

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗОХИМИИ

СБОРНИК ТРУДОВ МОСКОВСКОГО
СЕМИНАРА ПО ГАЗОХИМИИ
2004–2005 гг.

под редакцией
А.И. Владимирова
и А.Л. Лapidуса



Москва 2006



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

*Труды Московского семинара
по газохимии 2004-2005 гг.
Выпуск 3*

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗОХИМИИ

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

Москва 2006

УДК 622.276.53
П78

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

Проблемы и перспективы развития газохимии
П78 //Тр. Моск. семинара по газохимии 2004–2005 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, 2006. 228 с.

ISBN 5–7246–0376–4

Сборник является третьим выпуском, посвященным работе московского научного семинара по газохимии. Первый содержал доклады, прочитанные на семинаре в 2000–2001 гг., второй — в 2002–2003 гг.

Настоящий сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии в 2004–2005 годах. Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (руководитель — зав. кафедрой, 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 5–7246–0376–4

© Российский государственный университет
нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие (Владимиров А.И., Лapidус А.Л.).....	5
Сжиженный природный газ — универсальное топливо XXI века (Удут В.Н., ОАО «НПО «Гелиймаш»).....	9
Природный газ как альтернативное моторное топливо (Лapidус А.Л., Крылов И.Ф., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина).....	21
Активация насыщенных углеводородов комплексами металлов (Шульпин Г.Б., ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).....	76
Термодинамическая оценка эффективности различных методов транспортировки энергоносителей (Сосна М.Х., ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова; Кессель И.Б., ООО ВНИИГАЗ).....	104
Методика оценки эффективности применения альтернативных топлив на автотранспорте в полном жизненном цикле (Звонов В.А., Козлов А.В., Теренченко А.С. ГНЦ РФ «НАМИ»).....	114
Влияние способа конверсии на показатели производства дизельного топлива по методу Фишера—Тропша (Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., Шовкопляс Н.Ю., Орлов А.А., ГНЦ НИФХИ им. Л.Я. Карпова).....	130
Новые технические решения при производстве синтез-газа и его переработке в целевые продукты (Астановский Д.А., Астановский Л.З., ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»).....	138

Антропогенные и природные процессы эмиссии и потребления CO ₂ (Веденяпин А.А., Веденяпина М.Д., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН).....	175
Основные тенденции в развитии переработки природного газа (к итогам 7-го Международного симпозиума по конверсии природного газа) (Арутюнов В.А., ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).....	201
Современные тенденции в мировой газохимии (к итогам VII Международной конференции Gas-Fuel 05) (Арутюнов В.С., Синев М.Ю., ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН).....	217

ПРЕДИСЛОВИЕ

В 2000 году в Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина начал действовать научный семинар по газохимии. Непосредственная организация и проведение было поручено кафедре газохимии университета, первой и пока единственной в нашей стране.

Семинар сразу вызвал интерес и привлек внимание научно-технической общественности, интересующейся вопросами химической переработки природных газов. В работе семинара активное участие приняли руководители ОАО «Газпром», ученые ведущего института отрасли – ВНИИГаз, многих отраслевых институтов (ВНИИ НП, ВНИИОС, ГИАП, НИИОгаз, НАМИ, НИФХИ, ЦНИИТЭнефтехим и др.), институтов Российской академии наук (ИОХ, ИНХС, ИХФ, ЦЭМИ, ИВТАН, ИНЭОС и др.), московских вузов (МГУ, МХТИ, МГАТХТ и др.), вузов нефтегазового профиля страны, компаний и фирм «Лукойл», ЮКОС, «ТНК-ВР» и др., студенты, аспиранты, магистранты.

Остановимся кратко на тематике прошедших заседаний. Ряд из них был посвящен общим вопросам газохимии: «Критическая роль газохимии для Российского ТЭК» (Арутюнов В.С., ИХФ РАН) и «Природные газогидраты. Проблемы и перспективы» (Басниев К.С., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина); энерготехнологическому использованию газа: «Энерготехнологическое использование природного газа» (Широков В.А., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина); оценке эффективности разных способов его транспорта: «Термодинамическая оценка эффективности различных методов транспортировки энергоносителей» (Сосна М.Х., НИФХИ им. Л.Я. Карпова; Кессель И.Б., ВНИИГаз).

Перспективным направлением газохимии является разработка эффективных методов получения синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода в различных пропорциях) на основе природного газа и создание новых способов его переработки в цен-

ные целевые продукты. На основе синтез-газа могут быть получены многие химические продукты: метанол, формальдегид, другие альдегиды и спирты, метил-трет-бутиловый и диметиловый эфир, другие кислородсодержащие продукты, синтетические углеводороды, из которых производят моторные топлива. Синтез-газ является также одним из источников водорода, что весьма важно для создания топливных элементов.

Этой важной теме было посвящено несколько заседаний семинара. Рассматривались различные методы получения синтез-газа. Интерес к обсуждаемой проблеме был настолько велик, что аудитория с трудом вмещала представителей различных институтов и компаний Москвы.

Переработка природного газа в синтетические топлива и непосредственное использование природного газа в качестве моторных топлив не раз с большим интересом обсуждались на заседаниях семинара. За время работы семинара были заслушаны и обсуждены следующие доклады в этой области:

- Синтетические жидкие топлива (Кессель И.Б., ВНИИгаз);
 - Экономические оценки производства и использования синтетических топлив из природного газа (Брагинский О.Б., ЦЭМИ РАН);
 - Сжиженный природный газ — универсальное топливо XXI века (Удут В.Н., ОАО «НПО «Гелиймаш»);
 - Влияние способа конверсии на показатели производства дизельного топлива по методу Фишера-Тропша (Шовкопляс Н.Ю., НИФХИ им. Л.Я. Карпова);
 - Природный газ как альтернативное моторное топливо (Крылов И.Ф., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина);
 - Оценка эффективности применения альтернативных топлив на автотранспорте (Звонов В.А., НАМИ);
 - Основные направления переработки попутных нефтяных газов на предприятиях Сибура (Винц В.В., ОАО «АК «СИБУР»).
- Окислительные превращения углеводородов природного газа — также перспективный путь его переработки. Этому направлению использования природного газа с получением метанола, диметилового эфира и других продуктов окислительных превращений было посвящено несколько заседаний. С докладами по этой проблеме выступили А.Я. Розовский, В.С. Арутюнов.

В работе семинара нашли отражение и экологические проблемы использования природного газа — этой теме были посвящены доклады В.Ф. Третьякова (ИНХС РАН) и А.А. Веденяпина (ИОХ РАН).

Еще одна тема потребовала неоднократного обсуждения на семинаре - извлечение из природного газа серосодержащих соединений и пути их дальнейшей переработки. С докладами выступили специалисты в этой области из ВНИИгаза Н.Н. Кисленко, А.И. Афанасьев, Р.А. Шкляр и О.Е. Филатова, а также сотрудник НИИОгаза В.И. Лазарев.

Одно из заседаний было посвящено технологии производства технического углерода. С докладом «Состояние и перспективы использования природных газов в производстве технического углерода» выступил Т.Г. Гюльмисарян (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина); с докладом «Тенденции к сажеобразованию индивидуальных углеводородов и их смесей» — С. В. Шурупов (ВНИИгаз).

Новые направления химической переработки природного газа и взгляды на перспективы использования его компонентов также были рассмотрены в докладах, представленных на семинаре. Одно из таких направлений — окислительная димеризация метана — вызвало большой интерес у участников и выявило разные подходы к решению этой задачи. В числе выступающих с докладами были ведущие ученые, работающие в этой области: В.А. Меньшиков, зав. лаб ВНИИОС — «О перспективах промышленного внедрения процесса окислительной димеризации метана в этилен»; Н.Я. Усачев, зав. лаб. ИОХ РАН — «Окислительная димеризация метана в C_2 - углеводороды на марганцевых катализаторах». С интересным и обширным докладом, посвященном окислительной димеризации метана в присутствии катализаторов на основе оксидов редкоземельных элементов, выступил А.С. Локтев (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина).

Предметом обсуждения были и другие оригинальные направления переработки природных газов в ценные химические продукты. Вот некоторые из них:

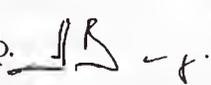
- Каталитический синтез ароматических углеводородов из алканов C_2 - C_5 - компонентов природного газа: научные основы и перспективы практической реализации (Дергачев А.А., ИОХ им. Н.Д. Зелинского);

- Дегидрирование низших алканов — компонентов природного газа (Гайдай Н.А., ИОХ им. Н.Д. Зелинского);

- Гомогенно-каталитическая активация насыщенных углеводородов комплексами металлов (Шульпин Г.Б., ИХФ РАН).

По итогам первых двух лет работы семинара был издан сборник научных трудов «Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы», по материалам следующих двух лет — второй сборник научных трудов — «Актуальные проблемы газохимии».

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные на семинаре в 2004-2005 гг. Мы надеемся, что этот сборник вызовет не меньший интерес, чем первые два и продемонстрирует реальные достижения отечественной науки и техники в теоретической и прикладной газохимии.

Ректор РГУ нефти и
газа им. И.М. Губкина проф.  А.И. Владимиров

Руководитель
семинара чл.-корр. РАН  А.Л. Лapidус

СЖИЖЕННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ — УНИВЕРСАЛЬНОЕ ТОПЛИВО XXI ВЕКА

Природный газ (ПГ) становится одним из важнейших источников энергии XXI века. Его запасы в мире огромны и составляют по разным оценкам 143-156 трлн м³. Около 33% приходится на долю России. Востребованность ПГ определяется высокой энергоемкостью, экологией и относительной дешевизной получения продукта [1, 2].

Почему природный газ — источник энергии XXI века

- Большие запасы газа в мире — 143 трлн.м.куб. (из них 33% в России);
- Высокая энергоемкость;
- Экологически более чистое топливо;
- Низкая себестоимость по сравнению с другими видами топлива.

Доля использования природного газа в России в общем объеме энергоносителей достигла 50%.

В 2002 году в России добыли — 521,9 млрд.м.куб.

В соответствии с энергетической стратегией России планируется добывать:

в 2010 г. - 624 — 650 млрд.м.куб.

в 2015 г. - 650 — 675 млрд.м.куб.

в 2020 г. - 685 — 700 млрд.м.куб.

«Газовая промышленность» № 2, 2002 г

Доля использования природного газа в России в общем объеме энергоносителей уже достигла 50%. Газовая промышленность является стабильно развивающейся отраслью в нашей стране. Это позволяет уверенно прогнозировать добычу ПГ к 2010 году в объемах 624-650 млрд м куб, а в 2020 г. 685-700 млрд м куб.

ПГ добывают непосредственно из газовых скважин. Небольшое его количество получают в процессе переработки нефти, разделения газового конденсата, а также добычи нефтяного попутного газа. ПГ, используемый в качестве моторного топлива, не требует серьезной технологической переработки и этим определя-

ется его низкая себестоимость по сравнению с другими видами горючего.

Основными внутренними потребителями природного газа являются энергетические комплексы, предназначенные для производства электроэнергии и тепла. Этот вид топлива, используе-

XXI век — век природного газа

Экология	В выхлопе автомобилей, работающих на природном газе, содержится в 3 раза меньше токсичного (СО), в 2 раза канцерогенных углеводородов, полностью отсутствует свинец, практически отсутствуют дым и твердые частицы. По парниковому эффекту чище дизельного топлива на 18%.
Экономика	За счет использования природного газа снижаются затраты на эксплуатацию автомобиля на 30-40%, снижается расход масла на 25-40%, увеличивается срок службы масла в 2 раза, увеличивается моторесурс двигателя на 30-35%.
Энергетические запасы	Запасы природного газа в земной коре в несколько раз выше нефтяных. Себестоимость добычи ниже, чем для нефти.

мый в качестве моторного, постепенно переходит из разряда альтернативного в основной.

У ПГ есть определенные конкурентные преимущества перед другими источниками энергии, что позволяет говорить о том, что XXI век будет считаться «эпохой природного газа». Мировой рынок ПГ сегодня менее зависим от политической конъюнктуры, что дает ему преимущество перед нефтью. То, что газ является одним из самых экологически чистых энергоносителей, дает ему дополнительные преимущества перед углем. Уже в ближайшие годы природный газ вытеснит уголь со второй позиции в структуре мирового потребления первичных энергоносителей, а по прогнозам аналитиков, самое позднее к 2050 г. потребление ПГ в мире превысит потребление нефти [3].

Природный газ может быть доставлен к потребителю двумя способами: в газообразном состоянии по магистральным трубо-

Использование СПГ



проводам под давлением 3,5-7,5 МПа, или в сжиженном состоянии (СПГ) в криогенных сосудах.

Природный газ, применяемый в качестве моторного топлива, состоит в основном из метановой фракции (98-99%) и поэтому может считаться моно-газом. Метан CH_4 относится к предельным углеводородам и имеет более благоприятное отношение атомов водорода Н к атомам углерода С по сравнению с бензином и дизельным топливом. Значительное содержание водоро-

Экологическая опасность при сгорании топлив (бензин — 100%)

Вид топлива	СО	СН	NOx	Сажа
Бензин	100	100	100	Нет
Бензин+ Катализатор	25-30	10	25	Нет
Дизтопливо	10	10	50-80	100
Дизтопливо+ Газ	8-10	8-10	50-70	20-40
Пропан	10-20	50-70	30-80	Нет
Природный газ	5-10	1-10	25-50	Нет

да в природном газе способствует полному сгоранию газозвушной смеси в цилиндрах двигателя.

Экологическая опасность природного газа по сравнению с другими традиционными видами топлив наименьшая, что дает

НПО «Гелиймаш» - разработчик и изготовитель криогенного оборудования для топлива будущего



определенное преимущество в использовании в качестве моторного топлива [4].

В последние восемь лет коллектив НПО «Гелиймаш» в рамках программы экологизации транспорта активно ведет работы по внедрению сжиженного природного газа (СПГ) в качестве экологически чистого топлива для автомобилей, автобусов и сельхозтехники.

Открытое акционерное общество «Научно-производственное объединение гелиевого машиностроения» известно во многих странах мира как одно из старейших предприятий, положивших начало развитию криогенной техники в России. Объединение было образовано из Института кислородного машиностроения, созданного в 1945 г. ученым с мировым именем, лауреатом Нобелевской премии академиком П.Л.Капицей, и 1-го Московского государственного автогенного завода, запущенного в 1931 г. Завод по праву считается первым в нашей стране промышленным центром в области криогенной техники.

Оборудование, выпускаемое объединением, на протяжении многих лет успешно работает в известных научно-технических и промышленных центрах России и других стран СНГ, таких, как Объединенный институт ядерных исследований в Дубне, Институт физики высоких энергий в Протвине, ИАЭ им. акад. И.А. Курчатова в Москве, ЛЭО «Электросила» в Санкт-Петербурге, крупнейший в Европе криогенный центр в Оренбурге и др., а также более чем в 40 странах мира: США, Германии, Сирии, Египте, Вьетнаме, Лаосе, Китае, Иране, Индии, Аргентине, Мексике, Алжире, Конго, Ливии, Польше, Болгарии, Румынии и т.д. С самых первых шагов развития космической техники НПО «Гелиймаш» активно включилось в создание оборудования для космодромов Байконур и Мирный.

В ОАО «НПО «Гелиймаш», имеющем полувековой опыт создания и эксплуатации криогенного оборудования, разработаны и проходят испытания узлы и элементы систем для сжижения природного газа (ПГ), хранения и заправки его в топливные баки, использования холода для охлаждения изотермического кузова автомобиля.



Сравнение различных схем сжижения по расходу энергии и составу оборудования позволяет рекомендовать для установок производительностью до 3000 кг/ч схему с детандером, работающую на разности давлений между магистральным и раздаточным

трубопроводами. Установка сжижения должна работать параллельно ГРС (газораспределительной станции) и перерабатывать не более 60% общего расхода газа.

Ожижитель природного газа ОПГ-1 (техническая характеристика)

Параметр	Значение
Производительность по СПГ, кг/ч	1000
Давление на входе, МПа	3,5-4,4
Давление на выходе, МПа	0,55-0,9
Потребляемая мощность, кВт	30
Режим работы, ч/год	8000
Коэффициент ожижения, % при давлении на входе 3,5/5,1 МПа:	
На выходе: 0,6 МПа	13,0 / 16,9
0,9 МПа	11,2 / 14,7
Изоэнтروпический КПД турбодетандера	75 %
Частота вращения турбины, об/мин	91 000
Давления до и после тормозного компрессора, МПа	4,0 – 5,1

Опыт эксплуатации ожижителя на ГРС с холодопроизводящим расширительным устройством – вихревой трубой подтвердил правомерность использования освоённой криогенной технологии для получения СПГ.

Для промышленного коммерческого использования конкурентоспособными могут быть ожижители с турбодетандером или с внешним холодильным циклом, например на смеси хладагентов.

В настоящее время подготовлен проект ожижителя на ГРС производительностью 1000 кг/ч.

