фирм химического и нефтехимического профиля (BP-Amoco, Haldor Topsoe, Magubeni, Nippon Kokan Corp. и др.) рассматривают ДМЭ как перспективный заменитель дизельного топлива благодаря высокому цетановому числу (55—60) и уникальным экологическим характеристикам (отсутствие в продуктах сгорания сажи, серосодержащих соединений, меньшее образование NO_x в выхлопных газах). Результаты испытаний дизельных двигателей в Дании, США и России подтвердили соответствие ДМЭ жестким экологическим требованиям. Для российских условий ДМЭ особенно привлекателен своей морозостойкостью (у чистого ДМЭ температура замерзания минус 138 °С). Однако конъюнктура крупномасштабного производства ДМЭ на перспективу недостаточно определена, а его использование на автотранспорте потребует модернизации топливной системы. Вместе с тем необходимо

отметить серьезный интерес ряда городов (например, Москвы) и компаний (BP-Amoco, Nippon Kokan Corp.) именно к ДМЭ.

Помимо использования в качестве моторного топлива, ДМЭ может найти применение как химическое сырье [2] для получения уксусного ангидрида, кислородсодержащих добавок к моторным топливам, сложных эфиров и др.

ДМЭ, как топливо, имеет два принципиальных достоинства:

- универсальность применения (электростанции, котельные, промышленные печи различного назначения, двигатели внутреннего сгорания, бытовые газовые приборы);
- низкий уровень вредных выбросов.

ДМЭ может быть использован как альтернатива трубопроводному транспорту природного газа или производству и транспортировке сжиженного природного газа (СПГ) при разработке и эксплуатации неудобно расположенных и отдаленных от потребителей газовых месторождений.

Топлива, получаемые процессом многостадийной конверсии природного газа, по своим эксплуатационным характеристикам не отличаются от традиционных нефтяных моторных топлив. К основным преимуществам продуктов синтеза Фишера — Тропша можно отнести то, что они практически не содержат ароматических углеводородов и серы.

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики рассмотренных выше топлив.

Таблица 1

Физико-химические свойства топлив

Показатель	ДМЭ	Дизельное топливо
Химическая формула	CH_3OCH_3	—
Температура кипения, °С	-25,1	180—370
Плотность при 20 °С, г/см ³	0,67	0,84
Давление насыщенных паров при 25 °С, МПа	0,61	—
Температура воспламенения, °С	235	250
Предел взрываемости, %	3,4—17	0,6—7,5
Цетановое число	55—60	60—70
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	28900	44500

Продолжение табл. 1

Показатель	ДМЭ	Дизельное топливо
Содержание ароматических УВ, % масс.	—	5—10
Содержание полициклических ароматических УВ, % масс.	—	< 0,1
Массовая доля серы, %	—	0

Рынок синтетических жидких топлив

Производство альтернативных синтетических топлив в конечном итоге приведет к выходу этих продуктов на мировой или внутренний рынок традиционных нефтяных топлив и потому рассмотрение перспектив производства СЖТ невозможно без прогнозов нефтяного рынка

Анализ мирового и внутреннего рынков нефтепродуктов проводился по материалам второй редакции Энергетической стратегии России до 2020 г. (ЭС-2020).

Доказанные запасы нефти в мире составляют в настоящее время 143,4 млрд т, из них на долю России приходится 4,6%.

Показатель отношения запасов к текущей добыче для Российской Федерации составляет по нефти менее 21, что почти вдвое ниже среднемирового уровня. Для сравнения — по газу аналогичное соотношение составляет более 82.

Ресурсы природного газа России с учетом их расположения на Крайнем Севере страны определяют необходимость разработки и создания технологий и строительства заводов СЖТ.

За 1990—2000 гг. потребление нефти в мире возросло менее чем на 15% при росте ВВП за это время примерно на 25%. В соответствии с имеющимися большой разброс прогнозными оценками диапазон потребления нефти в 2020 г. составит от 6,1 до 7,8 млрд т у.т. (наиболее вероятное значение — 6,6 млрд т у.т.). Годовой темп роста нефтепотребления может составить в этот период от 0,9 до 2,1% в год в зависимости от среднегодовых темпов экономического роста, которые оцениваются в диапазоне от 1,5 до 4,0% в год. Вероятная доля нефти в структуре потребления первичных топливно-энергетических ресурсов сократится с 38,5% в настоящее время до 34,6 в 2020 г.

Таким образом, к 2020 г. потребление нефти и нефтепродуктов в мире возрастет по различным оценкам в 1,2—1,5 раза, наиболее вероятно — на одну треть.

Прирост спроса на нефть в Европе на период до 2020 г. будет определяться, в основном, необходимостью замещения нефти Северного моря и составит порядка 180—200 млн т/год по сравнению с уровнем 1995 г. В тот же период прирост спроса на нефть в Азии будет обусловлен расширением спроса и составит 820—850 млн т/год.

В целом перспективная мировая энергетическая ситуация дает основание прогнозировать как минимум сохранение или, скорее всего, повышение уровня экспортного спроса на российские энергоресурсы, с учетом выхода России на энергетические рынки Азиатско-Тихоокеанского региона. Объем спроса на российские энергоносители будет ограничиваться только их конкурентоспособностью.

Энергетической стратегией России предусматривается сохранение значительных объемов экспорта энергоресурсов, особенно природного газа и жидкого топлива, в составе которого предусмотрен опережающий рост вывоза нефтепродуктов. Однако наращивание их поставок на внешние рынки должно прекратиться уже к 2012—2015 гг. Более того, доля России в международной торговле нефтью и нефтепродуктами снизится с 9% в настоящее время до 4—5% к концу рассматриваемого периода.

Во второй половине прогнозируемого периода (2010—2020 гг.), по мнению авторов ЭС-2020, возможен масштабный выход России на мировой рынок сжиженного природного газа, а также начало экспорта *синтетических моторных топлив*.

На перспективу до 2020 г., с учетом расширения использования в качестве моторных топлив сжиженного и сжатого природных газов (в эквиваленте до 5 млн т нефтепродуктов в 2010 г. и до 10—12 млн т в 2020) и распространения в мобильной энергетике электропривода, водородных двигателей и топливных элементов, ожидается рост объемов внутреннего потребления моторных топлив (табл. 2).

Сопоставление намечаемых объемов производства моторных топлив в РФ при переработке 185—200 млн т нефти в год с ожидаемыми объемами потребления показывает, что на уровень 2020 г. избыток предложения автомобильного бензина и дизель-

ного топлива на внутреннем рынке оценивается в 2,7—6,8 и 18,0—24,5 млн т в год соответственно.

Таблица 2

Объемы внутреннего потребления моторных топлив, млн т/год

Год	2000	2005	2010	2015	2020
Внутреннее потребление моторных топлив (всего)	66	71/73	75/80	80/95	85/110
В том числе:					
— бензин	24	26/27	27/30	30/35	30/40
— дизельное топливо	33	34/35	35/40	40/45	40/55

Возможности России для стратегического маневра в сторону уменьшения в структуре экспорта доли сырой нефти с заменой ее продуктами нефтепереработки ограничены в силу наличия жесткой конкуренции на этом сегменте энергетического рынка. Анализ внешнеторговой деятельности Российской Федерации за последние годы говорит о том, что успехи в этой области обуславливались исключительно продажей на внешних рынках товаров низкой степени переработки. В самой структуре экспорта наблюдалась тенденция сокращения номенклатуры экспортируемых товаров в пользу сырьевой группы, составляющей свыше 60% экспорта.

Столь активный процесс вывоза сырьевых ресурсов за пределы Российской Федерации является угрозой экономической безопасности.

Для решения этой проблемы необходимо обеспечить конкурентоспособность российских нефтепродуктов на внешних рынках, восстановить завоеванные ранее и теряемые теперь рынки в государствах — членах СНГ, балтийских республиках, бывших социалистических странах; продвигаться на новые, в том числе азиатские, рынки.

В ряде регионов Западной Европы при общем избытке мощностей по переработке нефтяного сырья наблюдаются диспропорции в производстве отдельных видов нефтепродуктов. В последние годы на европейском рынке отмечается заметный дефицит газойля в результате стабильного роста потребления дизельного топлива. Европейские НПЗ производят избыточное количество бензина, но недостаточно средних дистиллятов.

На перспективу 2010–2020 гг. прогнозируется стабилизация потребности европейских рынков в автомобильных бензинах практически на нынешнем уровне (или ее незначительный рост); потребление же средних дистиллятов, как ожидается, вырастет более чем на треть. В результате к 2020 г. потребность Западной Европы в дизельных топливах и газойле составит около 330 млн т в год (рис. 3).

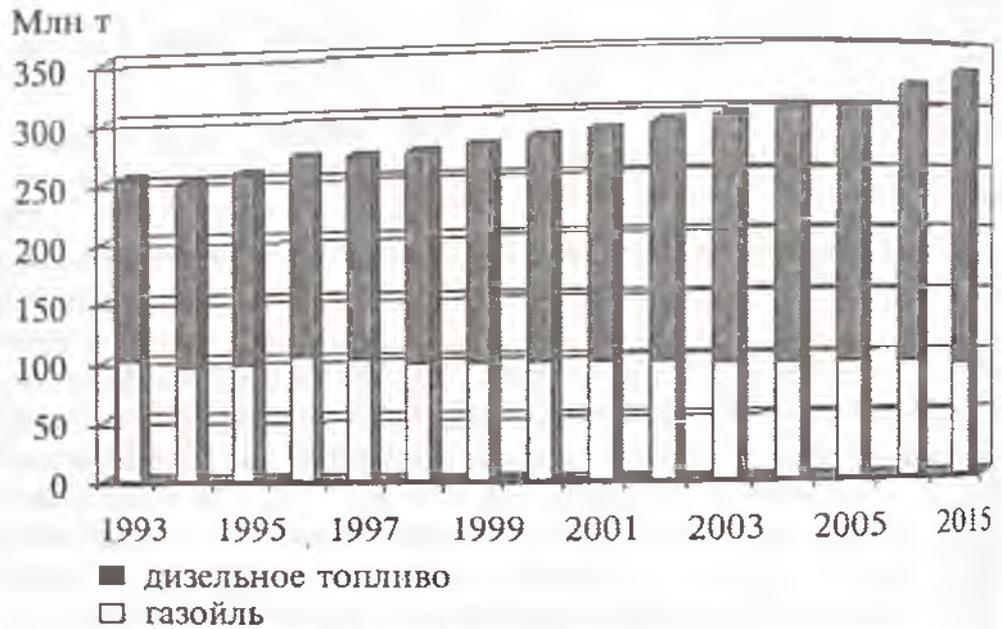


Рис. 3. Потребность Европейского рынка в моторных топливах, по данным «Purvin & Gertz»

Экспорт автомобильных бензинов из России на рынки Западной Европы в настоящее время незначителен. Основной причиной этого, помимо насыщенности европейских рынков и дефицитности автомобильных бензинов в Российской Федерации, является несоответствие качества большей части выпускаемых на российских нефтеперерабатывающих заводах высокооктановых автомобильных бензинов растущим требованиям по качеству и экологической безопасности.

Основными экспортными нефтепродуктами из России на европейском рынке останутся на перспективу газойли и дизельное топливо (~20 млн т в 1999 г.). Обязательным условием при этом является обеспечение соответствия строгим требованиям к качеству моторных топлив.

Отечественная нефтеперерабатывающая промышленность в настоящее время не готова обеспечить необходимое качество дизельных топлив для экспорта. В связи с этим производство и поставка на экспорт СЖТ с требуемыми экологическими характеристиками имеет достаточно серьезные предпосылки.

Предполагается падение цен и снижение спроса на аммиак и существенное снижение темпов роста потребления метанола. Иначе говоря, замедляется рост потребления природного газа для синтеза традиционных химических продуктов, и в связи с этим свободные ресурсы могут быть использованы для получения продукции GTL.

В 2000 г. мировое производство продуктов синтеза Фишера — Тропша из газа составило всего 2 млн т. В случае реализации всех разрабатываемых в настоящее время проектов конверсии природного газа в СЖТ производство последних уже к 2007 г. составит более 24 млн т в год.

Безусловно, стабильно высокий уровень мировых цен на нефть стимулирует разработку крупнотоннажных процессов получения синтетических моторных топлив. Однако внедрение этих процессов сдерживается следующими причинами, такими как:

- небольшой опыт строительства и эксплуатации заводов большой мощности;
- значительность инвестиций;
- неопределенность цен на нефть и газ в будущем;
- запрет на лицензирование технологий;
- недостаточная государственная поддержка;
- отсутствие налоговых льгот и субсидий;
- традиционный консерватизм.

Хотя в настоящее время в мире уже действуют промышленные установки по получению моторных топлив из природного газа, за исключением некоторых специфических случаев эти процессы остаются неконкурентоспособными по сравнению с традиционными процессами нефтепереработки. Существующие технологии конверсии природного газа в моторные топлива по синтезу Фишера — Тропша, прежде всего бензин и дистилляты, энергоемки и низкорентабельны.

По оценке западных нефтегазовых компаний, процесс преобразования газа в жидкие энергоносители в ближайшее время будет пользоваться ограниченным спросом, и только через 15—20 лет

доля альтернативных топлив в энергетическом балансе заметно возрастет. Однако есть и другие прогнозы. Например, по мнению консалтинговой фирмы «Arthur D. Little Inc.», в ближайшие 10—15 лет производство СЖТ достигнет 40—95 млн т/год, что составит 1,0—2,4% мировой добычи нефти [3]. Аналитический обзор «Современное состояние производства СЖТ по технологии Фишера — Тропша» предполагает производство более 35 млн т в год СЖТ по заявленным проектам уже к 2008 г. [4]. По мнению южноафриканской компании «Sasol», возможны три сценария развития технологии GTL в мире: медленный — достижение к 2015 г. уровня производства СЖТ 25 млн т/год; средний — 50—75 млн т; ускоренный — 100—150 млн т/год. Если рост производства СЖТ по медленному и среднему сценариям будет лишь уравнивать мировой баланс спроса и предложения нефтепродуктов, то по ускоренному сценарию производство СЖТ окажет на мировой рынок нефтепродуктов заметное воздействие.

Наибольший спрос на экологически чистое дизельное топливо ожидается в США. По оценкам экспертов [5], спрос на продукцию, полученную по технологии GTL, может расти ежегодно на 5,7%. Форсированное развитие технологии GTL несомненно будет стимулировано введением более жестких экологических требований к качеству моторных топлив.

Прогноз цен на синтетическое жидкое топливо

По данным ЭС-2020, анализ прогнозов мировых цен на нефть, выполненных в 1999 г. как официальными зарубежными организациями (Министерство энергетики США, Международное энергетическое агентство, Европейская комиссия и др.), так и неофициальными консалтинговыми и научными фирмами (CERA, Wood Mackenzie, DRI и др.), определяет наиболее вероятный прогноз цены нефти — 22—25 долл./барр.

Выполненный институтами ОАО «Газпром» анализ показывает, что при цене нефти 25 долл./барр., или около 185 долл./т, цена природного газа в 2020 г. в Западной Европе определяется интервалом 110—165 долл./тыс. м³, по данным же «Purvin and Gertz», минимальная цена газа в Европе 118 долл./тыс. м³.

Авторитетные консалтинговые агентства, такие как «Chem systems», «Purvin & Gertz», CMAI, специализирующиеся на развитии энергетики, нефтепереработки и нефтехимии, рассматривают значительное увеличение объемов выработки синтетических жид-

ких топлив (СЖТ) по технологии GTL в качестве одного из решающих факторов, сдерживающих дальнейший рост цен на нефть на уровне 20—25 долл./барр. В свою очередь, большинство нефтяных и газовых компаний, занимающихся проблемами технологий СЖТ, также полагают, что пороговой чертой цен на нефть, при которой эта технология становится эффективной, является уровень в 20—25 долл./барр. Таким образом, налицо взаимообусловленность поддержания стабильных цен на нефть и масштабного развития проектов по технологии СЖТ.

Реальная конкуренция между СЖТ и нефтяным топливом возможна только при равной или более низкой себестоимости СЖТ и при достижении более высоких эксплуатационных и экологических характеристик. При наиболее вероятном сценарии развития мировой энергетики реализация проектов по производству СЖТ интенсивно начнется только при достижении цены на синтетическую нефть 120 долл./т, что соответствует прогнозируемой на начало XXI века цене нефти сорта Brent.

Дополнительным фактором, стимулирующим успешное развитие этих проектов, как уже отмечалось выше, является потребность значительного увеличения капитальных вложений в нефтеперерабатывающую отрасль из-за необходимости соответствовать резко ужесточающимся нормативам по качеству моторных топлив.

В материалах конференции «Global GTL Summit 2001» представлена оценка стоимости производства «экологически чистых» топлив по традиционной технологии нефтепереработки и по технологии GTL.

	(долл./барр.)	
	Современный НПЗ	Завод СЖТ
Капвложения	2	4—5
Эксплуатационные затраты	2—3	3—4
Стоимость сырья	15—25 (нефть)	7—10 (природный газ 25 долл./тыс. м ³)
Дополнительные затраты для достижения требований стандартов на моторные топлива	2—3	—
Суммарные затраты	21—33	14—19

Объем инвестиций в модернизацию нефтеперерабатывающих мощностей может составить многие миллиарды долларов. Следствием ужесточения нормативов качества моторных топлив и значительных инвестиций в модернизацию существующих мощностей по их выработке будет прогнозируемый дополнительный рост цен на моторные топлива, который, по оценке «Chem systems», составит примерно 5 долл./барр.

При принятой на перспективу цене нефти 22—25 долл./барр. применение коэффициентов соотношения цены (ФОБ) нефти и нефтепродуктов, а также учет премии за качество позволили определить следующую величину стоимости нефтепродуктов на рынке Северо-Западной Европы (СИФ Роттердам) на перспективу 2010—2020 гг.

Таблица 3

Стоимость нефтепродуктов на рынке Северо-Западной Европы

	Автобензин регулярный	Дизельное топливо малосернистое	Мазут топочный
Цена, долл./т	252—283	225—252	120—134

Цена на диметиловый эфир с учетом его потребительских свойств принимается исходя из цен на дизельное топливо экологически чистое, зимнее, с корректировкой на калорийность и удельный расход ДМЭ и дизельного топлива на единицу установленной мощности дизельного двигателя при работе на сравнимых топливах. С учетом этих факторов стоимость ДМЭ должна оцениваться с коэффициентом 0,7 от рыночной цены экологически чистого зимнего дизельного топлива и составлять на перспективу 2010—2020 гг. 158—176 долл./т.

При использовании ДМЭ в качестве энергоносителя его цена должна оцениваться как цена аналога сжиженного природного газа (СПГ). С учетом калорийности ДМЭ и СПГ и при перспективной цене СПГ в Западной Европе 180 долл./т цена ДМЭ составит 103,5 долл./т.

Экономическая целесообразность строительства заводов по производству синтетических жидких топлив

Анализ состояния сырьевой базы и добычи газа позволил определить приоритетные площадки для строительства заводов СЖТ:

- месторождения Арктической зоны и шельфа для поставки СЖТ морским транспортом на рынки Европы, Северной Америки и Японии;
- месторождения, отдаленные от существующих транспортных систем (портов, трубопроводов, железных дорог), например газовые месторождения Восточной Сибири;
- морские терминалы: города Приморск, Архангельск, Мурманск. Заводы СЖТ должны работать на газе магистральных газопроводов, а продукция направляться на экспорт;
- центральный и северо-западные экономические районы для обеспечения потребности крупных мегаполисов в экологически чистых топливах.

Предварительная оценка экономической эффективности создания заводов СЖТ проведена для двух площадок: п-ов Ямал, месторождение Харасавэй и г. Приморск Ленинградской области. Исходные данные для расчетов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Исходные данные для расчетов экономической эффективности создания заводов СЖТ

Наименование показателя	Ямал	Приморск
Мощность, млрд м ³ газа/год	10	10
Количество полученных СЖТ, млн т/год	6,5	6,5
Цена газа на внутреннем рынке, долл./1000 м ³	25	50
Цена нефти, 23 долл./барр.	23	23
Капвложения, млн долл.	3800	3000
Эксплуатационные расходы (без учета стоимости сырья и амортизации), млн/год	100	100

Норма доходности заводов СЖТ, при условии закупки лицензий и основного технологического оборудования за рубежом, составила всего 10—11%. При представлении проектам федеральными и региональными властями льгот по НДС и таможенной пошлине на 10 лет по экспортной пошлине, налогу на имущество и региональной доле налога на прибыль, норма доходности увеличится до 15%. При этом обеспечивается высокая чистая текущая стоимость: 2 млрд долл. для Ямала и 1,7 млрд долл. для Приморска и доходность на капитал: 1,774 — для Ямала и 1,776 — для Приморска.

При разработке отечественной технологии и строительства заводов СЖТ на основе продукции отечественного машиностроения экономическая эффективность проектов будет значительно выше.

Разработка отечественной технологии производства СЖТ

Все существующие промышленные процессы производства топлив по технологии СЖТ являются многостадийными.

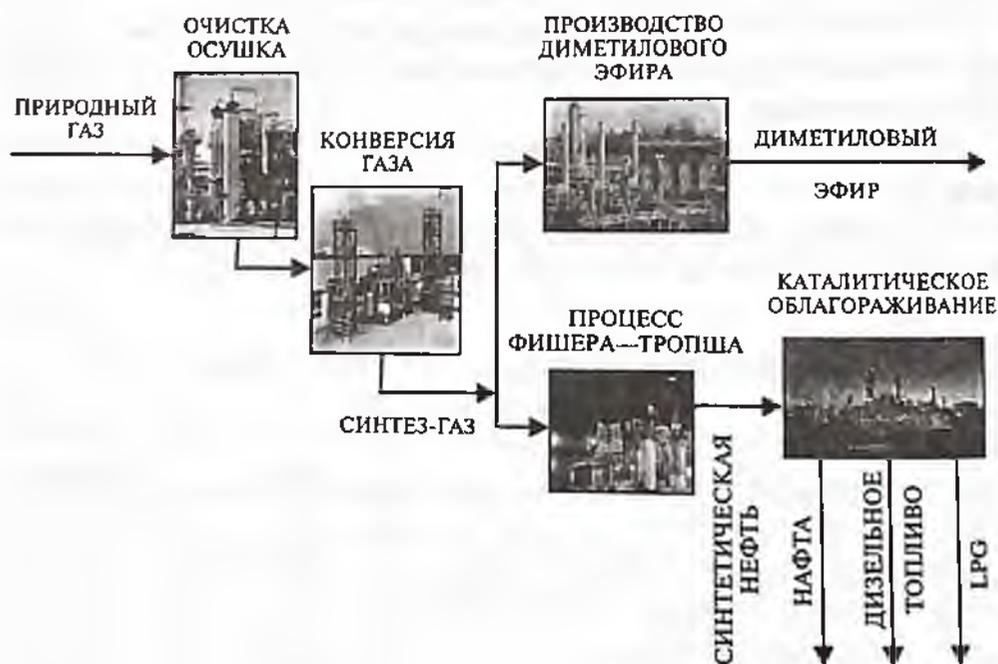


Рис. 4. Схема получения СЖТ

На первом этапе природный газ проходит очистку и осушку — эти технологии отработаны в отечественной промышленности и широко используются на предприятиях по производству аммиака и метанола. Следующая стадия — получение синтез-газа. В настоящее время практически все западные компании предлагают использовать автотермичные технологии производства синтез-газа, т.е. совмещение тем или иным образом окисления метана водяным паром и кислородом. Интерес представляет также технология компании «Syntroleum», в которой используется кислород воздуха, что исключает строительство дорогостоящих кислородных установок. В России существует собственная, отработан-

ная на промышленном уровне автотермичная технология (известная как «Тандем») на основе газовых реакторов, которая соответствует мировому уровню. По нашему мнению, при средних производительностях (до 1—1,5 млрд м³/год по природному газу) отечественная технология имеет преимущества перед автотермическим риформингом. При производительности свыше 1,5 млрд м³/год на первый план выдвигаются проблемы создания оборудования максимальной заводской готовности с точки зрения возможности его эффективного транспортирования.

Для второй стадии, на которой получается смесь углеводородов, большинство компаний — разработчиков технологии синтеза Фишера — Тропша рекомендуют использование трехфазных, так называемых *сларри-реакторов*, опыт проектирования и эксплуатации которых в России отсутствует. Исключение составляет компания «Shell», которая и в новых проектах предлагает использовать реакторы с неподвижным слоем. Третья стадия, т.е. переработка смеси углеводородов в товарную продукцию, аналогична процессам нефтепереработки и, принципиально, никаких проблем не вызывает.

Не случайно на этой схеме отдельно показано производство диметилового эфира. После подписания правительством Москвы программы перевода муниципального дизельного транспорта на ДМЭ работы по созданию технологии его производства приобрели особую актуальность. На первом этапе обеспечение Москвы новым топливом предполагается осуществлять за счет реконструкции незадействованных мощностей производства метанола. Затем намечается строительство установки, ориентированной на выпуск только ДМЭ, производительностью до 700 тыс. т/год. Сейчас существует два подхода к организации производства ДМЭ. Первый — использование бифункционального катализатора, на котором происходит одновременное образование метанола и его дегидратация. Второй — использование двух последовательных реакторов: 1 — реактора синтеза метанола, 2 — реактора дегидратации с получением ДМЭ. По расчетам, выполненным специалистами ФГУП НИФХИ, по расходным коэффициентам более эффективен второй способ. Кроме того, в этом случае процесс может быть организован с выпуском монопродукта — ДМЭ.

Распределение затрат на производство СЖТ по информации компании «Sasol» приведено ниже.

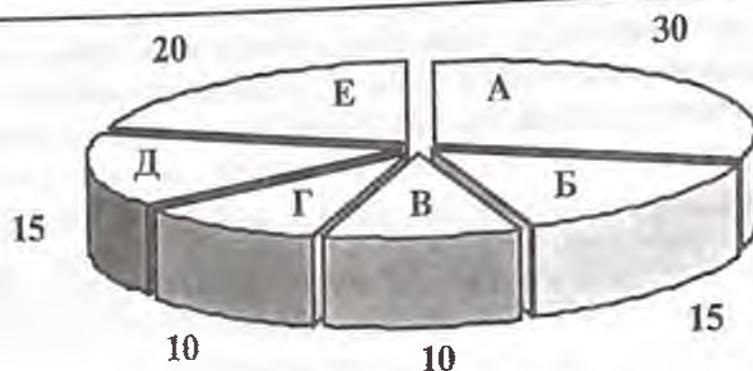


Рис. 5. Структура капитальных затрат по стадиям производства СЖТ (в %):

- А — производство синтез-газа;
- Б — синтез Фишера — Тропша;
- В — переработка;
- Г — установки, обеспечивающие процесс;
- Д — другие затраты

В России отсутствует готовая к реализации крупнотоннажная технология конверсии природного газа в СЖТ. Тем не менее при создании промышленных производств разработка и поставка значительной части оборудования может быть обеспечена отечественными предприятиями. Например, в представленной структуре затрат завода производства синтетических топлив это составит примерно 80—85% от общего объема необходимых капитальных вложений, а в случае производства ДМЭ — практически 100%.

В январе 2003 г. состоялось заседание правления ОАО «Газпром», на котором было принято решение о создании индустрии, разработке и освоении отечественной технологии крупнотоннажного производства СЖТ, и в первую очередь — дизельного топлива. В разработанную ООО «ВНИИгаз» программу работ включено строительство на его опытно-экспериментальной базе стендовых и пилотной установок получения СЖТ.

Принципиальная технологическая схема стендовой установки приведена на рис. 6.

На установке предполагается исследовать каталитическую стадию получения СЖТ из синтез-газа, получаемого смешением водорода и оксида углерода из баллонов. Разработана специальная конструкция аппарата, которая позволит при необходимости проводить испытания с использованием различных типов реакторных устройств и катализаторов разной формы и размера.

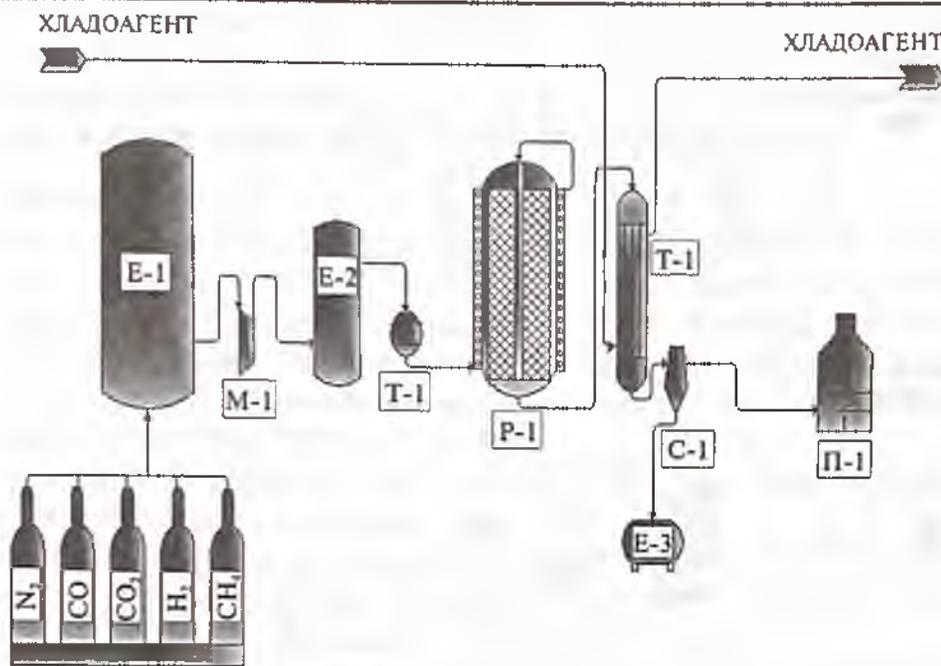


Рис. 6. Базовая технологическая схема стендовой установки получения СЖТ

Стенды предназначены для экспериментальных исследований:

- по получению термодинамических закономерностей процесса с целью выдачи рекомендаций по технологическим режимам;

- кинетике процесса;
- экспериментальной проверке применимости или адекватности математической модели молекулярно-массового распределения продуктов синтеза Фишера — Тропша;
- оценке эффективности отечественных и зарубежных катализаторов получения СЖТ.

Базовая технологическая схема пилотной установки приведена на рис. 7.

Природный газ в объеме 50—60 м³/час проходит доочистку от сернистых соединений, насыщается влагой и поступает на конверсию в трубчатую печь, а затем в шахтный конвертор. На следующей стадии предусмотрена корректировка состава синтез-газа за счет аминовой очистки от CO₂. Затем синтез-газ с нужным соотношением H₂/CO поступает в реактор, где собственно и происходит образование смеси жидких углеводородов. На этой установке

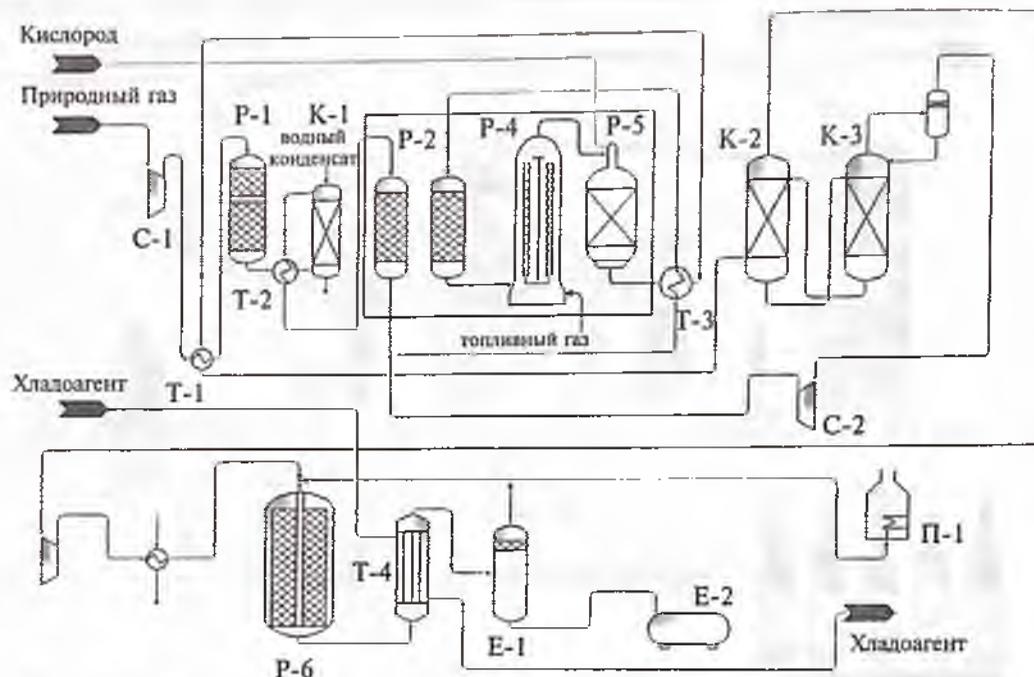


Рис. 7. Базовая технологическая схема пилотной установки получения СЖТ

предусмотрена рециркуляция непрореагировавших компонентов, т.е. ее технологическая схема максимально приближена к предполагаемому промышленному образцу.

Пилотная установка предназначена:

- для отработки единой технологии получения СЖТ;
- определения расходных показателей процессов и получения данных и зависимостей, необходимых для проектирования и эксплуатации пионерной отечественной промышленной установки;

- демонстрации аналога промышленного процесса.

Технические характеристики установки представлены ниже:

- производительность по природному газу 50—60 $\text{нм}^3/\text{час}$;
- расход кислорода под давлением до 35 атм 25—30 $\text{нм}^3/\text{час}$;
- расход питательной воды 100—130 кг/час;
- расход оборотной воды 6,5 $\text{м}^3/\text{час}$;
- установленная электрическая мощность 200 кВт·ч;
- давление процесса конверсии природного газа 25—35 атм;
- давление процесса синтеза СЖТ до 35 атм;
- установка автономна по технологическому пару.

Создание стендовых и пилотной установок позволит проводить комплексные исследования, результатом которых станут исходные данные для обоснования инвестиций и проектирования первых крупнотоннажных установок в ОАО «Газпром».

Заключение

Несмотря на отсутствие развитого рынка синтетических моторных топлив и энергоносителей, уже в ближайшее время можно ожидать качественных и количественных изменений существующего положения. Оценки ведущих нефтяных компаний мира свидетельствуют о конкурентной способности СЖТ уже при цене на нефть в размере ~20 долл. за барр.

Освоение и развитие производств СЖТ будет определяться двумя основными причинами:

1. Ужесточением требований к «экологической чистоте» топлив и энергоносителей и в связи с этим огромным объемом инвестиций в нефтеперерабатывающую промышленность.

2. Необходимостью освоения месторождений труднодоступного газа, т.е. месторождений, расположенных на значительных расстояниях от потребителей и не имеющих надежной транспортной схемы.

Обе эти посылки особенно важны для России, имеющей уникальные ресурсы природного газа на Ямале и Арктическом шельфе и традиционно производящей нефтепродукты, не соответствующие по качеству современным требованиям.

Реализация технологий GTL в районах труднодоступных месторождений позволит ОАО «Газпром» не только квалифицированно утилизировать добываемый природный газ, но и поставлять на рынки, в первую очередь за пределами России, новые виды высокоэффективной продукции.

На предприятиях ОАО «Газпром» вырабатывается более 1,5 млн т в год дизельного малосернистого топлива, имеющего при этом низкую моторную характеристику — цетановое число 42—44, при требовании европейских стандартов не менее 51. Повышение цетанового числа газоконденсатных топлив до указанных величин может быть осуществлено за счет его компаундирования с высокоцетановым синтетическим топливом. Следует отметить, что при этом будет получено топливо, полностью соответствующее требованиям мирового рынка как по химмотологическим, так и экологическим характеристикам.

Количество синтетического дизельного топлива, которое потребуется отечественным производителям в качестве высокоэффективного компонента, может составить от 5 до 10 млн т в год.

Не менее важной задачей для ОАО «Газпром» является создание более гибкой и менее дорогостоящей системы доставки природного газа или продуктов его переработки потребителям. Производство легко транспортируемых СЖТ для месторождений шельфа, в том числе расположение заводов на морских платформах, может стать одним из эффективных решений проблемы.

Необходимо отметить, что в обоих случаях речь идет об увеличении экспортного потенциала отрасли и продвижении на мировые рынки дополнительных объемов дорогостоящей конечной продукции, т.е. в конечном итоге о диверсификации деятельности ОАО «Газпром».

Отсутствие отечественных системных исследований по технологии GTL, ориентированных на создание крупнотоннажных производств синтетических топлив, приведет к необходимости приобретения западных лицензий, а возможно, и технологического оборудования.

Научно-исследовательские и проектные организации России имеют существенные «заделы» в рассматриваемой области. Для превращения этих достижений в реальную коммерчески эффективную промышленную технологию необходимо объединить усилия отечественных разработчиков проблемы СЖТ.

Литература

1. Павлова Е.И., Буралев Ю.В. Экология транспорта: Учебник для вузов. — М.: Транспорт, 1998.— С. 232.
2. Сливинский Е.В. Использование синтез-газа в нефтехимическом комплексе: состояние разработок и перспективы// Тр. Третьей сессии международной школы: Инженерно-химическая наука для передовых технологий. Казань, 26-30 мая 1997.
3. Broyles K. Underdog Rentech furthers gas-to-liquids plans// Oil and Gas Journal, 2000, v.98, №41, p.55.
4. Thackeray M. The Fischer-Tropsch Gas-to-liquids Business// International Gas Union 70, 2003, p.166.
5. Corke M.J. Economics favor GTL projects with condensate coproduction// Oil and Gas Journal, 1998, v.96, № 39, p.96.

Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. (ИВТ РАН)

**ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ МАЛОСТАДИЙНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА
В СИНТЕТИЧЕСКИЕ ДИЗЕЛЬНЫЕ И РЕАКТИВНЫЕ
ТОПЛИВА НА МАЛОГАБАРИТНЫХ УСТАНОВКАХ
НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ**

В 1994 г. Правительством РФ на основании его Постановления № 683 от 15.07.93 были утверждены "Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов и их отбору для финансирования" [1, 2]. Документ полностью согласован с методикой ЮНИДО — международным стандартом обоснования и оценки эффективности инвестиций. Различным аспектам этой методики посвящен целый ряд работ, вышедших в последнее десятилетие [2—42]. Анализ экономических показателей разрабатываемой технологии в основном соответствует указанным рекомендациям.

С целью предварительной оценки в первую очередь целесообразен расчет так называемых *статических показателей эффективности инвестиций* (срока окупаемости и простой нормы прибыли), в котором не принимается во внимание стоимость денег во времени, учитываемая дисконтированием. Вначале рассмотрим основные общие показатели проекта.

Оценки затрат на изготовление основного технологического оборудования на основе отраслевых нормативов [43, 44] (стоимость стандартного оборудования и заказных спецификаций — колонные аппараты, теплообменники, реакторное оборудование, футеровка и т.д. — с учетом поставки в собранном виде, весовых подгрупп оборудования со сложными внутренними устройствами) удовлетворительно согласуются с оценками, использующими имеющиеся данные [45—48] об удельных капитальных вложениях на производство моторных топлив (МТ) из альтернативных источников сырья (К — долл./т МТ/год).

К = 2000 — производство МТ из угля;

К = 1200 — производство МТ из природного газа (ПГ) по технологии Shell;

К = 800 — производство МТ из ПГ по модернизированной технологии Shell;

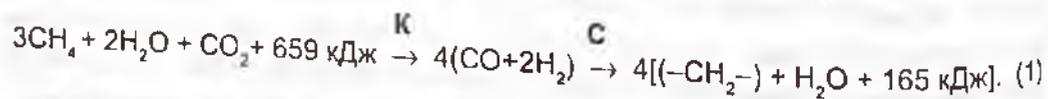
$K = 600$ — перспектива;

$K = 1000$ — принято для малостадийной технологии (при этом относительные вклады стадий составляют (в %): конверсия — 60, синтез — 25, фракционирование — 15).

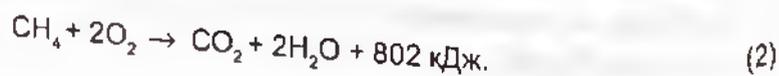
Как следует из [49] (табл. 7 раздела «Материальный баланс»), годовая производительность установки примерно $3,5 \cdot 10^3$ т жидкого МТ в год (~ 10 т/сут), что соответствует инвестициям $3,5 \cdot 10^6$ долл. Анализ последних данных [47, 48] для фирм, разрабатывающих технологию GTL (Exxon-Mobil, Shell, Sasol, Amoco, Syntroleum, Rentech, Intever), дает среднюю величину капиталовложений ~ 600 долл./т МТ/год. Таким образом, значение $K = 1000$ долл./т МТ/год принято с запасом и обеспечивает гарантированную надежность экономических оценок. Расчет по масштабному фактору приводит к тем же результатам — применяемая обычно в расчетах формула Нельсона (удвоение производительности соответствует увеличению капиталовложений в 1,7 раз) дает — при средних исходных данных для упомянутых фирм: годовая производительность $750 \cdot 10^3$ т, капиталовложения $420 \cdot 10^6$ долл. — величину капиталовложений $3,5 \cdot 10^6$ долл.

При цене МТ около 10 тыс. руб./т годовая выручка составит примерно $1,2 \cdot 10^6$ долл.

Топливная составляющая годовых расходов определяется ценой на природный газ и расходом его на единицу получаемого МТ. Цена на ПГ для газодобывающих регионов России составляет ~ 20 долл./т. Из [49] (табл. 6 и 7 раздела «Материальный баланс») следует, что в условиях реальных выходов целевых продуктов стадий конверсии и синтеза (К и С в уравнении 1) расходуется $\sim 1,2$ кг МТ на 1 кг ПГ, что примерно соответствует расходу 1,2 атомов углерода в ПГ на 1 атом углерода в МТ:



Отметим, что в реакции пароуглекислотной конверсии (К) источником CO_2 и теплоты служит реакция горения еще одной молекулы метана в печи конверсии по реакции ([49, 50], раздел «Технология»):



Считая, что в этой реакции потери по углероду соответствуют коэффициенту $C_{CH_4}/C_{CO_2} \leq 1,4$, т.е. потери не превышают 0,4, и, учитывая, что вклад молекулы CO_2 в общий углеродный баланс в реакции конверсии (К) составляет $1/4$, оценим дополнительные потери метана в процессе равными 0,1, т.е. общий расход ПГ составит 1,3 кг на 1 кг МТ. В детальных аналитических обзорах «Амосо Сogroгation» [45, 46] показано, что ФТ-синтез обеспечивает одно из наиболее благоприятных значений этой величины ($\leq 1,4$), что коррелирует с полученной в разрабатываемой технологии величиной.

Таким образом, расходы на сырье (ПГ) составляют 20 долл. $\cdot 3,5 \cdot 10^3$ т МТ $\cdot 1,3 \approx 90 \cdot 10^3$ долл.

Срок жизни проекта оценивается в 15 лет, т.е. равномерные амортизационные отчисления составят $\sim 6,7\%$ от капитальных затрат или $\sim 230 \cdot 10^3$ долл.

Отчисления на текущий и капитальный ремонты (оценивается как 25—30% от амортизационных отчислений) — примерно $60 \cdot 10^3$ долл.

Оплата труда с учетом сложности химико-технологического производства и трехсменного режима работы потребует годовых затрат около $30 \cdot 10^3$ долл. (около $\sim 5\%$ от годовых текущих расходов).

Налоги на валовый объем для условий России можно принять не превышающими 12% от годовой выручки (от добавленной стоимости) с учетом того, что за сырье (ПГ) уже уплачен НДС газопроизводителем и, следовательно, для газопотребителя ПГ идет без НДС. Эти налоги входят в расчет себестоимости и соответственно прибыли и составляют $\sim 0,14 \cdot 10^6$ долл./год. Установленный сверх этого налог на прибыль (см. далее) не влияет на указанные параметры, но влияет на расчет срока окупаемости.

Сумма текущих годовых расходов (издержки производства) равна $(90+230+60+30+140) \cdot 10^3 = 550 \cdot 10^3$ долл. Таким образом, заводская себестоимость равна $550 \cdot 10^3$ долл. / $3,5 \cdot 10^3$ т ≈ 160 долл./т, или ~ 13 цент./л.

Годовая прибыль составляет $1,2 \cdot 10^6$ долл. (годовая выручка) минус $0,55 \cdot 10^6$ долл. (годовые издержки), что дает величину $0,65 \cdot 10^6$ долл.

Налог на прибыль в России составляет 24%, т.е. дополнительные издержки равны $0,65 \cdot 10^6 \cdot 0,24 \approx 0,155 \cdot 10^6$ долл. Тогда годовой

доход (годовая чистая прибыль, или прибыль после уплаты налогов) равен $(0,65 - 0,155) \cdot 10^6 = 0,495 \cdot 10^6$ долл.

Как видим, налоговый вклад в общие затраты составляет $(0,14 + 0,155) \cdot 10^6 / (0,55 + 0,155) \cdot 10^6 \approx 42\%$. Таким образом, снижение налогов, в частности, налога на валовой объем (НДС), который имеет тенденцию к снижению или даже отмене, является существенным резервом улучшения экономических показателей. Следует отметить, что в ряде европейских стран налоги составляют до 60% общих затрат.

При расчете срока окупаемости и ряда других показателей эффективности проекта амортизационные отчисления возвращаются в состав прибыли [1, 2], генерируемой проектом. Учет амортизации при расчете издержек, т.е. увеличение себестоимости и соответственно уменьшение прибыли приводит к уменьшению налога на прибыль. Это обусловлено тем, что налоги, связанные с инвестициями, были уже уплачены при приобретении долгосрочных активов, поэтому амортизационные отчисления выводятся из-под налогообложения. Восстановление амортизационных отчислений в составе прибыли проекта в качестве его второй части наряду с прибылью после налогообложения соответствует тому, что амортизационные отчисления не уходят из проекта, а через накопление в виде амортизационного фонда проекта обеспечивают реновацию оборудования или погашение долга. Такой «двойной» (с противоположным знаком) учет амортизационных отчислений эквивалентен исключению амортизационных отчислений из издержек производства при определении показателей эффективности проекта, т.е. его прибыли; амортизационные отчисления уже учтены в составе первоначальных инвестиционных затрат.

Следует отметить, что выплаты процентов по кредитам не входят в расчет для анализа эффективности собственно проекта — они являются издержками метода финансирования и включаются в схему анализа только на этапе разработки оптимальной схемы его финансирования. Эти выплаты не входят в себестоимость при расчете себестоимости проекта как такового (его технологического совершенства), но могут быть учтены при расчете прибыли (в сторону ее уменьшения, как и учет амортизационных отчислений) для целей налогообложения как элемент постоянных издержек для предприятия, реализующего проект.

Таким образом, годовой доход $(0,495+0,23) \cdot 10^6 = 0,725 \cdot 10^6$ долл./год. Статический срок окупаемости инвестиций (ожидаемый период возмещения первоначальных вложений за счет чистых годовых поступлений — прибыли, т.е. годовой выручки за вычетом годовых текущих расходов) составит $3,5 \cdot 10^6$ долл./ $0,725 \cdot 10^6$ долл./год, т.е. 4,8 года, что в условиях очень большой налоговой составляющей является вполне удовлетворительной величиной. По данным вышеупомянутых аналитических обзоров «Amoco Congroation» [45, 46], средний срок окупаемости в химико-технологическом производстве составляет 7 лет.

Простая норма прибыли (показатель, аналогичный коэффициенту рентабельности капитала — ROI), т.е. часть инвестиционных затрат, возмещенных в виде чистой прибыли (дохода) в течение одного года, равна $0,725 \cdot 10^6$ долл./год/ $3,5 \cdot 10^6$ долл. = 20,7% в год.

Эти данные, как указано выше, соответствуют очень высокой налоговой составляющей, снижение которой представляет собой огромный резерв улучшения экономических показателей, т.е. выявления экономических характеристик собственно технологии. Нетрудно видеть, что при снижении ставки налога на общую выручку (валовой объем) до 10% срок окупаемости уменьшится до 4,5 лет, а простая норма прибыли увеличится до 22%.

При переходе от статических экономических оценок к динамическим, т.е. к учету ценности денег во времени, что соответствует современным нормам анализа [1, 2, 47, 48], необходимо сведение всех будущих сумм к настоящему времени, т.е. дисконтирование. Этот процесс осуществляется введением коэффициента дисконтирования (величины, обратной сложным процентам):

$$d(t, r) = 1/(1 + r)^t, \quad (3)$$

где t — продолжительность периода в годах, r — ставка процента.

На величину ставки процента влияют: 1) инфляция; 2) альтернативная возможность использования денег; 3) риск. Это суммарно выражается уравнением

$$r = IR + MRR \cdot RI, \quad (4)$$

где IR (Inflation Rate) — темп инфляции; MRR (Minimal Rate of Return) — минимальная реальная норма прибыли; RI (Risk of

Investments) — коэффициент, учитывающий степень инвестиционного риска (очевидно, $RI \geq 1$).

Обычно в проектном анализе r берется как экзогенная величина (т.е. данная извне, расчет которой не входит в задачи проекта), равная, например, кредитному проценту (альтернативной стоимости капитала, или упущенной выгоде). Для собственного капитала фирм ставка процента (или норма дисконта) определяется депозитным процентом по вкладам, для заемного капитала — ставками по долгосрочным кредитам. Достаточно точной оценкой долларового кредитного процента является величина средней учетной банковской ставки $r = 10-12\%$.

По методике ЮНИДО и соответственно [1], наиболее употребимы следующие дисконтированные критерии эффективности проектов [1, 2, 47, 48]:

- чистая текущая ценность (Net Present Value) NPV;
- индекс прибыльности (Profitability Index) PI;
- отношение выгод к затратам (Benefit to Cost ratio) B/C ratio;
- внутренняя норма доходности проекта (Internal Rate of Return) IRR;
- период окупаемости (Payback Period) PBP.

Чистая текущая ценность — NPV (чистый дисконтированный доход — ЧДД [1], чистая приведенная стоимость, чистый приведенный доход), сумма дисконтированных значений нетто-поступлений (поступлений за вычетом затрат с учетом начальных инвестиций), получаемых в каждом году в течение всего срока жизни проекта:

$$NPV = \sum_{i=1}^t \frac{B_i - C_i}{(1+r)^i} - C_0, \quad (5)$$

где B_i (Benefit) — выгоды проекта в год i ; C_i (Cost) — затраты проекта в год i ; $i = 1+t$ — текущие годы жизни проекта до момента t ; C_0 — начальные инвестиции (фиксированные затраты) — затраты нулевого года, это, естественно, недисконтированная величина (коэффициент дисконтирования равен 1).

Проект, дающий положительное значение NPV при выбранной ставке дисконтирования (обычно принимаемой равной альтернативной стоимости капитала), является приемлемым.

Принимая значения по годам $(B_t - C_t) = (B_t - C_t) = \text{const}$, получаем

$$\text{NPV} = (B_t - C_t) \sum_{i=1}^t \frac{1}{(1+r)^i} - C_0. \quad (6)$$

Величина $\sum_{i=1}^t \frac{1}{(1+r)^i}$ есть не что иное, как сумма коэффициен-

тов дисконтирования, т.е. *коэффициент аннуитета* (аннуитет — серия равных платежей через равные промежутки времени). *Коэффициент аннуитета*

$$a(t, r) = \sum_{i=1}^t d(t, r) = \sum_{i=1}^t \frac{1}{(1+r)^i} = \left[\frac{(1+r)^t - 1}{(1+r)^t \cdot r} \right], \quad (7)$$

как и коэффициент дисконтирования $d(t, r)$, табулированы в специальной литературе [2]. В итоге

$$\text{NPV} = (B_t - C_t) \cdot a(t, r) - C_0. \quad (8)$$

Начальные инвестиции $C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл.; ежегодный доход (после уплаты всех налогов, включая налог на прибыль) $(B_t - C_t) = 0,725 \cdot 10^6$ долл.; коэффициент аннуитета при принятых t и r (срок жизни проекта 15 лет, банковская ставка 10—12%, т.е. $t = 15$, $r = 11\%$) [2], $a(15, 11) = 7,2$. Тогда сумма дисконтированных чистых ежегодных поступлений за весь срок жизни проекта $(B_t - C_t) \cdot a(t, r) = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 7,2 = 5,2 \cdot 10^6$ долл. и $\text{NPV} = (5,2 - 3,5) \cdot 10^6 = 1,7 \cdot 10^6$ долл. Как видим, проект является вполне экономически эффективным.

Индекс прибыльности — относительная прибыльность проекта или дисконтированная стоимость чистых денежных поступлений от всего проекта (чистый дисконтированный доход проекта с учетом начальных инвестиций ЧДД) в расчете на единицу вложений

$$\text{PI} = \text{NPV} / C_0. \quad (9)$$

Для рассматриваемого проекта показатель $\text{PI} = 1,7 \cdot 10^6$ долл. / $3,5 \cdot 10^6$ долл. $\approx 48\%$.

Отношение выгоды/затраты — B/C ratio, отношение дисконтированного потока (суммы) выгод на дисконтированный поток затрат (с учетом начальных инвестиций) за весь период жизни проекта:

$$\frac{B}{C} \text{ ratio} = \frac{\sum_{i=1}^t [B_i / (1+r)^i]}{\sum_{i=1}^t [C_i / (1+r)^i] + C_0} \quad (10)$$

Считая, как и в вышеприведенном расчете $B_i = B_t = \text{const}$ и $C_i = C_t = \text{const}$, получаем

$$\frac{B}{C} \text{ ratio} = \frac{B_t \sum_{i=1}^t [1 / (1+r)^i]}{C_t \sum_{i=1}^t [1 / (1+r)^i] + C_0} = \frac{B_t \cdot a(t, r)}{C_t \cdot a(t, r) + C_0} \quad (11)$$

где $a(t, r)$ — коэффициент аннуитета. Как было указано выше, для срока t , соответствующего сроку жизни проекта, $a(15, 11) = 7,2$.

Ежегодные поступления (годовая выручка от продаж синтетического жидкого топлива) рассмотрены выше и составляют $B_t = 1,2 \cdot 10^6$ долл. Ежегодные затраты определяются расходами на сырье (ПГ), ремонты, зарплату, двойную уплату налогов. Амортизационные отчисления учтены в величине C_0 (подробнее вопрос проанализирован ранее). Эти факторы ежегодных расходов проекта уже установлены и составляют соответственно (тыс. долл.): 90 (топливная составляющая), 60 (ремонт), 30 (зарплата), 140 + 155 (налоги), что в сумме дает $C_t = 0,475 \cdot 10^6$ долл. Подставляя в формулу (11), имеем

$$\frac{B}{C} \text{ ratio} = \frac{1,2 \cdot 10^6 \cdot 7,2}{0,475 \cdot 10^6 \cdot 7,2 + 3,5 \cdot 10^6} = \frac{8,64}{6,95} = 1,24.$$

Видим, что и по этому показателю («рубли на рубль») проект является экономически весьма привлекательным.

Внутренняя норма доходности — IRR (ВНД [1], внутренняя норма рентабельности, прибыльности), дисконтированный показатель прибыльности проекта, процент возврата, который обеспечивается на всю совокупность вкладываемых в проект ресурсов (инвестиционные и эксплуатационные затраты). Нетрудно

видеть, что технически IRR представляет собой ставку дисконтирования r , соответствующую «точке безубыточности» проекта (где убывающая функция $NPV = f(r)$ пересекает ось абс-цисс), означающей, что $NPV = 0$, т.е. дисконтированная сумма затрат за весь проект равна дисконтированной сумме выгод (выручки). Если банковская учетная ставка меньше IRR, то возврат капитала от проекта выше, чем альтернативная стоимость капитала r , т.е. проект выгоден; если наоборот, то проект убыточен, и, положив деньги в банк, инвестор получит большую выгоду. Таким образом, «точка безубыточности» соответствует внутренней норме доходности проекта, т.е. максимальной альтернативной стоимости капитала, при которой проект еще не убыточен. Очевидно, чем дальше точка пересечения кривой $NPV = f(r)$, тем совершеннее проект. Значение IRR является нижним гарантированным уровнем прибыльности (гарантированной внутренней нормой доходности) проекта.

Для нахождения IRR проанализируем зависимость $NPV = f(r)$, соответствующую различным значениям r . При принятой банковской учетной ставке $r = 10\text{--}12\%$, как мы видели, $NPV = 1,7 \cdot 10^6$ долл., т.е. проект экономически вполне целесообразен. Поскольку и при $r = 10\text{--}12\%$ $NPV > 0$, то во всяком случае $IRR > 12\%$.

При $r = 16\%$ коэффициент аннуитета $a(t, r) = a(15, 16) = 5,6$ [2], тогда по формуле (8) получаем ($C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл., $B_1 - C_1 = 0,725 \cdot 10^6$ долл.):

$$NPV = (B_1 - C_1) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 5,6 - 3,5 \cdot 10^6 = 0,56 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

При $r = 20\%$ $a(t, r) = a(15, 20) = 4,7$ [2], $C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл., $B_1 - C_1 = 0,725 \cdot 10^6$ долл.:

$$NPV = (B_1 - C_1) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 4,7 - 3,5 \cdot 10^6 = -0,09 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

При $r = 22\%$ $a(t, r) = a(15, 22) = 4,3$ [2], $C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл., $B_1 - C_1 = 0,725 \cdot 10^6$ долл.:

$$NPV = (B_1 - C_1) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 4,3 - 3,5 \cdot 10^6 = -0,38 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

На рис. 1 показан график $NPV = f(r)$, из которого видно, что для данного проекта внутренняя норма доходности (рентабельности) IRR равна $\sim 19\%$.

Очевидна следующая корреляция между рассмотренными критериями — дисконтированными показателями ценности проекта:

$$\begin{aligned} NPV > 0, PI > 1, IRR > r, \\ NPV < 0, PI < 1, IRR < r, \\ NPV = 0, PI = 1, IRR = r. \end{aligned} \quad (12)$$

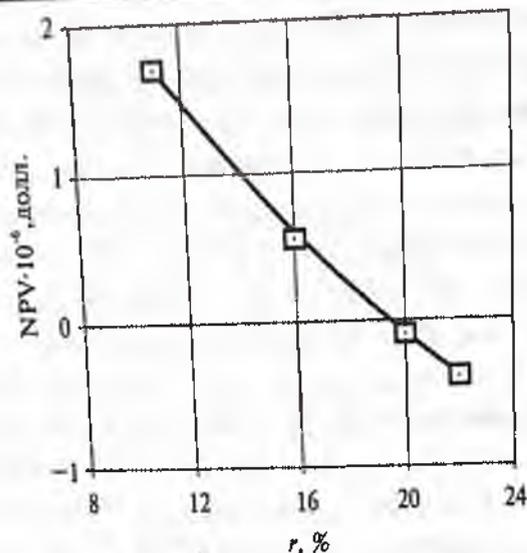


Рис. 1. К определению внутренней нормы доходности (рентабельности), IRR

Период окупаемости — РВР, период времени, необходимый для полного возмещения суммы, инвестированной в проект (окупаемость начальных инвестиций). Данный критерий аналогичен статическому сроку окупаемости, рассмотренному выше, но использует дисконтированные значения выгод и затрат. Под периодом окупаемости (РВР) понимается тот период времени, за который поток (сумма) дисконтированных доходов (чистой прибыли после уплаты налогов) станет равным дисконтированному потоку затрат (с учетом начальных инвестиций), т.е. когда $NPV = f(t) = 0$.

Для определения РВР необходим анализ функции $NPV = f(t)$ при данной ставке $r = 10-12\%$ (очевидно, $\partial NPV(t)/\partial t > 0$). Ясно, что ввиду приведения будущих доходов к настоящему времени (коэффициент дисконтирования $d(t, r) < 1$) дисконтированный период окупаемости будет больше, чем статический срок окупаемости (4,8 года).

При $t = 4$ года коэффициент аннуитета $a(t, r) = a(4, 11) = 3,1$ [2], тогда по формуле (8) получаем ($C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл., $B_1 - C_1 = 0,725 \cdot 10^6$ долл.):

$$NPV = (B_1 - C_1) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 3,1 - 3,5 \cdot 10^6 = -1,25 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

При $t = 6$ лет $a(t, r) = a(6, 11) = 4,3$ [2], $C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл., $B_1 - C_1 = 0,725 \cdot 10^6$ долл.:

$$NPV = (B_1 - C_1) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 4,3 - 3,5 \cdot 10^6 = -0,38 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

При $t = 8$ лет $a(t, r) = a(8, 11) = 5,2$ [2], $C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл.,
 $B_t - C_t = 0,725 \cdot 10^6$ долл.:

$$NPV = (B_t - C_t) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 5,2 - 3,5 \cdot 10^6 = 0,27 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

При $t = 10$ лет $a(t, r) = a(10, 11) = 5,9$ [2], $C_0 = 3,5 \cdot 10^6$ долл.,
 $B_t - C_t = 0,725 \cdot 10^6$ долл.:

$$NPV = (B_t - C_t) \cdot a(t, r) - C_0 = 0,725 \cdot 10^6 \cdot 5,9 - 3,5 \cdot 10^6 = 0,78 \cdot 10^6 \text{ долл.}$$

На рис. 2 показан график $NPV = f(t)$, из которого следует, что дисконтированный период окупаемости $PBP \approx 6,7$ лет. Как было отмечено выше, для химико-технической отрасли, по данным аналитических обзоров «Амосо» [45, 46], период окупаемости составляет в среднем 7 лет.

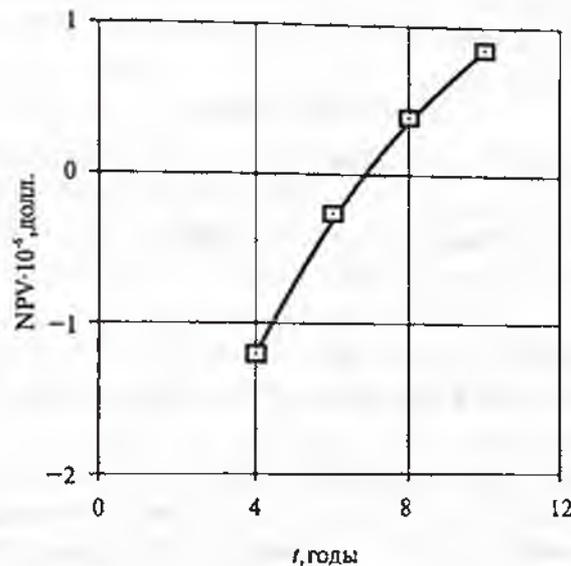


Рис. 2. К определению дисконтированного периода окупаемости PBP

Отметим, что определение дисконтированного периода окупаемости не что иное, как определение «точки безубыточности» относительно времени эксплуатации проекта t .

Таким образом, условие $NPV = 0$ («точка безубыточности») определяет целый ряд критических параметров проекта в зависимости от того, по какому аргументу исследуется функция $NPV = f(r, t, Q)$. Если рассматривается зависимость $NPV = f(r)$, то это условие («точка безубыточности» относительно альтернативной стоимости капитала r) отвечает внутренней норме доходности проекта IRR. Анализ зависимости $NPV = f(Q)$, где Q — объем

производства (объем продаж), на это условие определяет точку безубыточности по объему производства. Условие $NPV = 0$ для зависимости $NPV = f(t)$ определяет точку безубыточности по времени эксплуатации проекта.

В итоге, оценка экономических показателей технологии, выполненная в соответствии с современными международными требованиями ЮНИДО [1, 2, 47, 48] анализа проектов, показывает, что разрабатываемый малостадийный процесс получения синтетического жидкого топлива из природного газа экономически эффективен и безусловно обеспечивает конкурентоспособность по целевому продукту. Особенно это относится к условиям автономного обеспечения рассредоточенных потребителей, учитывая стоимость доставки привозного нефтяного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические рекомендации по оценке эффективности инвестиционных проектов и их отбору для финансирования (в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 683 от 15.07.93). — М.: Теринвест, 1994. — 86 с.
2. Волков И.М., Грачева М.В. Проектный анализ. — М.: Банки и биржи, ЮНИТИ, 1998. — 423 с.
3. Curry S., Weiss J. Project Analysis in Developing Countries. — London: The Macmillan Press LTD, 1993. — 224 p.
4. Инвестиционное проектирование: Практическое руководство по экономическому обоснованию инвестиционных проектов /Под ред. Шуმიлина Р.И. — М.: Финстатинформ, 1995. — 108 с.
5. Эксперт. — 1997. — № 1. — С. 19.
6. Методические рекомендации по составлению бизнес-плана. — М.: ОАО «Московский комитет по науке и технологиям», 1994. — 42 с.
7. Коммерсант. — 1995. — № 7. — С. 21.
8. Bromwich M. The Economic of Capital Budgeting. — N.Y.: Penquin Books, 1976. — 192 p.
9. Clark J. Capital Budgeting: Planning and Control of Capital Expenditures. — London: The Macmillan Press LTD, 1980. — 158 p.
10. Лав В.Д. Как понимать и использовать финансовую отчетность. — М.: Джон Уайли энд Санз, 1996. — 256 с.
11. Gittinger J.P. Economic Analysis of Agricultural Projects. — Baltimore: John Hopkins University Press., 1982. — 52 p.

12. *Андреев А.Ф., Дунаев В.Ф., Зубарева В.Д. и др.* Основы проектного анализа в нефтяной и газовой промышленности. — М.: Изд-во НУМЦ Минприроды России, 1997. — 144 с.

13. *Арсланова З., Лившиц В.* Принципы оценки инвестиционных проектов в разных системах хозяйствования //Инвестиции в России. — 1995. — № 1—2. — С. 24—41.

14. *Беренс В., Хавранек П.М.* Руководство по оценке эффективности инвестиций. — М.: ИНФРА-М (Интерэксперт), 1995. — 84 с.

15. *Бернштейн Л.А.* Анализ финансовой отчетности: теория, практика и интерпретация. — М.: Финансы и статистика, 1996. — 130 с.

16. Бизнес-план инвестиционного проекта: отечественный и зарубежный опыт. Современная практика и документация /Под ред. Попова В.М. — М.: Финансы и статистика, 1997. — 218 с.

17. *Брейли Р., Майерс С.* Принципы корпоративных финансов. — М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 1997. — 188 с.

18. *Ван Хорн Дж.К.* Основы управления финансами. — М.: Финансы и статистика, 1996. — 346 с.

19. *Горемыкин В.А., Богомолов А.Ю.* Планирование предпринимательской деятельности предприятия. — М.: Инфра-М, 1997. — 102 с.

20. *Дунаев В.Ф.* Капитальные вложения и начальные инвестиции //Экономика и математические методы. — 1990. — Т. 26. — Вып.6. — С.18—27.

21. *Идрисов А.Б.* Анализ чувствительности инвестиционных проектов //Инвестиции в России. — 1994. — № 3. — С.30—42.

22. *Идрисов А.Б.* Планирование и анализ эффективности инвестиций. — М.: Финансы и статистика, 1994. — 128 с.

23. *Идрисов А.Б., Картышев С.В., Постников А.В.* Стратегическое планирование и анализ эффективности инвестиций. — М.: Информ.-изд. дом «Филинь», 1997. — 198 с.

24. Комплексная оценка эффективности мероприятий, направленных на ускорение научно-технического прогресса/ Сб. тр. — М.: Информэлектро, 1989. — 84с.

25. *Коласс Б.* Управление финансовой деятельностью предприятия. Проблемы, концепции и методы /Под ред. проф. Я.В.Соколова. — М.: ЮНИТИ (Финансы), 1997. — 264с.

26. *Кочович Е.* Финансовая математика: Теория и практика финансово-банковских расчетов. — М.: Финансы и статистика, 1994. — 220 с.

27. Кузнецова О.А., Лившиц В.Н. Структура капитала. Анализ методов ее учета при оценке инвестиционных проектов // Экономика и математические методы. — 1995. — Т.31. — Вып.4. — С.21-34.
28. Липсиц И.В., Коссов В.В. Инвестиционный проект: методы подготовки и анализа. — М.: БЕК, 1996. — 92 с.
29. Материалы рубрики «Проектный анализ» // Экономика и жизнь. — 1995. — № 2, 4, 6, 15, 20.
30. Патров В.В., Ковалев В.В. Как читать баланс. — М.: Финансы и статистика, 1993. — 99 с.
31. Проект и его жизненный цикл. — Вашингтон: Институт эконом. развития Всемирного банка, 1994. — 67 с.
32. Ронкин Г., Смоляк С. Смена ориентиров // Инвестиции в России. — 1994. — № 4—5. — С.42—50.
33. Родионова В.М., Федотова М.А. Финансовая устойчивость предприятия в условиях инфляции. — М.: Перспектива, 1995. — 79 с.
34. Руководство по проектному анализу. — Вашингтон: Институт эконом. развития Всемирного банка, 1994. — 151 с.
35. Смирнов А.Л. Организация финансирования инвестиционных проектов. — М.: АО «Консалтбанкир», 1993. — 201 с.
36. Стоянова Е.С. Финансовый менеджмент в условиях инфляции. — М.: Перспектива, 1994. — 91 с.
37. Холт Р.Н., Баренс С.Б. Планирование инвестиций. — М.: Дело ЛТД, 1994. — 189 с.
38. Черняк В.З. Оценка бизнеса. — М.: Финансы и статистика, 1996. — 297 с.
39. Четыркин Е.М. Методы финансовых и коммерческих расчетов. — М.: Дело ЛТД, 1992. — 69 с.
40. Шапиро В.Д. и др. Управление проектами. — СПб.: ДваТри, 1996. — 89 с.
41. Шарп У., Александер Г., Бейли Дж. Инвестиции. — М.: Инфра-М. — 1997. — 207 с.
42. Шеремет А.Д., Сайфулин Р.С. Методика финансового анализа. — М.: Инфра-М. — 1995. — 37 с.
43. Батенин В.М., Будцов В.С., Каган Д.Н., Крылова А.Ю., Липидус А.Л., Пехота Ф.Н., Радченко М.Н., Седых А.Д., Шпильрайн Э.Э. Результаты испытаний и экономические оценки малостадийной технологии получения синтетического дизельного топ-

лива из синтез-газа/ В сб.: Химия угля на рубеже тысячелетий. Ч.1. Изд-во МГУ, 2000. — С.59—62.

44. 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 г. — М.: ИРЦ Газпром, 1996. — 40 с.

45. Gradassi M.J., Green N.W. Economical aspects of natural gas processing technologies. Fuel Processing Technology, 1995, v.42, p.65—83.

46. Gradassi M.J. Gas-to-Liquid R&D: Setting Cost Reduction Targets. 6th Natural Gas Conversion Symposium, Alaska, USA, June 17—21, 2001, article 70.

47. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. — М.: Academia, 2002, 262 с.

48. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. — М.: Наука, 2003. — 556 с.

49. Каган Д.Н., Кречетова Г.А., Шпильрайн Э.Э. Малостадийный процесс получения синтетических моторных топлив из природного газа на малогабаритных установках низкого давления. Технология. Экономика. Препринт ОИВТ РАН № 8—473 — М., 2003. — 58 с.

50. Каган Д.Н., Липидус А.Л., Крылова А.Ю. Разработка мало-стадийной технологии переработки природного газа в синтетические дизельные и реактивные топлива на малогабаритных установках низкого давления / В сб.: Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы. — М.: Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2003. — С.131—170.

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ ПРОИЗВОДСТВА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Интерес многих стран и компаний к синтетическим топливам, производимым из природного газа, который раньше вспыхивал в основном в период резкого повышения цен на нефть, теперь стал постоянным и не ослабевал даже в период с конца 1997 до середины 1999 г., когда мировые цены на нефть были на низком уровне.

В чем же заключается интерес к производству синтетических топлив из природного газа и к технологиям, которые по международной терминологии называются технологиями GTL.

Во-первых, развитие технологий GTL связано с освоением труднодоступных месторождений газа. В составе запасов природного газа в мире имеется большое число достаточно крупных и даже гигантских месторождений, расположенных в отдаленных и труднодоступных районах, вследствие чего традиционный способ «подключения» таких месторождений к газовым рынкам посредством привычных магистральных газопроводов либо технически, либо экономически нецелесообразен. Вовлечение подобных месторождений в систему региональных газовых рынков возможно при помощи технологий переработки природного газа в синтетические топлива (технологий GTL).

Во-вторых, технологии GTL могут использоваться при эксплуатации относительно небольших, забалансовых месторождений, находящихся в отдаленных, но промышленно развивающихся районах, куда приходится доставлять дорогие дальнепривозные нефтепродукты и моторные топлива.

В-третьих, в последнее время резко возросли требования к экологическим характеристикам моторных топлив и нефтепродуктов. Для удовлетворения ужесточающихся экологических требований нефтяникам во всем мире приходится расходовать миллиарды долларов. Технология GTL позволяет получать моторные топлива, отвечающие самым жестким экологическим требованиям. Использование продуктов, полученных при реализации технологий GTL, позволяет в большинстве случаев избежать значитель-

ных дополнительных инвестиций по сравнению с другими альтернативными топливами, т. к. может быть использована действующая инфраструктура потребления моторных топлив (танкеры, терминалы, хранилища, АЗС), не потребуются переделка транспортных средств. Продукты, полученные в технологических процессах GTL и используемые в качестве транспортного топлива, позволяют существенно снизить содержание вредных веществ в выхлопных газах. Учитывая все ужесточающиеся требования к охране окружающей среды от выбросов транспортных средств, возможность производства экологически чистых моторных топлив путем использования технологии GTL является альтернативой дорогостоящим процессам повышения качества нефтяных моторных топлив и может явиться дополнением при компаундировании нефтяных топлив с целью повышения их экологической безопасности.

В-четвертых, технологии GTL предоставляют возможность утилизации попутного нефтяного газа с целью получения из него моторных топлив и химических продуктов, уменьшая тем самым объемы сжигания попутного газа на промыслах.

Некоторыми экспертами технологии GTL рассматриваются в качестве совместного производства синтетических топлив и сжиженного природного газа, что позволяет использовать общие объекты инфраструктуры.

История технологий получения синтетических топлив началась с открытия в 1923 г. немецкими химиками Францем Фишером и Хансом Тропшом процесса каталитического превращения синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) в жидкие углеводороды. На базе технологий получения синтез-газа и процесса Фишера — Тропша в Германии в 30-е годы были построены заводы по производству синтетических топлив из угля. В послевоенный период такое производство было освоено в ЮАР компанией «Sasol». К настоящему времени мощности установок этой компании по производству синтетических топлив из угля составляют несколько миллионов тонн.

В 1985 г. введен в эксплуатацию первый промышленный агрегат по производству синтетических топлив из природного газа (технология GTL) компании «Mobil» в Новой Зеландии. Процесс осуществлялся в две стадии: синтез метанола и получение из метанола СЖТ. Однако из-за высоких издержек производства

синтетических топлив была законсервирована вторая стадия процесса и компания «Methanex», купившая у «Mobil» эту установку, производит на ней только метанол.