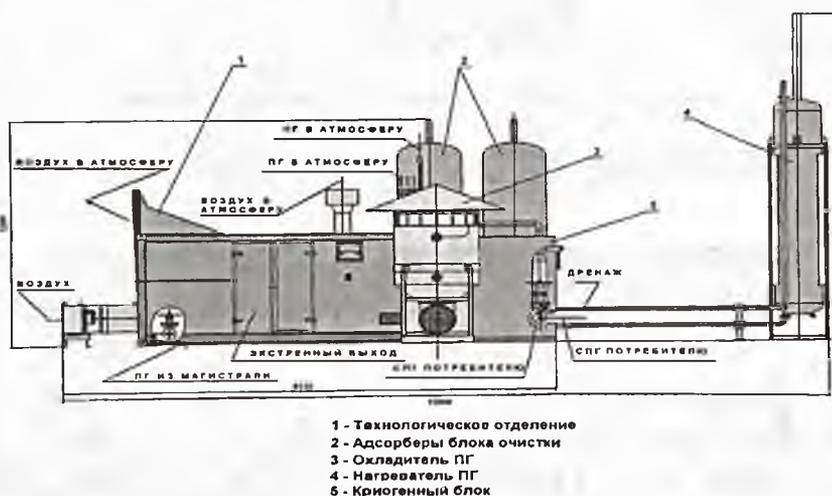
Оборудование блоков размещается на открытом воздухе на площадке размером 30x14 м. Узлы, не предназначенные для работы при отрицательной температуре окружающей среды, смонтированы в двух утепленных транспортных контейнерах стандартного габарита 1СС ГОСТ 18477-79 размером 6 x 2,5 x 2,5 м. Площадка для контейнеров должна выдерживать удельное давление на грунт 24000 кг/м². В одном контейнере размещается технологическое оборудование с соблюдением условий пожаро- и взры-

вобезопасности. В другом - система управления и операторная, где размещено незащищенное оборудование. Последний по условиям безопасности располагается на расстоянии 15 м от указанной выше площадки с основным оборудованием.

Оборудование выдерживает транспортировку автомобильным и железнодорожным транспортом. Масса наиболее тяжелого узла — 9 т (контейнер технологического отделения).

Для работы необходимо подключение электроэнергии 380 В, 50 Гц, 50 кВт и системы сброса продувок (газа и конденсата), которые определяются проектом. Охлаждение масла и сжатого в тормозном компрессоре газа — воздушное.

Ожижитель природного газа ОПГ-1



Установка обслуживается одним оператором. Вмешательство его в процесс управления необходимо в случае предаварийных ситуаций по сигналу от СУ.

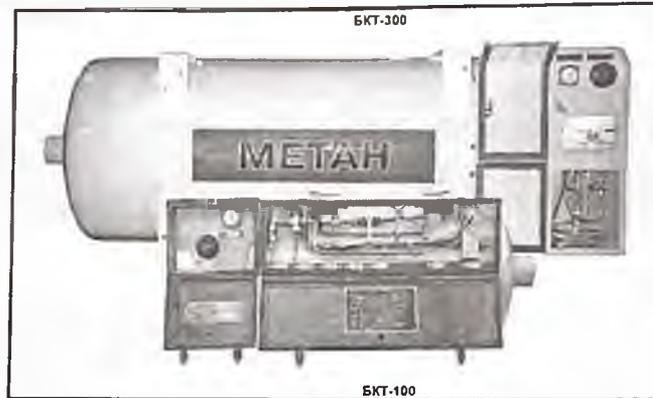
Ресурс ожижителя — 20 лет при замене элементов, имеющих меньший срок работоспособности. Срок службы адсорбента — 8 лет. Досыпка его каждый год.

В настоящее время НПО «Гелиймаш» приступило к изготовлению агрегатов и узлов установки.

Разработано семейство криогенных топливных баков для

хранения и подачи СПГ для транспортных средств, включающее БКТ-100 и БКТ-300. Проведены заводские и сертификационные испытания. Оформлены сертификаты качества.

**Криогенные топливные баки
БКТ-100 и БКТ-300
производства ОАО «НПО «Гелиймаш»**



Параметры криогенных топливных баков

Параметры	БКТ-100	БКТ-300
Емкость	10	325
Количество СПГ, заливаемого в бак, л	100	290
Эквивалентный объем газа, нм куб	60	175
Вид теплоизоляции	Экрано-вакуумная	
Максимальное рабочее давление, МПа	0,5	0,5
Время бездренажного хранения, сут	5	10
Габаритные размеры, мм	1250x500x480	1910x610x61
Масса порожнего сосуда, кг	92	145
Применение на автомобилях	«Газель»	КАМАЗ

Полученные результаты подтверждают необходимость использования вакуумно-многослойной изоляции для создания эффективной системы теплозащиты баков и иллюстрируют хорошее совпадение расчетных и экспериментальных значений продолжительности бездренажного хранения СПГ, составляющей 5-10 сут. для баков объемом 100-300 л.

Подготовлена к массовому производству газовая система питания СПГ для грузового автомобиля «Газель» (ГАЗ-3302), состоящая из топливного бака - криогенного сосуда емкостью 100 л с вакуумно-многослойной теплоизоляцией толщиной 20 мм, теплообменника — газификатора, необходимой арматуры.



Проведены сертификационные испытания автомобиля, оснащенного этим оборудованием и работающего на СПГ, включая экологические и скоростные испытания и экспертизу безопасности. Получен сертификат, разрешающий использование указанного оборудования на автомобиле ГАЗ-3302 и его модификациях.

Автотракторная техника с криогенными баками БКТ-100 и БКТ-300 производства ОАО «НПО «Гелиймаш»



В настоящее время совместно с ООО «Уралтрансгаз», ООО «Лентрансгаз», ЗАО «Криогаз», ООО «ВНИИгаз», ОАО «КамАЗ», ОАО «НЕФАЗ» и ООО «Мобиль газ» проводятся опытно-конструкторские работы по переводу основных моделей грузовых автомобилей «КамАЗ», автобусов «НЕФАЗ» и тракторов на сжиженный природный газ. При размещении двух криогенных баков БКТ-300 на седельном тягаче КамАЗ-5415 запас топлива достигает 580 л. СПГ (или 350 м^3). Дальность пробега автомобиля с газовым двигателем, использующего СПГ, по сравнению с автомобилем на компримированном природном газе увеличится с 350 до 890 км.

Криогенная автозаправочная станция (Крио АЗС)

Технические характеристики Крио АЗС

Максимальное количество хранимого СПГ, л	7000
Производительность Крио АЗС, л/ч	50
Давление ПГ на входе в Крио АЗС, МПа	0,35
Потребление ПГ из сети, $\text{м}^3/\text{час}$, $\text{м}^3/\text{бар}$	50
Потребление электроэнергии, кВт	18
Оборудование охладителя размещается в двух 20-футовых контейнерах типа ISO	
Габаритные размеры контейнера, мм	6058x2438x2591
Привод компрессора - двигатель ЗИЛ-5084 в газовом исполнении	

Преимущества Крио АЗС

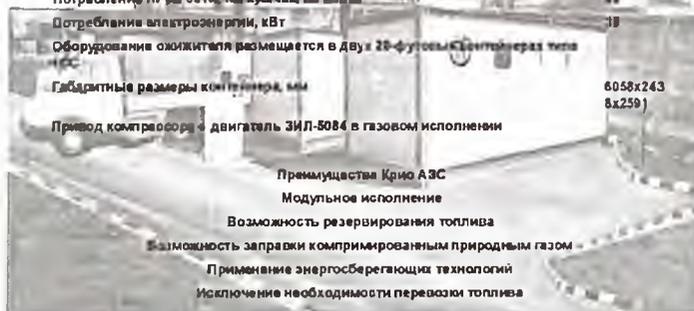
Модульное исполнение

Возможность резервирования топлива

Возможность заправки компримированным природным газом

Применение энергосберегающих технологий

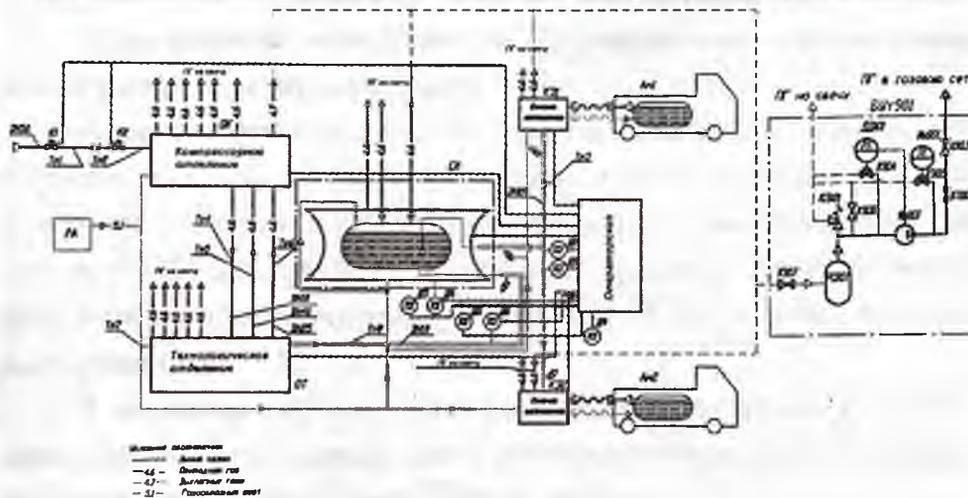
Исключение необходимости перевозки топлива



Для отработки технологии заправки и проведения эксплуатационных испытаний автомобилей, работающих на СПГ, а также разработки нормативной документации на «Гелиймаше» изготовлен экспериментальный комплекс (КриоАЗС), включающий технологический блок ожижения, хранения и раздачи СПГ на грузовые автомобили.

КриоАЗС состоит из установки ожижения ПГ производительностью СПГ 50 л/час, емкости сборника (7000 л СПГ), двух заправочных колонок и операторной.

Схема криогенной автомобильной заправочной станции



Для отработки технологии заправки и проведения эксплуатационных испытаний автомобилей, работающих на СПГ, а также разработки нормативной документации на «Гелиймаше» изготовлен экспериментальный комплекс (КриоАЗС), включающий технологический блок ожижения, хранения и раздачи СПГ на грузовые автомобили.

КриоАЗС состоит из установки ожижения ПГ производительностью СПГ 50 л/ч., емкости сборника (7000 л СПГ), двух заправочных колонок и операторной.

КриоАЗС планируется установить на автокомбинате № 41 (г. Москва) для организации опытной эксплуатации 12-18 малотоннажных грузовых автомобилей «Газель» [5].

Литература

1. Кириллов Н.Г. Стратегия использования природного газа до 2020 г., Газовая промышленность 2002, №2.
2. Зарубежная информация ОАО «Газпром» (ООО «ИРЦ «Газпром»), вып. № 2-3, 2003.
3. Ананенков А.Г. ОАО «Газпром» и тенденции развития мировой газовой промышленности, Наука и техника в газовой промышленности 2003, №2.
4. Кириллов Н.Г. Альтернативные моторные топлива XXI в.// АГЗК+АТ, 2003, №3.
5. Удут В.Н., Попов О.М., Краковский Б.Д., Брагин А.В., Мало-тоннажные установки сжижения и бортовые топливные системы СПГ, Газовая промышленность №5, 2005.

ПРИРОДНЫЙ ГАЗ КАК АЛЬТЕРНАТИВНОЕ МОТОРНОЕ ТОПЛИВО

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость разработки и применения альтернативных моторных топлив, к которым относятся также природный газ и моторные топлива, полученные его переработкой, обусловлена двумя основными взаимосвязанными причинами:

- быстрым истощением запасов нефти на Земле;
- ухудшением экологической обстановки во многих, в первую очередь в развитых странах.

Запасы нефти ограничены, затраты на ее добычу и транспортировку постоянно растут и при сохранении современных темпов роста добычи и потребления разведанных запасов нефти хватит на 40-50 лет, причем в некоторых странах истощение нефтяных запасов прогнозируется, по данным ОПЕК, и в более короткие сроки (рис.1) [1].

В настоящее время нефть является практически единственным источником производства моторных топлив, на получение которых расходуется более 70% ее добычи.

Такой расход нефти на производство моторных топлив обусловлен быстрым ростом автомобильного парка. В начале 2001 г. в мире эксплуатировалось почти 700 млн автомобилей со средним ежегодным ростом в 2-3%. По прогнозам, при росте автомобильного парка в 2, 2,5 и 3 % миллиардный рубеж количества автомобилей в мире будет преодолен к 2019, 2015 или 2013 г. соответственно (рис. 2).

В нашей стране также отмечается увеличение количества автомобилей, особенно интенсивно после 1992 г. (табл. 1).

В 1985 г. в СССР на 1000 жителей приходилось 45 автомобилей, в 2001 г. в России около 200, к 2010 году ожидается 370.

Таблица 1
Динамика роста автомобилей в России (млн ед.) [2]

Показатель	1992	1995	2002	2005 (прогноз)	2010 (прогноз)
Легк. автомобили	10,8	14,7	22,5	25-28	30-33
Груз. автомобили	3,8	4,2	4,6	5,0-5,2	5,1-5,4
Автобусы	0,6	0,6	0,7	0,8-0,9	0,95-1,1
Всего	15,2	19,5	27,8	30,8-34,1	36,0-39,5

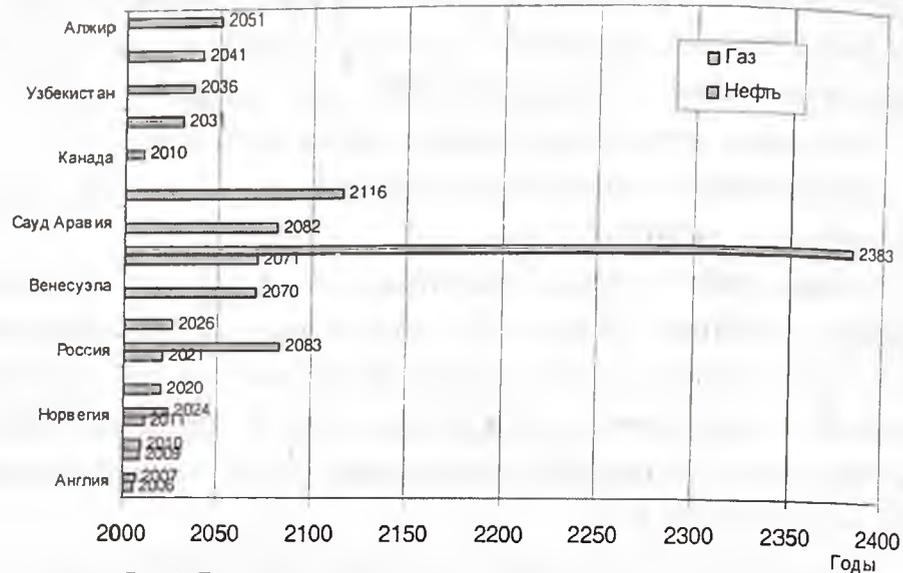


Рис.1. Прогноз истощения разведанных запасов нефти и газа в основных странах-производителях

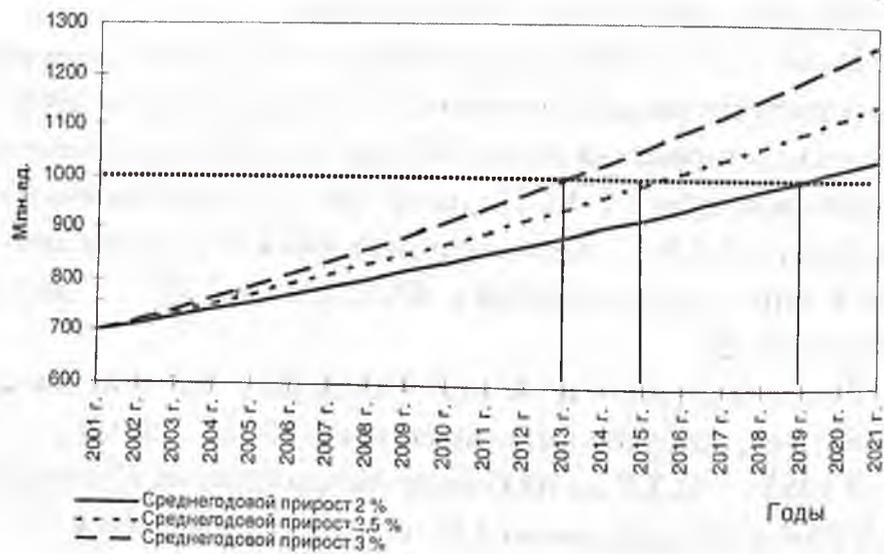


Рис.2. Динамика развития мирового автомобильного транспорта

В рейтинге наиболее автомобилизированных стран, составленном специалистами статистической службы ООН, США с неизменным постоянством занимают первое место с 3 автомобилями на 4 человека (750 автомобилей на 1000 чел.). Второе и третье места занимают страны, в которых нет производства автомобилей - Люксембург и Малайзия (с 686 и 641 автомобилями на 1000 чел. соответственно). В то же время такие страны, как Германия и Япония, с их мощной автомобилестроительной промышленностью, находятся на 11 и 14 местах (543 и 519 автомобилей на 1000 чел. соответственно). Россия с автомобилями, произведенными на её заводах, и новыми и подержанными иномарками занимает 53 место (156 легковых автомобилей на 1000 чел.), т.е. 1 автомобиль на 13 чел. [3].

Эксплуатация такого автомобильного парка оказывает негативное влияние на окружающую среду за счет выброса отработанных газов в атмосферу. Транспорт стал основной причиной загрязнения окружающей среды в большинстве стран мира, на его долю приходится от 50 до 60% в общем объеме выбросов, а в крупных городах — от 80 до 90% и более.

В частности в Москве в 2003 г. насчитывалось более 2,5 млн. автомобилей, при эксплуатации которых в атмосферу выбрасывалось более 1 млн т загрязняющих веществ в год (в т.ч. до 75% CO, около 16% [CH], более 6% NO_x и др.). По прогнозу численность автомобильного транспорта в Москве к концу 2006 г. возрастет до 2,95 млн и к 2010 г. — до 3,3 млн ед. (без учета иногороднего транспорта). На долю автотранспорта приходится 85% загрязняющих атмосферу вредных веществ. На магистралях Москвы с интенсивным движением и прилегающих территориях ПДК по оксидам азота превышено в 4-8 раз, по несгоревшим углеводородам и оксиду углерода в 2-4 раза. Оценка экономического ущерба от выброса токсичных веществ с отработавшими газами автомобилей в Москве составляет 0,048 руб/кг. При выбросе около 1 млн т загрязняющих веществ в 2003 г. общий ущерб составил 48 млн руб.