В настоящее время в мире имеется два действующих завода по переработке природного газа в синтетические топлива: компаний «Sasol» в Моссель-Бей (ЮАР) мощностью 1,15 млн т/год и «Shell» в Бинтулу (Малайзия) мощностью 625 тыс. т/год. Оба завода введены в эксплуатацию в 1993 г. Завод компании «Shell» после аварии в декабре 1997 г. был остановлен, но после ремонта и реконструкции начал вновь функционировать в 2001 г. Работают также две опытно-промышленные установки: компании «Exxon» в г. Батон-Руж (шт. Луизиана, США) и компании «Syntroleum» в г. Тулса (шт. Оклахома, США), каждая мощностью около 10 тыс. т/год. На основании анализа опыта работы промышленных установок можно считать, что первые комплексы по производству СЖТ из природного газа не достигли коммерческого успеха по причине достаточно высокой стоимости производства.

Несмотря на низкие показатели в работе установок первого поколения, пионеры технологий GTL (компании «Mobil», «Shell», «Sasol») продолжили исследования и разработали технологии второго поколения. Собственные технологии разработали крупнейшие нефтегазовые (Exxon, BP, Conoco), а также технологические компании (Syntroleum, Rentech, Haldor Topsoe и др.). Технологии GTL нового поколения по сравнению с показателями действующих и реконструируемых установок обеспечивают прогресс не только в технических решениях, но и в технико-экономических показателях, — в частности, ожидается снижение удельных капитальных затрат (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение усредненных показателей удельных капитальных затрат по технологиям получения синтетических топлив из природного газа различных поколений [1]

	Действующие установки	Модернизируемые действующие установки	Планируемые проекты (технологии второго поколения)	Желательный уровень (технологии третьего поколения)
Удельные капиталовложения, долл./т	1200	800	600	400-500

Технологии GTL относятся к таким, в которых активно проявляется «эффект масштаба», т.е. наблюдается заметное снижение удельных капиталовложений при росте мощностей (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость удельных капвложений от мощности завода по производству синтетических топлив [1]

Мощность, тыс. т/год	500	1000	1500	2500	5000	7500
Удельные капвложения, долл./т	900	700	600	500	440	400

Влияние «эффекта масштаба» проявляется и в производстве диметилового эфира (табл. 3).

Таблица 3

Экономические показатели производства диметилового эфира (ДМЭ) [1]

Продукт	Мощность, тыс. т/год	Удельные капзатраты, долл./т
Метанол	900	340
ДМЭ сырой	900	315
ДМЭ очищен.	900	330
ДМЭ сырой	2100	270
ДМЭ очищен.	2100	285

В настоящее время разработано несколько процессов получения синтетических топлив из природного газа, наиболее известными из которых являются следующие:

1. Sasol-Chevron (синтез-газ — автотермический риформинг ATR; процесс Фишера — Тропша — технология Sasol в сларри-реакторах; изокрекинг по технологии Chevron).

2. Royal Dutch/Shell — усовершенствованная технология Shell, используемая на действующем заводе в Бинтулу (Малайзия). Многотрубчатый реактор компании «Shell» с фирменным кобальтовым катализатором.

3. Exxon Mobil — мультифазный сларри-реактор с кобальтовым катализатором, легкий гидрокрекинг и фракционирование. Синтез-газ по технологии Synergy Technologies с использованием плазменной дуги.

4. Soposo — парциальное окисление природного газа, уникальная суспензионная реакторная система для реакции Фишера — Тропша, облагораживание получаемых продуктов.

5. Syntroleum — автотермический риформинг с кислородом воздуха; собственный процесс по реакции Фишера — Тропша на кобальтовом катализаторе; гидроизомеризация и разделение углеводородов по технологии компании «Lyondell», UOP.

6. Rentech — собственная технология, реализуемая вначале на опытной установке, созданной на базе малорентабельного метанольного завода.

Каждая из компаний, работавших в области получения синтетических топлив, считает свою технологию лучшей. Из-за применения различных методик расчета технико-экономических показателей, разных условий, в которых предполагалась реализация проекта (реконструкция, использование имеющейся инфраструктуры, новое строительство), сопоставление технико-экономических показателей указанных выше технологий затруднено. Инженерная компания «Reytheon Engineering and Construction Inc.» (Хьюстон, США) выполнила сравнение технико-экономических показателей технологий GTL, разработанных различными компаниями, в сопоставимых условиях (табл. 4). В таблице использованы исходные данные компаний. Расчеты выполнены для условий региона Ближнего Востока, цена исходного природного газа — 18 долл./тыс. м³.

Консалтинговой компанией «Chem Systems» рассчитаны цены синтетических топлив, получаемых по разным технологиям (табл. 5). Предполагается, что производство организовано в регионе Ближнего Востока при условии цен на исходный природный газ 18 долл./тыс. м³. Цены определены для районов потребления в долл./барр.

Как видно из сравнительных оценок, выполненных различными консалтинговыми компаниями, наилучшие показатели отмечены у технологии Soposo.

Однако сравнительно небольшое отклонение технико-экономических и производственно-финансовых показателей по технологиям различных компаний не позволяет дать однозначного ответа о преимуществах той или иной технологии.

Каждая из западных компаний, разработавших проект, по данным расчета его экономической эффективности, гарантирует

Таблица 4

Сравнительный экономический анализ различных вариантов технологий GTL [2]

Показатель	Вариант технологии										
	Exxon Mobil		Shell		Sasol		Syntroleum		Rentech		Conoco
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А
Суммарные капиталовложения, млн долл.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1039	1095	1258	1302	1268	1324	1720
Суммарная выручка, млн долл.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	264	367	205	294	295	398	386
Внутренняя норма рентабельности, %	14,3	18,2	13,2	16,9	16,7	21,3	10,7	15,0	15,4	19,4	17,3
Чистый приведенный доход, млн долл.	361	755	293	686	442	839	52	400	426	823	н.д.
Суммарная мощность по производству синтетических жидких углеводородов, тыс.т/год	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2500	2500	2000	2000	2750	2750	3600
Удельные капиталовложения, долл./т	480	500	520	540	408	430	630	643	465	480	478

Вариант А — без производства синтетических смазок; Б — с производством синтетических смазок; н.д. — нет данных

рентабельность проекта в размере 15—20%, что является вполне приемлемым уровнем для проектов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Таблица 5

Цены синтетического топлива, получаемого по разным технологиям, в районе потребления, долл./барр. [3]

Показатель, цена СИФ	Технология					
	Сопосо	Exxon Mobil	Rentech	Sasol	Shell	Syntroleum
США	28	29	32	32	35	38
Западная Европа	27	28	30	30	32	35
Япония	30	31	34	34	36	39

В настоящее время разработаны проекты крупных установок по производству синтетических топлив из природного газа; осуществляется сооружение нескольких демонстрационных установок малой и средней мощности, ввод которых намечен на ближайшие годы. Специалисты ожидают, что в лучшем случае пуск первой крупной промышленной установки по технологии GTL нового поколения состоится в 2004—2005 гг.

Список проектов по производству синтетических топлив из природного газа приводится в табл. 6.

Таблица 6

Проекты по производству синтетических жидких углеводородов [1, 4]

№ п/п	Компания, пункт размещения, страна	Мощность, тыс т/год	Сведения о проекте
1	2	3	4
Объявленные проекты			
1	«Mossgas (Pty) Ltd», Моссель-Бей, ЮАР	3500	Проект компании «Sasol». Предполагаемый срок пуска (2002 г.) перенесен. Усовершенствованная технология компании
2	«Reema International», Пойнт-Лисас, Тринидад и Тобаго	500	Стоимость проекта 300 млн долл. Пуск — 2004 г. Разработчик проекта — компания «Parsons»
3	«Syntroleum Sweetwater Operations Ltd», п-ов Барруп, Австралия	575	Стоимость проекта — 600 млн долл. Предполагаемый пуск — 2004 г. Разработчик проекта — компания «Uhde Industrie-Anlagen»

1	2	3	4
4	«Escravos GTL-project» (СП компаний «Sasol» и «Chevron»), Нигерия	1500	Проект рассчитан на переработку попутного нефтяного газа. Стоимость проекта 800 млн долл. Предполагаемый пуск — 2005 г. Разработчик проекта — компания «Foster Wheeler»
5	«Sasol-Chevron Ltd», Рас-Лаффан, Катар	1500	Стоимость проекта — 800 млн долл. Предполагаемый пуск — 2005 г. Разработчик проекта — компания «Foster Wheeler»
6	«Empresa Nacional del Petroleo», Понта Аренас, Чили	500	Предполагаемый пуск — конец 2005 г.
7	«Royal Dutch/Shell», Petronas, Малайзия	500—750	Проект разработан, но решение о его реализации не принято. Технология — Rentech
8	«Exxon-Mobil Corp.», Норт-Слоуп, Аляска, США	2500	Проект разработан, но решение о его реализации не принято
Планируемые проекты			
9	«Rentech Inc.», шт. Вайоминг, США	500	Стоимость проекта — 252 млн долл. Срок пуска не назван.
10	«Iranian National Oil» Co» совместно с «Royal Dutch/Shell», район месторождения Южный Парс, Иран	3500	Ожидаемый пуск — 2005 г.
11	«Egyptian Gas and Petroleum Co.» совместно с «Royal Dutch/Shell», Египет	3850	Совместное производство с заводом СПГ, пуск — 2005 г. Стоимость проекта — 1,7 млрд долл.
12	«Shell Gas and Power», Тьерра дель Фуэго, Аргентина		Пуск — 2005 г.
13	«Shell Gas and Power», Северные территории, Австралия		Нет сведений

1	2	3	4
Проекты опытных и пилотных установок			
14	«Rentech Inc.», Коммерс-Сити, Колорадо, США	40	Пуск — 2002 г. Стоимость проекта — 20—25 млн долл. Переделка имеющейся там метанольной установки
15	«British Petroleum», Никиски, Аляска, США	15	Опытная установка, пуск — 2002 г.
16	«Copoco Inc.», Понса-Сити, Оклахома, США	20	Пилотная установка, пуск — 2002 г. Стоимость проекта — 75 млн долл.
17	«Mossgas», Моссель-Бей ЮАР	70	Пилотная установка — пуск 2002 г. Продукция — жидкие углеводороды и специальные продукты

Первыми по технологии GTL нового поколения будут введены опытно-промышленные и пилотные установки.

Компания «Rentech Inc.» планировала в конце 2002 г. ввести в эксплуатацию установку мощностью 40 тыс. т/год в г. Коммерс-Сити, шт. Колорадо, США. Компания «British Petroleum» практически завершила строительство пилотной установки на Аляске. Если испытания ее пройдут нормально, компания может начать реализацию коммерческого проекта мощностью 4 млн т/год (пункт размещения пока не выбран). Компания «Copoco» также завершает строительство пилотной установки в Понса-Сити (шт. Оклахома, США). Пуск установки был намечен на февраль 2003 г.

Компания «Shell International Gas Ltd.» изучает семь потенциальных проектов GTL по всему миру, включая Австралию, Аргентину, Египет и Катар.

Из крупных проектов, по которым начинается реализация, можно назвать проекты компании «Sasol» (совместно с «Chevron») в Эскравосе, Нигерия, совместно с «Qatar Petroleum Co» в Рас-Лаффане (Катар) а также компании «Syntroleum» в Западной Австралии.

Комплекс в Эскравосе (Нигерия) сооружается совместным предприятием, в состав которого входит консорциум фирм «Sasol/Chevron» (75% акций) и нигерийская национальная нефтяная

компания (25% акций). Технология, как уже отмечалось, базируется на процессе получения синтез-газа по методу датской фирмы «Haldor Topsoe»; жидкие продукты получают по процессу Фишера — Тропша, базирующемся на суспензионном процессе «Sasol»; товарные моторные топлива намечено получать в процессе изокрекинга компании «Chevron». Мощность установки — 1,5 млн т/год. Разработку технического проекта осуществила инжиниринговая компания «Foster Wheeler» (британское бюро), а к рабочему проектированию, поставке оборудования и строительству подключены крупные проектно-строительные фирмы. Суммарные капитальные вложения оценены в 800 млн долл. Сырьем является попутный нефтяной газ. Удельные капитальные вложения оценены в 533 долл./т. Следует отметить, что установку GTL в Эскравосе намечено соорудить в составе газового комплекса по производству сжиженного природного газа, что позволит использовать некоторые уже созданные элементы инфраструктуры.

Аналогичного типа установка намечена к строительству в Рас-Лаффане (Катар). Это будет совместное предприятие консорциума «Sasol-Chevron» (49%) и «Qatar Petroleum Corp.» (51%). Здесь также имеется комплекс по производству сжиженного природного газа, что позволит при строительстве установки GTL использовать отдельные элементы уже созданной инфраструктуры.

Компания «Exxon Mobil» заявила о строительстве комплекса в Катаре мощностью 3,35 млн т/год для освоения гигантского газового месторождения Northern Fields. Продукцией установки предполагается синтетическая нефть, без выделения товарных моторных топлив и других продуктов, с транспортировкой ее по продуктопроводу.

Компания «Rentech» рассматривает концепции установок GTL для Боливии (мощностью 420 тыс. т/год) и для Индонезии (мощностью 630 тыс. т/год).

Компания «Reema International», предложившая проект установки GTL мощностью 500 тыс. т/год в Пойнт-Лисас (Тринидад и Тобаго), отменила свое решение из-за отсутствия финансирования.

Компания «Hunt Oil» заказала технико-экономическое обоснование создания комплекса по переработке природного газа в СЖТ в Камисеа (Перу). В состав комплекса предполагают включить установки GTL и получения сжиженного природного газа.

Исследование поручено фирме «Halliburton», которая должна была завершить расчеты в начале 2003 г.

Кроме указанных в табл. 6 в прессе упоминались проекты: компании «Petroleos de Venezuela» (установка мощностью 750 тыс. т/год), совместный проект «Shell» и индонезийской нефтяной компании «Pertamina» (3750 тыс. т/год), проект по технологии компании «Syntroleum» в Перу (мощность 250 тыс. т/год), пуск — 2003 г.; компании «GTL Bolivia SA» в Санта-Круз (Боливия), мощность 500 тыс. т, пуск — 2007 г.

Безусловно, реализация новых проектов GTL встретит ряд препятствий. Во-первых, технология GTL, несмотря на технические нововведения, продолжает оставаться достаточно дорогой и для реализации крупного проекта требуются инвестиции, оцениваемые в 1,5—2,0 млрд долл., что требует обычно создания консорциумов для аккумуляирования финансовых ресурсов на реализацию проекта; во-вторых, для новых крупных проектов GTL недооценена проблема масштабного перехода от лабораторных, пилотных, демонстрационных установок к крупным агрегатам и комплексам; в-третьих, для подобных установок большое значение имеет цена исходного природного газа, поэтому эффективность новых крупномасштабных проектов может быть достигнута при ориентации на крупные месторождения с небольшими затратами на добычу газа.

В последнее время большое внимание уделяется технологии производства диметилового эфира (ДМЭ), который может использоваться как экологически чистое дизельное топливо (при небольшой переделке топливной системы транспортного средства) или перерабатываться в экологически чистый бензин (без изменения инфраструктуры потребления топлива). Кроме этого ДМЭ можно рассматривать как полупродукт при получении ряда нефтехимических продуктов, а также как экологически чистое энергетическое топливо.

В настоящее время ДМЭ производится в относительно небольших количествах в процессах производства метанола. Мировое производство ДМЭ не превышает 150 тыс. т. Основное направление использования ДМЭ — в качестве пропеллента.

Технология производства ДМЭ разработана рядом зарубежных технологических фирм, в частности «Haldor Topsoe» (Дания), «Air Products and Chemicals Inc.» (США), «NKK Corp.» (Япония).

Рядом японских компаний (NKK Corp., Toyota, Hitachi, Marubeni, Idemitsu, Inpex, Nippon Sanso) совместно с «Total Fina Elf SA» образована компания «DME International», которая разработала проект производства ДМЭ. Реализация проекта должна начаться с сооружения пилотной установки производительностью 100 т/сут (33 тыс. т/год) в г. Каширо на о. Хоккайдо (Япония). Предвестником пилотной установки является действующая опытная установка компании NKK производительностью 5 т/сут (1,65 тыс. т/год). На базе работы пилотной установки компания «DME International» собирается в 2003 г. проводить исследования, а в 2006 г. осуществить строительство промышленной установки мощностью 800—1500 тыс. т/год [5].

Компания «Toyo Engineering Corp.» разработала проект крупномасштабной установки по производству ДМЭ топливного назначения. Технология сочетает синтез метанола и его дегидрирование на фирменном катализаторе на основе оксида алюминия. Ориентировочная цена производства ДМЭ 90—100 долл./т, назначение — топливо для электростанций. Дислокация будущих установок — регион Ближнего Востока, где имеются обширные ресурсы дешевого природного газа. Мощность проектируемой промышленной установки 2,3—2,6 млн т/год, стоимость — 660 млн долл., удельные капитальные затраты 250—290 долл./т, т.е. на 10% ниже, чем по производству метанола [6].

Компания «Toyo Engineering» выполнила расчет инвестиционного проекта получения ДМЭ на установке мощностью 2,4 млн т/год, расположенной в районе Персидского залива. Согласно этому расчету, основной показатель эффективности проекта (внутренняя норма рентабельности) находится на вполне приемлемом уровне (15%) [7]. Японскими исследователями показано, что при условии получения ДМЭ в районе дешевого природного газа (18 долл./тыс м³) использование этого синтетического топлива в Японии выгоднее, чем использование привозных сжиженных природного и нефтяного газов [8].

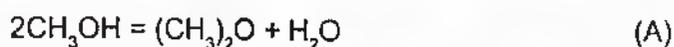
Литература

1. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. — М.: Academia, 2002. — С. 219.
2. Weeden S.L. Financial commitments brighten//Oil and Gas Journal. 2001. V. 99. № 11. P. 66.
3. Stranded-gas study sees good future for synfuels //Oil and Gas Journal. 2001, V.99. № 14. P. 60.
4. Stell J. Special worldwide construction Update //Oil and Gas Journal. 2003. V.101. № 166. P. 66.
5. Dimethyl ether production and sales collaboration //Petroleum Review. 2001. V.55. № 658. P. 9.
6. Toyo plants production of DME fuel, using proprietary technology//Chemical Engineering. 2001. V. 108. № 13, P. 19.
7. Economic Evaluation of a jumbo DME plant (Toyo Eng.), WPS Asia Meeting, 17—20 sept. 2001, Shanghai, China
8. Ogava Y. GTL developments in Japan and the wider Asian Market, 2nd Annual Global GTL Summit, London, 29030. May 2002.

Королев Е.В., Соколинский Ю.А., Сосна М.Х.
(ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА СИНТЕЗА ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА ОСНОВЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

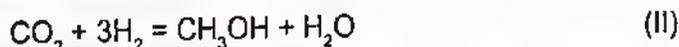
В настоящее время диметиловый эфир (ДМЭ) рассматривается как перспективное дизельное топливо, обладающее высокими экологическими свойствами. Поэтому является актуальной проблема получения ДМЭ из природного газа в промышленных масштабах [1—3]. Простейший способ получения ДМЭ это дегидратация метанола:



Реакция (А) экзотермична, идет без изменения числа молей и обратима. Тепловой эффект составляет 23,4 кДж/моль (при 25 °С). Она достаточно интенсивно протекает на катализаторах типа $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах 250—300 °С. В свою очередь, получение метанола из природного газа — хорошо изученный, крупнотоннажный промышленный процесс. Он протекает в две стадии:

- конверсия природного газа с получением синтез-газа, состоящего из CO , CO_2 , H_2 и инертнов;
- собственно синтез метанола из синтез-газа.

Синтез метанола протекает в присутствии медьсодержащих катализаторов $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Рабочий диапазон температур 200—280 °С, давление порядка 90—60 бар. Для стабильной работы катализатора требуется присутствие CO_2 . Реакции синтеза метанола из оксидов углерода



Кроме того, в данных условиях протекает реакция гидрирования оксида углерода



Отметим, что на катализаторах дегидратации метанола эта реакция не протекает.

Процесс синтеза метанола осуществляется по циркуляционной схеме из-за ограничений по равновесию. Важным показателем состава синтез-газа является «функционал»

$$F = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]}$$

Желательно, чтобы функционал $F \approx 2$, что обеспечивает хорошие технико-экономические показатели процесса получения метанола.

Поскольку ДМЭ получается из метанола, то естественно организовать процесс получения ДМЭ как развитие, модификацию хорошо известной схемы синтеза метанола. Так, фирма «Топсе» [1] предложила и осуществила в пилотной установке следующий подход. Катализатор синтеза метанола заменяется на специально разработанную композицию катализаторов синтеза метанола и его дегидратации, т.е. бифункциональный катализатор. Указывается [1, 2], что одновременное протекание синтеза и дегидратации метанола выгодно. Возникает синергический эффект: дегидратация метанола способствует его синтезу, т.к. выводится продукт синтеза метанол. И наоборот, увеличение концентрации метанола ускоряет его гидратацию.

Разделение сконденсированных продуктов протекающих реакций (ДМЭ, метанола и воды) осуществляется с помощью ректификационных установок. При этом помимо целевого продукта ДМЭ в значительных количествах образуется метанол, являющийся здесь побочным продуктом.

Цель настоящего исследования заключается в том, чтобы провести расчетное исследование или, другими словами, математическое моделирование реактора синтеза ДМЭ на основе бифункционального катализатора.

Оговорим условия этого исследования. Рассматривается реактор полочного типа, состоящий из нескольких адиабатических (не охлаждаемых) слоев бифункционального катализатора. Чтобы обеспечить приемлемый температурный режим, между слоями подается холодная реакционная смесь начального состава.

Бифункциональный катализатор рассматривается как смесь катализаторов синтеза и дегидратации метанола, в любом достаточно малом объеме которого одновременно идет реакция синтеза метанола и образования ДМЭ.

В задачу исследования не входит расчет цикла синтеза в целом. Поэтому состав реакционной смеси на входе в реактор определяется приближенно, с помощью специальных расчетов, на которых мы не будем останавливаться.

Работа состоит из ряда этапов: моделирования термодинамических характеристик, кинетики протекающих реакций, адиабатического слоя катализатора и, наконец, реактора в целом.

Сложность задачи расчета реактора состоит в том, что катализатор очень чувствителен к перегревам, особенно его метанообразующая компонента: максимально допустимая температура 270—280 °С.

Основная задача данной работы заключается в том, чтобы выбрать соотношение между метанообразующей и метанолдегидратирующей компонентами катализатора и для полученного состава катализатора выполнить анализ показателей работы реактора. Для этого необходимо разработать математическую модель и на ее основе программу расчета реактора, которая учитывала бы равновесие и кинетику всех реакций, а также тепловой и материальный баланс.

Прежде всего были получены расчетные зависимости для термодинамических параметров: энтальпии и теплоемкости реакционной смеси, тепловых эффектов и констант равновесия соответствующих реакций. При этом использовались фундаментальные термодинамические уравнения и справочные данные. Для краткости мы не будем останавливаться подробно на этом круге вопросов.

При моделировании химических реакторов важную роль играют кинетические уравнения соответствующих реакций.

Что касается кинетики синтеза метанола, то мы будем основываться на данных весьма обстоятельного исследования процесса синтеза метанола, выполненного Граафом с сотрудниками [4]. В этой работе экспериментально и теоретически изучен широкий круг вопросов, включая термодинамику, механизм, кинетику и макрокинетику синтеза метанола, а также реакции водяного газа на медьсодержащих катализаторах.

Получены следующие кинетические уравнения:
реакции I $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$

$$w_1 = \frac{k_1 k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{(1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})(P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{P_{\text{MET}}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2} K_{p1} \right), \quad (1)$$

реакции II $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$

$$w_2 = \frac{k_2 k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{(1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}) (P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{мет}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^3} K_{p2} \right), \quad (2)$$

реакции III $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

$$w_3 = \frac{k_3 k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(1 + k_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + k_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}) (P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})} \left(1 - \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} K_{p3} \right). \quad (3)$$

Здесь используются обозначения:

$P_{\text{CO}}, P_{\text{CO}_2}, P_{\text{H}_2}, P_{\text{H}_2\text{O}}, P_{\text{мет}}$ — парциальные давления соответствующих компонентов смеси;

k_1, k_2, k_3 — константы скорости реакций I, II, III;

$k_{\text{CO}}, k_{\text{CO}_2}, k_{\text{H}_2\text{O}}$ — адсорбционные коэффициенты;

K_{p1}, K_{p2}, K_{p3} — константы равновесия реакций I, II, III.

Константы скорости зависят от температуры по закону Аррениуса

$$k_i = k_{i0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right).$$

Зависимость адсорбционных коэффициентов от температуры выражается уравнениями типа

$$k_{\text{CO}} = k_{\text{CO0}} \exp\left(\frac{Q_{\text{CO}}}{RT}\right) \text{ и т.д.}$$

Для всех кинетических параметров найдены значения энергий активации, теплот адсорбции и предэкспонент.

Нами в эти уравнения включены поправки, отражающие:

- а) является катализатор свежим или отработанным;
 б) фактор активности катализатора.

Это сделано по данным работы промышленных агрегатов синтеза метанола.

Переходим к вопросам кинетики реакции дегидратации метанола (А). Здесь мы основываемся на работе Светланова и Флида [6]. В ней изучалась кинетика реакции дегидратации метанола на катализаторе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных температурах и составах реакционной смеси и давлении порядка атмосферного. Использовался безградиентный вибрационный реактор. Состав реакционной смеси для всех опытов далек от равновесного и обратную реакцию можно не учитывать.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные.

Таблица 1

$t, ^\circ\text{C}$	CH_3OH	ДМЭ	H_2O	w	k
	атм				
195	0,802	0,099	0,099	29,6	46,1
195	0,895	0,052	0,053	45,4	56,7
195	0,97	0,015	0,015	46,4	49,3
225	0,55	0,225	0,225	63,6	210
225	0,665	0,167	0,168	96,2	217
225	0,923	0,038	0,039	146	171
285	0,352	0,324	0,324	335	2700
285	0,514	0,167	0,167	640	2420
285	0,686	0,157	0,157	1120	2400
285	0,679	0,160	0,161	1130	2460
285	0,604	0,105	0,291	767	2130
285	0,764	0,118	0,118	1380	3280

Здесь w — скорость реакции, измеряемая в л ДМЭ/л катализатора в час;

k — константа скорости реакции по метанолу, при условии, что порядок второй:

$$k = \frac{w}{P_{\text{мет}}^2}$$

Как видно из этой таблицы, процесс при температурах порядка 280°C идет весьма интенсивно и удовлетворительно описывается уравнением второго порядка по метанолу.

Мы провели дополнительную обработку этих данных на компьютере, используя метод наименьших квадратов. Подтвердился второй порядок по метанолу и выполнимость закона Аррениуса. Получено значение энергии активации $E_4 = 22,360$ ккал/моль.

Таким образом, скорость реакции дегидратации метанола (А) описывается уравнением

$$w_4 = k_4 P_{\text{мет}}^2 \left(1 - \frac{P_{\text{ДМЭ}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{р4}} P_{\text{мет}}^2} \right), \quad (4)$$

где константа скорости k_4 зависит от температуры по закону Аррениуса:

$$k_4 = k_{4_0} \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right),$$

где $K_{\text{р4}}$ — константа равновесия реакции дегидратации метанола (А).

Переходим к математической модели процессов в адиабатическом слое бифункционального катализатора. Прежде всего необходимо выразить состав реакционной смеси через «ключевые» параметры. Как известно, ключевые параметры можно выбирать различным способом: переменные Де Донде, удельные числа молей ключевых компонентов и др., но их число одно и то же [7]. Оно совпадает с количеством независимых реакций. В нашем случае их три, т. к. реакция II есть сумма реакций I и III. Мы выберем в качестве ключевых параметров величины:

$Y_{\text{мет}}$ — удельный выход метанола — количество образованного метанола (без учета его дегидратации), отнесенное к начальному количеству исходной смеси;

$Y_{\text{ДМЭ}}$ — удельный выход ДМЭ — количество образованного ДМЭ, отнесенное к начальному количеству исходной смеси.

Y_{CO_2} — удельная конверсия CO_2 — количество прореагировавшего по реакции III диоксида углерода, отнесенное к начальному количеству исходной смеси.

Выпишем баланс компонентов для одного моля исходной смеси:

Метанол	образование	$Y_{\text{мет}} - 2 \cdot Y_{\text{ДМЭ}}$
H_2	убыль	$2 \cdot Y_{\text{мет}} + Y_{\text{CO}_2}$
CO	убыль	$Y_{\text{мет}} - Y_{\text{CO}_2}$
CO_2	убыль	Y_{CO_2}
H_2O	образование	$Y_{\text{CO}_2} + Y_{\text{ДМЭ}}$
ДМЭ	образование	$Y_{\text{ДМЭ}}$

Суммируя, получаем: общая убыль составляет $2 \cdot Y_{\text{мет}}$.
Число молей компонентов на 1 исходный

$$Z = (1 - 2 \cdot Y_{\text{мет}}).$$

Действительно, для реакции I убыль молей — 2 моль/моль метанола, а реакции III и (A) идут без изменения числа молей.

Наконец, формулы, выражающие мольные доли компонентов в реакционной смеси через ключевые параметры, имеют вид:

$$m[\text{мет}] = (m_0[\text{мет}] + Y_{\text{мет}} - 2 \cdot Y_{\text{ДМЭ}}) / Z;$$

$$m[\text{H}_2] = (m_0[\text{H}_2] - 2 \cdot Y_{\text{мет}} - Y_{\text{CO}_2}) / Z;$$

$$m[\text{CO}] = (m_0[\text{CO}] - Y_{\text{мет}} + Y_{\text{CO}_2}) / Z;$$

$$m[\text{CO}_2] = (m_0[\text{CO}_2] - Y_{\text{CO}_2}) / Z;$$

$$m[\text{H}_2\text{O}] = (m_0[\text{H}_2\text{O}] + Y_{\text{CO}_2} + Y_{\text{ДМЭ}}) / Z;$$

$$m[\text{ДМЭ}] = (m_0[\text{ДМЭ}] + Y_{\text{ДМЭ}}) / Z.$$

Здесь $m[\text{мет}]$, $m[\text{H}_2]$ и т.д. — мольные доли компонентов в реакционной смеси;

$m_0[\text{мет}]$, $m_0[\text{H}_2]$ и т.д. — то же для исходной смеси.

Введенные ключевые параметры удобны при работе с математической моделью слоя катализатора. Однако для интерпретации и анализа результатов естественно использовать «традиционные» переменные:

$X_{\text{мет}}$ — конверсия оксидов углерода в метанол;

$X_{\text{ДМЭ}}$ — конверсия оксидов углерода в ДМЭ;

S — селективность.

Связь между обеими группами переменных очень проста:

$$X_{\text{мет}} = Y_{\text{мет}} / (m d_0[\text{CO}] + m d_0[\text{CO}_2]);$$

$$X_{\text{ДМЭ}} = Y_{\text{ДМЭ}} / (m d_0[\text{CO}] + m d_0[\text{CO}_2]);$$

$$S = Y_{\text{ДМЭ}} / Y_{\text{мет}} = X_{\text{ДМЭ}} / X_{\text{мет}}.$$

Теперь сформулируем уравнения материального и теплового баланса адиабатического слоя бифункционального катализатора.

Сначала введем ряд понятий и обозначений:

L_0, L — расход реакционной смеси на входе в слой и текущий;

T, T_0 — температура в слое и на входе в слой;

V, V_m — общий и текущий объемы катализатора;

C_p — теплоемкость реакционной смеси;

$W = L_0/V$ — объемная скорость слоя;

$A_{\text{ДМЭ}}, A_{\text{мет}}$ — объемные доли соответственно катализатора дегидратации и синтеза метанола.

Ясно, что $A_{\text{ДМЭ}} + A_{\text{мет}} = 1$.

Удобно оперировать безразмерной, относительной координатой слоя

$$x = V_m / V.$$

Входу в слой соответствует $x = 0$, выходу $x = 1$.

Мы будем рассматривать материальный и тепловой баланс для элемента слоя $dV = Vdx$.

Обозначим количество метанола, образованное в указанном элементе в единицу времени, через $dG_{\text{мет}}$. Оно выражается через скорости реакций (1) и (2) следующим образом:

$$dG_{\text{мет}} = (w_1 + w_2) A_{\text{мет}} dV.$$

С другой стороны, из определения удельного выхода метанола следует, что

$$dG_{\text{мет}} = L_0 Y_{\text{мет}}.$$

Приравнявая эти выражения, после преобразований получаем

$$\frac{dY_{\text{мет}}}{dx} = \frac{A_{\text{мет}}(w_1 + w_2)}{W}, \quad (5)$$

аналогично получаем уравнения для производных Y_{CO_2} и $Y_{\text{ДМЭ}}$ по x :

$$\frac{dY_{\text{CO}_2}}{dx} = \frac{A_{\text{мет}}(w_2 + w_3)}{W}, \quad (6)$$

$$\frac{dY_{\text{ДМЭ}}}{dx} = \frac{A_{\text{ДМЭ}} w_4}{W} \quad (7)$$

Уравнения (5), (6) и (7) выражают *материальный баланс процессов, происходящих в слое бифункционального катализатора* (не обязательно адиабатического).

Переходим к тепловому балансу. Значения тепловых эффектов, рассматриваемых реакций при 25 °С, следующие, кДж/моль: $Q_{P1} = 91,0$; $Q_{P2} = 50,1$; $Q_{P3} = 40,9$; $Q_{P4} = 23,4$. Поскольку роль эндотермической реакции III невелика, то в целом процесс экзотермичен.

Тепло dQ , выделяемое в элементе слоя, выражается через скорости и тепловые эффекты реакций так:

$$dQ = [A_{\text{мет}}(Q_{P1} w_1 + Q_{P2} w_2 + Q_{P3} w_3) + A_{\text{ДМЭ}} Q_{P4} w_4] dV.$$

Поскольку процесс адиабатический, то это тепло тратится на нагрев реакционной смеси:

$$dQ = LC_p dT.$$

Если учесть, что расход смеси выражается через начальный расход по соотношению

$$L = L_0(1 - 2 \cdot Y_{\text{мет}}),$$

то после преобразований получим *уравнение теплового баланса*

$$\frac{dT}{dx} = \frac{A_{\text{мет}}(Q_{P1} w_1 + Q_{P2} w_2 + Q_{P3} w_3) + A_{\text{ДМЭ}} Q_{P4} w_4}{WC_p(1 - 2Y_{\text{мет}})} \quad (8)$$

Уравнения (5)—(8) дифференциальные. Им соответствуют начальные условия при $x = 0$:

$$Y_{\text{мет}} = 0; Y_{\text{ДМЭ}} = 0; Y_{\text{CO}_2} = 0; T = T_0. \quad (9)$$

Уравнения (5)—(8) вместе с начальными условиями (9) и образуют *математическую модель адиабатического слоя бифункционального катализатора*. Решив эти уравнения, мы получим профили температуры и концентраций, конверсию оксидов углерода в метанол и ДМЭ, селективность, а также количество продуктов реакций.

Переходим к алгоритму расчета адиабатического слоя бифункционального катализатора. Уравнения (5)—(8) — нелинейные, имеют сложную структуру и поэтому их можно решить только численно, разумеется, с использованием компьютера.

Будем применять следующую разностную схему. Обозначим для краткости правые части уравнений (5)—(8) через $Y_{мет}^m$, $Y_{дмэ}^m$, $Y_{со_2}^m$, F_T^m . Ясно, что эти величины зависят от ключевых параметров и температуры.

Разделим интервал интегрирования от 0 до 1 на большое (100—250) число участков длиной Δx . Верхними индексами отметим значения величин: «0» — в начале участка, «1» — в конце участка, m — в середине участка.

На каждом участке уравнения (5)—(8) преобразуются:

$$\frac{\Delta Y_{мет}}{\Delta x} = F_{мет}^m; \quad \frac{\Delta Y_{со_2}}{\Delta x} = F_{со_2}^m; \quad \frac{\Delta Y_{дмэ}}{\Delta x} = F_{дмэ}^m; \quad \frac{\Delta T}{\Delta x} = F_T^m.$$

Считаем, что в начале участка все интересующие нас величины известны. Для первого участка это следует из начальных условий (9). Пользуясь малостью участка интегрирования, получим приближенные значения ключевых параметров и температуры в середине участка

$$Y_{мет}^m = Y_{мет}^0 + F_{мет}^0 \frac{\Delta x}{2},$$

и аналогично для $Y_{со_2}^m$ и $Y_{дмэ}^m$:

$$T^m = T^0 + F_T^0 \frac{\Delta x}{2}.$$

Теперь можем определить значения правых частей в середине участка, а затем ключевых параметров и температуры в конце участка:

$$Y_{мет}^1 = Y_{мет}^0 + F_{мет}^m \Delta x; \quad Y_{со_2}^1 = Y_{со_2}^0 + F_{со_2}^m \Delta x;$$

$$Y_{дмэ}^1 = Y_{дмэ}^0 + F_{дмэ}^m \Delta x; \quad T^1 = T^0 + F_T^m \Delta x.$$

Указанным путем последовательно рассчитываем первый участок, затем второй и т.д., вплоть до последнего. В литературе по

численным методам описанная схема носит название «метод Эйлера с пересчетом», или «метод Рунге — Кутты второго порядка».

Заключительный этап моделирования это разработка математических моделей реактора в целом.

Напомним, что в данной работе рассматривается реактор полочного типа, состоящий из нескольких адиабатических слоев бифункционального катализатора, причем между слоями подается холодная реакционная смесь начального состава. При разработке математических моделей указанного реактора мы исходим из следующих положений.

Считается заданным:

- расход L , состав, давление реакционной смеси, поступающей в реактор;
- температура холодного газа, поступающего в реактор в виде байпасов;
- число слоев (полок);
- общий объем катализатора и распределение объемов по полкам;
- распределение давления по полкам;
- кинетические характеристики катализаторов синтеза и дегидратации метанола;

— предельно допустимая температура катализатора T_{max} .

Помимо указанных параметров, которые считаются фиксированными, реактор характеризуется управляющими параметрами. К ним относятся:

- температура начала реакции, т.е. на входе в первый слой T_{np} ;
- суммарная часть (или процент) $B_{сум}$ холодных байпасных потоков от общего расхода L и доли (или проценты) байпасов перед каждым слоем от суммарного байпаса B_2, B_3 и т.д.

Отметим, что расход смеси на первый слой L_1 просто выражается через $B_{сум}$:

$$L_1 = L(1 - B_{сум}).$$

Различные модели реактора отличаются подходом к управляющим параметрам.

Для простейшей модели, которую мы назовем РЕАКТОР1, управляющие параметры считаются заданными (фиксированными). Алгоритм расчета для этой модели очевиден: имея все параметры входного потока первого слоя, рассчитываем этот слой как указано

в предыдущем разделе. Получив выходной поток из первого слоя, из баланса смешения с байпасом перед вторым слоем находим параметры входного потока второго слоя. Теперь можно рассчитывать второй слой и т.д.

Для следующей модели РЕАКТОР2 по-прежнему зафиксируем байпасы, но будем выбирать температуру начала реакции. В основу выбора $T_{нр}$ положим следующие соображения:

- конверсия оксидов в ДМЭ должна быть максимальной;
- температура горячей точки $T_{гт}$ не должна превышать предельно допустимой температуры T_{max} .

Поясним, что горячая точка это выход наиболее нагретого, «горячего» слоя катализатора.

Поскольку основные реакции — экзотермические и обратимые, то существует оптимальная температура начала реакции, при которой конверсия оксидов углерода в ДМЭ максимальна. Однако, как показывают детальные расчеты, при такой температуре начала реакции температура горячей точки $T_{гт}$ существенно превышает предельно допустимую. Поэтому будем выбирать такую температуру начала реакции, при которой температура горячей точки совпадает с предельно допустимой:

$$T_{гт} = T_{max}$$

Опишем коротко алгоритм расчета для модели РЕАКТОР2. Назовем реактор «холодным», если температура горячей точки меньше предельно допустимой: $T_{гт} < T_{max}$, и «горячим» в противном случае.

На первом этапе с помощью модели РЕАКТОР1 находятся два по возможности близких значения температуры начала реакции $T_{нр0}$ и $T_{нр1}$, обладающие такими свойствами:

а) $T_{нр0} < T_{нр1}$;

б) при $T_{нр0}$ реактор холодный, а при $T_{нр1}$ — горячий.

Далее интервал $[T_{нр0}, T_{нр1}]$ сжимается, т.е. $T_{нр0}$ возрастает, а $T_{нр1}$ убывает. Это продолжается до тех пор, пока температура горячей точки окажется достаточно близкой к предельно допустимой. Если номера горячего слоя холодного и горячего реактора разные, то сжатие производится методом «деление пополам». Когда указанные номера совпадут, для сжатия используется «метод хорд» [8].

В следующих моделях помимо температуры начала реакции должны оптимальным образом выбираться байпасы. Однако оп-

тимизация по нескольким переменным это сложная и трудоемкая задача. В то же время, на показатели реактора наиболее существенно влияет выбор суммарного байпаса $V_{\text{сум}}$. Поэтому мы ограничимся моделью РЕАКТОР3, в которой выбирается оптимальное значение суммарного байпаса $V_{\text{сум}}$ при фиксированных долях байпасов от суммарного перед каждым слоем. Для этого значения $V_{\text{сум}}$ конверсия оксидов углерода в ДМЭ максимальна, а соответствующая температура начала реакции находится как в модели РЕАКТОР2.

Алгоритм расчета для модели РЕАКТОР3 заключается в следующем. По модели РЕАКТОР2 выполняется серия расчетов для ряда равноотстоящих значений суммарного байпаса. Она заканчивается, когда для трех последовательных значений суммарного байпаса $V_{\text{сум}0}$, $V_{\text{сум}1}$, $V_{\text{сум}2}$ соответствующие значения конверсии оксидов углерода в ДМЭ $X_{\text{ДМЭ}0}$, $X_{\text{ДМЭ}1}$, $X_{\text{ДМЭ}2}$ удовлетворяют условию

$$X_{\text{ДМЭ}0} < X_{\text{ДМЭ}1} > X_{\text{ДМЭ}2}.$$

Если шаг поиска достаточно мал, то $V_{\text{сум}1}$ — оптимальный суммарный байпас, а $X_{\text{ДМЭ}1}$ — максимальная конверсия оксидов углерода в ДМЭ. На практике эту процедуру целесообразно выполнить дважды: сначала со сравнительно большим шагом поиска (например, 0,5 %), затем с малым, порядка 0,1 %, начав поиск с $V_{\text{сум}1}$.

Таким образом, модель РЕАКТОР3 позволяет выполнить расчет реактора, определив при этом оптимальные значения суммарного байпаса и температуры начала реакции.

На основе указанных моделей разработан комплекс программ на языке Паскаль. Все расчетные исследования, приведенные в следующем разделе, выполнены с помощью модели и программы РЕАКТОР3.

Переходим к результатам расчетного исследования реактора синтеза ДМЭ на основе бифункционального катализатора. Сначала укажем исходные значения технологических и конструктивных параметров. В качестве базы использовались условия агрегата синтеза метанола М-750. Однако принято, что синтез-газ («свежий» газ) получен по методу ТАНДЕМ, а не в трубчатой печи. В табл. 2 приведены характеристики агрегата М-750.

Функционал свежего газа указанного состава F равен 2,05.

Данные по циркуляционному газу, поступающему в реактор (на первый слой или в виде байпасов), приведены в табл. 3.

Свежий газ

$T = 40,0 \text{ }^\circ\text{C}; P = 76,5 \text{ ати}; V = 182843,5 \text{ м}^3/\text{час}$				
Компонент	% об.	% мас.	м ³ /час	кг/час
CO	18,910	46,717	34575,7	43216,5
CO ₂	10,323	40,071	18874,9	37068,4
H ₂	70,260	12,486	128465,9	11550,5
CH ₄	0,500	0,707	914,2	654,5
N ₂	0,006	0,015	11,0	13,7
Ar	0,001	0,004	1,8	3,3
ИТОГО	100,000	100,000	182843,5	92506,9

Таблица 3

Исходная реакционная смесь

$T = 33,7 \text{ }^\circ\text{C}; P = 87,0 \text{ ати}; V = 1098276,9 \text{ м}^3/\text{час}$				
Компонент	% об.	% мас.	м ³ /час	кг/час
CO	5,232	18,732	57464,9	71826,0
CO ₂	5,256	29,565	57722,5	113360,9
H ₂	76,880	19,799	844356,1	75916,8
CH ₄	10,957	22,468	120340,9	86150,3
N ₂	0,142	0,509	1561,8	1952,3
Ar	0,023	0,118	253,1	451,1
CH ₃ OH	0,017	0,068	182,2	260,5
H ₂ O	0,014	0,032	151,5	121,8
ДМЭ	1,479	8,709	16243,9	33393,9
ИТОГО	100,000	100,000	1098276,9	383433,6

Общий объем катализатора 125 м³, реактор состоит из 4 слоев (полок) равного объема. Объем одной полки 31,25 м³.

Объемная скорость $W = 8786 \text{ час}^{-1}$.

Предельно-допустимая температура катализатора $T_{\text{max}} = 275 \text{ }^\circ\text{C}$.

Распределение давления в слоях P (ати) и байпасов перед полками в % от суммарного байпаса B дано в табл. 4.

Распределение байпасов и давления в слоях

Слой	1	2	3	4
P , атм	85,0	84,3	83,6	83,0
B , %		33,35	33,35	33,30

Главный вопрос, который возникает при использовании бифункционального катализатора, — в каких пропорциях смешивать катализаторы синтеза и дегидратации метанола. Ясно, что при $A_{\text{ДМЭ}} = 0$ и $A_{\text{ДМЭ}} = 100\%$ ДМЭ не образуется. Поэтому существует оптимальное значение объемного процента катализатора дегидратации $A_{\text{ДМЭ}}$. Для его нахождения выполнена серия расчетов реактора синтеза ДМЭ на основе бифункционального катализатора в широком диапазоне значений $A_{\text{ДМЭ}}$. Результаты представлены на рис. 1—5.

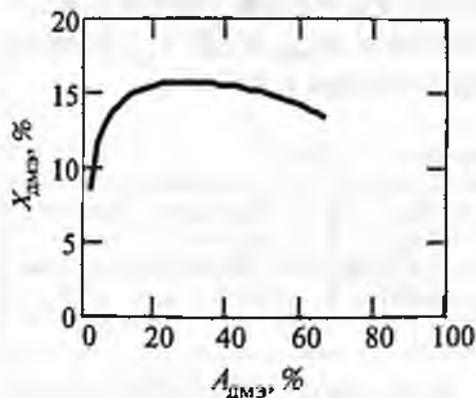


Рис. 1. Зависимость (в %) конверсии оксидов углерода в ДМЭ $X_{\text{ДМЭ}}$ от объемного процента катализатора дегидратации $A_{\text{ДМЭ}}$

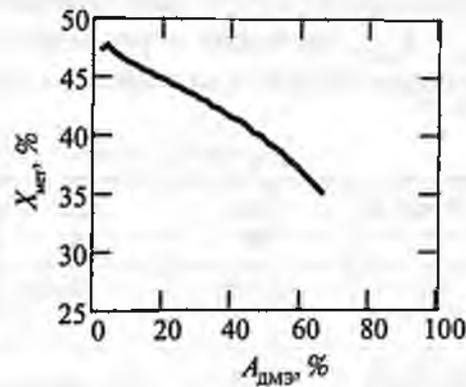


Рис. 2. Зависимость (в %) конверсии оксидов углерода в метанол $X_{\text{МЕТ}}$ от объемного процента катализатора дегидратации $A_{\text{ДМЭ}}$

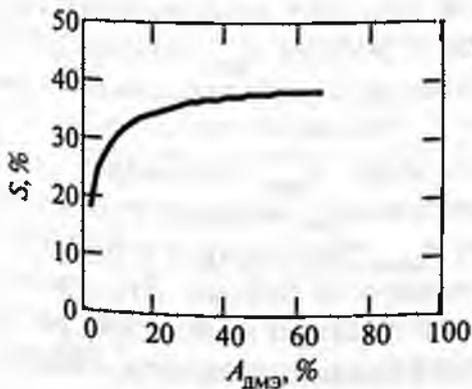


Рис. 3. Зависимость селективности S (в %) от объемного процента катализатора дегидратации $A_{\text{ДМЭ}}$

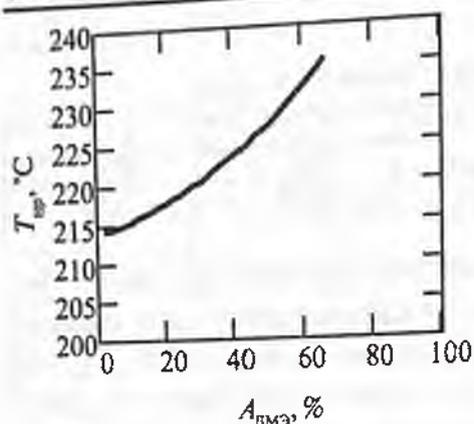


Рис. 4. Зависимость температуры начала реакции $T_{\text{нр}}$ (в $^\circ\text{C}$) от объемного процента катализатора дегидратации $A_{\text{дмэ}}$

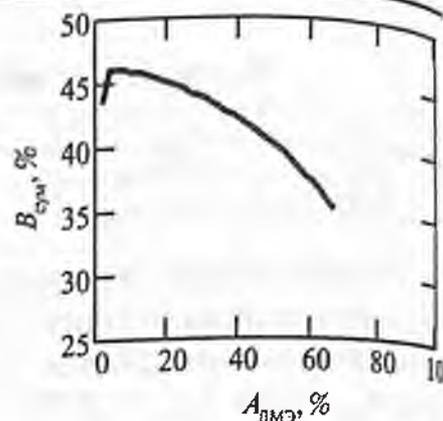


Рис. 5. Зависимость суммарного байпаса $B_{\text{сум}}$ (в % от общего расхода) от объемного процента катализатора дегидратации $A_{\text{дмэ}}$

Проанализируем представленные графики. Зависимость $X_{\text{дмэ}} - A_{\text{дмэ}}$ проходит через максимум при $A_{\text{дмэ}} = 28\%$. Соответствующие показатели реактора представлены в табл. 5.

Таблица 5

$A_{\text{дмэ}}, \%$	$X_{\text{дмэ}}, \%$	$X_{\text{мет}}, \%$	$S, \%$	$T_{\text{нр}}, ^\circ\text{C}$	$B_{\text{сум}}, \%$
28	15,633	43,430	35,990	219,7	43,9

Кривая $X_{\text{мет}} - A_{\text{дмэ}}$ — падающая, за исключением небольшого начального участка. График $S - A_{\text{дмэ}}$ возрастает, сначала резко, затем полого, и выходит на насыщение. Отметим в этой связи, что максимальное значение селективности из соображений стехиометрии 50%, а с учетом обратимости реакции дегидратации еще меньше. Температура начала реакции с ростом $A_{\text{дмэ}}$ возрастает, а суммарный байпас падает, за исключением небольшого начального участка.

Хотя найденное оптимальное значение $A_{\text{дмэ}}$ составляет 28%, целесообразно выбрать рабочее значение $A_{\text{дмэ}}$ меньше оптимального. Дело в том, что при снижении $A_{\text{дмэ}}$ уменьшится температура начала реакции и увеличится суммарный байпас. Это приведет к увеличению срока службы катализатора и облегчит регулирование работы реактора при снижении активности катали-

затора. В то же время кривая в районе оптимума является пологой и снижение производительности реактора по ДМЭ будет небольшим.

Мы выбрали в качестве рабочего значения $A_{\text{ДМЭ}}$ равным 18% и дальнейшие расчеты выполнены с этим значением. Показатели реактора для указанного значения $A_{\text{ДМЭ}}$ представлены в табл. 6

Таблица 6

$A_{\text{ДМЭ}}$	$X_{\text{ДМЭ}}$	$X_{\text{мет}}$	S	$T_{\text{оп}}$	$V_{\text{ср}}$
	%			°C	%
18	15,258	44,924	33,964	217,1	44,9

Как видно из представленных данных, снижение конверсии оксидов углерода в ДМЭ при переходе от оптимального $A_{\text{ДМЭ}}$ к рабочему составляет 2%.

Подробная характеристика работы реактора с рабочим значением $A_{\text{ДМЭ}} = 18\%$ дана в табл. 7.

Таблица 7

Основные показатели работы реактора

Удельная производительность по ДМЭ, т/ч·м ³	0,289
Производительность реактора, т/ч	
по ДМЭ	36,13
по метанолу	23,73
по воде	24,34
Побочные продукты, т/т ДМЭ	
метанол	0,66
вода	0,67
Производительность слоя по ДМЭ, % от общей	
слой 1	10,24
слой 2	25,51
слой 3	30,34
слой 4	33,91

Из этой таблицы следует, что для рассматриваемых условий удельная производительность реактора по ДМЭ составляет $0,3 \text{ т/ч}\cdot\text{м}^3$. При этом на каждую тонну ДМЭ приходится около $0,7 \text{ т}$ каждого побочного продукта — метанола и воды.

Как видно на рис. 6, температуры выхода из слоя — в диапазоне $272\text{--}275 \text{ }^\circ\text{C}$, причем горячая точка соответствует последнему слою. Температуры входа в слой нарастают от 217 до $237 \text{ }^\circ\text{C}$, поэтому возрастают и средние температуры в слое.

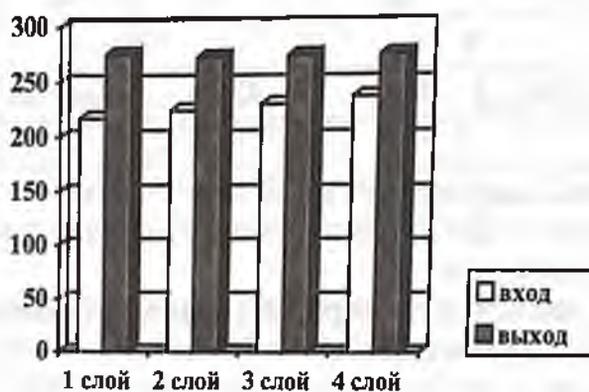


Рис. 6. Температуры на входе и выходе каждого слоя

Диаграмма концентраций метанола представлена на рис. 7. Из нее следует, что средние концентрации метанола в слоях 2—4 близки, а в первом слое примерно в 2 раза ниже.

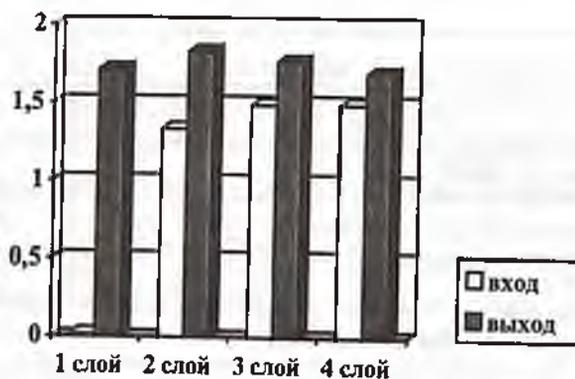


Рис. 7. Концентрации метанола (% об'ємн.) на входе и выходе каждого слоя

Представляют интерес данные по вкладу каждого слоя в общую производительность реактора (см. табл. 6 и рис. 8). Вклад в первом слое $\approx 10\%$ и значительно меньше остальных слоев. Види-

мо, это связано с указанными выше значениями средней температуры и концентрации метанола в слоях.

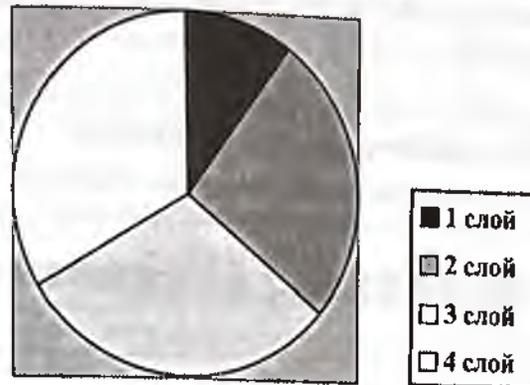


Рис. 8. Круговая диаграмма вклада каждого слоя в общую производительность

Кроме того, были получены данные по распределению в слоях конверсий, селективностей и выходов по ДМЭ.

Результаты представлены на рис. 9—12. На рис. 9 послойное распределение конверсий оксидов углерода в метанол. Видно, что они примерно одинаковы, конверсия на выходе составляет 17—20%, однако максимальная конверсия в первом слое.

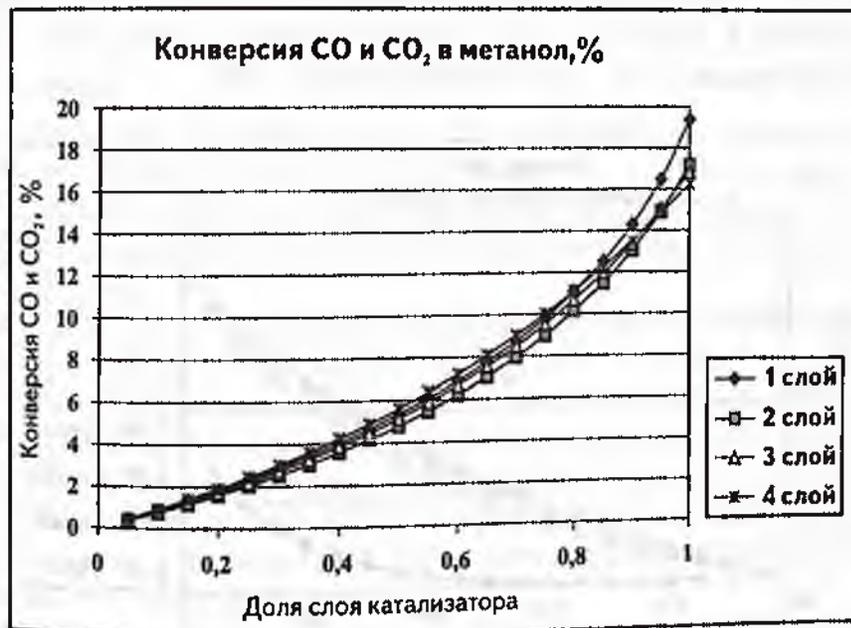


Рис. 9

На рис. 10 представлено послойное распределение селективности. Видно, что селективность на выходе всех слоев кроме первого примерно одинакова (41%), а селективность первого слоя гораздо ниже (20%).

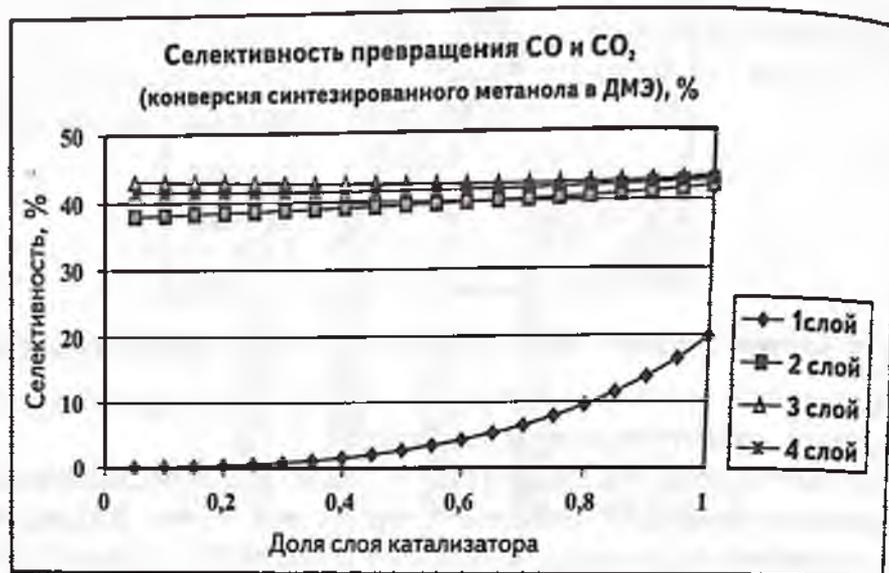


Рис. 10

На рис. 11 представлено послойное распределение выхода ДМЭ. Аналогично в конце второго и последующих слоев выход примерно одинаков (7%), а для первого слоя — 4%.

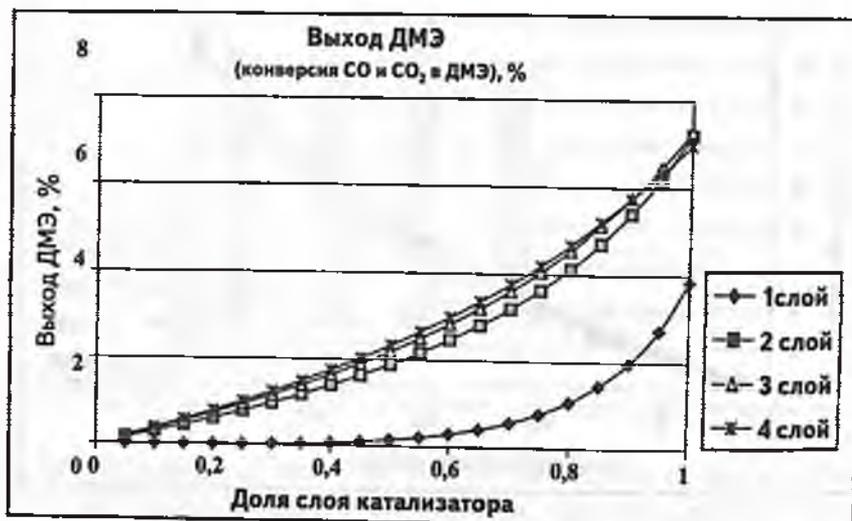


Рис. 11

На рис. 12 представлен начальный участок кривой выхода ДМЭ для первого слоя. Видно, что в начале слоя идет не образование ДМЭ, а наоборот, его разложение. Это объясняется сравнительно высокой начальной концентрацией ДМЭ (1,4%) и низкой концентрацией метанола (0,020%) и воды (0,013%). Видимо, этим и объясняются низкие показатели работы первого слоя.

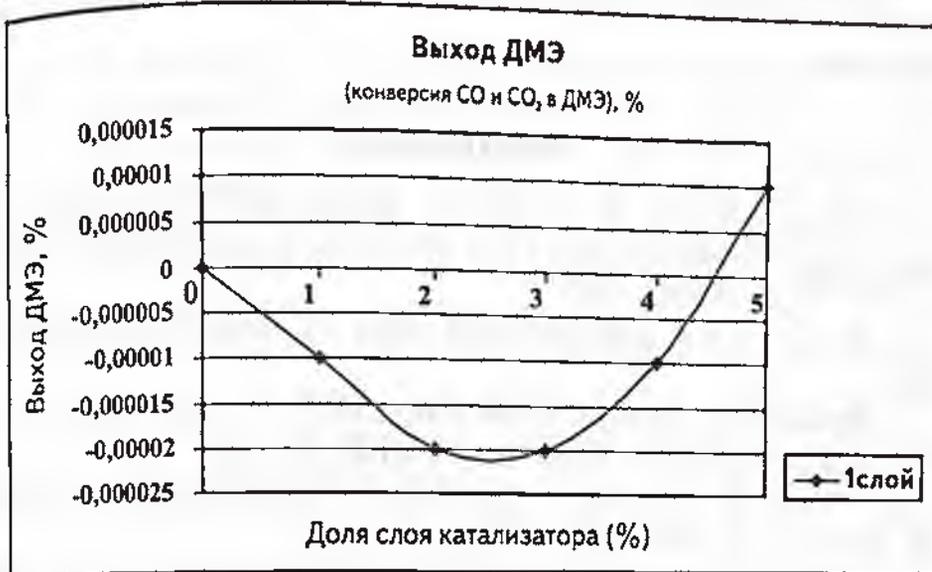


Рис. 12

Выводы

Разработан комплекс моделей и программ расчета реактора синтеза ДМЭ на основе бифункционального катализатора.

Выполнено расчетное исследование показателей работы указанного реактора с принятыми исходными технологическими параметрами.

- Найдено оптимальное значение объемного процента катализатора дегидратации метанола $A_{\text{ДМЭ}}$ равное 28%.
- С учетом влияния $A_{\text{ДМЭ}}$ на температуру начала реакции и долю суммарного байпаса рекомендовано рабочее значение объемного процента катализатора дегидратации метанола $A_{\text{ДМЭ}}$ 18%.
- Выполнен детальный расчет реактора с указанным рабочим значением $A_{\text{ДМЭ}}$ равным 18%. Получены подробные характеристики реактора, включая:
 - температуру, состав, расход на входе и выходе каждого слоя;
 - конверсию оксидов углерода в метанол и ДМЭ, а также селективность;

- оптимальный процент суммарного байпаса;
- общую и удельную производительность по целевому продукту — ДМЭ и побочным, метанолу и воде;
- распределение производительности по слоям.

Показано, что удельная производительность реактора по ДМЭ составляет $0,3 \text{ т/ч}\cdot\text{м}^3$. При этом на каждую тонну ДМЭ приходится около $0,7 \text{ т}$ каждого побочного продукта — метанола и воды. Производительность первого слоя по ДМЭ значительно ниже остальных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hansen J.B., Voss B., Joensen F., Sigurdardottir I.D. Large scale manufacture of dimethyl ether a new alternative diesel fuel from natural gas. SAE Paper 950063, 1995
2. Розовский А.Я. Диметиловый эфир дизельное топливо XXI века.
3. Йотаро Оно. Диметиловый эфир (ДМЭ). Технология производства и применения. Корпорация НКК, Япония.
4. Graaf G.H., Sholtens H., Stamhuis E.J., Beenackers A.A. Chem. Eng. Science, v.45, № 4, p.773, 1990.
5. Graaf G.H., Sutsema P.J., Stamhuis E.J., Joosten G.E. Chem. Eng. Science, v.41, № 11, p.2883, 1986.
6. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. — М.: Химия, 1990.
7. Светланов Е.Б., Флид Р.М. // Журнал физической химии, 40. №12. 3055 (1966).
8. Островский Г.М., Волин Ю.М. Методы оптимизации химических реакторов. — М.: Химия, 1967. Гл. 2.
9. Хемминг Р.В. Численные методы. — М.: Наука, 1968.

*Дергачев А.А. (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)
Ланидус А.Л. (РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина)*

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ АЛКАНОВ
C₂—C₅—КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА:
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ
И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ**

Анализ добычи и потребления углеводородного сырья в России свидетельствует о возрастающем дефиците моторных топлив различного назначения и других ценных химических продуктов, получаемых из нефти и газа. Возникшая ситуация связана как с трудностью увеличения добычи нефти, так и с отсутствием высокоэффективных процессов, обеспечивающих глубокую переработку невоспроизводимых природных ресурсов.

Разработка и ввод в эксплуатацию новых газовых и газоконденсатных месторождений сопряжена с острой проблемой рационального использования сопутствующей основному добываемому сырью фракции парафинов C₂—C₅. До настоящего времени большая часть углеводородных газов используется в качестве технологического или бытового топлива, имеют место и потери при транспортировке и сжигание на факелах. В результате не только безвозвратно теряется ценное химическое сырье, но и постоянно ухудшается экологическая обстановка в регионах добычи нефти, природного газа и газового конденсата. Очевидно, что оптимальное решение указанных проблем связано с комплексной переработкой всех углеводородных компонентов природного и попутного газов, газового конденсата и компрессата, а также отходящих газов нефтехимических производств на основе создания малоотходных и, следовательно, экологически чистых процессов получения ценных химических продуктов из углеводородов C₂—C₅. При этом основное место должно принадлежать каталитическим процессам.

Особый интерес представляет одностадийный каталитический синтез ароматических углеводородов из низкомолекулярных парафинов. Этот путь получения соединений ароматического ряда — ценных полупродуктов для производства полимеров, синтетических волокон, красителей и фармпрепаратов — является

альтернативой процессу каталитического риформинга нефтяных фракций. Его практическая реализация создаст предпосылки как для существенной экономии углеводородов нефти, так и для эффективного использования сравнительно дешевых парафинов C_2-C_5 в качестве сырья для получения ценных химических веществ различного назначения.

Природный газ и попутные нефтяные газы содержат кроме метана парафины C_2-C_5 . В табл. 1 в качестве примера приведен состав широкой фракции легких углеводородов одного из ГПЗ Тюменской области. Кроме того, в нефтезаводских газах до 40% приходится на долю олефинов C_2-C_4 .

Таблица 1

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)
ГПЗ г. Нягань Тюменской обл.

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	изо- C_4H_{10}	н- C_4H_{10}	изо- C_5H_{12}	н- C_5H_{12}	ΣC_6H_{14}	N_2	CO_2
39,1	16,9	20,8	6,1	9,8	1,6	1,6	0,8	0,7	2,6

Исследования каталитических превращений низкомолекулярных углеводородов уже давно ведутся во многих научных центрах как у нас, так и за рубежом. Особенно интенсивно они стали развиваться после разработки методов синтеза высококремнеземных цеолитов семейства пентасила. Это цеолиты ZSM-5, ZSM-11, отечественные аналоги — цеолиты марок ЦВК, ЦВМ, ЦВН и др. [1—3]. Пентасилы имеют необычную структуру. Основу их каркаса составляют пятичленные кольца, образованные преимущественно кремнийкислородными тетраэдрами. Соотношение концентраций кремния и алюминия в пентасилах варьируется от 15 до нескольких тысяч. Синтезированы пентасилы, названные силикалитами, которые вообще не содержат алюминия и представляют собой кристаллический диоксид кремния [1, 2]. Своеобразие синтеза пентасилов состоит в том, что гидротермальную кристаллизацию алюмокремнегеля проводят в присутствии различных органических соединений (темплатов). В ходе синтеза пентасилов по мере роста кристаллов молекулы органических темплатов внедряются в твердую фазу и обеспечивают стабилизацию цеолитной структуры. Пористая структура пентасила ZSM-5 включает

как прямые (0,54×0,56 нм), так и синусоидальные (0,51×0,55 нм) каналы.

Одной из важнейших особенностей каталитического действия пентасилов является их способность к превращению низкомолекулярных углеводородов в высокомолекулярные соединения. На рис. 1 приведена схема, демонстрирующая, какие продукты можно получить из газообразных углеводородов на пентасилах. Олефины C_2-C_4 в зависимости от условий проведения реакции можно превратить либо в смесь алифатических углеводородов состава C_6-C_{10} (в основном изопарафинов), либо в концентрат ароматических углеводородов, главным образом бензол, толуол и ксилолы. Газообразные парафины при температурах свыше 500 °С превращаются в ароматические углеводороды и продукты крекинга.

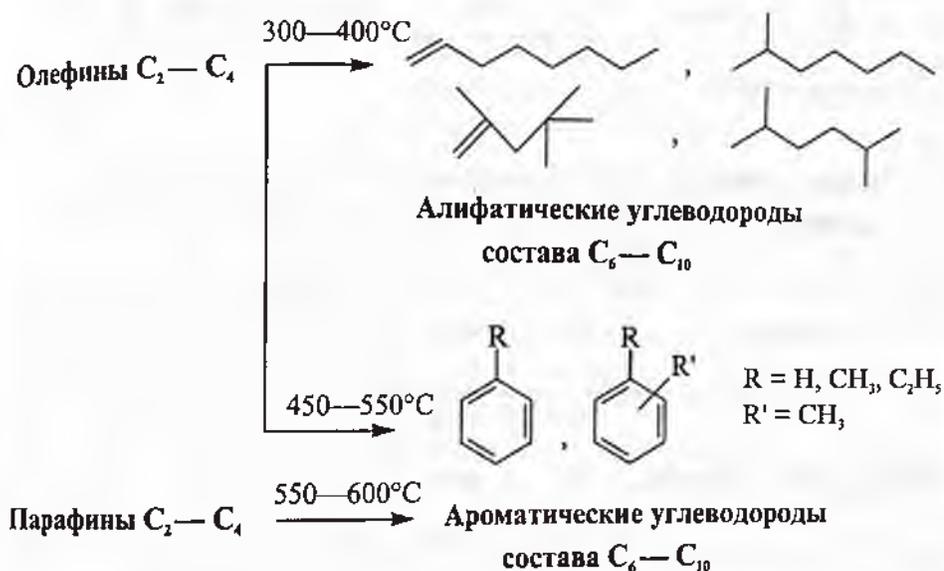


Рис. 1. Схема превращений низкомолекулярных олефинов и парафинов на пентасилах

Рассмотрим результаты термодинамических расчетов. В табл. 2 приведены рассчитанные значения температур, при которых свободные энергии Гиббса ΔG° реакций ароматизации и дегидрирования алканов становятся равными нулю. Из этих данных следует, что превращение этана, пропана и *n*-гексана в бензол требует гораздо более низких температур, чем их дегидрирование. Результаты расчета конверсии и равновесного состава продуктов

превращения этана (табл. 3) показывают, что для протекания ароматизации низших алканов необходимы температуры выше 400 °С. При этом желательно свести к минимуму побочные реакции, такие как крекинг, коксообразование.

Таблица 2

Температуры (в °С) образования бензола и олефинов из различных алканов с $\Delta G^\circ = 0$ [4]

Алкан	Бензол	Алкены
Метан	1075	1350 (C ₂ H ₄)
Этан	575	774 (C ₂ H ₄)
Пропан	450	655 (C ₃ H ₆)
<i>n</i> -Гексан	320	757 (C ₆ H ₁₂)*

* 2-Метилпентан

Таблица 3

Влияние температуры на равновесную степень превращения и равновесный состав продуктов реакции ароматизации этана

Реакция	T, °С	X, %	Состав при равновесии, мас. %			
			C ₂ H ₆	C ₆ H ₆	H ₂	CH ₄
4C ₂ H ₆ ⇌ C ₆ H ₆ + 2CH ₄ + 5H ₂	427	79,6	20,4	50,1	6,4	23,1
	527	94,6	6,4	59,5	7,6	27,5
	627	98,4	1,6	61,9	7,9	28,6

В первых работах по ароматизации низших парафинов по аналогии с классической C₅- и C₆-дегидроциклизацией применили нанесенные металлические катализаторы риформинга. В присутствии этих систем селективность образования ароматических углеводородов не превышала 20%. Кроме того, катализаторы быстро дезактивировались в результате интенсивного образования продуктов уплотнения [5, 6].

Совсем иная картина наблюдалась при превращении газообразных парафинов в присутствии пентасилов. Своеобразие этих цеолитов состоит в том, что они после декатионирования, то есть

в водородной форме, даже без добавления каких-либо промоторов способны к ароматизации парафинов C_3-C_7 с селективностью до 30%. Для увеличения селективности ароматизации $S_{ар}$ весьма эффективным оказалось химическое и термическое модифицирование пентасилов. Химическое модифицирование включало введение в цеолитную матрицу ионов металлов (в том числе изоморфное замещение атомов Al в каркасе), а термическое модифицирование — высокотемпературную обработку декатионированных и металлосодержащих пентасилов воздухом, водородом или водяным паром, что позволило регулировать соотношение концентраций протонных и апротонных кислотных центров и соответственно степень превращения исходных парафинов по различным направлениям.