Один автомобиль поглощает ежегодно в среднем 4 т кислорода, выбрасывая при этом с отработавшими газами 800 кг оксида углерода, 40 кг оксидов азота, почти 200 кг углеводородов. В результате в России в 2000 г. автотранспорт выбрасывал в ат-

мосферу более 20 млн т вредных веществ (в т.ч. наиболее токсичных: 27 тыс. т бензола, 17,5 тыс. т формальдегида, 1,5 т бензпирена)[4].

Необходимость экономии нефтяных ресурсов и улучшение эксплуатационных и особенно экологических свойств топлив обуславливают поиски эффективных способов получения и использования заменителей нефтяных топлив для автомобилей, получивших общее название альтернативных топлив.

К альтернативным топливам в настоящее время относят:

- 1) природный газ - метан ;
- 2) сжиженные углеводородные газы, СУГ (ранее называвшиеся сжиженные нефтяные газы — СНГ) - пропан , бутан и их смеси;
- 3) спирты — метанол, этанол и продукты на их основе;
- 4) диметиловый эфир (ДМЭ);
- 5) углеводородные топлива, полученные переработкой углеводородо держащего (ненефтяного) сырья;
- 6) биотоплива;
- 7) водород.

Более общая классификация альтернативных топлив с разделением их на три группы приведена в [5].

К первой группе отнесены нефтяные топлива с добавками ненефтяного происхождения (спирты, эфиры и пр.), которые по эксплуатационным свойствам близки к традиционным нефтяным.

Ко второй группе относятся синтетические жидкие топлива, близкие по свойствам к традиционным нефтяным, но получаемые при переработке газообразного, твердого или жидкого сырья (природный газ, уголь, горючие сланцы и т.п.). В частности, переработка природного газа в синтез-газ и далее в метанол или углеводороды, так называемая технология GTL (Gas to Liquid – газ в жидкость).

В третью группу входят ненефтяные топлива (спирты, природный и попутный газ, водород и т.п.), существенно отличающиеся по физико-химическим и эксплуатационным свойствам от традиционных нефтяных топлив.

При использовании первых двух групп альтернативных топлив иногда возникает необходимость в незначительном измене-

нии топливной системы автомобиля; топлива третьей группы требуют, как правило, существенной модернизации этой системы.

Производство моторных топлив в 2000 г. и прогноз производства различных видов альтернативных топлив в мире до 2015 г. — на рис. 3 [6].



Рис.3. Прогноз использования альтернативных топлив

Производство в 2000 г. моторных топлив составило (в млн. т эквивалента сырой нефти — мтэсн) — 1577,
 в т.ч. 950 мтэсн бензина — 60,2%;
 600 мтэсн дизельного топлива — 38,1%;
 27 мтэсн альтернативных топлив — 1,7%

По оценке экспертов, в настоящее время существует лишь несколько перспективных топлив альтернативных бензину. Наиболее перспективными из них являются компримированный природный газ (КПГ), сжиженные углеводородные газы (СУГ), сжиженный природный газ (СПГ), метанол, этанол. В то же время в Южно-Африканской республике почти 40% всех потребляемых моторных топлив составляют синтетические, полученные путем переработки угля или природного газа. Для дизельного двигателя альтернативой традиционному топливу являются диметиловый эфир (ДМЭ), некоторые растительные масла (рапсовое и др.) и продукты, полученные на их основе [7].

В табл. 2 представлена оценка относительной эффективности использования различных альтернативных видов топлива на автотранспорте.

Таблица 2
Оценка относительной эффективности использования альтернативных топлив на автотранспорте [4]

Моторное топливо	Затраты энергии на производство топлива *	Стоимость единицы пробега **	Пробег на одной заправке
Нефтяной бензин	1	1	1
Синтетический бензин из синтез-газа	1,6	1,2	1
Метанол	1,6	1,5	0,5
Этанол	1,7	1,8	0,6
Сжиженные углеводородные газы (СУГ)	1,05	0,7-0,9	1,0
Компримированный природный газ (КПГ)	1,3-1,4	0,9 – 1,0	0,4 – 0,5
Сжиженный природный газ (СПГ)	1,1 – 1,25	0,85 – 1,1	0,6 – 0,8
Диметиловый эфир	1,5 – 2,0	-	-
Водород	3,0 – 4,0	-	-

* В затратах энергии учтены добыча, транспорт и переработка первичного энергоносителя в моторное топливо.

** Стоимость единицы пробега определена применительно к 6-местному автомобилю с конвертированным на газовое топливо двигателем.

Стоимость единицы пробега - наиболее важный параметр - показывает, что в настоящее время наиболее эффективными являются все виды газового топлива - компримированный природный газ, сжиженные углеводородные газы и сжиженный природный газ.

За рубежом, в частности в США, кроме обычной стоимости топлив для автотранспорта, учитывающей затраты на добычу, транспорт, переработку и т.п., рассчитывается так называемая «эффективная стоимость», в которую включается экологический ущерб от применения того или иного моторного топлива. Резуль-

таты такой оценки использования различных моторных топлив для автотранспорта с двигателем мощностью 75 кВт (100 л.с.) при пробеге в 300 миль для условий США выглядят следующим образом [8].

	Обычная стоимость, долл/км	Эффективная стоимость (экологическая составляющая стоимости), долл/км
Бензин	0,030	0,059 (0,029)
КПГ	0,017	0,039 (0,022)
СУГ	0,022	0,047 (0,025)
Метанол	0,029	0,052 (0,023)
Этанол	0,047	0,069 (0,022)
Водород (электролизный)	0,062	0,068 (0,006)

Приведенные данные показывают, что наименьший экологический ущерб приносят водород, КПГ и этанол.

В настоящее время наиболее распространенное применение на автотранспорте в качестве альтернативных моторных топлив получили: сжиженные углеводородные газы, компримированный природный газ, этанол, метанол, и продукты на их основе.

Среди альтернативных топлив наибольшее внимание в ближайшей перспективе в США уделяется использованию природного газа, о чем свидетельствуют данные, приведенные в табл. 3 [4].

Таблица 3

Экспертные оценки по переводу транспорта на альтернативные виды топлива в США до 2010 г.

Показатели	1994 г.	2010 г.
Структура автопарка по видам альтернативного топлива, %		
-природный газ	13	57
-пропан	79	31
-метанол-этанол	8	10
-электромобили	0	2

По мнению ученых, широкое коммерческое использование автотранспортом таких альтернативных видов топлива и энергии, как водород, топливные элементы и электричество, основанные на возобновляемых источниках, можно ожидать не ранее 50-х годов XXI века.

Сегодня практически все лидеры мировой автомобильной промышленности работают над созданием нового, экономичного и экологичного двигателя для своих автомобилей. Он придет на смену работающему на углеводородах двигателю внутреннего сгорания, выхлопы которого сегодня чрезмерно загрязняют окружающую среду. В каждой компании свой взгляд на решение этой проблемы. Так, компания Toyota, третий в мире производитель автомобилей, ведет разработку в области так называемого «гибридного двигателя». Первый гибридный автомобиль «PRIUS» компания Toyota представила в 1997 г. Автомобиль с таким двигателем часть времени приводится в движение обычным двигателем внутреннего сгорания, а в остальное время — электродвигателем от аккумуляторов, которые заряжаются во время работы топливного двигателя. Как правило, ДВС работает при поездке за городом, когда может осуществляться наиболее экономичный и экологичный режим работы топливного двигателя; в городе используется электродвигатель с нулевым выбросом отработавших газов. В 2002 г. Toyota продала 37 тыс. таких автомобилей, а к 2012 г. предполагает в своих цехах производить только гибридные автомобили.

На автосалоне в Детройте (США, январь 2004 г.) «PRIUS» был признан автомобилем 2004 года, что объясняется не только его высокой экологичностью, но и расходом всего чуть более 3,5 л топлива на 100 км; цена автомобиля составляет около 20 тыс. дол.

Другой японский производитель «Suzuki» работает над созданием двигателя на водородных топливных элементах, который планируется к постановке на конвейер к 2010 г. Однако производство таких двигателей пока еще очень дорого, они не безопасны, громоздки, с малым запасом хода.

Большинство разработчиков и производителей, работающих в области создания новых двигателей, сходятся во мнении, что в ближайшие годы по-видимому появятся на рынке лишь автомобили с гибридными двигателями.

В России в последние годы также уделяется внимание решению этих вопросов. В соответствии с одобренной Правительством РФ концепцией развития отечественного автомобилестроения на период до 2010 года, в которой наряду с организацией производства двигателей с улучшенными экологическими характеристиками приоритетными направлениями являются использование альтернативных видов топлива (природный газ, водород, метанол, этанол, диметиловый эфир, биотопливо), создание топливных элементов и комбинированных энергетических установок.

ГАЗОВОЕ ТОПЛИВО

К газовым топливам относятся газообразные углеводороды, которые добываются из недр Земли при разработке газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений. Газообразные углеводороды, добываемые из газовых и газоконденсатных месторождений, принято называть собственно *природным газом*, а природный газ, добываемый из нефтяных месторождений часто называют *попутным (нефтяным) газом*.

Природный газ применяется в основном как топливо для получения электро- и тепловой энергии, в коммунально-бытовом секторе и в незначительной степени как моторное топливо в виде компримированного (сжатого) или сжиженного природного газа — КПГ и СПГ соответственно, а также направляется на переработку для получения различных химических продуктов (метанол, водород, ацетилен, жидкие углеводороды и т.п.).

Большая часть пропана и бутана также используется как сырье для химической переработки и меньшая часть в виде сжиженного газа как моторное топливо и топливо для бытовых нужд. Учитывая то, что содержание пропана и бутана в попутных газах нефтяных месторождений значительно выше по сравнению с продукцией газовых и газоконденсатных месторождений, и то, что основную массу жидких пропана и бутана получают из попутного газа нефтяных месторождений, общепринятым для этих газов в недавнем прошлом было название *сжиженный нефтяной газ (СНГ)*; в последние годы чаще используется название сжиженные углеводородные газы (*СУГ*).

Топливные системы газобаллонных автомобилей практически полностью унифицированы и в зависимости от используемого газового топлива (КПГ, СУГ или СПГ) различаются количеством баллонов и некоторыми регулировочными параметрами системы подачи газа в камеру сгорания.

Карбюраторные и вообще бензиновые двигатели могут быть переведены на газовое топливо путем установки несложной топливной аппаратуры, включающей устройства для редуцирования давления газа и регулирования его расхода в соответствии с режимом работы двигателя.

Особые трудности вызывает применение газового топлива на дизельных двигателях, что связано с высокой температурой самовоспламенения газового топлива (в °С) - метан - 537, пропан - 510 и бутан - 480; для дизельного топлива 230-250.

Применение газового топлива позволяет не только сократить расход нефти на производство моторных топлив, но и существенно снизить содержание токсичных веществ в отработавших газах автомобилей.

Сравнение традиционного топлива — бензина с природными газами — метаном и пропан - бутаном по содержанию токсичных веществ в отработавших газах приведено в табл. 4, в которой в качестве критерия используется так называемая интегральная экологическая опасность — ИЭО.

Таблица 4

Интегральная экологическая опасность (ИЭО)
моторных топлив [9]

Компонент	Козфф. экологической опасности	Выброс, г/кВт·ч при использовании					
		бензина		метана		пропан-бутана	
		выброс	ИЭО отн.ед.	выброс	ИЭО отн. ед.	выброс	ИЭО отн.ед.
Оксид углерода	1	10	10	1,5	1,5	2	2
Углеводороды (без метана)	2	2	4	0,2	0,4	1,5	3
Оксиды азота	70	2	140	1	70	1,6	112

Бенз-а пирен	$3 \cdot 10^6$	0,03	$90 \cdot 10^3$	0,0003	900	0,0003	900
Оксиды свинца	10^3	0,1	100	-	-	-	-
Сумма ИЭО, отн. ед.			90254		972		1017

Приведенные результаты показывают, что ИЭО для бензина почти в 100 раз выше, чем для газового топлива. При этом основной вклад в ИЭО вносит содержание мощного канцерогена - бенз- α -пирена, но даже без этого фактора ИЭО для бензина в 2 — 3 раза выше ИЭО газовых топлив.

Перевод любого двигателя на газовое топливо обеспечит выполнение требований ЕВРО-1 по содержанию токсичных веществ в отработавших газах. Доказана принципиальная возможность создания автомобильного транспорта, работающего на газовом топливе и соответствующего требованиям самой жесткой Калифорнийской программы для двигателей с низкой (LEV-low emission vehicle), ультранизкой (ULEV) и нулевой (ZEV) эмиссией токсичных веществ с отработавшими газами (табл. 5).

Таблица 5

Допустимые количества выбросов токсичных веществ,
г/милю, легковые/грузовые автомобили [10]

Стандарт	Неметановые углеводороды	Оксид углерода	Оксиды азота
США 1989/90 гг.	0,401 / 0,801	3,364 / 9,932	0,993 / 1,762
Переходный LEV	0,125 / 0,160	3,4 / 4,4	0,4 / 0,7
LEV	0,075 / 0,100	3,4 / 4,4	0,2 / 0,4
ULEV	0,04 / 0,05	1,7 / 2,2	0,2 / 0,4
ZEV	Отсутствие		

В 2003 г. в штате Калифорния должно было эксплуатироваться около 75% автомобилей, соответствующих требованиям LEV и почти 15% - ULEV.

В нашей стране первый практический опыт использования газа на автотранспорте был осуществлен в 1939 г. на газобаллон-

ных автомобилях (ГБА) ЗиС-30 и ГАЗ-44, а в 50-х годах – ЗиС-156 и ГАЗ-51Б, которые работали на сжатом природном газе. Несколько тысяч этих автомобилей работали на Украине и в Поволжье, районах основной добычи природного газа в то время. В 1954 г. было начато производство автомобилей ЗиС-156А и ГАЗ-51Ж, работавших на сжиженном пропан - бутановом газе.

Однако в 1960-е годы, в связи с быстрым ростом добычи нефти, интенсивным развитием нефтеперерабатывающей промышленности и производством больших количеств дешевого нефтяного моторного топлива, применение газового топлива на автотранспорте было практически прекращено.

В 80-е годы, в связи с необходимостью экономии нефтяных ресурсов и с резким ухудшением экологической обстановки, особенно в крупных городах, объективной необходимостью стала задача широкого использования газового моторного топлива и в первую очередь компримированного природного газа, что связано с развитием системы транспорта природного газа по трубопроводам, растущими объемами добычи природного газа, а также с тем, что сжиженные углеводородные газы с большей эффективностью могут быть переработаны в ценные химические продукты.

ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

Россия занимает первое место в мире по доказанным запасам природного газа (табл. 6) и по его добыче (табл.7) [11-13].

Таблица 6

Ведущие страны мира по доказанным запасам
природного газа (на 01.01.2004 г.)

Страна	Доказанные запасы природного газа, трлн м ³	Доля, %
Всего в мире	172,1	100
В т.ч. Россия	47,6	27,7
Иран	26,6	15,5

США		5,3	3,1
Китай		25,8	15,0
****		****	****
****		****	****
Ведущие стран	20	134,1	77,9

Таблица 7

Добыча и экспорт природного газа в России
(млрд куб. м/год)

	2000 г.	2003 г.	2004 г.	2005 г.(прогноз)	2010 г. (прогноз)
Добыча (% от миро- вой)	583,9 (24,3)	620,2 (23,6)	633,5 -	635,0-640,0 -	Оптимист. -670 Базовый-580 Пессимист.-480
Экспорт (% от добы- чи)	193,8 (33,2)	189,4 (30,5)	198,0 (31,2)	201,0-205,0 (30,9-32,0)	Оптимист.-280 Базовый-255 (44)
Добыча в мире (для сравне- ния)	2400	2623,4	-	-	-

По прогнозным оценкам к 2025 г. прирост запасов природного газа в мире составит 147,2 трлн куб м, в т.ч. в России более 27 трлн куб. м.

Применение природного газа в качестве альтернативного моторного топлива в настоящее время осуществляется во многих странах по следующим направлениям:

- компримированный (сжатый) природный газ (КПГ);
- сжиженный природный газ (СПГ);

-переработка природного газа в жидкие продукты (так называемая технология *GTL* – gas to liquid – газ в жидкость), которые могут быть использованы непосредственно в качестве моторного топлива или его компонентов, а также перерабатываться в другие продукты, в свою очередь используемые в качестве компонентов моторного топлива; предполагается, что в ближайшем будущем это направление получит широкое развитие.

Это может быть проиллюстрировано схемой, приведенной на рис. 4.

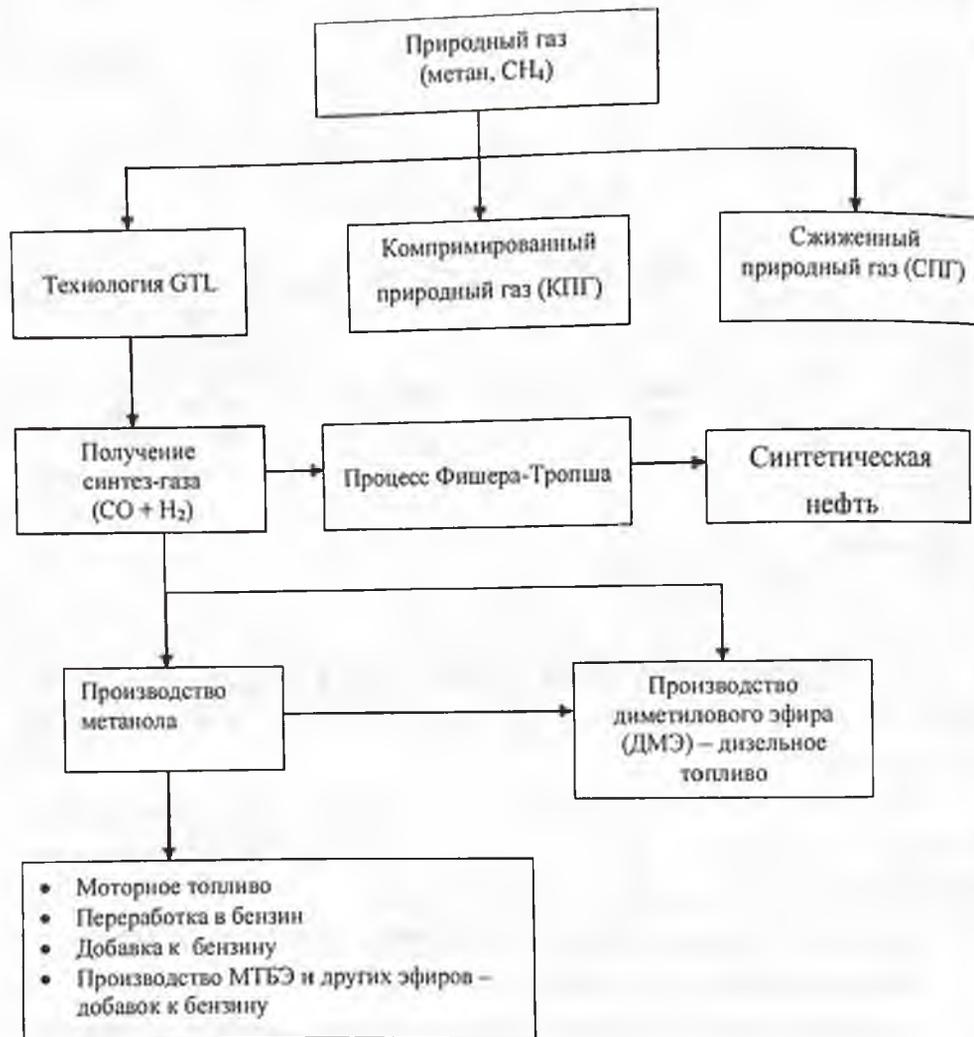


Рис. 4. Схема переработки природного газа в моторное топливо

По мнению Мирового совета по энергии, до 2020 г. природный газ представляется как самое технологически подготовленное альтернативное топливо для двигателей внутреннего сгорания (ДВС), и с точки зрения подготовки автомобиля, требующее минимальных затрат на переоборудование с жидкого топлива на газообразное, и с точки зрения запасов природного газа, высвобождаемого из производства электро- и тепловой энергии, заменив на уголь, атомную - или гидроэнергию и т. п.

Интенсивное использование природного газа в качестве моторного топлива обусловлено следующими его достоинствами:

- химическая инертность метана определяет высокое октановое число природного газа (в зависимости от состава 105-110 и 110-115 ед. по моторному и исследовательскому методам соответственно), что позволяет использовать природный газ в двигателях со степенью сжатия 12-14; метан является наиболее детонационностойким из всех углеводородов и превосходит по этому показателю даже изооктан, выбранный за эталон детонационной стойкости;

- значительные ресурсы, сравнительная простота подготовки для использования в качестве моторного топлива;

- самое низкое содержание углерода в молекуле по сравнению с другими углеводородными топливами обеспечивает самое низкое содержание диоксида углерода CO_2 в отработавших газах (примерно в 1,2 и 1,3 раза меньше по сравнению с бензином и дизельным топливом соответственно) и, следовательно, уменьшает вклад в парниковый эффект;

- содержание токсичных веществ в отработавших газах в 1,5-2 раза ниже по сравнению с отработавшими газами бензиновых двигателей;

- сгорание метана происходит в бедных топливовоздушных смесях, что повышает полноту сгорания и ограничивает возможность образования оксида углерода CO и других продуктов неполного сгорания. Содержание CO в отработавших газах не превышает 0,1-0,2 % об. В бедных топливовоздушных смесях горение протекает при более низкой температуре, что приводит к снижению содержания оксидов азота NO_x в отработавших газах в 2 и более раз;

- при сгорании газового топлива практически не образуется нагар в камере сгорания;

- скорость горения газозвушной смеси ниже, чем паровоздушной, образующейся из нефтяных топлив, и, следовательно, при этом ниже ударные нагрузки на детали цилиндра-поршневой группы. Работа двигателя становится более мягкой и менее шумной;

- отсутствие жидкой фазы в газозвушной смеси и как следствие отсутствие дифференциации октанового числа по цилиндрам, характерное для бензинов;

- отсутствие жидкой фазы в газозвушной смеси исключает смывание смазки с зеркала цилиндров, что приводит к снижению загрязнения масла и уменьшению нагарообразования. В результате ресурс работы двигателя, его межремонтный пробег увеличивается в 1,4-2 раза, а смена масла проводится в 2-2,5 раза реже;

- отсутствие испарения из топливного бака при заправке, обеспечиваемое герметичностью заправочного узла;

- транспортировка по трубопроводам, а не перевозка по дорогам.

Метан характеризуется низким озонобразующим потенциалом и в силу своей химической инертности не участвует в фотохимических реакциях образования смога. Обладая максимальным из углеводородных газов коэффициентом диффузии в воздухе, метан быстро рассеивается в атмосфере и не создает локальных экологически опасных зон[14].

Основной недостаток природного газа как моторного топлива заключается в меньшем (в 1000 раз) объемном энергосодержании по сравнению с жидкими нефтяными топливами – 0,034 МДж/л для природного газа, 31,3 и 35,6 МДж/л для бензина и дизельного топлива соответственно, что приводит:

- к уменьшению пробега на одной заправке и необходимости наличия на борту автомобиля большого количества баллонов для хранения КПП, снижает его грузоподъемность на 9-14%;

- снижению мощности двигателя на 18-20%;

- максимальная скорость уменьшается на 5-6%;

- время разгона возрастает на 24-30%;

Устранение или нивелирование этого недостатка (низкой объёмной энергоплотности) возможно двумя путями:

- повышением степени сжатия в камере сгорания, что возможно, учитывая высокие октановые характеристики газового топлива (105-110 для КПП по моторному методу). Этот путь практически исключает возможность двухтопливного варианта двигателя;

- впрыском газа непосредственно в камеру сгорания или применение турбонаддува, что связано с усложнением конструкции двигателя.

Кроме этого к недостаткам природного газа следует отнести:

- более сложная система подачи топлива в двигатель, включающая баллоны, редукторы и т.п.;

- затруднения с пуском двигателя в холодное время года (ниже 0°C), что объясняется более высокой температурой воспламенения и самовоспламенения природного газа (187°C и 537°C соответственно) по сравнению с бензином и дизельным топливом. Поэтому в схеме предусмотрены подогреватели газового топлива. При отсутствии подогрева возможен пуск двигателя на нефтяном топливе с последующим переводом на газовое после прогрева двигателя — работа по двухтопливному варианту;

- повышение требований в отношении взрыво- пожаробезопасности.

Первый практически пригодный двигатель внутреннего сгорания, работавший на светильном газе, сконструировал Этьен Ленуар почти 150 лет назад — в 1860 г. Через 16 лет конструктор Николаус Август Отто создал четырехтактный бензиновый двигатель; еще через 9 лет Генри Форд создал и установил на свою первую самодвижущуюся коляску бензиновую модель двигателя Ленуара.

Активное применение природного газа в качестве моторного топлива началось в середине 20-х годов и особенно распространилось в конце XX века. Так, с 1998 по 2004 г. парк автомобилей, использующих КПП, вырос в 4,5 раза — с 850 тыс. до 3,8 млн ед. со следующим распределением по регионам (тыс. ед.): Южная Америка — 2200, Северная Америка — 156, Европа — 540, Азия — 860, Африка — 55, Австралия — 2.

В настоящее время в 60 странах мира используется это топливо. Лидерами являются Аргентина - 1,2 млн автомобилей, Бразилия - 600 тыс., Пакистан - 540 тыс., Италия - 400 тыс. Построено около 8 тыс. автомобильных газонаполнительных компрессорных станций (АГНКС) и 1,7 тыс. находятся в стадии проектирования и строительства [15,16].

Европейский Союз в конце 2000 г. выступил с инициативой перевести на природный газ к 2020 г. 23,5 млн автомобилей стран ЕЭС (10% от общего числа), для чего потребуется 47,5 млрд м³ природного газа в год.

К 2010 г. Япония намерена перевести на КПГ 1 млн автомобилей.

Серийное производство автомобилей, работающих на природном газе освоили практически все ведущие автомобильные компании - Audio, BMW, Volvo, Mercedes, Ford, Toyota, Volkswagen, Renault и др.

Россия по численности автомобилей (36 тыс. ед.), работающих на природном газе, находится на 10 месте, уступая даже Украине (45 тыс.); количество АГНКС в России составляет 218, в т.ч. 182 в системе ОАО «Газпром» [14]. В 2003 и 2004 гг. через АГНКС было реализовано 140 и 173 млн м³ природного газа соответственно, что составило всего около 0,02% от его добычи [16,17].

Компримированный природный газ. Компримированный природный газ (КПГ) в настоящее время является одним из наиболее применяемых альтернативных моторных топлив. Требования к КПГ для газобаллонных автомобилей в России определяются ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный (КПГ) для двигателей внутреннего сгорания».

Перевод транспортных средств на КПГ можно осуществлять путем:

- модификации бензиновых двигателей на компримированный природный газ;
- модификации бензиновых двигателей на природный газ и

на бензин, т.е. использование двух типов топлив (двухтопливный вариант);

- перевода дизельных двигателей на КПП с использованием искрового воспламенения;

- перевода дизельных двигателей на использование двух типов топлив, т.е. сочетание газа и дизельного топлива (газодизельный режим).

При использовании природного газа в карбюраторных двигателях 1 куб. м газа эквивалентен 1 л бензина для легковых автомобилей и 1,2 л бензина для грузовых.

Мощным рычагом для расширения применения природного газа на транспорте является ценовая политика, т.е. государственное снижение налогов на газовое топливо по сравнению с нефтяными. Так, в Италии налог на добавленную стоимость (НДС) на газовое топливо составляет 160 лир/м³ природного газа, а на бензин – 211 лир/л; налоги экологический и на продажу (НП) – 258 лир/м³ природного газа и 880 лир/л бензина и т.д. Понижение цены на газ по сравнению с бензином и дизельным топливом за счет налоговых льгот практически и определяет его отпускную цену, т.к. по себестоимости газовое топливо не намного дешевле бензина. Снижение налогов определяет то, что газовое топливо в 2 и более раз дешевле бензина и существенно дешевле дизельного топлива. Более наглядно ценовая политика разных стран по применению газового топлива приведена на рис.5 и 6 [9].

Особенно интенсивно работы по использованию природного газа в качестве моторного топлива за рубежом развернулись в 70-80 годы XX века, чему способствовали нефтяные кризисы.

США не входят в число лидеров по использованию природного газа в качестве моторного топлива, но в этой стране в конце столетия были приняты «Закон об альтернативных моторных топливах» (1988) и «Закон об энергетической политике США» (1992), в которых предусматривается ряд мер по снижению зависимости страны от импорта нефти, переводу автотранспорта на альтернативные виды топлив, в первую очередь на природный газ. Законы предписывают автотранспортным фирмам приобре-

тать транспортные средства, работающие на альтернативных топливах в определенной пропорции к прочим, с тем чтобы доля первых неуклонно повышалась. В 1993 г. в США было 35 тыс. автомобилей с годовым расходом КПГ около 1,5 млрд м³, в мае 2003 г. — 130 тыс. таких автомобилей. К 2010 г. их должно быть 700 тыс., а общее число автомобилей на альтернативных видах топлива составит более 5 млн [15,18].

В настоящее время в России осуществляется третий этап в решении проблем перехода на применение природного газа.

Первый этап относится к 1937 г. В стране ощущался дефицит жидкого топлива, началось переоборудование автомобилей на сжатый газ и строительство заправочных станций. Было построено 30 заправочных станций и переведено на сжатый газ 40 тыс. автомобилей.

В 60-х годах XX века открытие ряда новых крупных нефтяных месторождений в Западной Сибири и одновременно переход авиации на реактивное топливо позволили резко увеличить количество бензина для автотранспорта. Эти обстоятельства затормозили использование природного газа в качестве моторного топлива для автомобилей.

Второй этап начался в 80-е годы. Уже в 1981 г. Правительство СССР поручило Министерству газовой промышленности подготовить схему размещения АГНКС и к 1990 г. довести число газобаллонных автомобилей до 1 млн, в т.ч. 500 тыс. на КПГ, и тем самым сэкономить 5,9 млн т светлых нефтепродуктов в течение 1986-1990 гг. Эти задания не были выполнены - в 1990 г. было замещено газовым топливом всего 1 млн т бензина по СССР, в т.ч. 500 тыс. т по РФ [19].

После распада СССР и общего спада в экономике практически прекратилось производство газобаллонных автомобилей. В итоге в 1994 г. замещение нефтяных топлив природным газом в России составило всего 148 тыс. т, т.е. более чем в 3 раза ниже уровня, достигнутого в 1990 г., и в 12 раз меньше тех объемов, которые могла обеспечить сеть АГНКС.

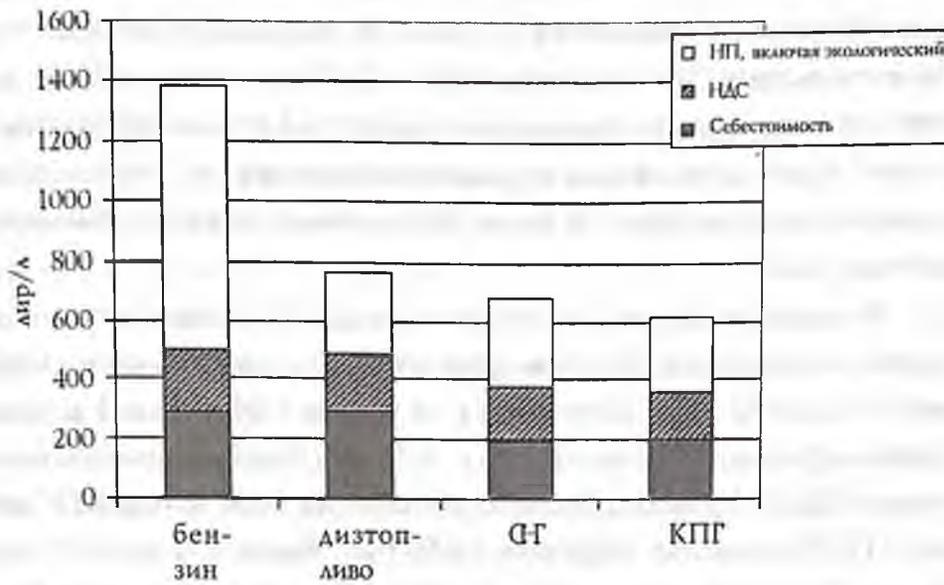


Рис.5. Составляющие цены автомобильных бензинов в Италии

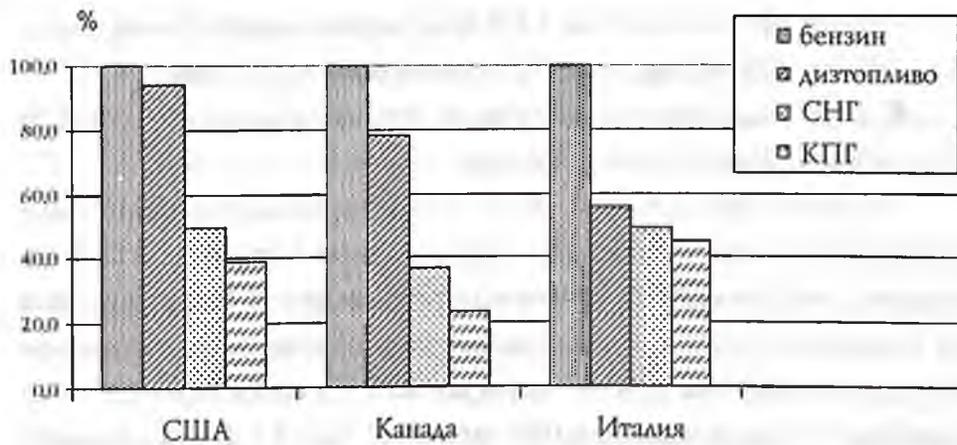


Рис.6. Относительные цены автомобильных топлив

Убытки Газпрома от эксплуатации АГНКС в 1994 г. составили более 30 млрд руб. За 1991-1994 гг. при возможности высвободить 7,3 млн т фактически было замещено газовым топливом 1,1 млн т бензина и дизельного топлива. И это несмотря на то, что Правительством РФ 15 января 1993 г. (Постановление №31 «О неотложных мерах по замещению моторных топлив природным газом») было установлено ограничение стоимости 1 куб. м природного газа в размере не более 50% стоимости автомобильного бензина А-76.

Реализация природного газа через АГНКС существенно выгоднее его экспорта. Так, при цене автомобильного бензина марки А-76 (АИ-80) в декабре 2004 г. на уровне 13,4 руб. за 1 л, цена 1 куб. м природного газа составила 4,5 руб. (33,6% стоимости бензина А-76) [28]. Таким образом, реализация 1000 куб. м КППГ через АГНКС позволит выручить 4500 руб. (более 150 долл.) – почти в 1,5 раза больше стоимости 1000 куб. м природного газа при его поставке на экспорт.

В сентябре 2002 г. была одобрена «Концепция по развитию российского транспорта, использующего в качестве моторного топлива КППГ», в соответствии с которой к 2020 г.:

- число автомобилей на КППГ должно составить 1 млн;
- число АГНКС должно быть увеличено до 1,1 тыс.

К 2015 г. замещение нефтяных топлив должно достичь 1,5-1,7 млн т и к 2020 г. – 2,1-2,3 млн т.