Глубина и селективность превращения низших алканов на модифицированных пентасилах зависят от многих факторов. Помимо состава каркаса и условий проведения реакции важное значение имеют природа элемента-модификатора и его концентрация, способ введения промотора и локализация ионов и кластеров металлов в определенных элементах структуры цеолита, а также условия предварительной обработки катализаторов. К основным способам приготовления модифицированных пентасилов относятся ионный обмен, пропитка растворами соответствующих солей и изоморфное замещение каркасных атомов алюминия с получением ферросиликатов, боросиликатов, галлосиликатов и галлоалюмосиликатов со структурой пентасила. Кроме того, все шире применяется твердофазный метод взаимодействия оксидов металлов (цинка или галлия) с цеолитной матрицей. В результате топохимической реакции происходит диспергирование фазы оксида и внедрение катионов или кластеров элемента-модификатора в каналы цеолита.

В качестве модифицирующих добавок применяли различные металлы. В результате проведенного скрининга потенциальных промоторов ароматизации (Cu, Zn, Cd, редкоземельных элементов, Al, Ga, In, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni, Fe, Pt) установлено, что наибольший положительный эффект дает модифицирование платиной, цинком, кадмием и галлием. В табл. 4 приведены значения селективности ароматизации изобутана при 550°C на различных металлосодержащих пентасилах.

Селективность ароматизации изобутана при 550°C
на модифицированных пентасилах

Модификатор	*	Al	In	Pt	Zn	Cd	Ga
$S_{ар.} \%$	29,4	34,8	41,1	43,5	48,0	56,0	58,0

* Декатионированный пентасил с $Si/Al = 20$

Варьирование условий проведения реакции (температуры, времени контакта, парциального давления реагентов) позволило определить оптимальные параметры ароматизации. В присутствии любой из изученных каталитических систем превращение пропана становится заметным при более высоких температурах (>500°C), чем превращения изобутана и *n*-пентана (350—450°C) (рис. 2). На Zn- и Ga-пентасилах температура начала ароматизации на 100—150°C ниже, чем на H-форме.

О влиянии состава каркаса, то есть соотношения концентраций кремния и алюминия, можно судить, рассмотрев рис. 3, на котором приведены данные для пентасилов с $Si/Al = 20$ и 140. Селективность образования ароматических углеводородов на декатионированных и галлийсодержащих пентасилах существенно зависит от содержания алюминия в каркасе — чем больше алюминия, тем селективнее протекает ароматизация. В отличие от этого селективность действия цинксодержащих пентасилов малочувствительна к изменению состава каркаса.

Способ приготовления цинковых пентасилов также не оказывает большого влияния на активность и селективность. В табл. 5 приведены результаты изучения ароматизации этана на катализаторах, приготовленных методами пропитки и твердофазного модифицирования. Из этих данных следует, что конверсия этана, выход ароматических углеводородов и селективность их образования практически не зависят от способа введения цинка в пентасилы. При этом такая закономерность сохранялась для цеолитов с различной концентрацией алюминия в каркасе ($Si/Al = 15, 28$ и 45). В табл. 6 приведены результаты расчета величин констант скорости общего превращения изобутана и начальных скоростей ароматизации на Zn-содержащих пентасилах, приготовленных методами гидротермального синтеза (введение цинка в реакционную смесь в ходе кристаллизации), пропитки и твердофазного

модифицирования. Судя по полученным данным, некоторое преимущество имеют образцы, полученные твердофазным методом: скорость ароматизации изобутана была выше примерно в 1,7 раза.

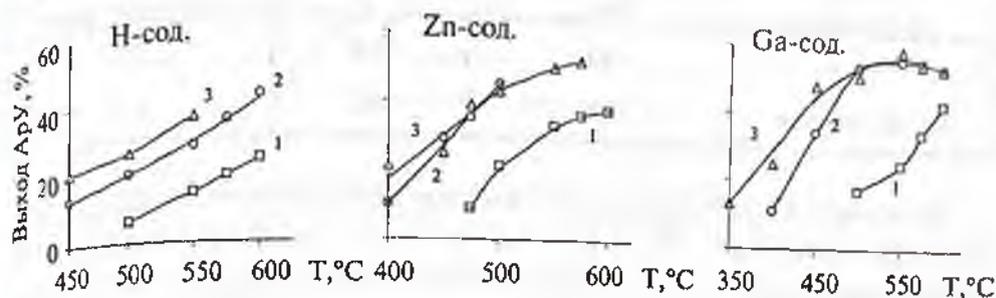


Рис. 2. Изменение выхода продуктов ароматизации пропана (1), изобутана (2) и *n*-пентана (3) в зависимости от температуры

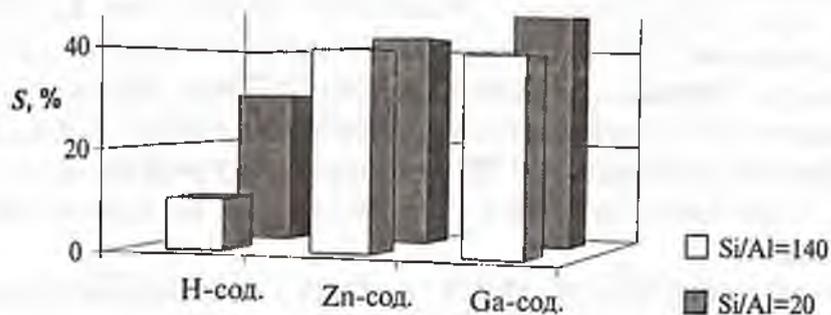


Рис. 3. Сравнение селективности ароматизации изобутана на модифицированных пентасилах

Таблица 5

Ароматизация этана на Zn-содержащих пентасилах с различным составом каркаса ($[Zn] = 5 \text{ мас.}\%$, 600°C , 450 ч^{-1}) [8]

Способ приготовления	Si/Al	Конверсия, %	Выход АРУ, %	Селективность, %
Пропитка	15	51,5	23,7	46,0
	28	51,3	24,0	46,8
	45	57,2	26,1	45,6
Твердофазное модифицирование	15	58,2	24,2	41,6
	28	46,5	22,9	49,2
	45	55,0	25,1	45,6

Ароматизация изобутана при 550°C на Zn-пентасилах (Si/Al = 20) [9]

Способ приготовления	Гидротермальный синтез	Пропитка	Твердофазное модифицирование
$k \cdot 10^3, с$	5,2	5,2	7,6
$W_{ap} \cdot 10^4, моль/с \cdot г$	1,8	2,2	3,1

В случае галлийсодержащих систем метод приготовления играет решающую роль. Наиболее активные и селективные катализаторы получены при изоморфном замещении каркасных атомов галлием. Это галлоалюмосиликаты и галлосиликаты [10, 11]. На рис. 4 приведены результаты изучения каталитических свойств этих цеолитов в ароматизации пропана. Оказалось, что присутствие даже сравнительно небольшого количества алюминия (0,5%) вызывает заметный рост активности и селективности катализатора. Оптимальная концентрация оксида галлия в галлоалюмосиликатах определяется количеством алюминия в каркасе: для образцов, содержащих 0,5% алюминия, необходимо около 2,5% Ga_2O_3 , а для катализаторов с 1,5% алюминия достаточно 1% оксида галлия.

Весьма значительный эффект синергизма обнаружен при изучении биметаллических пентасилов, содержащих галлий и платину. Рис. 5 иллюстрирует изменение основных параметров ароматизации этана при совместном действии галлия и платины. Видно, что достаточно ввести в платинусодержащий пентасил от 0,3 до 0,5% галлия и катализатор становится весьма активным и селективным. Другой пример — ароматизация нормального бутана на платинусодержащем галлосиликате (рис. 6). Приведенные данные показывают, что в этом случае селективность ароматизации достигала 75% при 550 °C.

Очевидно, что рассмотренные выше факторы, влияющие на каталитические свойства модифицированных пентасилов, непосредственно связаны со свойствами их поверхности. В первую очередь это относится к формированию кислотных центров различной природы, их силе и стабильности и, что особенно существенно, к локализации активных центров в структуре цеолитов и их возможной эволюции при воздействии реакционной среды и различных термообработках.

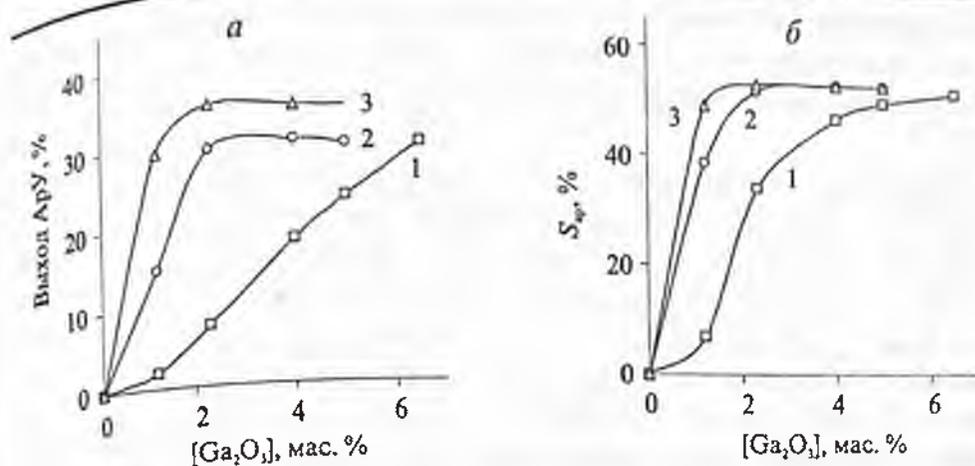


Рис. 4. Зависимость выхода ароматических углеводородов (а) и селективности ароматизации пропана (б) от содержания Ga₂O₃: 1 — галлосиликат; 2 — галлоалюмосиликат ([Al₂O₃] = 0,5%); 3 — галлоалюмосиликат ([Al₂O₃] = 1,5%).

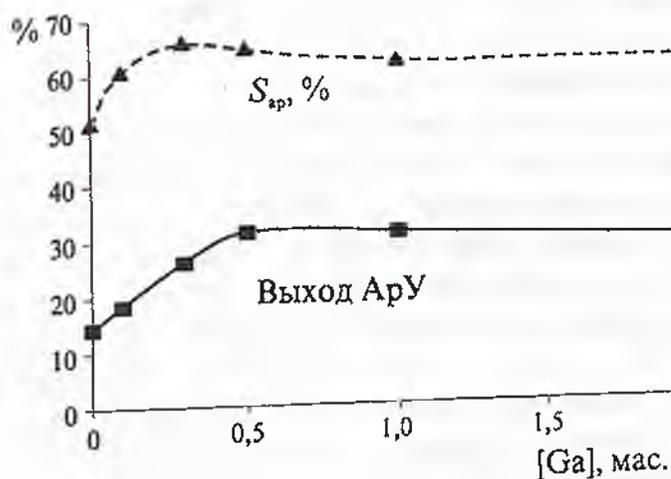


Рис. 5. Ароматизация этана на Ga-Pt-пентасилах (600 °С, 450 ч⁻¹)

Важную роль в адсорбции и катализе, как известно [13, 14], играют кислотные центры цеолитов. Многочисленные исследования химии поверхности показали, что носителями кислотной функции в цеолитах являются кислотные центры бренstedовского (гидроксильные группы) и люисовского (низкокоординированные решеточные и вне решеточные ионы или обменные катионы) типов. Соотношение концентраций бренstedовских *B* и люисовских *L* кислотных центров зависит от структуры цеолитов, состава каркаса, термической стабильности гидроксильного

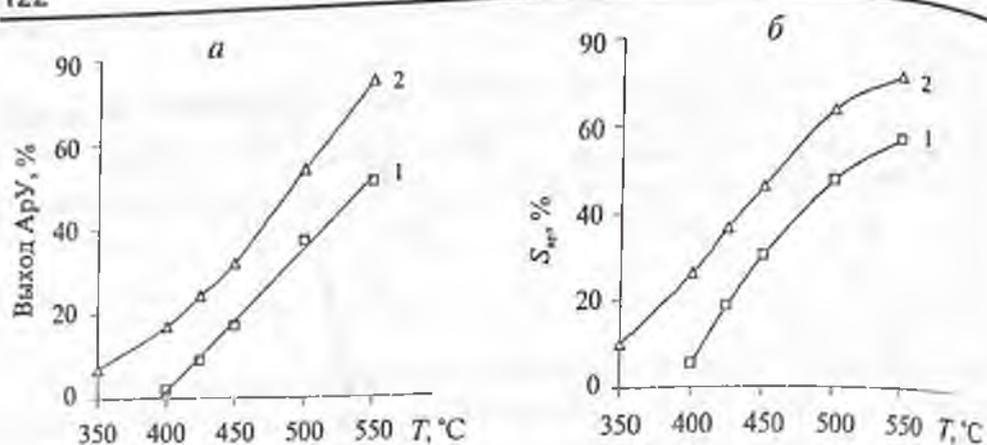


Рис. 6. Зависимость выхода ароматических углеводородов (а) и селективности ароматизации *n*-бутана (б) от температуры на ГС (1) и Pt/ГС (2) [12]

покрова и химической природы веществ, используемых для модифицирования поверхности цеолитов [15].

ИК-спектроскопическое исследование адсорбции различных молекул-зондов и анализ спектров в области валентных колебаний гидроксильных групп пентасилов позволили выявить специфику их кислотных свойств и получить новые данные о распределении *B*- и *L*-центров в структуре. В соответствии с результатами квантово-химических расчетов силовых констант ОН-связей для кластеров $H_2Si_2O_7$ и $HSiAlO_4$, частоты валентных колебаний гидроксильных групп в цеолитах $\nu(OH)$ могут изменяться от 3400 до 3800 cm^{-1} [16]. Согласно многочисленным экспериментальным данным [13, 17], для цеолитов различных структурных типов характерны три основные полосы поглощения (ПП) — при 3700, 3610 и в области 3640—3660 cm^{-1} , соответствующие ОН-группам трех типов. Наиболее высокочастотную полосу относят к слабокислотным силанольным ОН-группам, а две другие — к изолированным мостиковым гидроксилам, обладающим свойствами сильной кислоты Бренстеда. В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на *H*-пентасилах, *B*-центры характеризуются ПП при 1550 cm^{-1} (пиридиний-ион), а *L*-центры — ПП при 1449 cm^{-1} (координационно-ненасыщенные атомы Al).

Влияние модифицирования металлами на кислотность и распределение активных центров пентасилов наиболее подробно исследовано на примере образцов серии ЦВН [12]. В эти цеолиты металлы (Ni, Co, Zn, Cd, Ga) вводили как традиционным методом

пропитки, так и в ходе гидротермального синтеза в слабощелочной среде. Кроме того, изучено изменение кислотных свойств пентасилов при изоморфном замещении алюминия галлием (галлосиликаты, галлоалюмосиликаты).

На основании спектральных данных нам удалось установить, что в результате модифицирования никелем, кобальтом, цинком, кадмием или галлием формируются новые апротонные кислотные центры, которые адсорбируют пиридин значительно прочнее, чем *L*-центры исходного цеолита, представляющие собой катионы Al^{3+} . В ИК-спектрах адсорбированного пиридина *L*-центрам, содержащим атомы модификаторов, соответствуют ПП в области $1453-1462\text{ см}^{-1}$ [2, 9, 12]. Сила этих центров зависит от природы введенного катиона, а их стабильность определяется возможностью изменения его заряда под действием восстановительной среды. Если катион способен восстанавливаться (как, например, Ni^{2+}), то после обработки водородом апротонный катионный центр исчезает. Для трудновосстанавливаемых катионов (Co^{2+} , Zn^{2+}) такое воздействие не приводит к каким-либо изменениям спектров и, очевидно, не влияет на структуру и концентрацию образующихся *L*-центров. Более того, в некоторых случаях обработка водородом необходима для формирования сильных апротонных кислотных центров. Это относится к катализаторам, приготовленным механическим смешением цеолитной матрицы с ZnO [18] или Ga_2O_3 [19], а также галлосиликатам и галлоалюмосиликатам со структурой пентасила.

Этапы формирования *L*-центров Ga-пентасилов исследованы методом ИК-спектроскопии в сочетании с изучением свойств поверхности методами РФЭС, ЭПР и ЯМР. Апротонные галлий-содержащие центры характеризуются в ИК-спектрах адсорбированного пиридина ПП при 1462 см^{-1} [19, 20]. В состав этих центров входят внекаркасные атомы Ga, причем механизм их формирования зависит от способа синтеза и модифицирования катализаторов. При приготовлении катализаторов пропиткой цеолитной матрицы раствором $Ga(NO_3)_3$ основная часть галлия не проникает в каналы, а локализуется преимущественно на внешней поверхности цеолитных кристаллов. Очевидно это связано с большим радиусом сольватной оболочки катионов Ga^{3+} и с электростатическими затруднениями, возникающими при компенсации изолированных отрицательных зарядов решетки поливалентны-

ми катионами. После обработки таких катализаторов в восстановительной среде часть галлия мигрирует с внешней поверхности вглубь кристаллов (табл. 7).

Таблица 7

Изменение поверхностной концентрации галлия в зависимости от условий обработки Ga-пентасила, приготовленного пропиткой $Si/Al = 20$

Условия обработки	Ga $2p_{3/2}$	Содержание Ga, мас. %	
	Si $2p$	РФЭС*	ААС**
Воздух (450°C)	0,018	1,92	1,51
Воздух (450°C) + H ₂ (500°C)	0,009	0,92	1,51
10 циклов реакции-регенерации (ароматизация <i>n</i> -бутана при 550°C)	0,010	0,99	1,51

* Рассчитано из соотношения Ga $2p_{3/2}/Si 2p$

** По данным атомно-абсорбционного анализа

Важная особенность формирования активных галлиевых центров — это способность катионов Ga³⁺ восстанавливаться до состояния Ga⁺. На рис. 7 показано, как формируются галлиевые центры и как различается активность катализаторов с галлием на внешней поверхности и в каналах. Приведенные спектры РФЭС подтверждают образование катионов Ga²⁺ и Ga⁺. После обработки катализатора водородом или после проведения нескольких циклов реакции-регенерации в спектре было обнаружено уширение линии Ga $3d$. Деконволюция этой уширенной линии позволила обнаружить дополнительный пик, который был приписан восстановленному состоянию галлия. Такой катализатор проявил повышенную активность в ароматизации пропана.

Введение платины в галлийсодержащие пентасилы приводит к увеличению скорости и глубины восстановления галлия до состояния Ga⁺. С помощью метода РФЭС исследовано влияние температуры обработки платиногаллиевого пентасила водородом на электронное состояние галлия (рис. 8). По мере повышения температуры водородной обработки доля катионов Ga⁺ заметно возрастает.

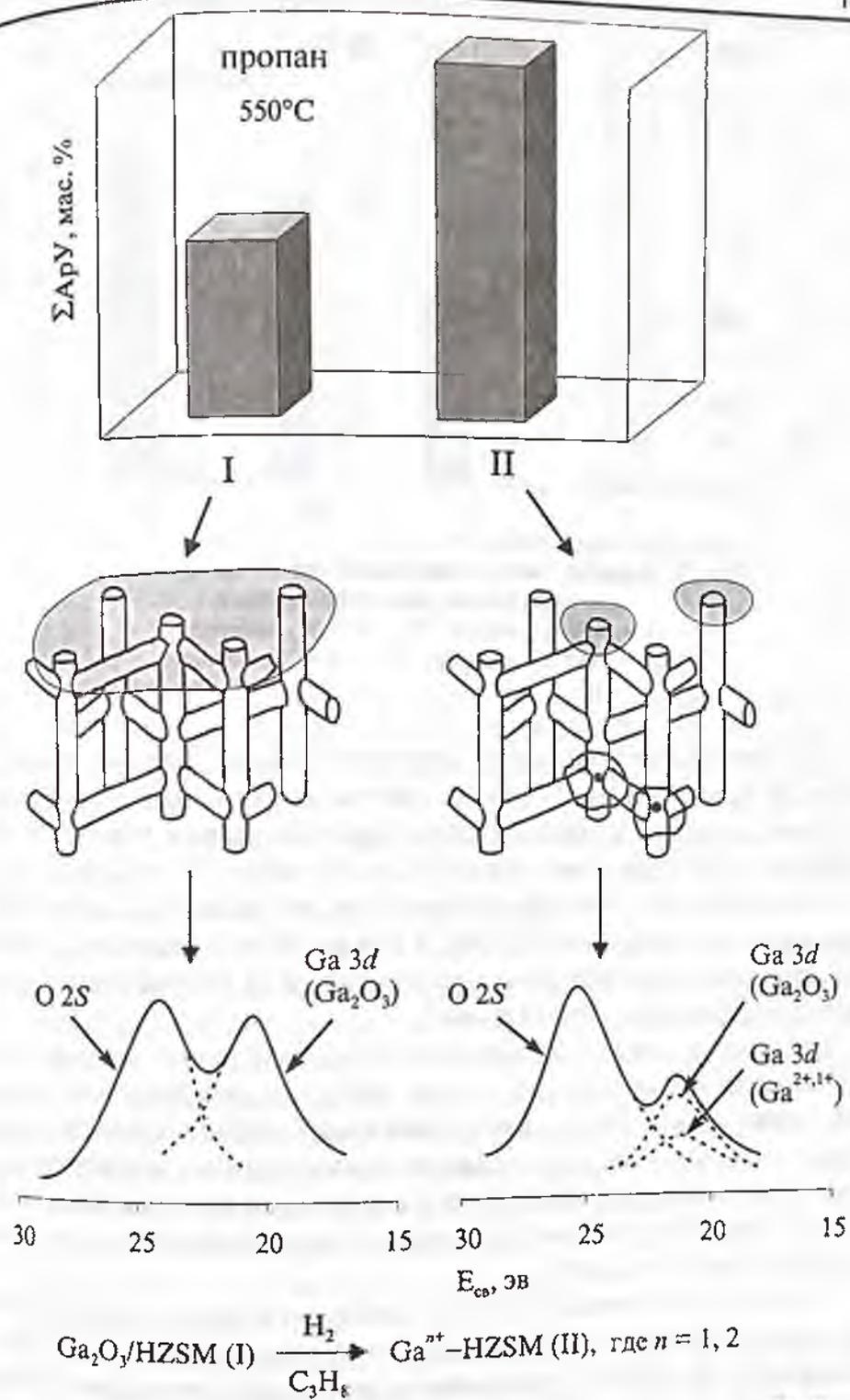


Рис. 7. Формирование активных центров в Ga-содержащих катализаторах ароматизации низших углеводородов

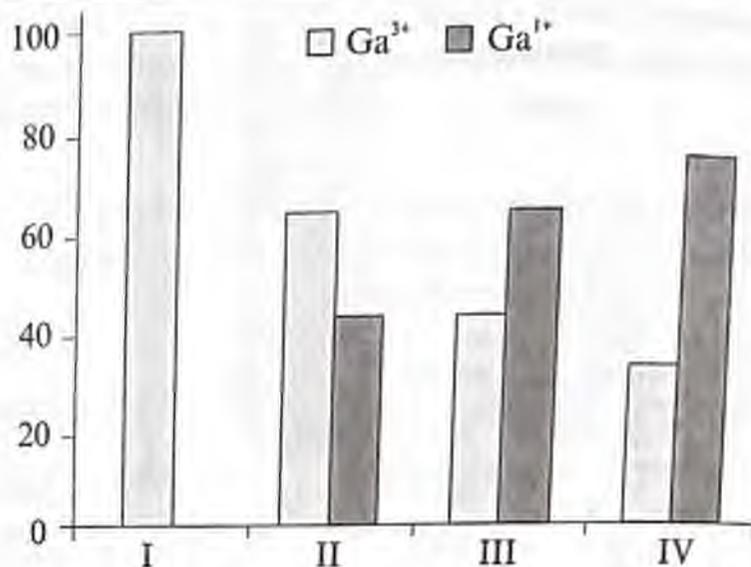


Рис. 8. Влияние температуры обработки Pt-Ga-пентасила на электронное состояние галлия:

I — 450 °С, воздух; II — 430 °С, водород;
 III — 480 °С, водород; IV — 550 °С, водород

На основе полученных экспериментальных данных и современных представлений о путях превращения насыщенных углеводородов на кислотных катализаторах мы можем высказать некоторые суждения о механизме каталитического действия декатионированных и модифицированных пентасилов в ароматизации низших парафинов. На рис. 9 показано распределение основных продуктов превращения изобутана на H-форме пентасила и галлийсодержащем катализаторе.

Сравнение динамики образования продуктов на галлийсодержащем пентасиле показывает, что ароматизация представляет собой совокупность последовательных и параллельных реакций, первая из которых — это образование ненасыщенных углеводородов. Экстремальный характер изменения выхода бутенов свидетельствует о том, что именно эти углеводороды являются первичными продуктами реакции.

Анализ кинетических данных приводит к выводу о различном механизме образования ненасыщенных углеводородов из низших парафинов на водородной форме и на металлсодержащих пентасилах. В случае декатионированных пентасилов основной реакцией, приводящей к образованию олефинов, является крекинг, при-

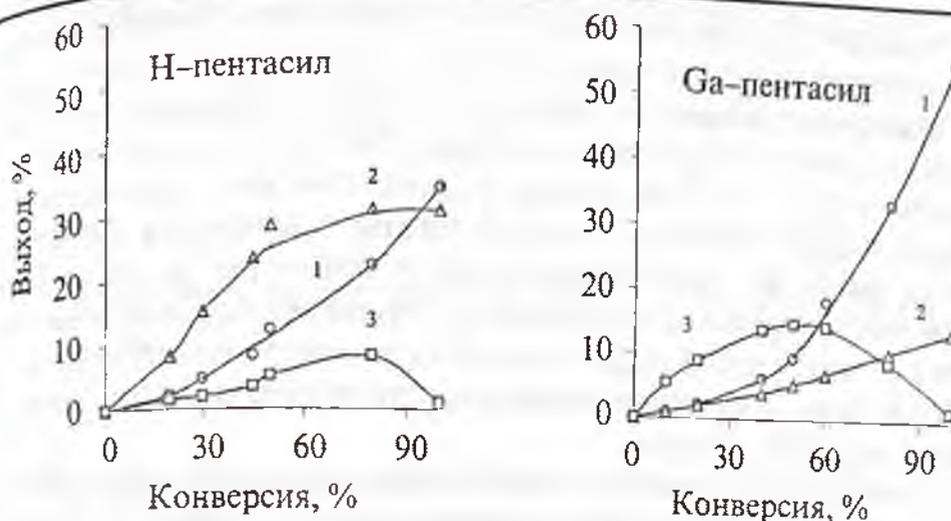


Рис. 9. Распределение продуктов превращения изобутана при 550 °С на H-пентасиле и Ga-пентасиле: 1 — АрУ; 2 — пропан; 3 — бутены

чем в результате быстрого перераспределения водорода эти олефины превращаются в соответствующие алканы. Например, на декатионированном пентасиле при конверсии около 20% изобутан с селективностью более 60% превращается в пропан. В отличие от этого на модифицированных пентасилах олефины образуются в основном путем дегидрирования исходных парафинов и лишь в небольшой степени за счет крекинга.

Каталитическая активность декатионированных пентасилов обусловлена наличием сильных брэнстедовских кислотных центров. Эти центры ответственны за крекинг исходных парафинов, олигомеризацию образующихся олефинов и их частичное расщепление и за циклизацию ненасыщенных интермедиатов.

Здесь уместно напомнить о современных представлениях относительно ароматизации низкомолекулярных олефинов. Общепринято, что адсорбция и последующие превращения этих углеводородов на цеолитах происходят с участием кислотных гидроксильных групп и сопровождаются промежуточным образованием карбокатионов [14,15,21].

Общая схема образования ароматических углеводородов на примере пропилена приведена на рис. 10. Здесь показано, как происходят рост углеродной цепи, образование полиенильных интермедиатов и их циклизация и ароматизация.

Модифицированные пентасилы представляют собой бифункциональные каталитические системы, в активность которых вносят вклад как протонные центры цеолитной матрицы, так и льюисовские кислотные центры, содержащие атомы элемента-модификатора (рис. 11). Эти сильные льюисовские центры способны к отрыву гидрид-ионов от молекул низших парафинов. Образующиеся олефины далее превращаются в димеры на протонных кислотных центрах. Льюисовские центры могут также участвовать в стадии отрыва гидрид-ионов от молекул низших олефинов с образованием высокореакционных промежуточных соединений с аллильной структурой.

В свою очередь ароматические углеводороды могут образоваться как из молекул более высокомолекулярных олефинов, так и в результате непосредственного взаимодействия двух аллильных интермедиатов с одновременным отщеплением молекулы водорода.

Итак, подчеркнем еще раз один из наиболее существенных выводов из полученных результатов. Основой механизма каталитического действия модифицированных пентасилов в ароматизации низших парафинов является участие сильных льюисовских кислотных центров, содержащих атомы металлов, в дегидрировании насыщенных молекул. Каждый из исследованных катализаторов имеет свои особенности, связанные в первую очередь с локализацией активных центров в структуре, их силой и электронным состоянием металлов-модификаторов. Кроме того важное значение имеет соотношение числа льюисовских и бренстедовских кислотных центров, обусловленное составом каркаса и внекаркасного окружения.

Подводя научные итоги проведенного исследования, необходимо в первую очередь отметить, что определены наиболее перспективные каталитические системы — цеолиты семейства пентасила. Во-вторых, к настоящему времени сформировались представления о механизме каталитического действия этих систем в превращениях низших парафинов и олефинов. Предложены стадийные схемы реакций, в которых учитывается взаимодействие молекул субстратов с кислотными центрами различной природы. Наконец, детально исследованы процессы формирования активной поверхности цеолитных катализаторов и в ряде случаев определена структура активных центров.

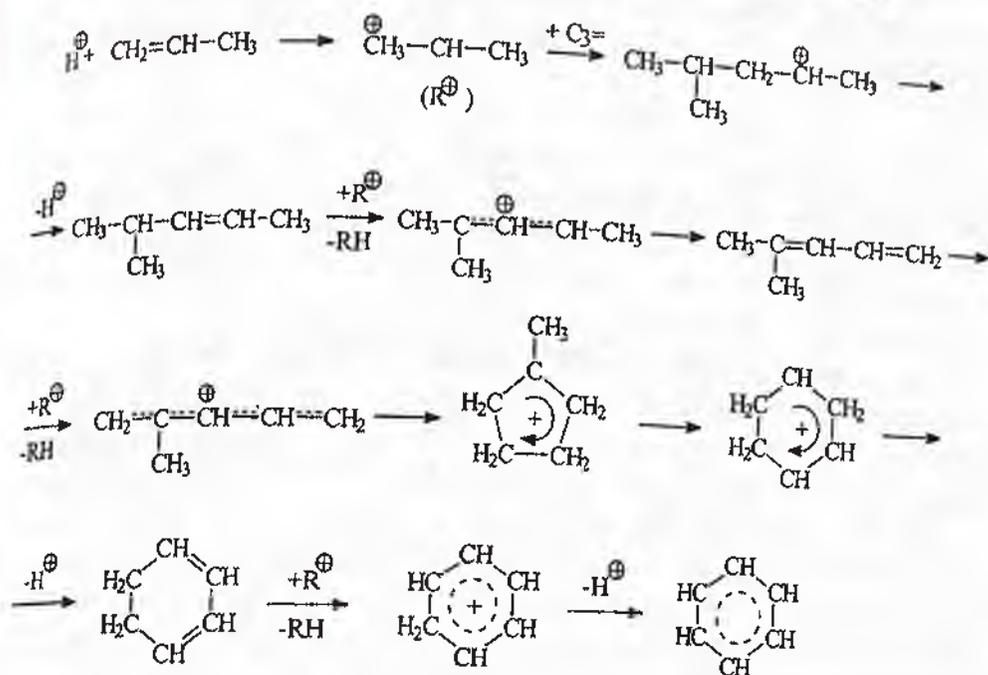


Рис. 10. Стадийная схема протонирования и дальнейших превращений пропилена в ароматические углеводороды на пентасилах [22]

ОТРЫВ ГИДРИД-ИОНА ОТ МОЛЕКУЛЫ ПРОПАНА
С УЧАСТИЕМ Zn-СОДЕРЖАЩЕГО L-ЦЕНТРА



Zn^{2+} — акцептор гидрид-иона

СХЕМА АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА Zn- И Ga-ПЕНТАСИЛАХ

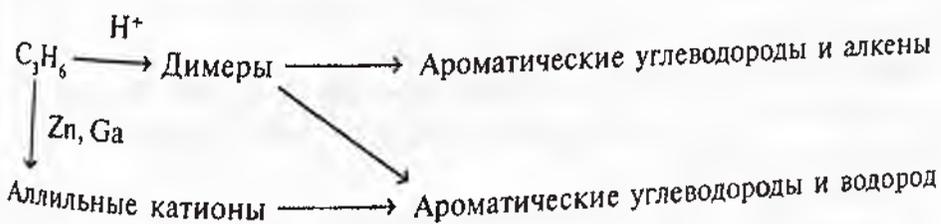


Рис. 11. Образование ароматических углеводородов из пропана и пропилена на модифицированных пентасилах

Рассмотрим далее возможные перспективы практической реализации исследованных реакций. На рис. 12 показано, из какого сырья можно получать ароматические углеводороды. Для всех этих реакций различными зарубежными фирмами, а также и российскими организациями предложены варианты технологических процессов получения ценных химических продуктов. Степень проработки этих вариантов различна. Есть уже внедренные в промышленность процессы, такие как дегидрирование парафинов C_3-C_4 (процесс «Олефлекс»), получение синтез-газа из метана, синтез метанола и парафинов C_{5+} из CO и водорода.

Несколько предложенных для реализации в промышленных условиях каталитических процессов переработки газообразного углеводородного сырья основано на применении цеолитов семейства пентасила (процессы MOGD, «M2-forming» и «Cyclar»).

Процесс MOGD (Mobil Olefine to Gasoline and Distillate), разработанный фирмой «Mobil Oil», предназначен для переработки газообразных олефинов в высокооктановый бензин и дизельное топливо [23]. Он основан на использовании декатионированных пентасилов в качестве катализаторов олигомеризации легких олефинов. Процесс отличается гибкостью технологии, которая обеспечивает переработку различных видов сырья — от этилена до углеводородов с температурой кипения 200°C — и получение либо бензина, либо реактивного или дизельного топлива. Кроме того, процесс MOGD можно использовать в производстве синтетических топлив в комбинации с процессами Фишера — Тропша или конверсии метанола в олефины.

Процесс «M2-forming» предлагается проводить на декатионированных пентасилах при $T > 500^\circ\text{C}$ и $P = 1-20$ атм [24]. Сырьем служит широкая фракция олефинов и парафинов C_2-C_8 , содержащая до 15% нафтенев. В отличие от процесса MOGD в условиях процесса «M2-forming» все углеводороды кроме этана превращаются в ароматические углеводороды.

Ароматизация сопровождается реакциями крекинга и перераспределения водорода, вклад которых увеличивается с повышением температуры.

Для синтеза ароматических углеводородов из парафинов C_3-C_4 фирмами «British Petroleum» и «Universal Oil Products» предложен процесс «Cyclar» [25]. В этом процессе применяется селективный катализатор на основе модифицированных пентасилов.

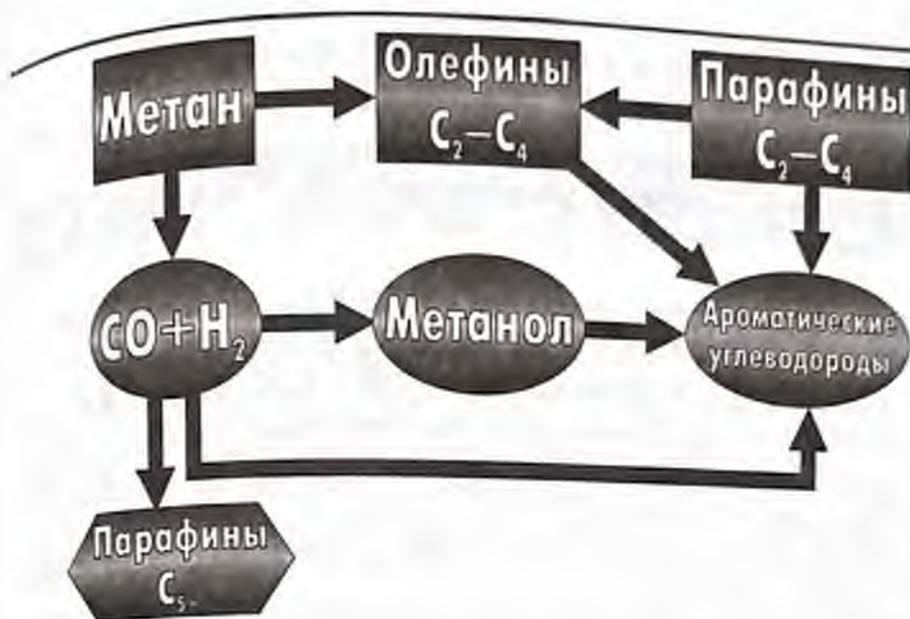


Рис. 12. Каталитические превращения газообразных углеводородов

Непрерывную регенерацию катализатора осуществляют посредством его циркуляции между реактором и регенератором. В качестве сырья используют либо индивидуальные пропан и бутаны, либо из смеси. По данным разработчиков процесса, на установке, перерабатывающей *n*-бутан, выход ароматических углеводородов достигал 67,5% (в расчете на превращенное сырье), а выход водорода — 5,5%. Известно, что еще в 1990 г. в Шотландии была введена в эксплуатацию опытная установка мощностью около 200 кубометров в сутки.