Заправка автомобилей КППГ и СПГ проводится на автомобильных газонаполнительных компрессорных станциях (АГНКС), которые рентабельны при объемах реализации 7-8 млн куб. м в год компримированного природного газа. По расчетам оптимальное удаление АГНКС друг от друга должно составлять [1]: в городе примерно 5 км.; в пригородных зонах — 10 - 15 км.; в сельской местности — 20 - 25 км. Отсутствие такой плотности АГНКС в России является одной из причин медленного использования КППГ в качестве моторного топлива.

Существенным обстоятельством, сдерживающим перевод грузового автопарка и автобусов на КППГ, является высокая сто-

имость переоборудования автомобиля, которая составляет от 29 до 65 тыс. руб., что в 3 – 6 раз дороже стоимости перевода на СУГ [20].

Одной из причин, сдерживающих использование КПГ в качестве моторного топлива в РФ, является значительный вес металлических газовых баллонов и недостаточная надежность газовой аппаратуры. На газобаллонных автомобилях все еще применяют баллоны высокого давления (до 20 МПа) объемом 50 л и массой до 90 кг. Для обеспечения пробега в 200-250 км грузовому автомобилю необходимо иметь 8-9 баллонов с общей массой 700-800 кг, что приводит к существенной потере грузоподъемности автомобиля и практически к исключению установки таких баллонов на легковых автомобилях. Поэтому КПГ нашел применение в качестве моторного топлива на грузовом автотранспорте и автобусах; на легковом — используют СПГ или чаще СУГ.

Сжиженный природный газ (СПГ) Несмотря на более широкое применение в качестве моторного топлива сжиженного природного газа (СПГ) за рубежом в настоящее время наметилась тенденция к использованию на автотранспорте сжиженного природного газа (СПГ).

Основным преимуществом СПГ по сравнению с КПГ является то, что сжижение природного газа уменьшает его объём в 600 раз и это позволяет снизить массу баллонов в 3 – 4 раза и уменьшить их количество.

Особенность использования СПГ заключается в очень низкой температуре его кипения — минус 162°С, что создает сложности при его получении и хранении.

Производство СПГ в мире в 2000 г. составило около 100 млн т, а в 2003 г. около 124 млн т. В настоящее время за рубежом подготовлены 34 проекта по созданию новых мощностей производства 250 млн т СПГ в год и 74 проекта по строительству приемных терминалов на 340 млн т в год.

Необходимо отметить, что сжижение природного газа в таких масштабах предназначено в основном для его транспорти-

ровки в танкерах от регионов добычи (Ближний и Средний Восток) в страны-потребители (Япония, США и др.) с последующим использованием в качестве энергоносителя на теплоэлектростанциях, в быту и т.д.

В настоящее время суммарные мощности ОАО «Газпром» по производству СПГ в России составляют всего около 15 тыс. т в год и его производство ограничено недостаточным развитием рынка потребления. В России (на острове Сахалин) ведется строительство завода по производству СПГ. Комплекс будет включать две технологические линии производительностью 4,8 и 6,8 млн т СПГ в год, два резервуара хранения объемом по 100 тыс. куб. м и один причал для отгрузки. Пуск комплекса намечен на 2007-2008 гг. [21].

Потребность в СПГ в России оценивается в 15 млн т в 2010 г., в т.ч. для автотранспорта 2,5-3,0 млн т [22-24].

Особенно интенсивно использование СПГ в качестве моторных топлив для автомобилей развивается в США. Так, широко известная компания Mack в течение 20 лет занимается производством двигателей на СПГ. Тягач Mack CH/LNG, работающий на СПГ, является самым «чистым» грузовым автомобилем в США и имеет запас хода в 1000 км, что в 3-4 раза превышает запас хода автомобиля на КПГ. При этом практически не наблюдается потери в грузоподъемности по сравнению с дизельным двигателем. Американская фирма Kaiser Wrengar обслуживает свыше 1500 автомобилей, использующих СПГ; эта же фирма выпускает баки для хранения СПГ емкостью от 70 до 500 л при давлении 0,15 МПа [22].

В России в настоящее время СПГ в качестве моторного топлива не применяется.

Сжиженные углеводородные газы (СУГ). Источниками производства СУГ являются:

- газоперерабатывающие заводы (ГПЗ) и газофракционирующие установки (ГФУ), перерабатывающие природный газ газо-

вых и газоконденсатных месторождений, а также попутные газы нефтяных месторождений;

- процессы переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ);

- нефтехимические процессы, реализованные на НПЗ или НКХ.

Структура производства товарных СУГ в России в 2000 г и на. равления их использования приведены в табл. 8 [25].

Таблица 8
Производство товарных СУГ в России в 2000 г.

Источник СУГ	млн т	%
ГПЗ	2,19	38,5
НПЗ	1,53	26,9
НКХ	1,97	34,6
Итого	5,69	100

Содержание пропана и бутана — основных компонентов СУГ — в природных газах изменяется в широких пределах — от 0,01% (месторождение Медвежье) до 5,3% об. (Уренгойское месторождение). Содержание попутных газов при добыче нефти, так называемый «газовый фактор», составляет от 18,2 до 124 куб м/т добытой нефти. При этом содержание пропана в попутных газах составляет от 17,5 до 30% об. и бутана от 5 до 10 % об.

Потенциальное содержание фракции $C_3 - C_4$ в природном газе газовых и газоконденсатных месторождений России в 2000 г. составляло 6,2 млн т. По прогнозам в 2020 – 2030 гг. потенциальное содержание этой фракции составит 14 – 16 млн т. В настоящее время извлечение фракции $C_3 - C_4$ из природного газа составляет не более 45% от потенциала [26]. В то же время за рубежом извлечение этой фракции не менее 90 %.

При переработке природного и попутных газов на ГФУ и ГПЗ выделяют отдельные компоненты - пропан и бутан или фракцию $C_3 - C_4$; схема применения этих продуктов в качестве моторного топлива, а также их использование для производства моторных топлив и их компонентов приведена на рис. 7.

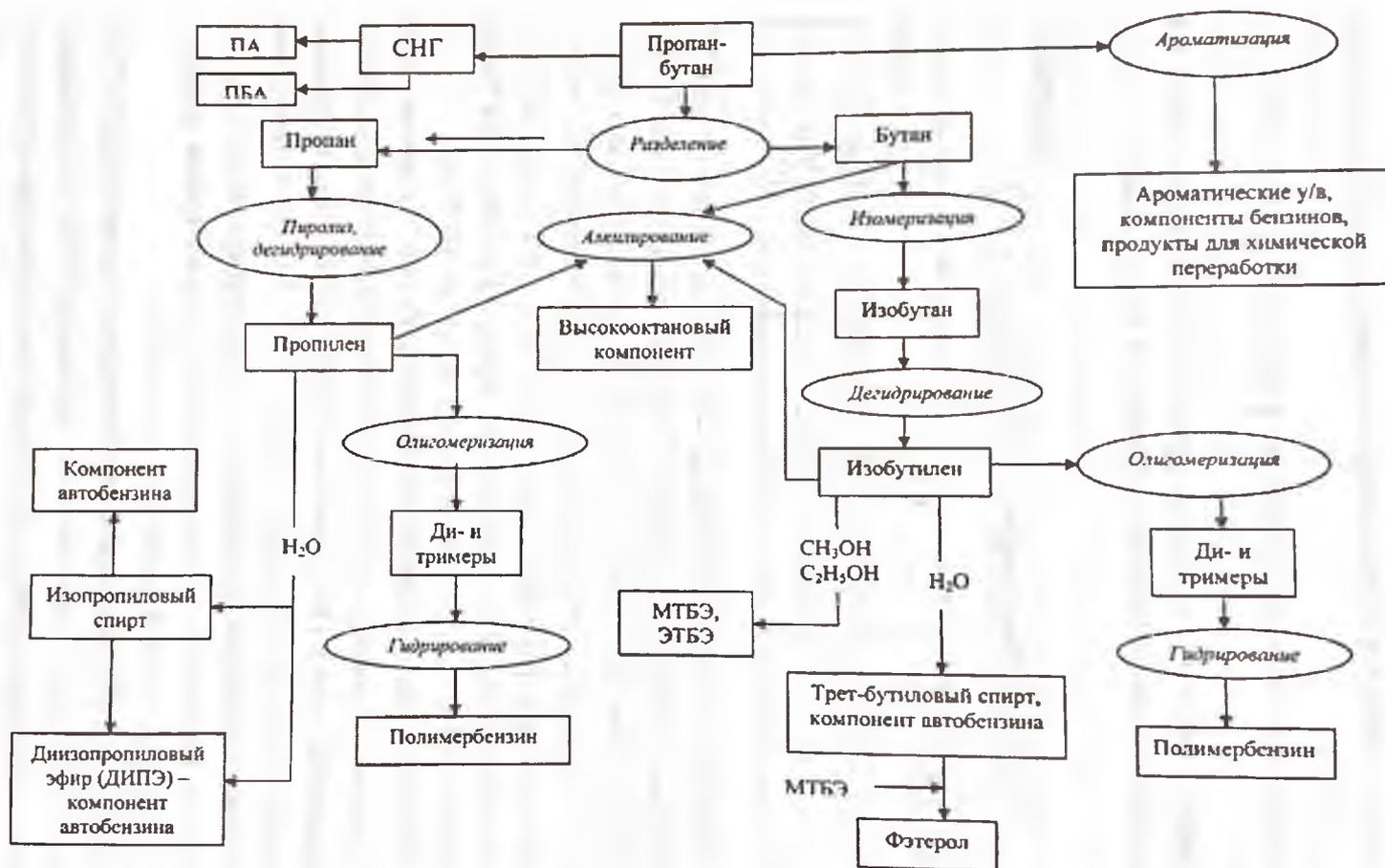


Рис. 7. Схема переработки фракции C₃ – C₄ в моторное топливо и высокооктановые компоненты

Использование СУГ (сжиженный пропан) в качестве моторного топлива началось в США в 1910 г. В настоящее время в мире около 7 млн автомобилей используют в качестве альтернативного моторного топлива СУГ [8].

Направления переработки пропана, бутана и фракции $C_3 - C_4$, приведенные на рис. 7, в разных сочетаниях реализуются в большей степени на зарубежных НПЗ и НКК и в значительно меньшей степени на российских. На отечественных ГПЗ ни одно из приведенных направлений переработки фракции $C_3 - C_4$ в моторное топливо или его компоненты не реализовано. Такое положение приводит к тому, что большая часть этой фракции (около 55% от потенциала), содержащаяся в природном газе, из природного газа не выделяется и используется вместе с метаном для удовлетворения энергетических нужд.

На некоторых отечественных ГПЗ организовано производство моторных топлив — пропан автомобильный (ПА) и пропан-бутан автомобильный (ПБА), вырабатываемые по ГОСТ 27578-87. Марка ПА предназначена для использования в качестве моторного топлива преимущественно в зимнее время при температуре минус 20 — минус 35°С; ПБА — при температуре не ниже минус 20°С.

Структура потребления товарных СУГ в России приведена в табл. 9.

Таблица 9

Структура потребления товарных СУГ в России в 2000 г. [25]

Область потребления	млн т	%
Нефтехимия	2,82	61,4
в т.ч. производство этилена и пропилена	1,93	68,4
мономеры СК	0,79	28,0
прочие	0,10	3,6
Нехимические	1,77	38,6
в т.ч. коммунально-бытовые нужды	1,17	66,1
автотранспорт	0,60	33,9
Итого	4,59	100

Приведенные данные показывают, что при объёме производства СУГ в 5,69 млн т в России использовано 4,59 млн т и 1,1 млн т (около 17%) было экспортировано. В качестве моторного

топлива для автомобилей в 2000 г. использовано только 600 тыс. т СУГ или чуть больше 10,5% от объема производства, что явно недостаточно. При этом добыча попутного нефтяного газа в 2000 г. составила около 80% от потенциала и почти 20% (около 7 млрд м³) попутного газа сжигалось в факелах на промыслах. В 2004 г. производство СУГ (по оценке) в России составило 8,7 млн т, из них около 990 тыс. т (11,4%) было экспортировано [27].

Потенциальные запасы пропана и бутана в природных и попутных газах России составляют около 1,3 млрд т и по прогнозам прирост запасов к 2030 г. может достичь 1,5 млрд т, что позволит обеспечить не только потребности нефтехимии в ценном сырье, но и более широко использовать СУГ в качестве моторного топлива.

Сжиженные углеводородные газы по моторным свойствам близки к бензинам, что обуславливает их эффективное использование в бензиновых двигателях. Отработана технология переоборудования автомобильных двигателей на сжиженный газ. Однако у автомобилей, переоборудованных в газобаллонные на пропан-бутане, мощность на междугородних магистралях снижается на 7-15% (при езде по городу этот разрыв значительно меньше) и увеличивается объемный расход топлива на 15-20% из-за более низкой плотности газа.

Основным препятствием для увеличения объемов потребления СУГ в качестве моторного топлива является необходимость создания сети заправочных станций, что требует значительных инвестиций и создает серьезную проблему безопасности, т.к. пары пропана и бутана при возможных утечках будучи плотнее воздуха с трудом рассеиваются и создают взрывоопасные концентрации на уровне поверхности земли.

Несмотря на высокие моторные свойства СУГ и экологическую эффективность их применения, доля автомобилей, работающих на СУГ, невелика и составляет (в%) в США – 0,25, Японии – 0,7, Нидерландах – 7,5, Бельгии – 1,73, Франции – 0,23, Дании – 2,2, ФРГ – 0,03, что, вероятно, объясняется потребностями в высококачественных СУГ для использования в других про-

мышленных сферах, в первую очередь в нефтехимии и в жилищно-бытовом секторе

По оценкам экспертов, к 2010 году объем сжиженных углеводородных газов для нужд автотранспорта в России возрастет до 1,2-1,5 млн. т в год против 600 тыс. т в настоящее время.

Поставки СУГ непосредственно зависят от добычи нефти и ее переработки и едва ли превысят 5% общего объема моторного топлива. Это обусловлено тем, что эти газы целесообразнее направлять на химическую переработку.

В заключение раздела «Газовое топливо» в табл. 10 и 11 приведено сравнение эксплуатационных характеристик отечественных автомобилей на разных видах моторных топлив и экономические показатели использования этих топлив.

Таблица 10

Сравнение характеристик автомобилей
на разных видах топлива

Показатели	ВАЗ 21053		КамАЗ	
	бензин	КПГ	диз. топливо	КПГ (газо-диз. режим)
Макс. скорость, км/час	145	132	80	75
Макс. мощность, л.с.	71,5	59,6	220	220
Контр. расход топлива на 100 км скорости 60 км/час	7,1 л	6,45 м ³	28 л	7 л диз. топлива и 30 м ³
Запас хода, км, на одной заправке при скорости 60 км/час	550	210	600	250
Количество баллонов, шт/л	-	2/34	-	1/350

Сравнение экономических показателей при использовании различных автомобильных топлив [4]

Показатель	Бензин	Диз. топливо	КПГ	СУГ (пропан)
Объём двигателя, л	2,0	2,0	2,0	2,0
Выброс вредных веществ, г/км	2,4	2,7	1,3	1,8
Расход топлива на 100 км пробега (при расчёте 10 л – 100%),%	100	90	110	115-120
Стоимость топлива, руб/л	9,2	7,1	3,6	4,3
Итоговая стоимость топлива при пробеге 100 км, руб.	92	63,9	39,6	49,4
Экономическая выгода по отношению к бензину на 100 км пробега, руб.	0	28,1	52,4	42,6

Приведенные данные показывают, что перевод автомобилей на газовое топливо приводит к ухудшению таких показателей, как запас хода на одной заправке, максимальная мощность двигателя и максимальная скорость. Вместе с тем, как отмечалось выше, использование газового топлива значительно улучшает экологические показатели работы двигателя, а также, учитывая разницу в стоимости газового и нефтяных топлив, приводит к существенному экономическому эффекту. Таким образом, затраты на перевод двигателя на газовое топливо окупаются за 1–2 года.

ПРОИЗВОДСТВО АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА (технология GTL)

В соответствии со схемой, приведенной ранее (см. рис. 4), природный газ (метан), кроме непосредственного использования в качестве газового моторного топлива в виде КПГ или СПГ, пере-

рабатывается в жидкие продукты (технология GTL). В настоящее время технология GTL реализована только по схеме первоначального получения синтез-газа, на основе которого осуществляется синтез метилового спирта (метанола), или производство процессом Фишера-Тропша смеси углеводородов (синтетическая нефть, синтетическое жидкое топливо). Полученные из синтез-газа метанол и смесь углеводородов далее перерабатываются в различные моторные топлива или их компоненты.

Водород может быть выделен из синтез-газа и использован в качестве моторного топлива непосредственно или как топливо для топливных элементов.

Производство синтез - газа, метанола, углеводородов процессом Фишера - Тропша подробно рассмотрено в трудах семинара [28].

В настоящем докладе рассмотрены проблемы, связанные с применением продуктов, полученных из природного газа (МТБЭ, топлива процесса Фишера – Тропша, ДМЭ) в качестве моторного топлива или его компонентов.

МТБЭ. Введение оксигенатов, к которым относится МТБЭ, в состав моторных топлив позволяет решить по крайней мере две основные задачи:

- улучшить эксплуатационные свойства нефтяных топлив, в первую очередь повысить октановое число;

- сократить расход нефти на производство моторных топлив - введение оксигенатов эквивалентно экономии примерно полторного-двойного количества нефти, т.к. на производство 1 т моторного топлива расходуется от 1,5 до 2 т нефти в зависимости от глубины переработки.

Кроме того, оксигенаты снижают содержание токсичных веществ в отработавших газах, увеличивая полноту сгорания топлив — введение с оксигенатом 2% кислорода в состав топлива снижает содержание в отработавших газах CO и [CH] на 7-10%, улучшая таким образом экологические свойства моторных топлив.