Аналогичный «Сайклару» процесс «Алифар» разрабатывали в НПО «ВНИИнефтехим» с участием сотрудников Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

В заключение необходимо подчеркнуть, что проблема рационального использования газообразного углеводородного сырья до настоящего времени в полном объеме не решена. А между тем возможности для ее решения есть. Наука это подтверждает.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. — М.: Мир, 1985. 420 с.
2. *Миначев Х.М., Дергачев А.А.*// Успехи химии. 1990. Т.59. №9. С.1522.
3. *Лимова Т.В.* Автореф. дис.... д-ра хим. наук. — М.: ВНИИ НП, 1994.
4. *Scurrrell M.S.*// Appl. Catal. 1987. V.32. P.1.
5. *Csicsery S.M.*// J.Catal. 1970. V.17. P.207.
6. *Брагин О.В.*// Успехи химии. — 1981. Т.50. №1. С.1994.
7. *Дергачев А.А.*// Химия твердого топлива. 1998. №6. С.5.
8. *Лapidус А.Л., Дергачев А.А., Костина В.А., Мишин И.В.*// Изв. АН. Серия химическая. 2003. №5. С.1035.
9. *Миначев Х.М., Дергачев А.А.*// Изв. АН. Серия химическая. — 1993. — №6. — С.1018.
10. *Миначев Х.М., Хаджиев С.Н., Дергачев А.А. и др.*// Докл. РАН. 1994. Т.337. №2. С.215.
11. *Lapidus A., Dergachev A., Krylova M. et al.*// Proc. DGMK-Conference. Berlin. 2002. P.241.
12. *Миначев Х.М., Дергачев А.А.*// Изв. АН. Серия химическая. — 1998. №6. С.1071.
13. *Казанский В.Б.*// Кинетика и катализ. 1982. Т.23. С.1334.
14. *Лapidус А.Л.* // Нефтехимия. 1998. Т.38. С.458.
15. *Лapidус А.Л., Дергачев А.А., Миначев Х.М.*// Тез. докл. VI Российской конф. «Механизмы каталитических реакций». М., 2002. С. 27.
16. *Vetrivel R., Cartlow C.R.A.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 1989. V.46. P.409.
17. *Паукитис Е.А., Юрченко Э.Н.*// Успехи химии. — 1983. Т.52. №3. С.426.
18. *Миначев Х.М., Харсон М.С., Дергачев А.А. и др.*// Докл. АН. 1993. Т.333. С.45.
19. *Price G.L., Kanazirev V.*// J.Mol.Catal. 1991. V.66. P.115.
20. *Миначев Х.М., Дергачев А.А.*// Нефтехимия. 1994. Т.34. С.387.
21. *Kiricsi I., Forster H., Tasi G., Nagy J.B.*// Chem. Rev. 1999. V.99. P.2085.
22. *Пуцма М.Л.* Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т.2// Ред. Дж.Рабо. — М.: Мир. 1980. С.5.
23. *Tabak S.A., Krambeck F.J.*// Hydrocarbon Processing. 1985. V.64. P.72.
24. *Chen N.Y., Yan T.Y.*// Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986. V.25. №1. P.151.
25. *Mowry J.R., Martindale D.C., Hall A.H.P.*// Arabian Sci. and Eng. 1985. V.10. №4. P.367.

*Липидус А.Л. (РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина)
Гайдай Н.А. (ИОХ им. Н.Д.Зелинского РАН)*

ДЕГИДРИРОВАНИЕ НИЗШИХ АЛКАНОВ – КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Введение

Прямая конверсия низших алканов C_2-C_4 является одной из перспективных проблем в химической промышленности, т. к. предполагается использовать в качестве сырья природный газ. Получающиеся при дегидрировании олефины являются сырьем для различных химических производств. Очевидно в последующие годы спрос на пропен и изобутен будет расти и возникает проблема расширения существующих мощностей. Во время Второй мировой войны каталитическое дегидрирование *n*-бутана на алюмохромовых катализаторах было осуществлено в промышленном масштабе. Полученные бутены затем димеризовались в октены, при гидрировании которых получалось высокооктановое авиационное топливо. Этот процесс был развит и внедрен одновременно в Германии и США фирмой ЮОР.

Реакция дегидрирования низших алканов на оксиднохромовых катализаторах сопровождается значительным коксообразованием, поэтому в процессе используется несколько реакторов, часть из которых работает для дегидрирования, а другая часть находится на регенерации. Регенерация необходима еще и потому, что в результате сгорания кокса накапливается тепло, используемое в эндотермической реакции дегидрирования. Длина общего реакционного цикла составляет 10–20 мин. В 1980 г. алюмохромовые катализаторы были применены фирмой «Гудри» для дегидрирования пропана в пропен и изобутана в изобутен. Этот новый процесс, названный «Катофин» [1], также проводился короткими циклами. В 1959 г. альтернативный процесс, использующий алюмохромовые катализаторы для дегидрирования *n*-бутана, был внедрен в Советском Союзе [2]. Процесс проводился в кипящем слое и имел невысокую селективность по олефинам. Использование платиновых катализаторов, работающих в стационарном слое, позволяет снизить температуру и повысить селективность процесса дегидрирования в олефины. Начиная с 1980 г. ЮОР использует промотированные платиновые катализаторы в технологии

«Олефлекс» для получения пропена и изобутена [3—5]. Катализаторы могут работать длительное время без остановки на регенерацию с высокой активностью и селективностью.

Некоторые показатели промышленных процессов дегидрирования углеводородов C_3 — C_4 приведены в табл. 1.

Таблица 1

Получение олефинов C_3 — C_4 дегидрированием парафинов на платиновых и оксиднохромовых катализаторах

	Процесс «Олефлекс» фирмы ЮОП		Процесс «Катофин» фирмы «Гудри»	Процесс в кипящем слое
	Катализатор	платиновый		оксиднохромовый
Режим (слой)	подвижный		стационарный	кипящий
Исходный углеводород	пропан	изобутан	пропан	<i>n</i> -бутан
Продолжитель- ность реакцион- ного цикла		280 ч	5—7 мин	5—10 мин
Срок службы катализатора	не менее 1 года			не более 120 сут
Конверсия, масс. %	40	50		42
Селективность, %	90	92	66	80

Прямое дегидрирование алканов C_3 — C_5 на платиновых катализаторах

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН занимался разработкой активных платиновых катализаторов для процесса дегидрирования алканов C_3 — C_5 [6—16]. На первом этапе были найдены оптимальные концентрации платины и промоторов в бинарных катализаторах. В табл. 2 приведены интервалы изменения концентраций промоторов и их оптимальные концентрации для алюмоплатиновых катализаторов, содержащих 0,35 вес. % Pt, в реакции дегидрирования изобутана. Для изучения промотирующих эффектов в алюмоплатиновых катализаторах, содержащих оптимальные концентрации промоторов, были применены кинетические методы. Кроме этого, для изучения механизма про-

цесса использовали также изотопные и нестационарные методы. Было показано, что все изучаемые реакции протекали в кинетической области. Реакционные смеси анализировали хроматографически. Изучение кинетики основной и побочных реакций проводили в цельнопаяной проточно-циркуляционной безградиентной установке при атмосферном давлении в присутствии водорода. Хотя водород и приводит к смещению равновесия в нежелательную сторону, дегидрирование пропана и изобутана в технологии «Олефлекс» проводят в присутствии водорода, что способствует увеличению селективности и стабильности процесса.

Таблица 2

Концентрации промоторов в алюмоплатиновых катализаторах (0,35% Pt/ γ -Al₂O₃) дегидрирования изобутана

Промотор	Интервал изменения концентраций	Оптимальная концентрация
	вес. %	
Cu	0,5—2,0	1,0
In	0,2—4,0	2,0
Ge	0,5—3,0	2,0
Sn	0,02—4,0	2,0
Pb	0,25—3,0	0,5
Se	0,05—2,0	0,1

В табл.3 приведены значения скоростей дегидрирования изобутана r/γ , селективностей образования изобутена S и стабильностей катализаторов.

Как видно, самым активным и селективным катализатором является алюмоплатиновый, содержащий 2% олова. В указанных условиях он активнее непромотированного алюмоплатинового катализатора в 34 раза. При отнесении скорости реакции к одному поверхностному атому платины это соотношение увеличивается. С повышением температуры различие становится еще более значительным. Ряды активности и селективности оказываются одинаковыми:

Pt < Pt-Cu \approx Pt-Se < Pt-Ge < Pt-Pb < Pt-In < Pt-Sn,

а стабильность увеличивается в следующем ряду:

Pt < Pt-Se < Pt-Cu < Pt-Ge \approx Pt-Pb < Pt-In < Pt-Sn.

Характеристики алюмоплатиновых катализаторов

дегидрирования изобутана при $P_{C_4H_{10}}^0 = P_{H_2}^0 = 0,5$ атм, 540°C , $x_{C_4H_{10}} = 0,15$

Промотор	Скорость реакции r/γ^* ммоль/γч	Селективность S	Относительная стабильность**
—	8,9	0,74	1,0
Cu	27,0	0,78	1,8
Se	26,6	0,78	1,1
Ge	51,8	0,88	2,0
Pb	56,2	0,92	2,0
In	167	0,92	2,1
Sn	300	0,95	3,1

* γ — коэффициент, учитывающий влияние обратной реакции [17].

** — отношение продолжительностей работы данного катализатора до начала падения активности и катализатора без промотора

Активность катализатора в реакции крекинга возрастает в ряду, обратном ряду активности в реакции дегидрирования. Эти ряды сохраняются и при других степенях превращения.

На всех катализаторах по методикам, разработанным в лаборатории, была изучена кинетика основной и побочных реакций крекинга и коксообразования, а также кинетика дезактивации катализаторов. Рассмотрим полученные данные на примере дегидрирования изобутана. Скорость образования изобутена r , описывается следующим уравнением:

$$r_f = k_f \frac{P_{C_4H_{10}} \gamma}{P_{H_2}^{0,5} + k_1 P_{C_4H_{10}}} \quad (1)$$

Здесь k_f , k_1 — константы, $P_{C_4H_{10}}$, $P_{C_4H_8}$, P_{H_2} — парциальные давления изобутана, изобутена и водорода соответственно; γ в условиях опытов изменялся от 0,19 до 0,99. Как следует из кинетических данных, промотирование алюмоплатиновых катализаторов не изменяет форму кинетических уравнений, но приводит к изменению численных значений констант уравнения (1). Наибольшее

значение k_1 наблюдается на катализаторе, содержащем самый активный промотор — олово, а наименьшее — на непрототированном катализаторе. Это означает, что на прототированном оловом катализаторе скорость медленной стадии (константа медленной стадии входит в k_1) возрастает в значительно большей степени, чем на других катализаторах.

В отличие от этого значение k_1 наименьшее на самом активном катализаторе, т.е. торможение изобутином наименьшее на платинооловянном катализаторе, что также приводит к увеличению скорости образования изобутена.

Побочные процессы: крекинга и коксообразования были изучены на трех катализаторах — без добавок и с добавками индия и олова. Анализ экспериментальных данных показал, что скорость образования легких углеводородов r_{II} на этих катализаторах описывается следующим кинетическим уравнением:

$$r_{II} = \frac{k_{II} P_{C_4H_{10}} + k'_{II} P_{C_4H_8}}{P_{H_2}^{0.5} + k_2 P_{C_4H_8}} \quad (2)$$

Численное значение константы k_2 в знаменателе этого уравнения совпадает с константой k_1 в знаменателе уравнения (1) для непрототированного катализатора. Это может свидетельствовать о том, что в данном случае основная и побочная реакции протекают на одних и тех же центрах катализатора. На прототированных катализаторах значения этих констант не совпадают, т.е. в данном случае реакции образования изобутена и крекинга протекают на разных местах поверхности катализатора.

На рис. 1 приведена зависимость селективности образования изобутена от общей степени превращения на непрототированном и прототированном оловом катализаторах. Такая зависимость указывает на параллельно-последовательный характер реакций дегидрирования и крекинга на непрототированном катализаторе и на параллельный — на платинооловянном. На непрототированном катализаторе $k_{II} \approx k'_{II}$. На платиноиндиевом $k_{II} \ll k'_{II}$, а на платинооловянном $k_{II} = 0$. Это значит, что введение промоторов приводит к снижению доли изобутена, который подвергается крекингу, что может быть связано с изменением механизма реакций деструкции на прототированных катализаторах.

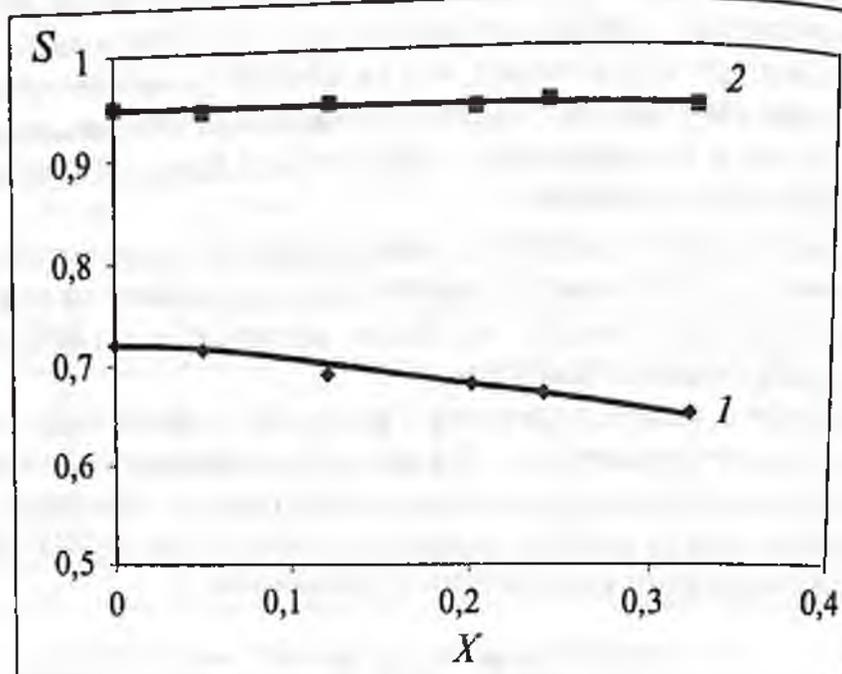


Рис. 1. Зависимость селективности S образования изобутена от общей степени превращения X ($P_{C_4H_{10}}^0 = P_{H_2}^0 = 0,5$ атм, 540°C , 1 — Pt, 2 — Pt-Sn)

Для изучения коксообразования в ходе реакции дегидрирования использовали реактор с пружинными весами типа Мак-Бен. В этом случае катализатор помещали в сетчатую чашечку, подвешенную с помощью кварцевого капилляра на калиброванной вольфрамовой пружине. Чувствительность пружины составляла $21,5 \cdot 10^{-3}$ м/кг, ее растяжение контролировали катетометром с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ м. Для определения состава кокса измеряли количества диоксида углерода и водяных паров, образующихся при регенерации катализатора. Количества кокса, измеряемые по растяжению пружины и по весу продуктов полного сгорания, совпадали.

На рис. 2 представлены типичные зависимости количества образующегося кокса и скорости коксообразования от времени. Как видно из этих кривых, имеются две области накопления кокса: в первой количество кокса быстро увеличивается с постоянной скоростью, во второй — скорость коксообразования резко

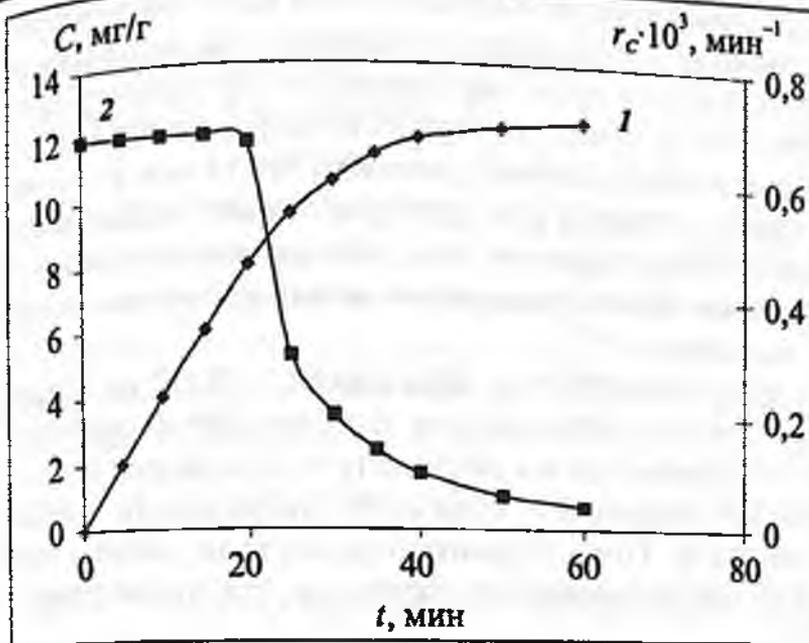


Рис. 2. Зависимость количества образующегося кокса I и скорости коксообразования II от времени на платинооловянном катализаторе

$$(P_{C_4H_8}^0 = P_{H_2}^0 = 0,5 \text{ атм}, 540^\circ\text{C})$$

уменьшается. Несмотря на образование кокса, скорость дегидрирования в этих условиях сохраняла постоянное значение.

Анализ экспериментальных данных показал, что скорость коксообразования для I и II областей можно описать следующими уравнениями:

$$r_c^I = k_c \frac{P_{C_4H_8}}{1 + k_3 P_{H_2}^{0,5}}, \quad (3)$$

$$r_c^{II} = \frac{k'_c P_{C_4H_8} - k''_c P_{H_2}^2 C}{P_{C_4H_8} + k_3 P_{H_2}^{0,5} + k_4 \Delta C}. \quad (4)$$

Здесь $k_c, k_3, k'_c, k''_c, k_4$ — константы, $\Delta C = C - C_{\text{пред}}$, т.е. прирост количества кокса после завершения коксообразования в первой области. Предельные количества кокса на изученных катализаторах

зависели от промотирующей добавки. Они были максимальны на платинооловянном катализаторе и минимальны на непромотиrowанном. Второй член в числителе уравнения (4) характеризует, как мы полагаем, снятие кокса с поверхности катализатора в виде метана. Как следует из соотношения слагаемых числителя этого уравнения, доля снятого кокса в ходе дегидрирования оказывается наибольшей на платинооловянном катализаторе и наименьшей на непромотиrowанном. Платиноиндиевый катализатор занимает промежуточное положение.

Можно предположить, что образование кокса, начинаясь на платиновых центрах, обладающих наибольшей адсорбционной способностью, продолжается затем на границах между платиной и промотором или носителем, куда могут мигрировать предкоксовые интермедиаты. Пока пограничные места не заняты полностью, скорость коксообразования постоянна, что соответствует первой области.

Во второй области скорость коксообразования значительно понижается, поскольку места, на которые могут мигрировать предкоксовые интермедиаты, оказываются занятыми. Эта область соответствует преимущественному накоплению кокса на носителе и промоторе. Миграция кокса, вероятно, не исключает многослойное покрытие им поверхности. Миграция предкоксовых интермедиатов с платины на носитель при дегидрировании *n*-додекана на платиновых катализаторах следует из данных по определению свободной поверхности платины [18] и из результатов ДТА [19].

В табл. 4 приведен состав кокса, образующегося на различных катализаторах и носителе. Как видно, введение промотора способствует обогащению кокса водородом. Такой кокс легче снимается водородом в процессе дегидрирования изобутана. Кокс, образованный на чистом носителе в жестких условиях, содержит больше водорода, чем на непромотиrowанном катализаторе в присутствии водорода.

В табл. 5 приведены значения дисперсности платины в закоксованных образцах катализаторов дегидрирования изобутана и изменение их в ходе реакции при отложении одинакового количества кокса по сравнению с дисперсностью Pt в свежих образцах D_0 .

Как видно, дисперсность Pt в платинооловянном катализаторе, содержащем 2% олова, наибольшая, а уменьшение ее, по сравнению с первоначальной дисперсностью, — наименьшее. Следова-

Таблица 4

Состав кокса, образующегося на алюмоплатиновых катализаторах дегидрирования изобутана ($P_{C_4H_{10}}^0 = P_{H_2}^0 = 0,5$ атм, 540°C) и носителя ($P_{C_4H_{10}}^0 = 1,0$ атм, 540°C)

Образец	Состав кокса за время реакции, мин	
	50	200
Pt	CH _{0,32}	CH _{0,24}
Pt—In	CH _{0,99}	CH _{0,37}
Pt—Sn	CH _{1,30}	CH _{0,69}
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CH _{0,71}	

Таблица 5

Изменение дисперсности платины алюмоплатиновых катализаторов в ходе дегидрирования изобутана при содержании 1,55 масс.% кокса

Образец	Дисперсность Pt в закоксированных катализаторах, D	D_0/D
Pt	0,30	3,0
Pt—In (2,0)	0,50	1,3
Pt—Sn (0,5)	0,45	2,0
Pt—Sn (1,0)	0,46	1,3
Pt—Sn (2,0)	0,56	1,2
Pt—Sn (3,0)	0,20	1,4
Pt—Sn (4,0)	0,17	1,5

тельно, промотирование препятствует уменьшению поверхности платины, т. к. облегчает миграцию образующегося кокса на промотор и носитель.

Реакция дегидрирования изобутана протекала с постоянной скоростью до образования определенных количеств кокса, после чего начиналась медленная дезактивация катализатора. Период постоянной активности имеет разную продолжительность в зависимости от природы и концентрации промотора.

Приведенное кинетическое уравнение образования олефинов в нестационарной области связывает скорость реакции r ,

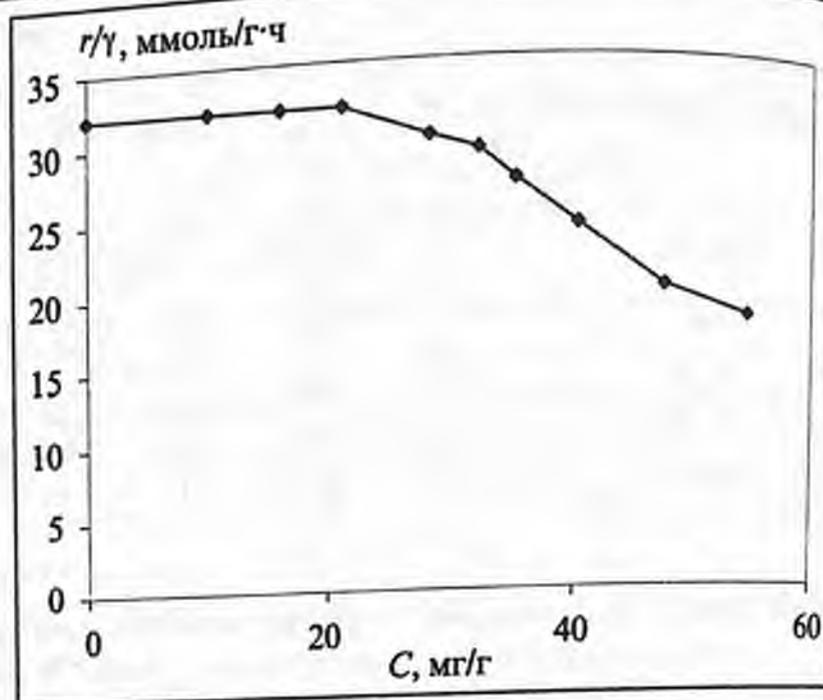


Рис.3. Зависимость скорости дегидрирования изобутана от количества кокса,
 $P_{C_4H_{10}}^0 = 0,67$ атм, $P_{H_2}^0 = 0,33$ атм, 570°C , Pt—In

с некоторыми пороговыми концентрациями C_0 , после которых начинается падение активности катализатора:

$$r'_i = k'_i \frac{P_{C_4H_{10}} \gamma}{P_{H_2}^{0,5} + k'_2 P_{C_4H_{10}} + k'_3 (C - C_0)} \quad (5)$$

Эти пороговые количества кокса для разных катализаторов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Значения C_0 на алюмоплатиновых катализаторах дегидрирования изобутана

Катализатор	C_0 , мг/г
Pt	18
Pt—In (2,0)	22
Pt—Sn (2,0)	68

Как видно, C_0 максимально для платинооловянного катализатора, содержащего 2% олова, и минимально на алюмоплатиновом катализаторе без промотора.

Кинетика дегидрирования пропана, изобутана, *n*-бутана и изопентана в присутствии водорода была также изучена на тройных системах, содержащих Pt (0,6%), K (1,0%) и по 2,0% In или Sn на окиси алюминия. Катализаторы с 0,6% Pt являются более перспективными для промышленного использования — в связи с увеличением срока их службы. Кинетические уравнения дегидрирования пропана и изобутана идентичны полученным уравнениям на биметаллических катализаторах. Кинетика дегидрирования *n*-бутана и изопентана более сложная, поскольку кроме олефинов образуются и диены. Предложенная нами схема предусматривает параллельно-последовательное образование диенов из парафинов и олефинов. Введение олова и индия при дегидрировании изученных углеводородов, как и при дегидрировании изобутана на бинарных катализаторах, не изменяет формы полученных кинетических уравнений, но влияет на значения констант, увеличивая их в числителе и уменьшая константы, соответствующие торможению олефинами и диенами в знаменателях кинетических уравнений. Наиболее активным катализатором для дегидрирования алканов $C_3—C_5$ на тройных системах является платиноиндиевокалиевый.

На практике процесс дегидрирования проводят в адиабатическом реакторе с использованием теплоносителя. Таким теплоносителем могут быть водяные пары. Так осуществляется промышленный процесс «Стар». Присутствие водяных паров понижает парциальное давление углеводорода, приводя к увеличению выхода олефинов и уменьшению коксообразования на стенках металлического реактора и в подводящих трубках. Поскольку при взаимодействии углеводорода с носителем могут образовываться оксиды углерода, для уменьшения их образования используют катализаторы, содержащие калий.

В присутствии водорода и водяных паров было изучено дегидрирование пропана, изобутана, *n*-бутана и изопентана на тех же алюмоплатиновых катализаторах, содержащих 0,6% Pt, 1,0% K и по 2,0% In или Sn. Были получены следующие кинетические уравнения образования олефинов r_1 и диенов r_2 при дегидрировании *n*-бутана и изопентана:

$$r_1 = \frac{kP_{\text{параф}}\gamma_1}{P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_1P_{\text{олеф}} + k_2P_{\text{дисн}} + k_3P_{\text{H}_2\text{O}}^2}, \quad (6)$$

$$r_2 = \frac{k_4P_{\text{олеф}}\gamma_2}{P_{\text{H}_2}^{0.5} + k_1P_{\text{олеф}} + k_2P_{\text{дисн}} + k_3P_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (7)$$

Квадрат при парциальном давлении водяных паров в знаменателе уравнения может свидетельствовать о том, что водяной пар адсорбируется на центрах платины 4^+ . Это было действительно подтверждено химическим анализом.

Наиболее активным катализатором в данном случае также является платиноиндиевокалиевый — более активный, чем платинокалиевый в дегидрировании изобутана в 12 раз. Но селективность и стабильность у катализатора, содержащего олово, выше, чем у катализаторов с индием. Анализ экспериментальных данных показал, что введение In и Sn приводит к росту скорости дегидрирования, уменьшению торможения олефинами и увеличению его водяными парами. Наиболее сильная адсорбция водяного пара наблюдается на катализаторе, содержащем олово. И хотя торможение олефинами на нем наименьшее, выигрыш за счет него перекрывается увеличением торможения за счет водяных паров. Поэтому наиболее активным в дегидрировании изученных углеводородов становится платиноиндиевокалиевый катализатор, где торможение олефинами сильнее, а водяным паром значительно слабее, чем на катализаторе, содержащем олово. Было также показано, что введение водяного пара приводит к уменьшению коксообразования в ходе процесса.

Поскольку возникает возможность использовать для дегидрирования природные и попутные газы, мы изучили на этих катализаторах кинетику дегидрирования смесей пропан—изобутан и пропан—*n*-бутан. Кинетическое уравнение пропана в присутствии изобутана (*n*-бутана) описывается тем же уравнением, что и дегидрирование одного пропана, но в знаменатель добавляется член, характеризующий адсорбцию изобутена (*n*-бутена):

$$r_{\text{пропана}} = k_1 \frac{P_{\text{пропана}}\gamma}{P_{\text{H}_2}^{0.5} + k P_{\text{пропана}} + k_2 P_{\text{изобутена}}}. \quad (8)$$

Точно так же скорость дегидрирования изобутана (*n*-бутана) в присутствии пропана описывается уравнением, полученным для индивидуального дегидрирования изобутана (*n*-бутана), но с добавлением знаменателя, куда входит член, учитывающий адсорбцию пропана:

$$r_{\text{изобутана}} = k_3 \frac{P_{\text{изобутана}} \gamma'}{P_{\text{H}_2}^{0.5} + k P_{\text{пропана}} + k_2 P_{\text{изобутана}}} \quad (9)$$

Это возможно при простом взаимном влиянии исходных веществ и продуктов реакции. В этом случае для описания дегидрирования смесей необходимо знать кинетику дегидрирования индивидуальных углеводородов и просто конструировать модели.

Для получения данных о механизме процесса и соотношении скоростей стадий были измерены кинетические изотопные эффекты в реакциях дегидрирования β_1 алканов C_3-C_5 и гидрирования β_2 соответствующих алкенов. Кинетический изотопный эффект — это соотношение скоростей реакций с участием в данном случае водорода и дейтерия при одинаковых температуре и составе реакционной смеси. Величины β_1 в присутствии дейтерия были близки к 1, а $\beta_2 = 1,5-1,7$. Это означает, что водород участвует в медленной стадии гидрирования олефинов, но не является исходным компонентом в медленной стадии дегидрирования. Кроме того, был изучен изотопный обмен углеводородов в ходе дегидрирования. На всех изученных катализаторах обмен парафина был незначительным даже при 400°C. Более быстрый обмен наблюдался при температуре выше 500°C, хотя и в этом случае содержание дейтерия в парафине после изотопного обмена было меньше, чем в образующемся олефине. Это означает, что отрыв первого атома водорода не может происходить быстро. Значительный обмен в олефине и сравнительно слабый в парафине в условиях реакций дегидрирования означает, что образующийся олефин претерпевает самостоятельный обмен, т. е. отрыв второго атома от парафина, как и десорбция олефинов, происходит быстро. Тогда относительно высокое содержание дейтерия в олефинах обеспечивается быстрым обратимым образованием полугидрированной формы.

Таким образом, наше исследование показало, что кинетика и механизм дегидрирования парафинов не зависят от введения промоторов, которые приводят к изменению соотношения стадий.

Действие промоторов при дегидрировании низших алканов сводится к следующему.

1. Увеличивается скорость основной реакции в результате повышения скорости медленной стадии и уменьшения торможения олефином и диеном, связь которых с поверхностью катализатора ослабляется.

2. Повышается селективность процесса за счет уменьшения вклада побочных реакций.

3. Повышается стабильность катализатора благодаря увеличению критического количества кокса, при котором начинается падение активности.

4. Изменяется состав кокса в сторону обогащения водородом, что облегчает удаление кокса в ходе процесса.

5. Стабилизируется дисперсность активного компонента.

Полученная нами кинетическая модель пропана была использована для разработки математической модели каскада реакторов. За основу расчета были выбраны показатели процесса дегидрирования пропана, разработанные в Институте «Леннефтехим». Предполагали, что процесс дегидрирования пропана протекает в подвижном слое. В результате проведенного расчета были найдены оптимальные режимы работы четырех адиабатических реакторов, оценены размеры реактора и диаметр труб. Эта разработка имеет показатели на уровне процесса «Олефлекс», отличаясь от него составом катализатора.

Окислительное дегидрирование алканов $C_2 - C_4$

Окислительное дегидрирование низших парафинов является альтернативным путем получения олефинов. Прямое каталитическое дегидрирование низших алканов — обратимая эндотермическая реакция, и для получения значительных выходов алкенов ее проводят при высоких температурах. Высокие температуры вызывают протекание побочных реакций крекинга и коксообразования, что приводит к снижению селективности процесса и требует частой регенерации катализатора. Поскольку дегидрирование — реакция эндотермическая, необходим подвод тепла к реактору, что усложняет технологическую схему процесса. Окислительное дегидрирование решает эти проблемы: вследствие того что окислительные реакции экзотермические, для получения высоких выходов олефинов требуются более низкие температуры,

чем для прямого дегидрирования, т. к. присутствие окислителей (кислорода, диоксида углерода, закиси азота, иода и др.) позволяет снять термодинамические ограничения образования олефинов за счет удаления водорода из реакционной смеси. Преимуществом окислительного дегидрирования является также замедление коксообразования в присутствии окислителей, что приводит к увеличению срока службы катализаторов. В ИОХ РАН проводятся работы по изучению окислительного дегидрирования алканов C_3-C_4 в присутствии кислорода и диоксида углерода. Диоксид углерода содержится в существенных количествах в тех же месторождениях природного газа, что и парафины. Совместное их использование делает процесс окислительного дегидрирования весьма перспективным.

Сложность процесса окислительного дегидрирования заключается в том, что образующийся олефин легче окисляется, чем парафин, поэтому с конверсией селективность быстро уменьшается. Это не относится к этену, который достаточно устойчив. Образующиеся в ходе реакции оксиды углерода термодинамически более стабильны, чем олефины. Поэтому катализатор должен останавливать реакцию на стадии образования олефинов, не позволяя им превращаться в оксиды углерода.

В настоящее время катализаторы окислительного дегидрирования в присутствии кислорода делятся на три класса [20]:

1) катализаторы, основанные на восстанавливаемых металлических оксидах, — типичные оксиды переходных металлов. На них осуществляется окислительно-восстановительный механизм Марса и ван Кревелена [35]. Реакция в этом случае протекает на поверхности катализатора;

2) катализаторы, основанные на невозстанавливаемых металлических оксидах. В этом случае реакция начинается на поверхности катализатора, а затем переходит в газовую фазу;

3) катализаторы на основе благородных металлов, которые обычно используют для полного сгорания. При определенных условиях (кратком времени контакта) они могут становиться селективными катализаторами окислительного дегидрирования низших алканов.

Среди катализаторов первой группы наиболее часто используются объемные или нанесенные оксиды ванадия. В последние годы начали активно применять катализаторы на основе молибдена

и хрома [21—26]. Они, как правило, более селективны в окислительном дегидрировании низших алканов. В ИОХ РАН были проверены различные методы приготовления молибденовых и хромовых катализаторов и проведены их испытания в окислительном дегидрировании этана, пропана и изобутана в присутствии кислорода и диоксида углерода. Опыты проводили в проточных реакторах с хроматографическим анализом исходных веществ и продуктов реакции. Условия опытов в присутствии кислорода были следующие: 320—570°C, соотношение алкан:кислород 1,0:0,2—1,0:1,0. Были приготовлены и испытаны молибденовые катализаторы, нанесенные на различные носители (SiO_2 , TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , MgO—TiO_2), и соединения молибдена, марганца, кобальта и хрома (CoCrO_4 , $\text{Co}_{1,1}\text{CrO}_4$, $\text{Mg}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{CrO}_4$, $\text{Mn}_{0,95}\text{CrO}_4$, MnMoO_4 , MnCrO_4). Поскольку активность и селективность молибдатов переходных металлов в окислительном дегидрировании низших алканов зависит от соотношения металла и молибдена [27], были приготовлены молибдаты никеля, кобальта и марганца с различным соотношением Me:Mo. Это соотношение изменялось от 0,5 до 1,1; были приготовлены и испытаны молибдаты никеля $\text{Ni}_{0,5}\text{MoO}_4$, $\text{Ni}_{0,7}\text{MoO}_4$, $\text{Ni}_{0,9}\text{MoO}_4$, NiMoO_4 , $\text{Ni}_{1,1}\text{MoO}_4$ и аналогичные молибдаты кобальта и марганца. Оптимальным соотношением Me:Mo для никеля и марганца является 1,0, а для кобальта 0,9. В работах [24, 28—30] было показано, что введение щелочных и щелочно-земельных промоторов в молибдаты никеля приводит к увеличению селективности образования олефинов, при этом активность катализатора незначительно уменьшается. Как показали наши опыты, добавление бария в молибдат никеля положительного эффекта не давало. Максимальный выход пропилена (30%) при 57% селективности его образования был получен на $\text{Co}_{0,9}\text{MoO}_4$ при 560°C.