Поэтому оксигенатные топлива в определенной степени могут быть отнесены к альтернативным.

Основными производителями МТБЭ в России являются нефтехимические предприятия по производству синтетических каучуков, что связано с наличием на их процессах производства изобутилена. К ним относятся ОАО: «Нижнекамскнефтехим» (г. Нижнекамск), «Синтезкаучук» (г. Тольятти), «Волжский каучук» (г. Волжский), «Уралоргсинтез» (г. Чайковский) и ряд других, которые вырабатывают около 500 тыс. т МТБЭ в год. Около 140 тыс. т МТБЭ вырабатывают на нефтеперерабатывающих заводах ОАО: «Омский НПЗ», «Ярославнефтеоргсинтез», «Башнефтехим» (г. Уфа) и др. МТБЭ вырабатывается в соответствии с ТУ 38.103704-90 и ТУ 2435-412-05742686-98.

Введение в базовые бензины до 15% МТБЭ позволяет получать неэтилированные автомобильные бензины разных марок с более высоким содержанием низкооктановых компонентов по сравнению с использованием алкилата.

Температура кипения МТБЭ равна 55°C , что позволяет при его введении увеличить содержание в бензине низкокипящей фракции, улучшить ее октановое число и снизить температуру выкипания 50%-ной фракции бензина, что в свою очередь позволяет вовлекать в состав бензина высококипящие фракции процессов каталитического крекинга и риформинга. Кроме того, введение МТБЭ позволяет снизить содержание в бензине ароматических углеводородов и тем самым улучшить экологические свойства топлива.

МТБЭ хорошо растворяется в углеводородах и в гораздо меньшей степени по сравнению со спиртами вымывается водой, не выделяется из бензина при низких температурах. Несмотря на пониженную по сравнению с бензином энергоплотность (38,2 и 42,5 МДж/кг соответственно) мощностные характеристики двигателя практически не меняются, при этом расход бензина уменьшается на 7%. Температура холодного запуска двигателя снижается на $8-15^{\circ}\text{C}$, предотвращается обледенение карбюратора, улучшаются моющие и другие эксплуатационные свойства бензина.

Несмотря на то, что применение МТБЭ в составе автомобильных бензинов было разрешено после тщательных исследований, многолетнее его применение в составе автомобильных бен-

зинов в США показало его отрицательное влияние на здоровье человека. Многочисленные исследования установили, что МТБЭ является причиной более 20 заболеваний (астма, кратковременная потеря памяти, головная боль, раздражение кожи и т.п.). В организм человека МТБЭ может попасть через органы дыхания из-за высокой испаряемости, через грунтовые воды в питьевую в результате проливов, утечек из резервуаров, подвергшихся усиленной коррозии при контакте с МТБЭ и т.д. Присутствие МТБЭ в питьевой воде было обнаружено в 49 штатах США. Питьевая вода, содержащая МТБЭ, имеет специфический запах и вкус. Особо чувствительные люди ощущают присутствие МТБЭ уже при концентрации в воде менее $10^{-4}\%$. Учитывая эти обстоятельства, ПДК МТБЭ в питьевой воде в США установлена на уровне $5 \cdot 10^{-7}\%$ [29, 30].

Все это привело к тому, что в США в конце 90-х годов началась мощная кампания за запрет использования МТБЭ в составе автомобильных бензинов. Особо интенсивно эта кампания проводилась в штате Калифорния, в котором запрет на применение МТБЭ предполагалось ввести в 2003 г., однако, позднее эта дата была перенесена на 2004 г. На остальной территории США запрет на использование МТБЭ предполагается осуществить к 2010 г. (рис. 8) [31]. При этом сохраняется требование о содержании кислорода в автомобильном бензине на уровне 2%, что приведет к росту потребления этанола с 13,9 тыс. т/сут в 2000 г. до 30,8 и 38 тыс. т/сут в 2005 и 2010 гг. соответственно [29, 32].

Переход с МТБЭ на этанол в составе автомобильного бензина выдвигает также проблему снижения объёма вырабатываемого бензина, содержащего эти оксигенаты, т.к. для обеспечения содержания кислорода в составе бензина на уровне 2% необходимо ввести 11,7% МТБЭ и только 5,8% этанола (вдвое меньшее количество).

Кроме экологических причин снижения производства МТБЭ в США существенную роль играют экономические причины, связанные с резкими колебаниями цен на природный газ и н-бутан — сырьё для получения МТБЭ. В течение 2000-2003 гг. цены на этанол были ниже, чем на МТБЭ и только в 2003 г. стоимость этанола

даже с учетом льготного федерального налога была на 25 центов выше стоимости МТБЭ [29].

Отказ от применения МТБЭ приведет к проблемам, связанным с производством изобутилена и метанола — сырья для синтеза МТБЭ. Поэтому за рубежом предложено высвобождающийся изобутилен использовать для производства этилтретбутилового эфира, который в настоящее время не относится к числу токсичных веществ, или проводить димеризацию изобутилена с последующим гидрированием димера и получением 2,4,4-триметилпентана (изооктана). Соответствующие технологии по переводу установок МТБЭ на производство этих продуктов разработаны. Для использования высвобождающихся объёмов метанола предлагается технология его переработки в пропилен (МТР — Methanol to Propylene), одного из основных мономеров в производстве полиолефинов [33].

В остальных регионах мира по прогнозам до 2010 г. потребление МТБЭ останется на прежнем уровне, с некоторым снижением в странах Западной Европы, ростом в Восточной Европе и значительным (на 50%) ростом в Азии (рис. 8).

В России МТБЭ допущен к применению до 15% в составе высокооктановых бензинов (с октановым числом по исследовательскому методу не менее 91) и до 8% в бензинах типа АИ-80.

Моторные топлива процесса Фишера — Тропша. Особым достоинством продуктов процесса Фишера - Тропша в отличие от продуктов, полученных из нефти, является практически полное отсутствие в их составе серусодержащих соединений, что устраняет образование токсичных оксидов серы при сгорании таких моторных топлив в двигателях и тем самым решает одну из наиболее актуальных экологических проблем использования нефтяных моторных топлив. Положительным также является незначительное содержание ароматических углеводородов, что особенно важно для дизельных топлив, а также отсутствие азотсодержащих соединений.

Результаты испытаний показали, что применение дизельного топлива, полученного процессом Фишера - Тропша вместо

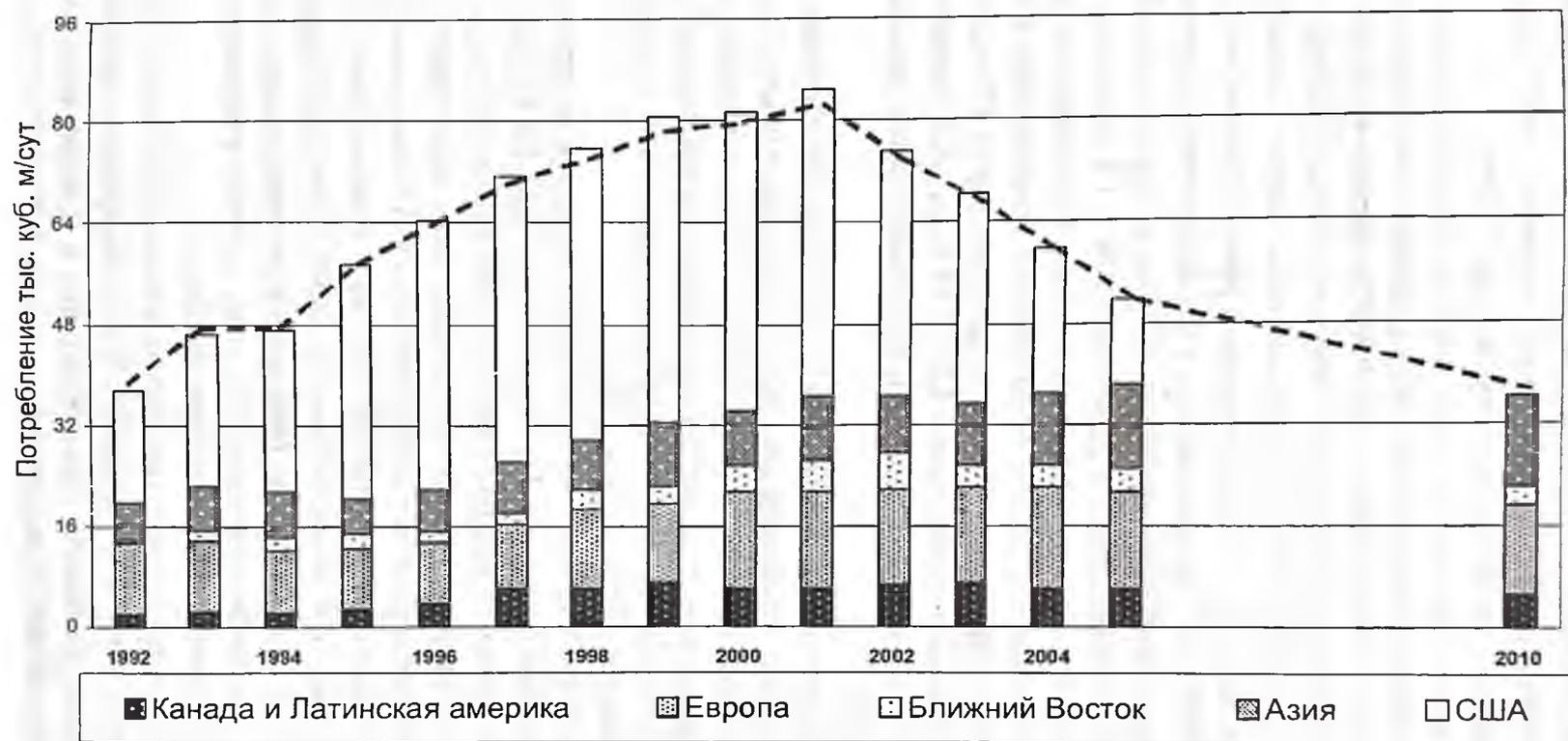


Рис.8. Прогноз использования МТБЭ

нефтяного при эксплуатации автобусного парка, уменьшает выбросы (в%) оксидов азота на 8, твердых частиц — на 31, монооксида углерода — на 49, углеводородов — на 35 [34].

В настоящее время в мире имеется два действующих завода по переработке природного газа в синтетические жидкие топлива: компаний Sasol в Мосселбае (ЮАР) мощностью 1,1 млн т в год и Shell в Бинтулу (Малайзия) — 700 тыс. т в год, введенные в эксплуатацию в 1991-1993 гг. Последний после аварии в декабре 1997 г. был остановлен, но после ремонта и реконструкции начал работать в 2001 г. [35]. По имеющимся у нас сведениям мощность завода в Моссельбае составляет около 400 тыс. т/год, а завода в Бинтулу после восстановления и реконструкции — 1,2 млн. т/год.

В 2006 г. предполагается завершение строительства заводов компании Sasol (с участием таких крупных компаний как Chevron и Техасо) в Нигерии и Катаре мощностью около 1,7 млн т каждый и объемами инвестиций в 1,2 и 0,85 млрд долл. соответственно; к 2009 г. мощность завода в Катаре планируется увеличить до 5 млн.т [35].

Из синтез-газа всегда образуется смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов. Варьируя условия процесса и набор технологических установок на третьей стадии процесса, можно существенно менять ассортимент полученных продуктов. Так, на заводе компании Shell в Малайзии реализован такой вариант процесса Фишера - Тропша (рис. 9) [36].

На первой стадии из примерно 1 млрд куб м природного газа получают синтез-газ. На второй стадии при 2,8 МПа и 230°C на кобальтовом катализаторе получают высокомолекулярные (тяжелые) твердые парафины, которые далее подвергают гидрокрекингу (конверсия тяжелого парафина - КТП) с получением бензина, дизельного и реактивного топлив и газойля. Соотношение этих продуктов в зависимости от условий проведения процессов колеблется, но с преимущественным получением средних дистиллятов (в основном дизельного топлива), поэтому процесс называют SMDS (Shell middle distillate synthesis).

Сравнение физико-химических и эксплуатационных свойств дизельного топлива процесса SMDS со стандартными нефтяными дизельными топливами Великобритании и Швеции (с очень низким содержанием серы) приведено в табл. 12.

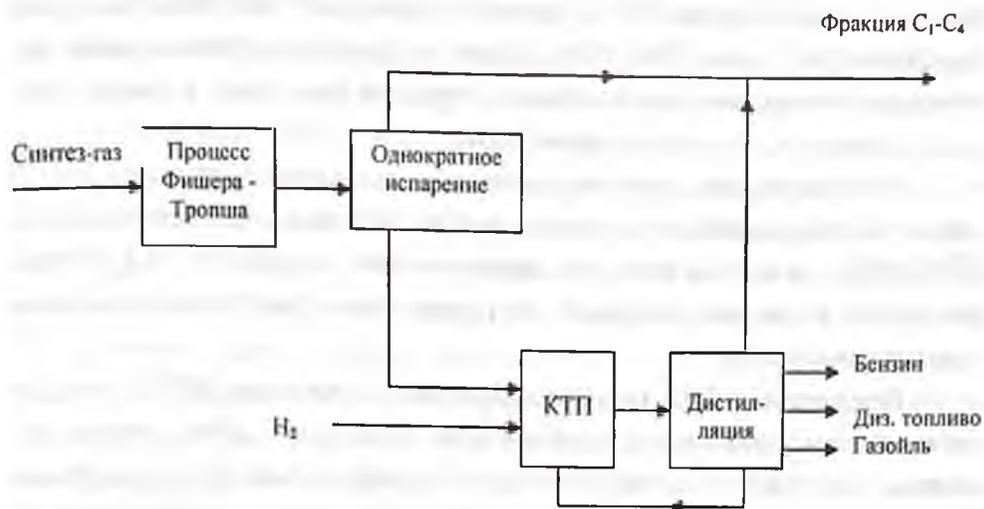


Рис. 9 Принципиальная схема процесса SMDS

Таблица 12

Свойства дизельных топлив

Показатель	CEN AGO RF73 (Великобритания)	Swedich Class 1 (Швеция)	SMDS
Плотность при 15°C, кг/м ³	837	814	776
Фракционный состав, °C			
Н.к.	201	197	184
10%	219	213	-
50%	269	231	275
90%	326	269	340
К.к.	368	293	-
Цетановое число	50	58	81
Вязкость при 40°C, сст	2,823	1,903	2,702
Содержание серы, %мас.	0,05	0,001	Ниже 0,0002
Содержание аромат. У/В, %мас.	28,3	10	Ниже 0,05
в т.ч. моноциклических	25,0	9,7	Ниже 0,05
бициклических	2,1	0,1	Ниже 0,05
трициклических	1,2	Ниже 0,05	Ниже 0,05

Отсутствие сернистых соединений, которые являются природными ингибиторами окисления, приводит также к тому, что дизельное топливо SMDS обладает неудовлетворительными антиокислительными свойствами и требует введения в состав топлива антиокислительных присадок.

Неоспоримым преимуществом дизельного топлива SMDS является существенно меньшие выбросы токсичных веществ (CO , $[\text{CH}]$, NO_x), сажевых частиц и практически отсутствие SO_x в отработавших газах автомобилей по сравнению с нефтяными дизельными топливами.

Бензиновая фракция, полученная в процессе SMDS, обладает очень низким октановым числом, что также объясняется высоким содержанием нормальных парафиновых углеводородов. Поэтому после получения бензиновая фракция направляется на переработку процессом гидроизомеризации. Несмотря на перечисленные проблемы с использованием моторных топлив, полученных методом компании Shell, этот метод в настоящее время считается наиболее экономичным способом производства углеводородных смесей топливного назначения процессом Фишера - Тропша [37].

При реализации всех разрабатываемых в настоящее время проектов, которых за рубежом насчитывается более десятка, из природного газа к 2010 году может быть произведено до 30 млн т/год углеводородов, на долю компании Shell приходится три проекта установок общей мощностью 11,6 млн т, что составит около 40% ожидаемых мощностей в мире [38].

По другим прогнозам реализация 5 проектов различных компаний только в Катаре приведет к тому, что эта страна в 2010 г. станет мировым лидером по производству СЖТ с общей мощностью в 40 млн т СЖТ в год [34].

Предлагаются также и другие варианты прогнозов по развитию производства углеводородов процессом Фишера - Тропша [39]. По одному из них в ближайшие 10-15 лет производство достигнет уровня — 40 — 95 млн т /год, что составит от 1 до 2,4% мировой добычи нефти. По другому — возможны три варианта развития процесса Фишера - Тропша до 2015 г.:

- медленный, достижение производства 25 млн т/год;
- средний, 50-75 млн т/год;
- ускоренный, 100-150 млн т/год.

Если развитие пойдет по медленному или среднему сценарию, то производство углеводородов по Фишеру - Тропшу будет уравнивать баланс спроса и предложения на нефтепродукты. Развитие по ускоренному сценарию окажет заметное влияние на мировой рынок нефтепродуктов.

Существенным недостатком получения моторных топлив по технологии GTL в настоящее время является необходимость третьей стадии процесса, т.к. полученные в результате процесса Фишера - Тропша продукты, в первую очередь бензиновые фракции, не отвечают современным требованиям, предъявляемым к автомобильным бензинам. Поэтому во многих лабораториях и научно-исследовательских институтах проводятся интенсивные работы по совершенствованию процесса Фишера - Тропша с целью получения непосредственно в самом процессе продуктов, отвечающих этим требованиям или достаточно близких к ним. Решение этой проблемы возможно позволит устранить необходимость проведения третьей стадии, связанной с переработкой полученных продуктов, что существенно улучшит экономику процесса Фишера - Тропша.