Молибденовые катализаторы относятся к катализаторам, на которых реакция идет по окислительно-восстановительному механизму. В этом случае состояние активного компонента определяется условиями реакции, а именно соотношением углеводорода и кислорода. Если кислорода мало в реакционной смеси, активный компонент находится в низшем окисленном состоянии. В избытке кислорода он находится в высшем окисленном состоянии, которое приводит к высокой активности, но меньшей селектив-

ности, чем на восстановленном катализаторе. Для нахождения оптимальных условий осуществления процесса и его механизма необходимо было изучить кинетику всех реакций, протекающих в системе. Были выбраны катализаторы NiMoO_4 , $\text{Co}_{0,9}\text{MoO}_4$ и MnMoO_4 и на них изучена кинетика окислительного дегидрирования изобутана [31]. Работ, посвященных кинетике этой реакции, практически нет. Кинетику реакции изучали в стационарной и нестационарной областях. Нестационарные методы для окислительного дегидрирования изобутана ранее не использовались. Кинетические опыты в стационарной области проводили в цельнопаяной проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении. В нестационарной области переходные процессы достижения стационарного состояния исследовали методом отклика [32—34]. Суть метода состоит в изучении состояния реакционной системы при резком изменении концентрации одного или обоих компонентов реакции. По форме полученных релаксационных кривых можно делать выводы о характере взаимодействия реагирующих веществ, о прочности их связывания с поверхностью, т. е. изучать механизм реакции. Опыты проводили в установке малого объема с масс-спектрометрическим анализом газовой смеси. Измеряли массовые числа, соответствующие метану, воде, кислороду, изобутану, диоксиду углерода и изобутену. В каждом опыте измеряли концентрацию только одного компонента реакции.

На рис. 4 приведены типичные зависимости концентраций основных продуктов реакции: изобутена и диоксида углерода от общей конверсии изобутана. Как видно из этих кривых, изобутен и диоксид углерода являются первичными продуктами реакции и характер изменения их концентраций различный. Выпуклая кривая изменения концентрации изобутена свидетельствует о том, что скорость его образования уменьшается с увеличением конверсии, а скорость образования диоксида углерода (кривая имеет вогнутый характер) возрастает с увеличением конверсии. Это означает, что диоксид углерода образуется не только из изобутана, но и из продукта реакции — изобутена, причем с большей скоростью. Об этом же свидетельствует изменение селективности по изобутену и диоксиду углерода от общей конверсии.

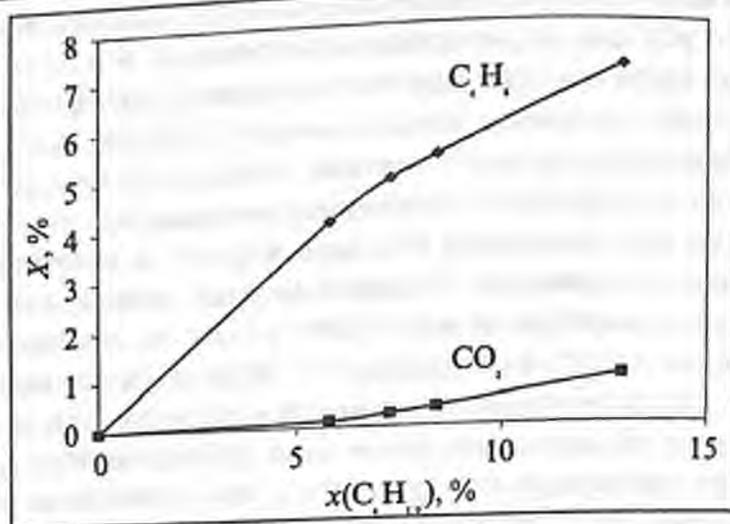


Рис. 4. Зависимость степени превращения x в изобутен и CO_2 от конверсии изобутана [$x(\text{C}_4\text{H}_{10})$]. $\text{Co}_0,9\text{MoO}_4$, 530°C .

Анализ данных приводит к следующей схеме возможных превращений в данной системе:

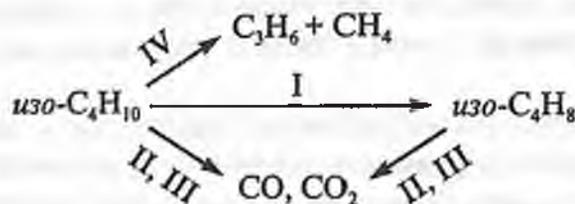


Схема 1. Возможные превращения изобутана на молибдатах кобальта, марганца и никеля

Для каждого из путей превращений были получены следующие кинетические уравнения, описывающие образование продуктов реакции:

1) изобутена

$$r_1 = k_1 \frac{P_{\text{C}_4\text{H}_{10}} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2} + k_1 P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}, \quad (10)$$

$$r_{II} = \frac{(k_{II} P_{C_4H_{10}} + k'_{II} P_{C_4H_8}) P_{O_2}^{0.5}}{P_{O_2}^{0.5} + k_2 P_{C_4H_8}}, \quad (11)$$

3) монооксида углерода

$$r_{III} = \frac{(k_{III} P_{C_4H_{10}} + k'_{III} P_{C_4H_8}) P_{O_2}^{0.5}}{P_{O_2}^{0.5} + k_2 P_{C_4H_8}}, \quad (12)$$

4) продуктов крекинга

$$r_{IV} = k_{IV} \frac{P_{C_4H_{10}}}{P_{O_2}^{0.5} + k_2 P_{C_4H_8}}. \quad (13)$$

Наблюдаемая скорость образования изобутена r'_I , с учетом его превращения в оксиды углерода, описывается следующим кинетическим уравнением:

$$r'_I = r_I - \frac{[(k'_{II} + k'_{III}) P_{C_4H_8}] P_{O_2}^{0.5}}{P_{O_2}^{0.5} + k_2 P_{C_4H_8}}. \quad (14)$$

Другие уравнения, например уравнения типа Лэнгмюра — Хиншельвуда для образования изобутена или уравнения с другими показателями степеней парциальных давлений в числителях и знаменателе кинетических уравнений, дали худшее согласие с экспериментальными данными. Согласно данным зависимостям, образование изобутена происходит вследствие окислительно-восстановительной реакции: изобутан восстанавливает поверхность катализаторов, реагируя с кислородом решетки с образованием кислородной вакансии, которая затем быстро заполняется за счет взаимодействия с газообразным кислородом. Образование же оксидов углерода происходит с участием хемосорбированного кислорода, т. е. в этих реакциях принимают участие разные формы кислорода.

Для всех трех катализаторов получены одинаковые по форме уравнения. Характер изменения кинетических параметров,

например селективности, также одинаков. Селективность образования изобутена уменьшается с уменьшением объемной скорости и увеличением температуры, а селективность в диоксид углерода имеет обратный характер, т.е. увеличивается с уменьшением объемной скорости и увеличением температуры.

Однако количественно кинетические параметры различаются. В табл. 7 приведены величины скоростей накопления изобутена, рассчитанные из уравнения (14), в одинаковых условиях.

Таблица 7

Значения скоростей реакции накопления изобутена
на молибдатах кобальта, марганца и никеля при $T = 470^\circ\text{C}$,
 $P_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,225 \text{ атм}$, $P_{\text{O}_2} = 0,079 \text{ атм}$

Катализатор	CoMoO ₄	MnMoO ₄	NiMoO ₄
$r \cdot 10^3$, моль/г·ч	15,0	9,3	5,2

Как видно, наибольшую активность в образовании изобутена проявляет молибдат кобальта, наименее активен молибдат никеля. Молибдат кобальта является и самым селективным катализатором в образовании изобутена. Молибдаты никеля и марганца имеют близкие селективности, однако молибдат никеля требует для стабильной работы большую концентрацию кислорода в исходной смеси. Он может стабильно работать только при соотношении кислород:углеводород не меньше 1, тогда как молибдаты кобальта и марганца стабильно работают при соотношениях 0,2 и выше.

Кинетическое уравнение предполагает определенный механизм, но одному и тому же уравнению могут соответствовать разные механизмы. Поэтому в наших работах для установления механизмов мы используем и другие методы, например нестационарные, изотопные, ИК-спектроскопические.

Форма релаксационных кривых достижения стационарного состояния с попеременным введением компонентов показывает характер их взаимодействия. В отклике, когда после воздуха и последующей продувки азотом введен изобутан, наблюдалось образование изобутена, а диоксид углерода не образовывался. Это значит, что в образовании изобутена и диоксида углерода участвуют

разные формы кислорода. После продувки азотом адсорбированного кислорода на поверхности не было, в реакции образования изобутена мог участвовать только кислород решетки катализатора. Об участии кислорода решетки свидетельствуют и отклики на ввод реакционной смеси на катализаторы, предварительно обработанные воздухом. Такой отклик на молибдате кобальта приведен на рис. 5.

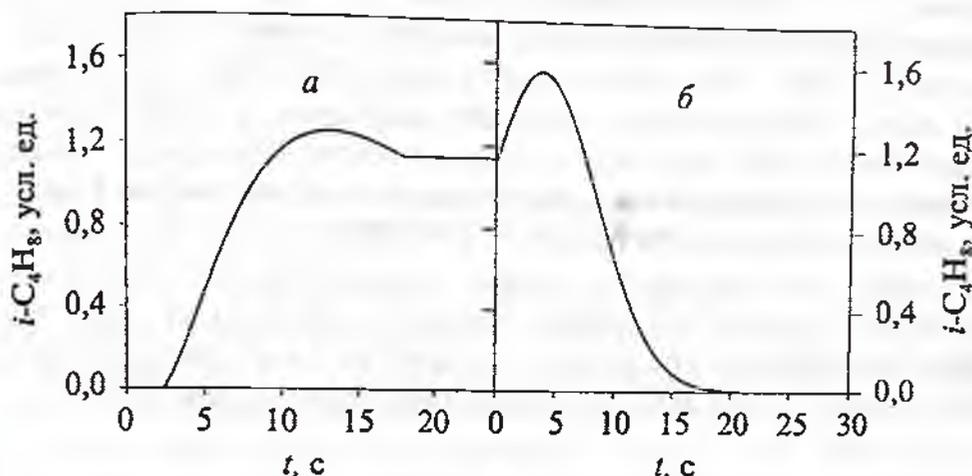


Рис. 5. Изменение концентрации изобутена на CoMoO_4 в отклике $(\text{N}_2 + \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10})$ (а) и $(\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10})/(\text{N}_2 + \text{O}_2)$ (б); 536°C , $P_{\text{O}_2}^0/P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^0 = 0,4$ (косая черта означает смену условий)

В откликах измеряли количество образующегося изобутена. На всех катализаторах имеется максимум. Самый растянутый максимум и самый длительный опыт на молибдате марганца. Это связано с тем, что на нем больше всего подвижного кислорода. На его вытеснение с поверхности изобутаном требуется время, поэтому образование изобутена начинается не сразу, а спустя некоторое время. Максимум связан с участием в реакции подвижного решеточного кислорода, концентрация которого, как и поверхностного кислорода, максимальна в начале опыта. Наименьшее замедление выхода изобутена наблюдается на молибдате никеля, где концентрация поверхностного кислорода наименьшая даже в случае большей концентрации кислорода в газовой фазе.

Аналогичные отклики, с измерением диоксида углерода, на разных катализаторах имеют различную форму, которая зависит от соотношения компонентов реакционной смеси и температуры.

Сравнение этих откликов позволяет судить о прочности связывания кислорода и изобутана в условиях проведения процесса.

На рис. 6 приведены отклики на ввод реакционной смеси на молибдате никеля после его обработки воздухом (а) и обратный отклик (б). По сравнению с аналогичными откликами на других катализаторах, обратный отклик (б), приведенный на рис. 6, имеет самый большой максимум. Образование максимума, который превышает стационарный уровень, связано с выгоранием кокса, образующегося при пропускании реакционной смеси. Данные опытов показывают, что наименьшее количество кокса в реакционной смеси образуется на молибдате марганца, а наибольшее на молибдате никеля, даже при большом избытке кислорода. Молибдат кобальта занимает промежуточное положение, но он ближе к молибдату марганца, чем никеля, т. е. изобутен, из которого образуется кокс, наиболее прочно связан с никелевым катализатором и наименее прочно с молибдатов марганца. Об этом же свидетельствуют и кинетические данные, полученные в стационарной области, и результаты ИК-спектроскопических исследований.

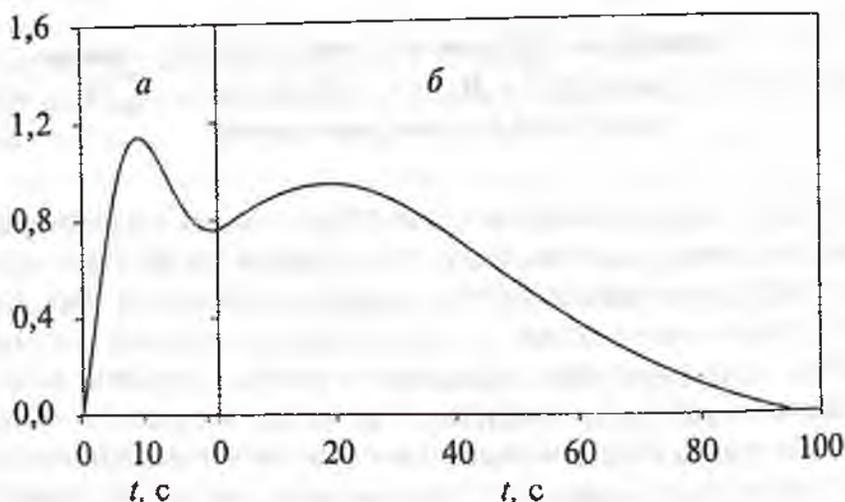


Рис. 6. Изменение концентрации CO_2 на NiMoO_4 в отклике $(\text{N}_2 + \text{O}_2)/(\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10})$ (а) и $(\text{O}_2 + \text{C}_4\text{H}_{10})/(\text{N}_2 + \text{O}_2)$ (б); 549°C , $P_{\text{O}_2}^0/P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}^0 = 1,0$

На основании совокупности полученных данных может быть предложена следующая схема образования изобутена (стадии 1 и 2), оксидов углерода (3—9) и продуктов крекинга (10 и 11).

1. $C_4H_{10} + [O] = C_4H_8 + H_2O + []$
2. $O_2 + 2[] = 2 [O]$
3. $O_2 + 2Z = 2 ZO$
4. $C_4H_{10} + 2ZO = C_4H_9OZ + OHZ$
5. $2OHZ = H_2O + ZO + Z$
6. $C_4H_9OZ + (8,5+n)OZ = nCO_2 + (4 - n)CO + 4,5 H_2O$ (II)
7. $C_4H_8 + ZO = C_4H_8OZ$
8. $C_4H_8OZ + ZO = C_4H_7OZ + OHZ$
9. $C_4H_7OZ + (6,5+n)OZ = nCO_2 + (4 - n)CO + 3,5 H_2O$
10. $C_4H_{10} + Z = C_3H_6Z + CH_4$
11. $C_3H_6Z = C_3H_6 + Z$

Схема 2. Механизм образования изобутена, оксидов углерода и продуктов крекинга при окислительном дегидрировании изобутана

Здесь [] — кислородные вакансии в решетке катализатора, [O] — заполненные вакансии, Z — свободный центр поверхности катализатора, ZO — кислород, хемосорбированный на поверхности. В этой схеме предполагается участие разных форм кислорода в образовании изобутена и продуктов окисления. Образование изобутена происходит вследствие окислительно-восстановительной реакции, которая основывается на предложенной Марсом и Ван Кревеленом модели [35]. Такая модель принимается в большинстве работ по окислительному дегидрированию низших парафинов. Согласно этой модели, стационарная концентрация кислорода и вакансий на поверхности катализатора поддерживается динамическим равновесием двух процессов: удаления кислорода с продуктами реакции в стадиях восстановления и окисления вакансий газообразным кислородом.

Скорости окисления и восстановления можно выразить следующим образом:

$$r_{\text{восст}} = k_{\text{восст}} P_{C_4H_{10}} \theta, \quad (15)$$

$$r_{\text{окисл}} = k_{\text{окисл}} P_{O_2} (1 - \theta), \quad (16)$$

где θ — концентрация кислородных вакансий.
При равновесии эти скорости равны и

$$\theta = \frac{k_{\text{окисл}} P_{O_2}}{k_{\text{окисл}} P_{O_2} + k_{\text{восст}} P_{C_4H_{10}}}. \quad (17)$$

Подставляя θ в уравнение (15), получаем следующее уравнение для скорости образования изобутена:

$$r = k_{\text{восст}} \frac{P_{\text{O}_2} P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{P_{\text{O}_2} + \frac{k_{\text{восст}}}{k_{\text{окисл}}} P_{\text{C}_4\text{H}_{10}}} \quad (18)$$

Сравнивая уравнения (18) и (10), можно видеть, что $k_1 = k_{\text{восст}}$, а $k_2 = k_{\text{восст}}/k_{\text{окисл}}$. Чем больше $k_{\text{окисл}}$, тем меньше k_2 и тем быстрее заполняются вакансии. Стабильно работает не тот катализатор, на котором много вакансий, а тот, у которого эти вакансии быстро заполняются при взаимодействии с газообразным кислородом. Концентрация кислорода не должна быть низкой, т. к. при этом происходит восстановление катализатора, на котором может идти коксообразование. Дезактивация катализатора начинается именно тогда, когда не могут быть заполнены вакансии. Но кислорода не должно быть очень много, поскольку при этом происходит окисление олефинов, что приводит к резкому снижению селективности процесса. Значения k_1 на всех изученных катализаторах близкие, в отличие от величин k_2 , которые значительно различаются на молибдатах кобальта, марганца и никеля. Так, значения константы k_1 при 500°C следующие: 0,65 (CoMoO_4), 1,6 (MnMoO_4) и 2,2 (NiMoO_4). На NiMoO_4 значение константы наибольшее, поэтому при малых концентрациях кислорода с углеводородом взаимодействует не только подвижный кислород, но и кислород решетки катализатора, вследствие чего происходит восстановление катализатора и интенсивное коксообразование. Поэтому стабильная работа катализатора возможна только при большой концентрации кислорода в газовой фазе. На MnMoO_4 подвижного кислорода много, но скорость заполнения вакансий недостаточная, чтобы процесс шел с высокой селективностью. На CoMoO_4 по видимому создаются самые оптимальные условия осуществления процесса.

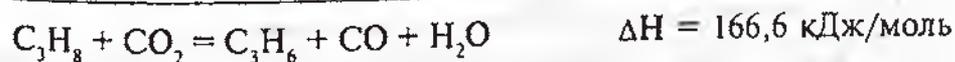
В реакции глубокого окисления происходит последовательное разрушение структур изобутана и изобутена при взаимодействии кислородсодержащих фрагментов с кислородом. Известно, что кислородсодержащие соединения окисляются быстрее и легче, чем углеводород [36, 37], поэтому медленными являются стадии 4 и 8, стадии 3, 5—7 и 9 быстрые, или равновесные.

Медленной стадией при образовании продуктов крекинга является стадия 10, стадия 11 быстрая. Исходя из теории стационарных реакций, предполагая медленными стадии 4, 8, 10, и считая, что реакция протекает в области средних покрытий поверхности катализатора, получаем уравнения, аналогичные найденным экспериментально.

Таким образом, изучение кинетики и механизма процесса позволило найти катализатор, наиболее активный и селективный в данном процессе и рекомендовать наилучшие условия работы изученных катализаторов.

На молибдате кобальта создаются самые благоприятные условия осуществления процесса: кислородные вакансии быстро восстанавливаются газообразным кислородом, кокса образуется мало, и он может стабильно работать с высокой селективностью в течение длительного времени. Для его работы не требуется большой избыток кислорода, как в случае молибдата никеля, поэтому его производительность может быть выше, чем других катализаторов.

Окислительное дегидрирование в присутствии диоксида углерода было изучено для пропана и этана. Диоксид углерода действует как мягкий окислитель. Кроме того он является разбавителем, понижая парциальное давление углеводорода, что приводит к смещению равновесия в сторону образования олефинов. Однако если окисление водорода кислородом сопровождается сильным выделением тепла, и его совмещение с реакцией дегидрирования алканов делает суммарный процесс сильно экзотермическим, то взаимодействие диоксида углерода с водородом — слабо эндотермическая реакция, и ее совмещение с реакцией дегидрирования не переводит суммарный процесс в экзотермический [38], как это можно видеть из приведенных ниже уравнений для окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO_2 :



В лаборатории была проделана большая работа по подбору эффективных катализаторов окислительного дегидрирования этана и пропана в присутствии диоксида углерода. Среди испытанных наилучшими оказались нанесенные хромовые катализаторы.

Содержание хрома менялось от 1,0 до 8,0 вес.%. Оптимальное содержание хрома составляло 5,0—7,5 вес.%. Были изучены следующие носители: силикагель, галюмин, сибунит, силикалиты, различные угли (АГ-2, АГ-3, АГ-5, АГН-1, АГН-3, АГМ, СКД-515) и углеродное волокно (АНМ).

На рис. 7 представлены зависимости селективностей образования пропена и этена и конверсии пропана от объемной скорости при окислительном дегидрировании пропана с диоксидом углерода на хромовом катализаторе на силикалите. Видно, что величины селективностей достаточно высокие даже при больших конверсиях пропана и высоких объемных скоростях. Катализатор сохранял свою активность в течение 40 час. В табл. 8 приведены наилучшие показатели, полученные нами при окислительном дегидрировании пропана в присутствии диоксида углерода. Показатели процесса на наших катализаторах: для окислительного дегидрирования пропана в присутствии воздуха (конверсия 30%, селективность по пропену 57%, а суммарная селективность по олефинам 69%) и CO_2 (конверсия 66%, селективность по пропену и 69% по олефинам) находятся на уровне лучших показателей для этих процессов.

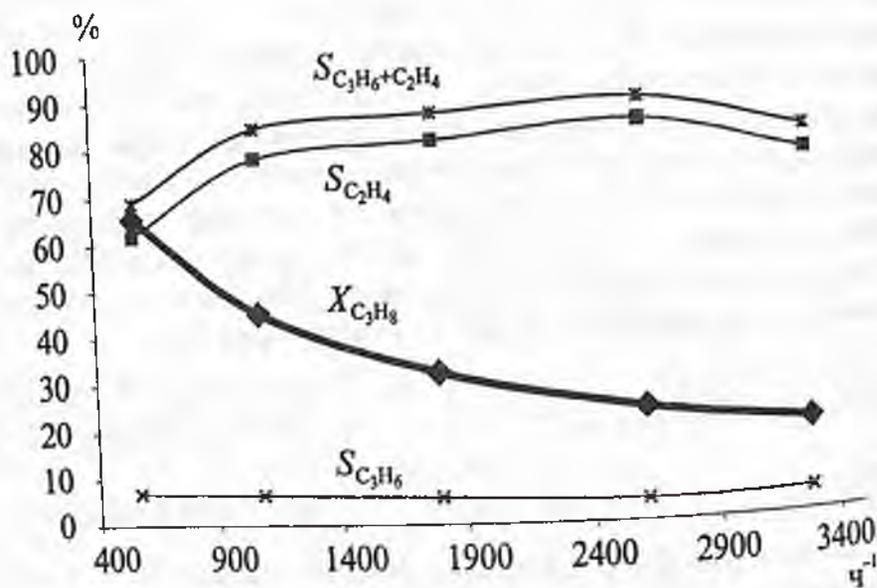


Рис. 7. Зависимость селективностей образования пропена и этена и конверсии пропана от объемной скорости, 7,5% Cr/силикалит, 575°C. Исходная смесь $\text{C}_3\text{H}_8:\text{CO}_2:\text{He} = 1:2:7$

Показатели процесса окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода на хромовых катализаторах

Катализатор	Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	$X_{C_3H_8}$, %	Селективность по пропену, % $S_{C_3H_6}$	$S_{C_3H_6+C_2H_4}$
7,5% Cr/ силикалит	525	470	44,0	80,3	82,0
	575	570	65,5	61,8	68,7
5,0% Cr/ силикалит-М	600	630	60,1	57,8	65,8
5,0% Cr/ актив. уголь	550	1500	53,2	70,2	70,2
7,5% Cr/ актив. уголь	600	1000	69,2	51,7	62,7

Заключение

При постановке исследований по дегидрированию алканов предполагалось, что применение окислителей, снимающее термодинамические ограничения, позволит получать олефины при более низких температурах и с более высокими выходами, чем при обычном дегидрировании. Однако пока это осуществить не удалось. Выходы олефинов при окислительном дегидрировании обычно ниже, чем разрешенные термодинамикой для обычного дегидрирования при соответствующих температурах.

Уменьшить степень образования продуктов окисления — оксидов углерода, можно путем правильного выбора катализатора и условий процесса, но, по-видимому, только в ограниченных пределах. Это можно объяснить тем, что продукты дегидрирования, олефины, более реакционноспособны, чем исходный алкан, и подвергаются последующим превращением в нежелательные продукты. При использовании более мягкого окислителя (диоксида углерода) можно достигнуть степеней превращения близких к равновесным при высоких температурах. Однако здесь более важна природа образующегося продукта. Когда в результате реакции образуется устойчивое к воздействию окислителя соединение, например этен, достигаются высокие селективности и выходы

целевых продуктов в достаточно жестких условиях. Для окислительного дегидрирования в присутствии кислорода должен быть найден катализатор, имеющий промежуточную восстанавливаемость, слабую Льюисовскую кислотность, высокую подвижность кислорода и работать при невысокой температуре. Таковы требования к селективному катализатору. Сейчас большие надежды возлагают на применение катализаторов на основе благородных металлов, нанесенных на керамические монолиты [39, 40]. Они работают при высоких температурах и малых временах контакта, порядка миллисекунд. Данный процесс проводят в реакторе, работающем в автотермическом режиме, за счет выделяющегося тепла. Смесь алкана и воздуха подают на предварительно подогретый катализатор, требуемая температура устанавливается в течение нескольких секунд. Проведенный технико-экономический расчет процесса окислительного дегидрирования пропана в присутствии воздуха на алюмоплатиновых катализаторах и сравнение его с затратами в процессе прямого дегидрирования пропана ЮОР [41] показали, что первый процесс может конкурировать с процессом ЮОР только в том случае, если речь идет о получении смеси олефинов в окислительном дегидрировании. Если целью производства является пропен, то окислительное дегидрирование не может быть альтернативным прямому дегидрированию ни по расходу энергии, ни по расходу сырья.

То есть обычное дегидрирование, обеспечивающее высокую селективность, по-видимому пока предпочтительнее, чем дегидрирование в присутствии кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark R.G., Gussow S., Schwarts W.A. The Sixth Congr. Petrochem., Argent., 1982. Houdry Technology Reports № 4003.
2. Огородников С.К. Производство мономеров синтетического каучука / В кн.: Справочник нефтехимика. Изд. Химия, 1978.— Т. 2.— С. 349.
3. Vora B.V., Imai T. Hydrocarbon Processing. 1982. V.61. № 4. P. 171.
4. Pujado P.R., Vora B.V. Hydrocarbon Processing. 1990. V.69. № 3. P. 65.
5. Bhasin M.M., McCain J.H., Vora B.V., Pujado P.R. Applied Catalysis A: General. 2001. V. 221. № 1-2. P. 397.

6. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Гудков Б.С., Киперман С.Л., Коган С.Б. Кинетика и катализ.— 1986.— Т.27.— № 6.— С. 1365.
7. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Гудков Б.С., Костюковский М.М., Киперман С.Л., Подклетнова Н.М., Коган С.Б., Бурсиан Н.Р. Кинетика и катализ.— 1986.— Т.27.— № 6.— С. 1371.
8. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Подклетнова Н.М., Коган С.Б. Кинетика и катализ.— 1988.— Т.29.— № 5.— С. 1146.
9. Лок Л.К., Гудков Б.С., Гайдай Н.А., Киперман С.Л. Кинетика и катализ.— 1990.— Т.31.— № 3.— С. 619.
10. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш. Подклетнова Н.М., Коган С.Б. Кинетика и катализ.— 1991.— Т.32.— № 1.— С. 72.
11. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш. Кинетика и катализ.— 1993.— Т.34.— № 3.— С. 509.
12. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш. Подклетнова Н.М., Коган С.Б., Георгиевский В.Ю. Кинетика и катализ.— 1993.— Т.34.— № 4.— С. 677.
13. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш., Новиков П.Б. Кинетика и катализ.— 1995.— Т.36.— № 4.— С. 550.
14. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш. Кинетика и катализ.— 1995.— Т.36.— № 4.— С. 558.
15. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш. Подклетнова Н.М., Георгиевский В.Ю. Кинетика и катализ.— 1995.— Т.36.— № 4.— С. 564.
16. Лок Л.К., Гайдай Н.А., Киперман С.Л., Тхоанг Х.Ш. Кинетика и катализ.— 1996.— Т.37.— № 6.— С. 851, 858.
17. Киперман С.Л., Гаджи-Касумов В.С. Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1965.— № 6.— С. 1110.
18. Коган С.Б., Подклетнова Н.М., Илясова А.С., Бурсиан Н.Р. Журнал прикладной химии.— 1983.— № 8.— С. 1832.
19. Коган С.Б., Подклетнова Н.М., Оранская О.М., Семенская И.В., Бурсиан Н.Р. Кинетика и катализ.— 1981.— Т.22.— № 3.— С. 663.
20. Savani F., Trifiro F. Catal.Today.— 1999.— V.51.— № 3-4.— P. 561.
21. Rosso R., Kaddouri A., Anouchinsky R., Mazzocchia C., Gronchi P., Centola P. J. Molec. Catalysis A: Chemical.— 1998.— V.135.— № 2.— P. 181.
22. Abello M.C., Gomez M.F., Ferretti O. Applied Catalysis A: General.— 2001.— V. 207.— № 1-2.— P. 421.

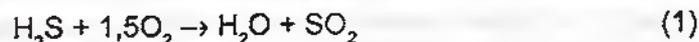
23. *Grzybowska B., Sloczynski J., Grabowski R., Keromnes L., Wcislo K., Bobinska T.* Applied Catalysis A: General.— 2001.— V. 209.— № 1-2.— P. 279.
24. *Madeira L.M., Hermann J.M., Disder J., Portela M.F., Freire F.G.* Applied Catalysis A: General.— 2002.— V. 235.— № 1-2.— P. 1.
25. *Abello M.C., Gomez M.F., Ferretti O.* Catalysis Letters.— 2003.— V. 87.— № 1.— P. 43.
26. *Jibril B.Y., Al-Zahrani S.M., Abasaeed A.E., Hughes R.* Catalysis Letters.— 2003.— V. 87.— № 3.— P. 121.
27. *Yoon Y.S., Suzuki K., Hayakawa T., Hamakawa S., Shishido T., Takehira K.* Catalysis Letters.— 1999.— V. 59.— № 2.— P. 165.
28. *Martin-Aranda R.M., Portela M.F., Madeira L.M., Freire F., Oliveira M.* Applied Catalysis A: General.— 1995.— V. 127.— № 1-2.— P. 201.
29. *Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C., Kaddouri A., Anouchinsky R.* Catalysis Today.— 1998.— V. 40.— № 2-3.— P. 229.
30. *Liu Y., Wang J., Zhou G., Xian M., Bi Y., Zhen K.* React. Kinet. Catal. Lett.— 2001.— V. 73.— № 2.— P. 199.
31. *Агафонов Ю.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А.* Кинетика и катализ.— 2001.— Т. 42.— № 6.— С. 899.
32. *Bennet C.O.* Catal. Rev.- Sci. Eng.— 1976.— V. 13.— № 1-2.— P. 121.
33. *Kobayashi H., Kobayashi M.* Catal. Rev.- Sci. Eng.— 1974.— V. 10.— № 2.— P. 139.
34. *Kobayashi M.* Chem. Eng. Sci.— 1982.— V. 37.— № 2.— P. 393.
35. *Mars J., van Krevelen D.V.* Chem. Eng. Sci. Special Suppl.— 1954.— V. 3.— P. 41.
36. *Некрасов Н.В., Слинкин А.А., Кучеров А.В., Брагина Г.О., Кацман Е.А., Киперман С.Л.* Кинетика и катализ.— 1997.— Т. 38.— № 1.— С. 90.
37. *Некрасов Н.В., Ботавина М.А., Сергеева Т.Ю., Дряхлов А.С., Киперман С.Л.* Кинетика и катализ.— 1998.— Т. 39.— № 6.— С. 1543.
38. *Исагулянец Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегаард Й.* Российский химический журнал.— 2000.— Т. 44.— № 2.— С. 69.
39. *Liebmann L.S., Schmidt L.D.* Applied Catalysis A: General.— 1999.— V. 176.— № 1-2.— P. 93.
40. *Sadykov V.A., Pavlova S.N., Saputina N.F., Zolotarski I.A., Pakhomov N.A., Moroz E.M., Kuzmin V.A., Kalinkin A.V.* Catalysis Today.— 2000.— V. 61.— № 1-4.— P. 93.
41. *Wolf D., Dropka N., Smejkal Q., Bayevskaya O.* Chem. Eng. Sci.— 2001.— V. 56.— № 2.— P. 713.

ПЕРЕДОВОЙ ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОВОЙ СЕРЫ

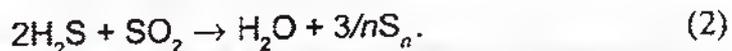
Главной целью совершенствования процесса производства газовой серы по методу Клауса является увеличение глубины ее извлечения из сырья (кислых газов).

Традиционная схема установки Клауса, включающая одну термическую и две-три каталитических ступени конверсии сероводорода, способна обеспечить степень извлечения серы η не более 98%. В то же время по современным европейским нормам величина степени извлечения серы для установок производительностью более 50 т серы в сутки должна составлять не менее 99,5%. Поэтому для повышения степени извлечения серы традиционная схема процесса Клауса дополняется узлом доочистки хвостовых отходящих технологических газов.

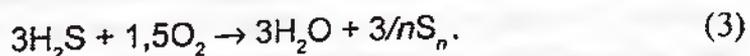
По простейшей модели процесс Клауса протекает по следующей схеме. Одна треть исходного количества сероводорода сгорит в топке котла-утилизатора по реакции



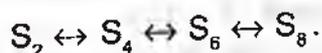
а оставшийся сероводород (две трети) реагирует с образовавшимся по реакции (1) сернистым ангидридом в каталитическом конвертере:



Уравнение суммарной реакции



Поскольку реакции (1)–(3) сильно экзотермичны, равновесная степень конверсии в серу возрастает с понижением температуры, проходя через минимум в области 800 К, что связано с комбинацией молекул газообразной серы:



Поэтому для повышения эффективности суммарного процесса его конечные каталитические стадии проводятся при возможно более низких температурах.

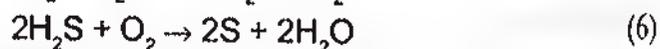
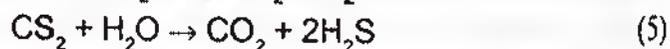
Помимо поддержания температурного режима к задачам оптимизации процесса производства серы относятся:

- поддержание точного стехиометрического расхода воздуха по реакции (3);
- применение высокоактивных катализаторов.

К числу процессов, основанных на углублении протекания реакции (2), позволяющих достичь степени извлечения серы более 99,0 %, можно отнести процесс «Сульфрен». Сущность процесса заключается в дополнении установок Клауса каталитической ступенью для проведения реакции (2) при температуре ниже температуры конденсации паров серы в слое катализатора-адсорбента. Недостатком процесса является неполная конверсия в серу сероорганических соединений и чувствительность к нарушению стехиометрии суммарной реакции (3).

Дальнейшим усовершенствованием процесса «Сульфрен», направленным на повышение эффективности очистки газов, содержащих повышенное количество COS и CS₂, является разработанный фирмой «Лурги» процесс «Гидросульфрен» [1, 2].

В этом процессе схема традиционного способа «Сульфрен» дополняется узлом предварительного гидролиза сероорганических соединений с последующим прямым окислением избыточного сероводорода до элементарной серы по реакциям:



Эти реакции протекают в реакторе гидролиза на поверхности активированного титано-оксидного катализатора. На входе во вторую ступень процесса, представляющую собой стандартный узел «Сульфрен» в технологическом газе, поддерживается соотношение $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2 = 2$.

Газ после установки Клауса с температурой 130°C нагревается в печи 4 до температуры 250—300°C и поступает в реактор гидролиза 1, где его температура повышается до 300—350°C благодаря экзотермичности реакций (4)—(6).

Процесс «Гидросульфрен» реализован в 1993 г. на промышленной установке нефтехимического комбината в г. Плоцк, Польша.

В более поздней работе [3] описана схема без добавления воздуха на ступень гидролиза. Ступень Клауса ведется с некоторым

избытком окислителя, а избыточный сернистый ангидрид на ступени гидролиза реагирует с образовавшимся по реакциям (4) и (5) сероводородом при температуре 300°C по реакции (2). По такой схеме сооружена установка на НПЗ в г. Лойна (Германия) с гарантированной степенью извлечения серы 99,5% (рис. 1).