Диметиловый эфир (ДМЭ). По мнению некоторых экспертов, в настоящее время одним из наиболее перспективных топлив для дизельных двигателей является диметиловый эфир (ДМЭ).

Перспективность этого «дизельного топлива» определяется двумя основными обстоятельствами:

-сырьем для производства ДМЭ является природный газ, что позволяет экономить нефтяные ресурсы;

-высокими эксплуатационными и экологическими свойствами ДМЭ.

Основные физико-химические и эксплуатационные свойства ДМЭ в сравнении с нефтяным дизельным топливом и дизельным топливом, полученным процессом Фишер-Тропша (технология GTL), приведены в табл. 13.

Среди положительных эксплуатационных качеств ДМЭ в первую очередь необходимо отметить высокое цетановое число (55-60 ед.).

Наличие в молекуле ДМЭ атома кислорода обеспечивает:

-полноту сгорания ДМЭ, что обуславливает практическое

отсутствие в камере сгорания нагара и сажевых частиц в отработавших газах;

-снижение температуры горения топлива в камере сгорания и, как следствие, снижение содержания оксидов азота в отработавших газах.

Полнота сгорания ДМЭ обеспечивается также отсутствием в его молекуле углерод-углеродных связей, способствующих сажеобразованию при сгорании.

ДМЭ обладает высокими химмотологическими свойствами — высокой испаряемостью и воспламеняемостью.

Таблица 13
Физико-химические и эксплуатационные свойства топлив
для дизельных двигателей

Свойство	Ед. измерения	Нефт. диз. топливо	Диз. топливо Фишера-Тропша	ДМЭ
Формула	-	$C_{10,8}H_{18,7}$	$C_{14}H_{30}$	CH_3OCH_3
Мол. масса	-	148,6	190	46,07
Содержание серы	ppm	Ниже 500	Ниже 5	Ниже 5
Содержание ароматических У/В	% мас.	25	0,3	Отс.
Содержание кислорода	% мас.	следы	следы	34,7
Давление насыщенных паров	При 38 ⁰ С, атм.	0,0069	Ниже 0,006	8
Температура кипения	⁰ С при 1 атм.	180-370	150-380	Минус 24,8
Температура самовоспламенения	⁰ С	220	200	235
Теплотворная способность	МДж/кг	42,5	43,9	24,8
Цетановое число	-	40-55	Больше 74	55-60
Вязкость	сст при 40 ⁰ С	2,0-3,5	3,56	0,25
Плотность	кг/л при 15 ⁰ С	0,8-0,84	0,7845	0,6612

Отсутствие серы в ДМЭ решает проблему содержания оксидов серы в отработавших газах, что является одной из наиболее актуальных проблем использования нефтяных дизельных топлив.

Проведенные в России на топливном стенде (серийный двигатель Д-245.12) испытания показали [40]:

- на ДМЭ двигатель устойчиво работал на всех эксплуатационных режимах, включая режимы пуска и холостого хода;

- мощность и экономичность (в энергетическом эквиваленте) двигателя при работе на ДМЭ и дизельном топливе оказались практически одинаковыми;

- на всех режимах двигатель на ДМЭ работал при полностью бездымном выхлопе (коэффициент оптической плотности $k = 0\%$), в то время как при работе на дизельном топливе наблюдался типичный для дизелей уровень дымности отработавших газов - коэффициент оптической плотности $k = 17-28\%$;

- уровень выбросов оксидов азота (NO_x) на всех режимах был в 2-3 раза меньше, чем на дизельном топливе.

Применение ДМЭ в дизельных двигателях приводит к снижению токсичности отработавших газов до уровня требований EURO-4, введение которых в Зап. Европе намечено на 2005 г. [34].

ДМЭ некоррозионен, обладает хорошими экологическими свойствами. В атмосфере полностью разлагается на воду и диоксид углерода с очень коротким периодом полураспада (менее одного дня), не поступает в тропосферу, нетоксичен, немутагенен, неканцерогенен.

Наиболее существенным недостатком ДМЭ как дизельного топлива является в 1,5 раза меньшая теплота сгорания (28900 и 42500 кДж/кг для ДМЭ и дизельного топлива соответственно), что приведет к увеличению расхода ДМЭ в 1,5 - 1,6 раза по сравнению с нефтяным дизельным топливом. Такое положение потребует соответствующего соотношения цен ДМЭ и дизельного топлива, чтобы обеспечить конкурентоспособность ДМЭ. Последнее, очевидно, может быть реализовано только при широко-масштабном производстве ДМЭ на установках большой мощности.

Недостатками ДМЭ являются также низкая кинематическая вязкость (более чем в 20-30 раз меньшая по сравнению с дизельным топливом) и очень плохие смазывающие свойства - худ-

шие среди всех топлив для дизельных двигателей. Пятно износа по методу HFRR (High frequency reciprocating rig – высокочастотный возвратно-поступательный стенд) для ДМЭ достигает значений 900 мкм, для нефтяного дизельного топлива с содержанием серы 350 ppm - 530-550 мкм и для дизельного топлива, полученного процессом Фишера-Тропша, около 650 мкм при норме по EURO 3 не более 460 мкм. Столь противоизносные свойства ДМЭ приведут к быстрому износу насосов высокого давления и потребуют применения специальных противоизносных присадок принципиального изменения системы подачи ДМЭ в камеру сгорания.

Сложности при внедрении ДМЭ связаны с его низкой температурой кипения (минус 24,8°С), что потребует создания инфраструктуры для хранения на АЗС и заправке, хранения ДМЭ на борту автомобиля и т.п. В жидком состоянии ДМЭ может сохраняться при умеренных температурах при давлении около 5 атм; при повышенных температурах, характерных для работы дизельных двигателей, во избежание образования паровых пробок ДМЭ должен быть сжат до давления 15-20 атм, что соответствует давлению в баллонах при использовании СУГ в качестве моторного топлива.

О ДМЭ как экологически чистом дизельном топливе впервые было упомянуто на Международном конгрессе и выставке в Детройте в 1995 г., после чего работы в топливном направлении использования ДМЭ получили мощный стимул и развиваются в целом ряде стран, в том числе и в России.

Интенсивно работы по использованию ДМЭ в качестве дизельного топлива проводятся в г. Москве, где разработана «Программа правительства Москвы по внедрению ДМЭ в качестве моторного топлива», рассчитанная на три года с 2005 по 2007 г. [41, 42].

Эта программа включает следующие этапы:

- проведение научных и опытно-конструкторских работ;
- организация работ по переводу автомобилей на диметиловый эфир;

-подготовка автотранспортных предприятий к работе на ДМЭ;

-создание собственного производства ДМЭ.

Дизельный парк г. Москвы в настоящее время (2004) составляет 280 тыс. ед., из которых 52 тыс. – это грузовые машины марок «КамАЗ», «МАЗ» и «ЗИЛ». До 2007 г. власти Москвы планируют перевести 3 тыс. грузовых машин на ДМЭ. По расчетам автомобиль «КамАЗ» при работе на дизельном топливе за счет выбросов наносит ущерб экологии города в размере 26 - 28 тыс. руб. в год; при переводе на ДМЭ ущерб уменьшается до 9 тыс. руб., т.е. в три раза [80]. При расчете эффективности использования ДМЭ необходимо учесть затраты 300 – 1000 долл, связанные с переводом автомобиля на ДМЭ [34].

В настоящее время в Москве находятся в экспериментальной эксплуатации несколько автомобилей марки «Бычок», заправка которых ДМЭ осуществляется передвижными АЗС. В дальнейшем по мере увеличения количества автомобилей, использующих ДМЭ, заправку предполагается осуществлять через сеть АГНКС, расположенных на территории автотранспортных предприятий, оснащенных колонками с ДМЭ и, наконец, строительство специальных АЗС или оснащение колонками ДМЭ существующих заправочных станций для заправки СУГ.

Для обеспечения экологически чистым топливом Москвы и Московской области на первом этапе предполагается создание на Новомосковском заводе «Азот» промышленной установки мощностью 350-400 тыс.т ДМЭ в год, затем намечается строительство установки производительностью до 700 тыс. т в год [34, 43].

По мере расширения применения ДМЭ необходимо будет обеспечить его производство в количестве сотен тысяч и, возможно, миллионов тонн в год, что потребует строительства крупнотоннажных установок и решение вопросов соотношения стоимости ДМЭ и дизельного топлива. Учитывая большой расход ДМЭ, его цена должна быть по крайней мере в 1,5 - 2 раза ниже цены дизельного топлива, что в настоящее время не наблюдается.

Появились сообщения о разработке технологий производ-

ства ДМЭ, позволяющих обеспечить его себестоимость около 150 – 200 долл. за тонну (при цене природного газа 50 долл. за 1000 м³), что примерно в 2 раза ниже цены нефтяного дизельного топлива [44, 45]. Противознозные свойства ДМЭ предлагается улучшить введением зарубежной присадки Lubrisol 539. Сообщается, что в 2007 г. в Иране будет пущена первая промышленная установка большой мощности производства ДМЭ (800 тыс. т) по технологии компании Haldor – Topsoe [40].

Устранение отмеченных сложностей с использованием ДМЭ (неудовлетворительные противознозные свойства, высокая стоимость и т.п.) несомненно сделает ДМЭ одним из наиболее перспективных видов дизельного топлива.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем оценку различных топлив по экологическим и другим показателям в сравнении с автомобильным бензином [10]. В качестве критерия оценки выбраны рейтинги по отношению к бензину:

Рейтинг по отношению к бензину	Гораздо хуже	Намного хуже	Хуже	Как у бензина	Лучше	Намного лучше	Гораздо лучше
	1	2	3	4	5	6	7

Результаты проведенной оценки приведены в табл. 14, в которой рассматриваются следующие показатели:

- токсические соединения — бензол, формальдегид, соединения свинца, полиароматические соединения, бенз-а-пирен, NO_x;
- частицы сажи, в т.ч. выбросы от угольных электростанций;
- фотохимический смог — фотохимическое окисление углеводородов под действием ультрафиолетовых лучей, окисленные продукты которых образуют смог - ядовитую дымку, скапливающуюся в больших городах. Наиболее инертен к такому превращению метан;
- кислые газы — суммарные выбросы NO_x и SO_x, в т.ч. и от

Таблица 14

Оценка различных видов топлив

Оцениваемый показатель	Бензин	Реформулированный бензин	Диз. топливо	КПГ	Метанол	СУГ	Этанол	Биодиз. топливо	Эл/энергия уголь	Эл/энергия возобн. ист.	Эл/энергия прир. газ	Водород	Гибрид. автомобиль
Токсичность	4	5	2	6	3	6	6	2	6	6/7	6	6	7
Частицы и сажа	4	4	1	6	4	6	5	2	2	6/7	7	5	7
Фотохим. смог	4	5	4	6	5	5	5	4	5	6/7	5	5/6	6
Кислые газы	4	4	4	5	4	5	6	4	1	6/7	6	1	6
Глобальное потепление	4	4	5	4/5	4	5	4	5	2	7	6	1	6
Загрязнение земли и воды	4	4	4	6	4	6	3	3	3	3	6	3	6
Землепользование	4	4	4	4	4	4	1	1	4	1	4	4	4
Безопасность	4	4	5	4/5	3	1	5	4	6	6	6	5	4/5
Стоимость (без налогов)	4	3	4	4	2	4	2	2	2/3	1	2/3	1	6
Инфраструктура	4	4	4	3	4	3	4	4	1/2	1/2	1/2	1	1
Удобство заправки	4	4	4	3	4	3	4	4	1	1	1	3	1
Удобство автотрансп. единицы	4	4	4	3	4	3	4	4	1	1	1	3	1
Средневзвешенная оценка	4	4,08	3,76	4,73	3,77	4,19	4,08	3,61	2,81	3,61	4,58	3,04	4,61

электростанций, необходимых для получения водорода электролизом воды;

- глобальное потепление — эффект от скопления CO , CO_2 , CH_4 и т.п. в атмосфере;
- загрязнение земли-воды — учитывается вред от разлива топлива, применительно к биотопливам учтено загрязнение воды нитратами и фосфатами;
- безопасность — метан быстро рассеивается в атмосфере, пары СУГ тяжелее воздуха и скапливаются у поверхности земли; метанол - сильный яд;
- вероятная стоимость топлива — оценена без учета налогов, которые могут резко изменить стоимость топлива и чем может пользоваться государство для лоббирования того или иного вида топлива;
- стоимость автотранспортной единицы — дана с учетом перевода на альтернативное топливо;
- инфраструктура — бензин и дизельное топливо имеют развитую инфраструктуру; структура газопроводов природного газа также развита, но заправочных станций мало;
- заправочные мощности — оценены время и сложность заправки по сравнению с бензином;
- удобство автотранспортной единицы — учтены уменьшение места для багажа, уменьшение пробега автомобиля.

Несмотря на спорность некоторых оценок рейтинга, сравнение экологических и некоторых эксплуатационных свойств отдельных топлив между собой по данным табл. 14 можно провести. Во всяком случае по комплексу используемых в таблице критериев наилучшими являются КПГ и СУГ со средневзвешенными оценками 4,73 и 4,19 соответственно, а также электромобили с оценкой 4,58 при условии выработки электроэнергии, необходимой для заправки аккумуляторов, на электростанциях, работающих на природном газе. Высокую оценку 4,61 имеют и гибридные автомобили, использующие, в зависимости от места эксплуатации, ДВС (эксплуатация вне крупных городов) или электромотор (эксплуатация в городах).

Динамика использования различных альтернативных топлив автомобилями в США показана в табл. 15

Таблица 15

Использование альтернативных топлив автомобилями США
(оценочные данные Энергетического информационного
управления)

Альтернативные топлива	Число автомобилей, ед.				Ср.-год. рост, %
	1992	1997	1998	1999 (%)	
СУГ	221000	263000	269000	274000 (65,6)	3,0
КПГ	23191	70852	85730	96017 (22,9)	39,2
СПГ	90	813	1358	1517 (0,3)	198,2
Топливо М85 (85% метанола)	4850	21040	21578	21829 (5,2)	43,8
Топливо М100	404	172	378	378 (0,1)	- 0,8
Топливо с содер- жанием этанола, %					
Е 85 (85%)	172	9130	11473	17892 (4,4)	1287,8
Е 95 (95%)	38	347	14	14 (0,003)	- 7,9
Электромобили	1607	4453	5824	6481 (1,5)	37,9
Всего	251352	369807	395625	418128 (100)	8,3

Приведенные результаты показывают, что в 1999 г. на долю автомобилей, использующих сжиженные углеводородные газы (СУГ) приходилось более 65%, работающих на альтернативных топливах. В период 1992-1999 г. наиболее быстрыми темпами нарастало использование компримированного природного газа (КПГ) со среднегодовым темпом почти в 40%, сжиженного природного газа (СПГ) — около 200% и, особенно, топлива Е 85 — почти 1300%. В то же время сократилось количество автомобилей на «чистом метаноле» и на топливе Е95, содержащем 95% этанола. Среднегодовой темп роста автомобилей на всех видах альтернативных топлив составил более 8%.

Близкие к оценочным данным табл. 40 фактические данные за 2000 г. по количеству автомобилей, использующих альтернативные виды топлив, составили (в%): СУГ — 62,9, КПГ — 24,3, этанол — 7,5, метанол — 4,3, электромобили — 1,0 [47].

В 2001 г. на почти 200 тыс. АЗС США было продано около 500 млн м³ бензина и на 1200 АГНКС было продано примерно 900 тыс. м³ пропана и 400 тыс. м³ КПГ, т.е. потребление газового топлива составило всего около 0,25% объёма бензина [48].

Вместе с тем необходимо отметить, что рост потребления традиционных нефтяных топлив в США в последние годы в сред-

нем составляла около 1,6%, а потребление альтернативных топлив увеличивалось на 6,2% в год.

Создание альтернативных видов моторного топлива для автомобилей взамен нефтяных является важной и актуальной проблемой, над которой работают во всем мире.

Ухудшение экологической обстановки и ограниченные ресурсы нефти требуют ускорить создание альтернативных экологически чистых моторных топлив и увеличить их потребление. В первую очередь это сжиженные углеводородные газы, природный газ и низкомолекулярные спирты. Перевод транспорта на водород обеспечивает принципиально новый подход к использованию сырьевых ресурсов, а также к практически полному устранению токсичных выбросов автомобильного транспорта.

В связи с этим в тенденциях изменения структуры моторных топлив появился термин «декарбонизация», т.е. переход на моторные топлива, не содержащие в своем составе углерод. Декарбонизация моторных и других видов топлив решает не только большинство экологических проблем на земле, но и решает проблему «парникового эффекта», связанного со все увеличивающимися выбросами CO_2 . Эволюция использования различных топлив в истории человечества наглядно показывает его декарбонизацию [49]:

Топливо: уголь ($\text{C}_{1,5}\text{H}$) нефть (C_1H_2) метан (C_1H_4) водород (H_2)
Сод. углерода (%):

94,7 85,7 75,0 0,0

Оценивая перспективы применения альтернативных топлив, возможно выделить три периода.

1. В течение ближайших 30 лет моторные топлива, полученные переработкой нефти, останутся доминирующими, несмотря на конкуренцию со стороны альтернативных.

2. Переходный период предположительно продлится до 2025 – 2030 гг., когда альтернативные топлива будут почти на равных конкурировать с нефтяными.

3. В третьем периоде после 2030 г. можно ожидать постепенное снижение производства и использования нефтяных топлив в пользу одного или скорее нескольких альтернативных.

Предполагаемые периоды распространения альтернативных топлив будут, очевидно, для каждой страны иметь свою специфи-

ку, и так же как и разные виды альтернативных топлив в большей или меньшей степени будут использоваться в разных странах.