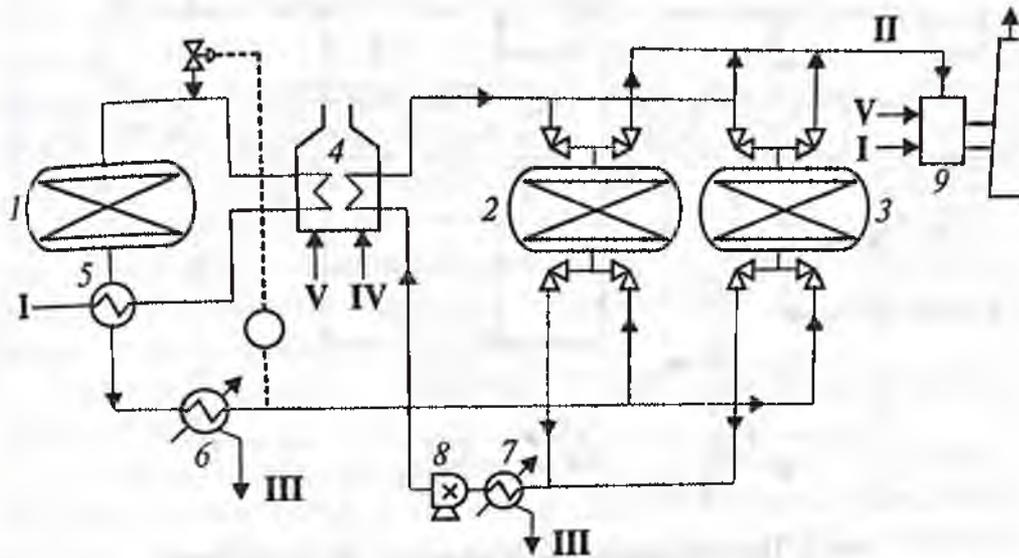


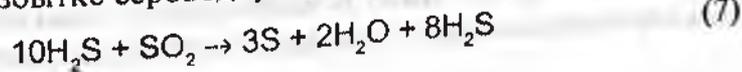
Рис. 1. Принципиальная схема процесса «Гидросульфрен»:

1 — реактор гидролиза и окисления; 2 и 3 — реакторы «Сульфрен»; 4 — печь; 5 — теплообменник; 6 и 7 — конденсаторы; 8 — нагнетатель; 9 — дымовая труба. I — хвостовой газ Клауса; II — очищенный хвостовой газ; III — сера; IV — воздух; V — топливный газ

Еще одной реализованной разновидностью данной технологии является процесс «Доксосульфрен» [2, 3, 4]. Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 2.

Сущность процесса заключается в следующем.

Узел Клауса переводится в режим работы с небольшим недостатком окислителя. Поэтому хвостовой газ после ступени «Сульфрен» содержит примерно 0,25% сероводорода и 0,025% сернистого ангидрида. К этому газу подмешивают определенное количество воздуха (соотношение O_2/H_2S примерно вдвое превышает стехиометрическое, равное 0,5) и направляют в каталитический реактор ДОХО. На поверхности катализатора «Сульфрен» при значительном избытке сероводорода протекает реакция



Оставшийся сероводород окисляется до элементарной серы на катализаторе DOXO по уравнению

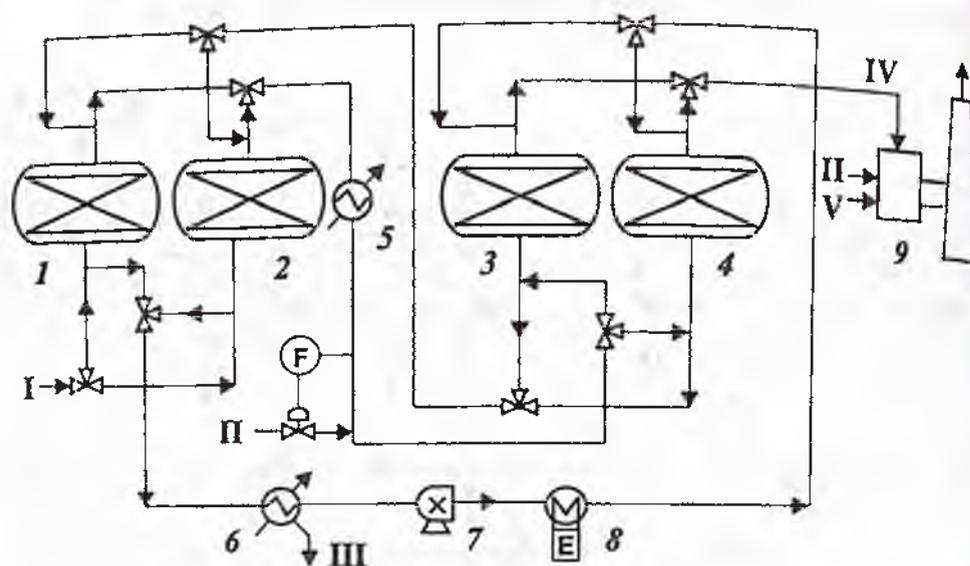
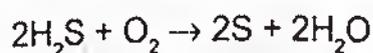


Рис. 2. Принципиальная схема процесса «Доксосульфрен»:

1 и 2 — реакторы «Сульфрен»; 3 и 4 — реакторы «Доксосульфрен»; 5 — холодильник; 6 — конденсатор; 7 — воздуходувка; 8 — электроподогреватель; 9 — дымовая труба.

I — хвостовой газ Клауса; II — воздух; III — сера; IV — очищенный хвостовой газ; V — топливный газ

За счет окисления части SO_2 в слое катализатора DOXO образуется серная кислота, количество которой зависит от типа используемого катализатора. В качестве катализатора может применяться активированный уголь (первоначальная версия процесса под названием «Карбосульфрен»). Последующий опыт показал, что в ряде случаев более предпочтительным является применение неорганических катализаторов, например импрегнированного оксида алюминия.

Был испытан ряд катализаторов на основе оксида алюминия с пропиткой различными солями переходных металлов. В результате был выбран катализатор DOXO2, разработанный фирмой «Рон Пуленк».

В опытах на пилотной установке было показано, что за девять циклов окисления/регенерации общей продолжительностью око-

до 50 час, конверсия до серы на ступени DOXO снизилась, в худшем случае, с 95% до 80. Это означает, что при конверсии после ступени «Сульфрен» 99% общая степень извлечения будет составлять 99,8%.

Процесс «Доксосульфрен» реализован на двух промышленных установках в Германии в 1996 г. Установка на НПЗ в г. Нойштадт обрабатывает газ после двухреакторной линии Клауса с узлом «Сульфрен». Производительность установки по технологическому газу 3700 м³/ч, по сере 54 т/сут. Узлы «Сульфрен» и «Доксо» имеют общий контур регенерации.

Установка «Доксосульфрен» на НПЗ Рур-Ойл в г. Гельзенкирхен-Хорст перерабатывает отходящий газ после двух линий Клауса. Между ступенями «Сульфрен» и «Доксосульфрен» установлена дополнительная газодувка и для ступени «Доксо» предусмотрен отдельный контур регенерации.

Ступени «Доксо» в г. Нойштадт и Хорст заполнены катализатором DOXO2.

По результатам исследования работы установки в г. Хорст степень конверсии в серу в процессе «Доксосульфрен» составляет от 70 до 90%. Общая степень извлечения серы в опытном пробеге составила 99,83%.

Для повышения эффективности извлечения серы до 99,9% установку «Доксосульфрен» дополняют ступенью гидролиза сероорганических соединений.

Процессы типа «Сульфрен» существенно менее затратны по сравнению с процессом типа SCOT, основанным на восстановлении всех остаточных сернистых соединений до сероводорода и абсорбции образовавшегося H₂S растворами аминов, и обеспечивающим величину степени извлечения серы не менее 99,8%.

По данным работы [4], капиталовложения и эксплуатационные затраты для рассматриваемых процессов составляют (в % от затрат на установку «SCOT» с существующим узлом регенерации раствора) следующие величины.

	Сульфрен	Гидро-сульфрен	Доксо-сульфрен
Капиталовложения	45	60	90
Эксплуатационные расходы	25	40	60

ЛИТЕРАТУРА

1. *Willing W., Lindner Th.* Lurgi's TGT Processes and New Operational Results from Sulfreen Plants, «Sulphur 94». — Conference in Tampa, USA, Nov. 6 — 9, 1994.
2. *Bandell G., Willing W.* The Doxosulfreen tail gas process-meeting enhanced sulfur emissions standards, «Sulphur 96». — Conference in Vancouver, Canada, Oct. 20 — 23, 1996.
3. *Savin S., Nougayrede J.* New developments in sulfur recovery process technology. *Hydrocarbon Eng.*, Apr. 1998, p. 54 — 56.
4. *Huder K.* Doxosulfreen 99.9%—results and comparison with amine tail gas treatment, «Sulphur 99». — Conference in Calgary, Canada, Oct. 19 — 23, 1999.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОВОЙ СЕРЫ

На двух российских газоперерабатывающих заводах используют одинаковую технологию получения серы из сероводорода — модифицированный двухреакторный процесс Клауса с прямым потоком и установки доочистки отходящего газа по методу «Сульфрен» с тремя реакторами.

Основной показатель работы установки, определяющий ее эффективность — степень извлечения серы, зависит от двух независимых переменных:

- технологических параметров режима работы;
- активности катализатора.

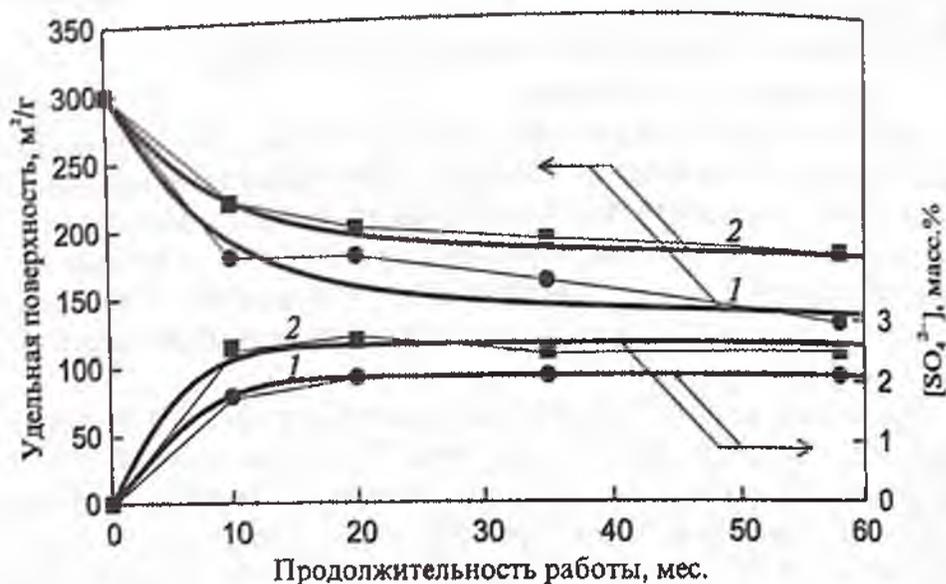
Рабочие параметры режима — соотношение объемных расходов кислого газа и воздуха, температура в реакторах и конденсаторах серы — относительно устойчивы и зависят только от степени стабилизации состава и расхода кислого газа и уровня используемой системы автоматического управления процессом. Контроль за этими параметрами и их регулирование осуществляются непрерывно.

Изменение состояния катализатора происходит под действием реакционной среды и температуры. Причины, которые ответственны за дезактивацию алюмоксидного катализатора, известны и широко описаны в литературе. Это — сульфатация и уменьшение удельной поверхности катализатора. И хотя исследований этих характеристик и их влияния на активность катализатора довольно много, ни одно из них не отвечает на вопрос: при каких значениях удельной поверхности и содержании сульфатов катализатор следует заменить.

Наиболее заметно пористо-структурные характеристики и состав алюмоксидного катализатора изменяются в первый год эксплуатации, а затем, вплоть до 6 лет, остаются практически постоянными (рис. 1). Как такое изменение свойств влияет на активность катализатора? И может ли постоянство характеристик свидетельствовать о таком же постоянстве активности? Ответить на эти вопросы могут только показатели работы реакторов.

Обычно активность катализатора характеризуют достигаемой в реакторе степенью конверсии сероводорода, которую определяют

либо по перепаду температуры, либо по концентрации H_2S на входе и выходе реактора. Однако понятно, что любое отклонение в режиме работы установки изменит наблюдаемую конверсию H_2S , что можно наглядно проиллюстрировать на примере работы реакторов (табл. 1). Как видно, независимо от срока эксплуатации катализатора на степень конверсии H_2S существенно влияет соотношение H_2S/SO_2 : при остальных одинаковых параметрах режима этот показатель может составлять и 60, и 98%; повышение входной концентрации H_2S приводит к росту конверсии H_2S ; при низких концентрациях основное значение имеет температура.



1 — первый реактор, 2 — второй реактор

Рис. 1. Изменение свойств алюмооксидного катализатора за время промышленной эксплуатации

В табл. 1 также приведены сведения о суммарной конверсии сернистых соединений в реакторе. Эта информация более существенна, т. к. учитывает соотношение H_2S/SO_2 и превращение сероорганических соединений. Однако и она не позволяет оценить степень дезактивации катализатора: независимо от срока его эксплуатации степень конверсии сернистых соединений изменяется в интервале 47—74%, а разделить влияние отдельных парамет-

ров режима и возможной дезактивации катализатора на это изменение невозможно.

Таблица 1

Достижимая степень конверсии сернистых соединений в реакторах установок получения серы Астраханского и Оренбургского ГПЗ

№ п/п	Параметры технологического режима на входе в реактор				Степень конверсии, %		Срок эксплуатации катализатора, мес.
	концентрация, об.%		H ₂ S / SO ₂	температура, °C	α H ₂ S	α ΣS**	
	H ₂ S	ΣS**					
1	7,1	11,2	2,1	247	57,6	66,0	5
2	3,2	6,5	1,1	250	97,5	61,0	10
3	3,0	3,9	3,4	250	58,7	47,5	22
4	11,0	17,3	2,0	245	69,0	69,0	35
5	6,1	10,3	1,6	220	72,0	73,7	44
6	2,5	3,9	2,0	211	70,5	69,9	55

* — концентрация измерена в сухом газе;

** — суммарная концентрация (H₂S+SO₂+COS+2CS₂).

В итоге получается, что даже зная показатели работы реакторов, состав и пористо-структурные характеристики катализатора в этих реакторах, мы не в состоянии ответить на вопрос, может ли эксплуатация катализатора продолжаться или его следует заменить.

Понятно, что необходим другой критерий сравнения, не зависящий от условий и уровня поддержания технологического режима. Таким критерием должна стать степень приближения достижимой конверсии сернистых соединений в реакторе к максимально возможной в условиях этого реактора. Поскольку реакция взаимодействия H₂S и SO₂ обратима, их конверсия на каждой стадии процесса ограничивается термодинамическим равновесием, а определение максимально возможного превращения сводится к расчету равновесных параметров в условиях конкретного реактора. С этой точки зрения в табл. 2 рассмотрены результаты, приведенные в табл. 1. Как видно, во всех реакторах достижимая конверсия сернистых соединений практически равна максимально возможной.

В чем ценность полученной информации? Во-первых, активность катализатора во всех рассмотренных случаях остается достаточной

Оценка состояния катализатора в реакторах установок получения серы (номера примеров из табл. 1), %

№ п/п	Степень конверсии сернистых соединений		Степень приближения к равновесию
	реальная	по равновесию	
1	66,0	69,0	96
2	61,0	61,7	99
3	47,5	47,5	100
4	69,0	71,3	97
5	73,7	73,7	100
6	69,9	71,0	98

для достижения равновесного превращения сернистых соединений. Во-вторых, разница в уровнях достигаемой конверсии сернистых соединений обусловлена разницей параметров режима работы. И это означает, что катализаторы во всех реакторах находятся в нормальном рабочем состоянии и их эксплуатация может быть продолжена, а повышение эффективности установки имеет техническое решение — определение и либо устранение нарушений технологического режима, либо установление более благоприятного режима.

Однако, на наш взгляд, очень важно понимать, что установка — не сочетание последовательных ступеней, а единый процесс, обеспечивающий протекание обратимой реакции. Поэтому изменение в работе одной из ступеней, даже направленное на улучшение ее показателей, совсем необязательно приведет к повышению эффективности установки. Поэтому оценку работы отдельных ступеней следует рассматривать только с одной точки зрения — как работа этой ступени влияет на конечный результат. И замену катализатора следует проводить в тот момент, когда его активность становится лимитирующим фактором в достижении требуемой степени извлечения серы, на наших заводах — 99,4%.

На примере одного из вариантов технологического режима рассмотрим, как степень приближения к равновесию в реакторах Клауса влияет на степень извлечения серы после установок доочистки (рис. 2).

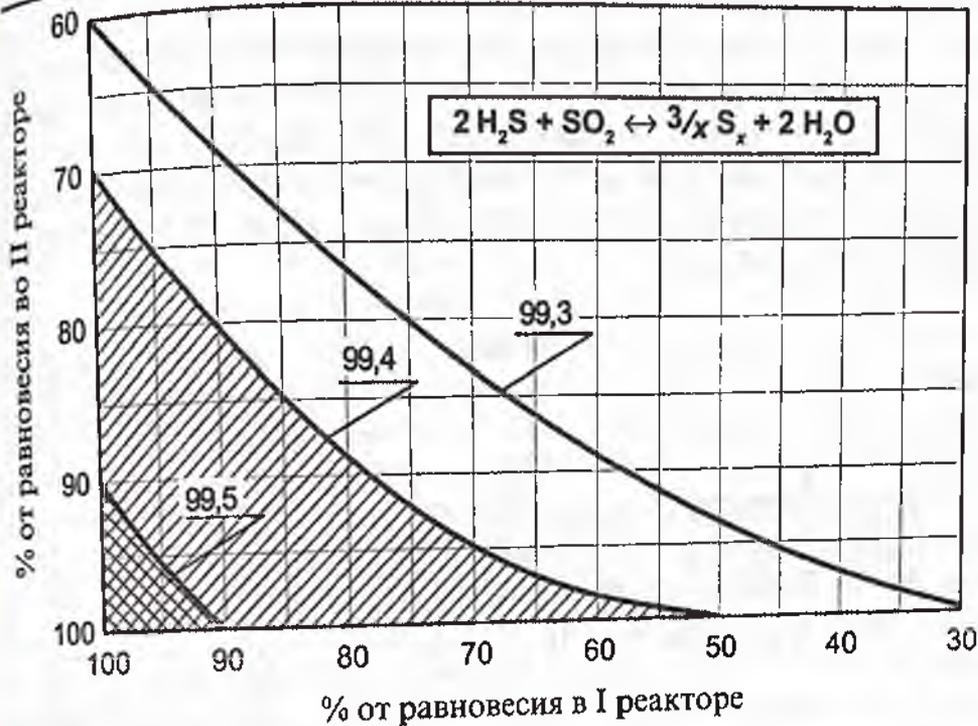


Рис. 2. Зависимость степени извлечения серы от степени приближения к равновесию в реакторах Клауса

Любые сочетания параметров работы реакторов внутри заштрихованной области на графике позволяют обеспечить минимально допустимый уровень извлечения серы. Но только работа обоих реакторов вблизи равновесия обеспечит эффективность установки выше 99,5%. Вклад второго реактора в конечный показатель более значителен, чем первого. Но вопрос замены катализатора следует решать комплексно, с учетом работы обоих реакторов. Сигналом к замене будет сочетание показателей реакторов внутри пограничной области (меньше 99,4%, но больше 99,3).

Такой подход к анализу эффективности установок на Астраханском ГПЗ позволил повысить степень извлечения серы до 99,56%, а срок службы катализатора продлить, по крайней мере, на 100%.

Предложенная система оценки состояния катализатора дает возможность сравнивать эффективность разных катализаторов в реальных реакторах, в том числе катализаторов специального назначения, независимо от условий их работы и уровня поддержания технологического режима. Например, при оценке эффективности защитных катализаторов.

Защитные катализаторы АМ и АМ-131 являются проектными для установок Клауса и «Сульфрен» российских ГПЗ, однако при одинаковой технологии установки различаются загрузкой реакторов (рис. 3). Проектный защитный катализатор АМ используют в качестве лобового слоя в первом и частично во втором реакторах установок Клауса на АГПЗ, а эти же реакторы на ОГПЗ работают без защитного слоя.

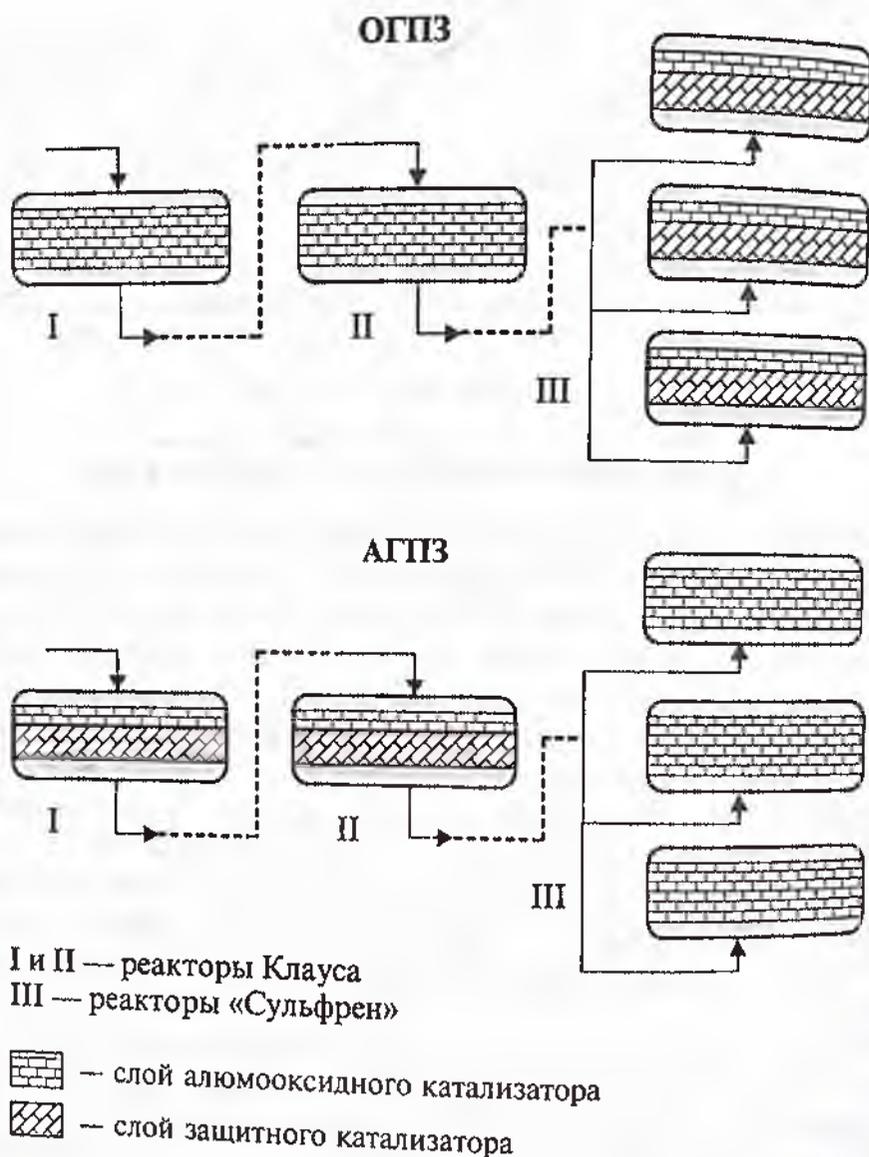


Рис. 3. Распределение защитного катализатора в реакторах установок получения серы Оренбургского и Астраханского ГПЗ

Напротив, на установках доочистки ОГПЗ от 45 до 70 масс.% загрузки реакторов составляет защитный катализатор АМ-131, а реакторы «Сульфрен» АГПЗ загружены только алюмоксидным катализатором. При этом марки проектных алюмоксидных катализаторов основного слоя для реакторов Клауса (CR) и «Сульфрен» (А 2/5) на обоих заводах одинаковы. Такое различие в распределении защитного катализатора по реакторам, при прочих равных условиях эксплуатации, в первую очередь вызывает сомнение в обоснованности проектных загрузок. Но, с другой стороны, дает уникальную возможность определить роль защитного катализатора в разных реакторах и его способность влиять на срок службы основного катализатора. Для этого достаточно сопоставить степень дезактивации алюмоксидных катализаторов, работающих в одинаковом температурном режиме с защитным слоем и без него. Для сравнения выбраны реакторы с большим сроком эксплуатации катализатора: в табл. 3 приведены показатели первых реакторов установок Клауса и в табл. 4 — реакторов «Сульфрен». Поскольку снижение активности катализатора в результате «сульфатации» в первую очередь влияет на степень превращения сероуглерода и серооксида углерода, состояние катализатора в I реакторе Клауса дополнительно характеризовали достигаемой суммарной конверсией COS и CS_2 . Выбранные критерии позволяют оценить активность катализатора независимо от уровня поддержания технологического режима: если реактор работает вблизи термодинамического равновесия по реакции ($\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$), а суммарная конверсия COS и CS_2 выше 80%, то катализатор находится в нормальном рабочем состоянии.

Как показывают данные табл. 3, катализатор CR в начальный период и через 44 мес. эксплуатации без защитного слоя обеспечивает близкую к максимально возможной степень конверсии как в основной реакции, так и в реакциях превращения COS и CS_2 . Аналогичные показатели достигаются и на комбинированной загрузке АМ+CR с таким же сроком эксплуатации. Отсутствие разницы между показателями реакторов в начальный период и в конце проектного срока службы катализатора является доказательством того, что загрузка АМ в I реакторе Клауса не несет функциональной нагрузки, т.к. не влияет ни на показатели реактора, ни на срок службы основного катализатора.

Показатели первых реакторов установок Клауса

Катализатор	Защитный катализатор (% от загрузки)	Срок эксплуатации	Показатели работы	
			% от равновесия по реакции H_2S+SO_2	суммарная степень конверсии CO_2 и CS_2 , %
CR	AM (35 масс.%)	8	96	94
		42	96	91
	Отсутствует	11	99	94
		44	98	92

Напротив, искусственное снижение высоты работающего слоя А 2/5 за счет защитного катализатора АМ-131 приводит к ухудшению работы реакторов «Сульфрен» (табл. 4). Так, загрузка только алюмооксидным катализатором стабильно обеспечивает близкую к равновесной (не менее 95%) степень конверсии по реакции H_2S+SO_2 в условиях эксплуатации установок и АГПЗ, и ОГПЗ. Наличие АМ-131 снижает этот показатель до 70—80% от равновесия, но при этом не влияет на уровень «сульфатации» и пористо-структурные характеристики А 2/5 (табл. 5).

Таким образом, можно констатировать, что ни в реакторах Клауса, ни в реакторах «Сульфрен» загрузка АМ и АМ-131 не выполняет защитных функций и затраты на их эксплуатацию ничем не оправданы.

Таблица 4

Показатели реакторов «Сульфрен»

ГПЗ	Катализатор	Защитный катализатор (% от загрузки)	Срок эксплуатации, мес.	% от равновесия по реакции H_2S+SO_2
Астраханский	А 2/5	Отсутствует	36	96
			48	97
Оренбургский	А 2/5	АМ-131 (60 масс.%)	36	80
			50	72
		Отсутствует	4	95
50	96			

Физико-химические характеристики А 2/5

Показатель	Условия работы	
	без защитного слоя	с защитным слоем
Удельная поверхность, м ² /г	140	110
Общий объем пор, см ³ /г	0,49	0,49
Прочность при раздавливании, МПа	6,2	8,0
Концентрация [SO ₄ ²⁻], масс. %	2,46	2,66
Срок эксплуатации, мес.	35	~ 40

Таким образом, можно констатировать, что ни в реакторах Клауса, ни в реакторах «Сульфрен» загрузка АМ и АМ-131 не выполняет защитных функций и затраты на их эксплуатацию ничем не оправданы.

Особое место в наших исследованиях принадлежит изучению конверсии сероуглерода и серооксида углерода, т.к. проблемам их превращения в последнее время придают все большее значение, и часто об уровне совершенства установок Клауса судят по тому, насколько эффективно перерабатываются COS и CS₂.

Общепринято считать, что реакции превращения этих сероуглеродных соединений протекают в заметной степени только в первом каталитическом реакторе при температуре выше 320°C. На свежем алюмоксидном катализаторе в этих условиях степень конверсии COS — 100%, CS₂ — более 90. Но, как отмечается во многих работах, активность катализатора быстро падает, и после двух лет его эксплуатации зависимость степени конверсии COS и CS₂ от температуры обычно характеризуется кривыми, как на рис. 4 (сплошные линии). На основании этих данных отмечают низкий уровень превращения, особенно CS₂, в первом реакторе (320°C) и делают вывод о практическом отсутствии превращения COS и CS₂ в последующих, более холодных реакторах. Единственным надежным средством повышения конверсии этих соединений при этом указывают титаноксидный катализатор, хотя характер кривых на рис. 4 иллюстрирует возможность еще одного решения — повышение температуры в I реакторе до 345—350°C (пунктир). На российских ГПЗ реализованы оба отмеченных варианта. На Оренбургском в схему трех установок включен специальный

дополнительный реактор (первый по ходу газа), рабочая температура на выходе которого составляет 380—450°C, далее работают еще два каталитических реактора с обычным температурным режимом. Во всех реакторах использована загрузка проектного алюмоксидного катализатора. В табл. 6 приведены показатели высокотемпературного реактора Р-403 и реактора Р-401, работающих последовательно на одной установке. Как видно, в Р-403 достигается полное превращение CS_2 и практически 90%-е превращение COS . Оставшийся серооксид углерода полностью исчезает после последующего Р-401. Отсутствие COS и CS_2 в отходящих газах является обычным показателем для установок с высокотемпературным реактором и фиксируется в течение всего срока загрузки катализатора (до 70 мес.).

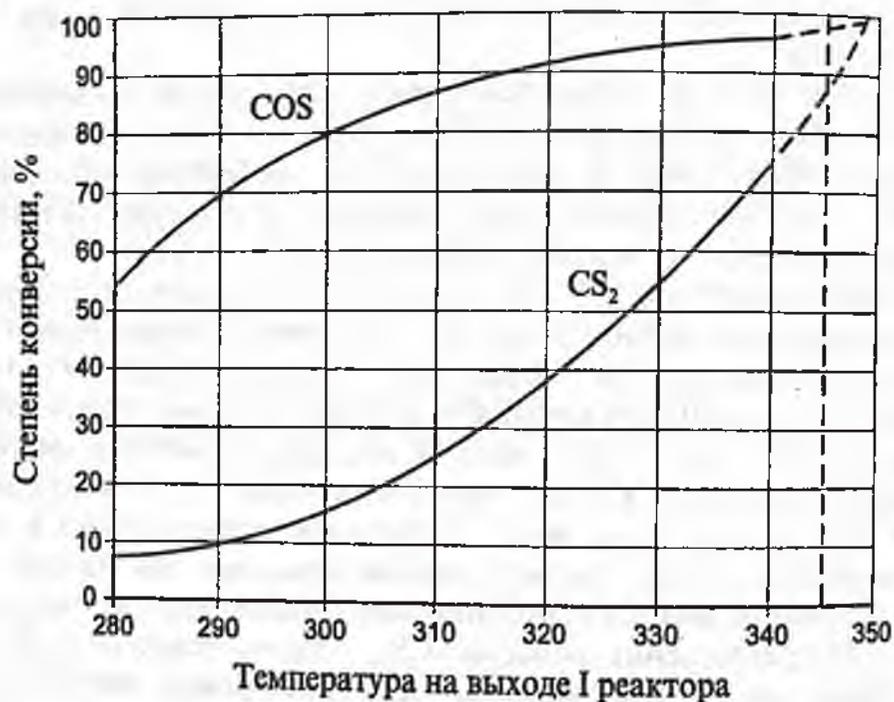


Рис. 4. Зависимость степени конверсии COS и CS_2 от температуры

Основные аргументы оппонентов такого способа решения проблемы конверсии COS и CS_2 сводятся к следующему: удельная поверхность алюмоксидного катализатора к концу эксплуатации уменьшается до 120 м²/г, в этот момент степень конверсии CS_2 снижается до 30% даже при 340°C. Более высокая температу-

ра в реакторе будет способствовать еще большим потерям удельной поверхности и конверсии CS_2 . Однако, как видно на примере установок ОГПЗ, практические результаты не подтверждают это мнение. Несмотря на существенную деградацию пористой структуры катализатора, уже после первого года его удельная поверхность снижается более чем в 3 раза, и в дальнейший период эксплуатации составляет 70—90 м²/г, накопление в его составе — до 10 масс.% $[\text{SO}_4^{2-}]$, активность катализатора остается достаточной для полного превращения CS_2 .

Таблица 6

Превращение COS и CS_2 на установках Клауса
с высокотемпературным I реактором

Реактор	Показатель на выходе реактора				
	температура, °C	остаточная концентрация, об. %		степень конверсии, %	
		COS	CS_2	COS	CS_2
P-403*	410	0,088	0,000	89,9	100
↓					
P-401*	277	0,000	—	100	—

* Загрузка — алюмооксидный катализатор, 60 мес. эксплуатации.

Достижение 100%-й конверсии оставшегося COS при температуре не выше 285°C в последующем реакторе P-401 (табл. 6) на катализаторе после 5 лет работы также не согласуется с широко распространенным мнением: к концу срока эксплуатации степень превращения COS снижается до 50% даже при 340°C. Обследование других промышленных установок с обычной двухреакторной схемой подтверждает достаточную активность алюмооксидного катализатора в превращениях COS и при существенно более низких температурах — не только в условиях второго реактора, но и в реакторах «Сульфрен» (табл. 7).

Безусловно, данные, приведенные в табл. 7, не являются тривиальными, т.к. получены на установках с проблемным I реактором, т.е. в тот момент, когда степень конверсии по реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ не превышала 30%, а конверсия COS 10%. Оказалось, что COS активно превращается во II реакторе, а его остаточное содержание — в реакторах «Сульфрен». Типичное распределение конверсии

COS по реакторам при нормальном состоянии катализатора после 55 мес. работы иллюстрирует пример 5.

Таблица 7

Степень конверсии COS во втором реакторе (II) и реакторах установок доочистки «Сульфрен»

№ примера	Срок эксплуатации:	Реактор	Концентрация COS на входе в реактор, об. %	Показатели на выходе из реактора		Конверсия COS, %	
				конц-я COS, об. %	T, °C	в реакторе	после установки
1	30	II Сульфрен	0,349	0,111	270	68	—
			0,111	0,021	150	81	95
2	37	II Сульфрен	0,296	0,048	268	84	—
			0,048	0,015	151	69	96
3	45	Сульфрен	0,211	0,014	148	93	98
4	60	Сульфрен	0,332	0,015	147	95	98
5	55	I	0,360	0,012	329	97	—
		II Сульфрен	0,012 0,008	0,008 0,000	240 145	33 100	— 100

На Астраханском ГПЗ сделана попытка решения проблемы конверсии COS и CS₂ с помощью российского титаноксидного катализатора. Для этого в I реактор установки загружены TiO₂-катализатор (нижний слой) и Al₂O₃-катализатор (верхний слой) в пропорции 50:50 по массе. Предполагалось, что в период эксплуатации разница между показателями стандартной и комбинированной загрузок позволит оценить эффективность титаноксидного катализатора. Однако через 24 и 36 мес. степень конверсии COS и CS₂ на комбинированной загрузке ниже, чем на алюмоксидном катализаторе после 55 мес. работы (табл. 8).

Наиболее типичные уровни переработки COS и CS₂ на российских ГПЗ приведены в табл. 9. Как видно, в присутствии алюмоксидного катализатора проблемы конверсии COS практически не существует; конверсия CS₂ зависит от температуры и приемлемый результат достигается при 345—350°C в I реакторе. Для полного превращения CS₂ необходима более высокая температу-

Таблица 8

Сопоставление стандартной (Al_2O_3)
и комбинированной ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$) загрузок I реактора

Загрузка	Срок эксплуатации, мес.	Степень конверсии, %	
		COS	CS_2
Al_2O_3	55	97	72
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ (50:50)	24	88	58
	36	84	57

ра. Наличие слоя титаноксидного катализатора ухудшает показатели установки.

Сомнения в преимуществе TiO_2 -катализатора перед Al_2O_3 -катализатором были высказаны еще в 1985 г. после сравнительных испытаний на установках газоперерабатывающего завода в Рэм Ривер. Наши исследования подтверждают — загрузка титаноксидного катализатора не решает проблему конверсии COS и CS_2 . Для достижения максимального результата достаточно в первом реакторе повысить температуру до $350-360^\circ\text{C}$, на входе второго реактора — снизить до минимально допустимой. В таких условиях алюмоксидный катализатор в течение 5,5—6 лет обеспечивает максимально возможный результат после установки по степени конверсии исходного сероводорода в серу, при этом остаточное содержание CS_2 не превышает 100 ppm.

Таблица 9

Остаточное содержание COS и CS_2 (об.%) в отходящих газах
после реакторов «Сульфрен»

Температура на выходе I реактора, $^\circ\text{C}$	Загрузка (срок эксплуатации, мес.)			
	алюмоксидный катализатор во всех реакторах (48+65)		$(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2)$ в I реакторе, в остальных — Al_2O_3 (24+36)	
	COS	CS_2	COS	CS_2
320	0,010	0,030	0,026	0,049
330	0,000	0,020	0,010	0,036
345	0,000	0,008	0,000	0,021
400	0,000	0,000	—	—

Публикации, посвященные реальным результатам работы установок Клауса, редки. Все имеющиеся в литературе обширные сравнительные данные активностей катализаторов при разных температурах получены на лабораторных установках с искусственно «состаренным» оксидом алюминия в качестве объекта сравнения в единственной модельной реакции — гидролизе COS и CS_2 . Именно это, на наш взгляд, является основной причиной несоответствия опубликованных и реально достигнутых в промышленных реакторах данных.

Научное издание

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГАЗОХИМИИ

**Труды
Московского семинара по газохимии
2002—2003 гг.**

Редактор *Э.Б. Бацежewa*
Компьютерная верстка *Б.В. Бурмистров*

Лицензия ИД № 06329 от 26.11.01.
Подписано в печать 01.11.2004. Формат 60x90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. п. л. 11,5.
Гарнитура Таймс. Тираж 500 экз. Заказ 244

Федеральное государственное унитарное предприятие
Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 65
Тел.: (095) 135-84-06, 930-97-11. Факс: (095) 135-74-16.

ДЛЯ ЗАМЕТОК