В частности, для России, учитывая её территорию и трудности с доставкой моторных топлив в отдельные регионы, разную обеспеченность регионов нефтяными и угольными ресурсами и другие обстоятельства, одним из наиболее перспективных направлений производства альтернативных моторных топлив, вероятно, является технология GTL – производство автомобильных бензинов и особенно дизельных топлив переработкой природного газа. Такое производство может быть организовано на удаленных и/или малодебитных и низконапорных газовых месторождениях с использованием полученных продуктов на месте производства, а также их транспортировки в другие регионы разными видами транспорта без строительства дорогостоящих трубопроводов [50].

На ближайшую перспективу (15 - 20 лет) рассчитывать на широкое использование альтернативных топлив не приходится, т.к. их внедрение требует больших затрат, а стоимость автомобилей и некоторых альтернативных топлив значительно выше традиционных.

Наиболее существенными преградами внедрению альтернативных топлив, в первую очередь газового, являются [10]:

- недостаточная инфраструктура;
- проблема «курица-яйцо» - что является определяющим – спрос потребителя на автотранспортное средство на альтернативном топливе или организация производства таких транспортных средств;
- инерция потребителей.

Согласно заключению Департамента энергетики США (1996 г.) при сохранении современной ситуации и государственной политики прогнозировалась замена не менее 10% традиционных нефтяных топлив альтернативными к 2000 г. и не менее 30% к 2010 г. - при условии создания развитой инфраструктуры заправок станций и широкой доступности автомобилей с двигателями, работающими на альтернативном топливе. Приведенный прогноз на 2000 г. не оправдался — объём использования альтернативных топлив, включая их использование в составе смесевых топлив, не превысил 2-3%.

В литературе практически отсутствуют сведения об использовании альтернативных топлив в России. Отдельные публикации, зачастую противоречащие друг другу, по использованию КПГ и СУГ и практически полное отсутствие сведений по объемам использования низкомолекулярных спиртов и других альтернативных топлив, свидетельствуют о том, что в России этому вопросу уделяется совершенно недостаточное внимание.

Отсутствие интереса к использованию альтернативных топлив в России объясняется, очевидно, и соотношением производства и потребления энергоресурсов в России в сравнении с США в 2001 г. (табл. 16).

Таблица 16

Производство и потребление энергоресурсов
в США и России [51]

		США	РФ
Производство энергоресурсов, млн.т/год нефт. эквивалента (% от потребления)	Всего	1469,8 (64,1)	1048,3 (163,7)
	Нефть	350,4 (39,2)	379,6 (308,8)
	Газ	547,7 (91,2)	554,9 (158,7)
	Уголь	571,7 (103,3)	113,8 (115,5)
Потребление энергоресурсов, млн.т/г нефт. эквивалента (% от производства)	Всего	2293,0 (156,0)	640,2 (61,0)
	Нефть	894,3 (255,2)	122,9 (32,3)
	Газ	600,7 (110,0)	349,6 (63,0)
	Уголь	553,8 (97,0)	98,5 (86,5)
Доказанные запасы (% от мировых)	Нефть, млрд т	3,8 (2,9)	8,2 (5,7)
	Газ, трлн м ³	5,2 (3,3)	47,6 (30,5)
	Уголь, млрд т	249,9 (25,4)	157,0 (15,9)

* Суммарное потребление энергоресурсов превышает сумму произведенных за счет экспорта и использования других энергоресурсов (гидро- и атомная энергия, и др.).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что значительные количества произведенных в России нефти и газа не используются внутри страны, а отправляются на экспорт, чему способствует более чем двукратное превышение экспортных цен на энергоносители над внутренними ценами.

Общее производство энергоресурсов в России в 1,64 раза превышает их потребление, в то же время в США наблюдается прямо противоположная картина - потребление энергоресурсов превосходит в 1,56 раза их производство.

Это положение объясняется значительными запасами нефти в нашей стране, а также почти двукратным превышением мощности НПЗ России над потребностями внутреннего рынка в нефтепродуктах (289 и 136,4 млн т/год соответственно), что позволяет при необходимости увеличить производство нефтепродуктов, в т.ч. моторных топлив, до требуемых объёмов без привлечения альтернативных топлив.

Кроме рассмотренных причин (превышение производственных мощностей над потребностями в нефтепродуктах и превышение производства энергоресурсов над их потреблением, а также значительные доказанные запасы нефти и газа) недостаточное внимание к производству и потреблению альтернативных топлив в России объясняется существенными финансовыми и материальными затратами, которые требуются для проведения исследований по разработке и использованию альтернативных моторных топлив, на которые государство и большинство компаний, связанных с производством и потреблением энергоресурсов, не идут. Поэтому альтернативные топлива в России являются предметом исследований отдельных энтузиастов, инициативы научно-исследовательских институтов и некоторых предприятий и компаний.

1. *Пронин Е.Н., Поденок С.Е.* Проект «Голубой коридор»: эколого-экономическая модель использования природного газа в качестве моторного топлива в международном автомобильном сообщении. М.:ИРЦ «Газпром», 2003, 46 с.
2. *Donchenko V.* Provision of International Road Carriers with low sulfur and... A Fuel Technology and Policy Conference. Moscow, 15-16 December 2003.
3. Страны, где автомобиль - не роскошь // Современная АЭС, октябрь 2004, с. 45
4. *Кириллов Н.Г.* Природный газ и проблемы экологизации автомобильного транспорта в России // Газовая промышленность, 2003, №3, с.65-68.
5. *Сафонов А.С., Ушаков А.И., Чечкенов И.В.* Автомобильные топлива. Химмотология, эксплуатационные свойства, ассортимент. С.-Пб.: НПИКЦ, 2002, 264 с.
6. *Сентенак Ж.* Рыночные перспективы моторных топлив // Axens Technology Seminar, 24 September 2003, Moscow, Russia.
7. Нефтегазовые технологии, 2003, №5, с.43.
8. *Кириллов Н.Г.* Нефть, природный газ и альтернативные моторные топлива // Нефтегазовые технологии, 2002, №4, с.15-20.
9. *Брандбовский С.С.* Проблемы использования природного газа в качестве моторного топлива / ИРЦ «Газпром», обзорная инфор., сер.: Природный газ в качестве моторного топлива, 1996, 37 с.
10. *Скаляхо А.С., Самсонов Р.О., Чириков К.Ю.* Современное состояние и перспективы использования природного газа в качестве моторного топлива на транспорте / ИРЦ «Газпром», сер.: Природный газ в качестве моторного топлива., 1999, 61 с.
11. *Виноградова О.* Мировые итоги 2003 // Нефтегазовая вертикаль, 2004, №2, с. 7-10.
12. Победителей не судят. Там же, с.14-24.
13. Падение роста // Нефтегазовая вертикаль, 2005, №2, с. 50-54.
14. *Лыков О.П.* Природный и попутный газ как моторное топливо // Химия и технология топлив и масел, 1999, №6, с. 3-7.
15. Мировой парк автомобилей, работающих на природном

газе (Данные Международной газомоторной ассоциации IANGV)// Современная АЗС, 2004, июнь, с. 56.

16. Будзуляк Б.В. Перспективы использования природного газа в качестве моторного топлива//Газовая промышленность, 2005, №4, с. 17 – 18.

17. Диверсификация автозаправочного бизнеса за счет использования природного газа в качестве моторного топлива: Доклад ОАО «Газпром» на конференции «Современная АЗС: строительство, эксплуатация, повышение прибыли», 20 – 21.04, 2004, г. Москва//Современная АЗС, 2004, №8, с. 48 – 54.

18. Савушкин С. На чем поедem в XXI веке?//Нефть и капитал, 2004, №1, с. 50-56.

19. Березин В.Ф. Об экономических механизмах стимулирования применения газомоторного топлива на транспорте РФ и за рубежом//Материалы расширенного заседания комиссии правительства РФ по использованию природного газа в качестве моторного топлива 11.07.1995 г. М.: ИРЦ Газпром, 1995, с. 20-30.

20. Войтенко Е.И., Экономические механизмы развития газового моторного топлива//Междунар. конф.:Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов. Москва, 31 марта – 1 апреля 2005 г., Тез. докл., с. 73.

21. Кириллов Н.Г. СПГ как универсальное моторное топливо XXI века: Обз. информ., сер. Газификация. Природный газ как моторное топливо. Использование газа. М.:ИРЦ «Газпром»,2002, 64 с.

22. Чириков К.Ю. Пронин Е.Н. Перспективы применения СПГ на транспорте//Газовая промышленность, 1999, №10, с. 28-29.

23. Кириллов Н.Г. Природный газ как моторное топливо: газ сжатый или газ сжиженный?//Газовая промышленность, 2003, №2, с. 74-75.

24. Кириллов Н.Г. Новые технологии в применении СПГ как моторного топлива и хладагента для авторефрижераторной техники и автотранспортных средств. Серия «газификация. Природный газ в качестве моторного топлива. Использование газа». ИРЦ «Газпром», М., 2003, 30 с.

25. Брагинский О.Б. Производство, потребление и экспорт сжиженных газов в России//Нефть, газ и бизнес, 2002, №5, с.27-32.

26. Кисленко Н.Н. Глубокая переработка углеводородного сырья с получением высоколиквидной продукции – перспектив-

ное направление развития газовой промышленности//Сб. науч. тр. ОАО ВНИИгаз «Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата». М., 2003, с.7-16.

27. ИнфоТЭК, 2005, №1.

28. Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы//Тр. Моск. семинара по газохимии 2000 – 2002 гг.; Под ред. проф. А.И. Владимирова и чл.-корр. РАН А.Л. Лapidуса. М.: Нефть и газ, 2003, 288 с.; Актуальные проблемы газохимии//Тр. Моск. семинара по газохимии 2002 – 2003 гг.; Под ред. проф. А.И. Владимирова и чл.-корр. РАН А.Л. Лapidуса. М.: Нефть и газ, 2004, 184 с.

29. *Lichtblau J. and oth.* MTBE issues include questions of all oxygenates mandates//Oil and Gas J., 2004, Mar.22, p.18-24.

30. Нефтегазовые технологии, 2002, №4, с.89-91.

31. Нефтегазовые технологии, 2002, №2, с. 88-90.

32. *Lamberth R.* 2003 was a year of transition for MTBE, fuel industry//Oil and Gas J., Januar 12 2004, p. 52 – 59.

33. *Путилов А.В.*, Отчет по НИР «Современное состояние и перспективы использования спиртосодержащих моторных топлив». М.: Центр компьютерн. моделир., 1998, 88 с.

34. *Брагинский О.Б, Шлихтер Э.Б, Кессель И.Б, Серебровский А.Л.* Производство синтетических жидких топлив из природного газа. Экономическая оценка и анализ перспектив развития//Каталог в промышленности, 2004, №4, с.3-12.

35. *Iray Isaac Rahmin.* Stranded gas, diesel need puch GTL work// Oil and Gas J., 2005, March 14, p. 16 -28.

36. *Clark R.H., Unsworth J.F.* The Performance of Diesel Fuel Manufactured by the Shell Middle Synthesis Process//Technische Akademie Esslingen, 2nd International Colloquim "FUELS 1999", 20-21 January 1999, p. 579-586.

37. *Лapidус А.А., Крылова А.Ю.* Состояние и перспективы разработок в области промышленного осуществления синтеза углеводородов из СО и Н₂; Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы//Тр. Моск. семинара по газохимии 2000 – 2002 гг. М.: «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003, с. 119 – 130.

38. Нефтегазовые технологии, 2003, №2, с. 61 -62.

39. *Кессель И.Б., Серебровский А.А., Мирошниченко А.А.* Экономические аспекты производства синтетического жидкого топлива//Сб. науч. тр. ОАО «ВНИИгаз»: Науч.-техн. прогресс в тех-

нол. перераб. природн. газа и конденсата». М., 2003, с. 163-166.

40. *Смирнова Т.Н.* Использование диметилового эфира в качестве моторного топлива дизельных двигателей//Двигателестроение, 2003, №2, Приложение 1, с.14.

41. Распоряжение правительства Москвы №941 – РП от 17.05 2004 г. «Об организации работ по внедрению диметилового эфира на транспорте в качестве экологически чистого безопасного альтернативного моторного топлива»//Московский топливный рынок, 2004, №10, с.16.

42. К 2007 году 3000 московских грузовиков будут переведены на диметилэфир//Московский топливный рынок, 2004, №3, с.17.

43. *Кессель И.Б.* Синтетические жидкие топлива//Тр. Моск. семинара по газохимии 2002 – 2003 гг.: Актуальные проблемы газохимии. М.: Нефть и газ, 2004, с. 41 – 62.

44. *Сосна М.Х., Шишкина М.П.* Организация опытно-промышленного производства диметилового эфира как топлива//Международ. конф.: Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов, Москва, 31 марта – 1 апреля 2005 г.: Тезисы докл., с. 31 -32.

45. *Какичев М.П., Топчий В.А.* Технологические и экономические аспекты организации производства диметилового эфира на существующем оборудовании химических производств. Там же, с. 30 -31.

46. Нефтегазовые технологии, 2003, №3, с.53.

47. Нефтепереработка и нефтехимия//Экспресс-информ. ЦНИИТЭнефтехим, 2001, №3, с. 3-5.,

48. Нефтегазовые технологии, 2003, №3, с.53.

49. *Ансурт Дж., Луи Ю.* Моторное топливо XXI века – взгляд на Россию//Международ. конф.: Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов, Москва, 31 марта – 1 апреля 2005 г.: Тезисы докл.

50. *Арутюнов В.С., Латидус А.А., Резуненко В.И.* XXI век – век газохимии//Газовая промышленность, 2003, №3, с.76 – 80.

51. *Шнак В.С., Шановалов О.И., Габиров Д.М. и др.* Перспективы использования топливного этанола//Сб. тр. III Международ. конф.: Новые топлива с присадками. С.-Пб, 1 – 3 июня 2004 г., с. 32 – 45.

АКТИВАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

1. Почему это важно?

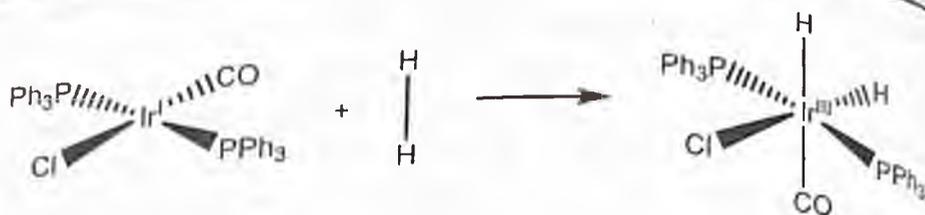
Насыщенные углеводороды нефти и природного газа (метан, этан, пропан, гексан, циклогексан и т. д.) являются, с одной стороны, важнейшим источником энергии, с другой — сырьем для химической промышленности. Однако при попытках использовать насыщенные углеводороды (алканы) в качестве исходных соединений в производстве различных ценных продуктов (олефинов, спиртов, карбоновых кислот, алкилгидропероксидов) и ученые, и производственники сталкиваются с весьма высокой химической инертностью этих органических соединений. Инертность алканов отражается в их старых названиях: «парафины» (от латинского *parum affinis* — лишённые сродства) и «насыщенные углеводороды», т. е. углеводороды, уже исчерпавшие возможности к реакциям присоединения. Открывший парафин немецкий исследователь Райхенбах писал в 1830 г., что он дал этому веществу такое название, т.к. обнаружил его удивительно низкое химическое сродство. Поскольку все связи между атомами в этих соединениях насыщены, они не стремятся присоединить к себе какие-либо частицы, и поэтому их можно назвать благородными газами органической химии. Несмотря на известный афоризм Д. И. Менделеева о нефти и ассигнациях, и сегодня, сто лет спустя, львиная доля парафиновых углеводородов используется как топливо и лишь весьма незначительная их часть перерабатывается химической промышленностью. Стоит ли поэтому говорить, сколь велико практическое значение поиска принципиально новых путей превращений алканов, особенно когда все серьезнее надо думать об экономном и рациональном использовании природных ресурсов?

...60-е годы прошлого столетия. В этот период были сделаны многие замечательные открытия в области химической науки. В самом начале десятилетия были найдены первые реакции, разрушившие представления о полной химической инертности ксено-

на и криптона. Начинает бурно развиваться область катализа, занимающаяся превращением молекул под действием комплексов металлов и называемая гомогенным металлокомплексным катализом [1]. В результате были открыты новые и детально изучены ранее известные реакции с участием таких соединений, как ненасыщенные и ароматические углеводороды, оксид и диоксид углерода, молекулярный водород, кислород, азот. Молекулы всех этих веществ, как говорят, могут быть «активированы» комплексами металлов в ходе каталитического процесса. (Заметим, что комплексным или координационным соединением металла называется сложное химическое образование, в центре которого находится ион металла, окруженный несколькими частицами — ионами или молекулами — так называемыми *лигандами*). И только насыщенные углеводороды в течение долгого времени выпадали из этого списка. В 1968 г. видный американский специалист в области катализа Хэлперн писал, что проблема вовлечения насыщенных углеводородов в каталитические реакции с участием комплексов металлов «составляет одну из наиболее важных и бросающих вызов ученым проблем».

Парафиновые углеводороды отличаются от большинства соединений, легко активируемых комплексами металлов тем, что в их молекулах нет ни кратных пи-связей, ни неподеленных электронных пар, локализованных обычно вокруг атомов кислорода или азота. Алканы построены из атомов только двух типов и один тип связи используется для связывания атомов в молекулу. Это прочные сигма-связи углерод—углерод или углерод—водород. Между тем именно за счет заполненных электронами и свободных пи-орбиталей и неподеленных электронных пар происходит комплексообразование, связывающее реагирующую молекулу с производным металла и приводящее к ее активации.

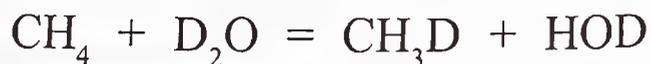
Вместе с тем, довольно давно было известно, что такая молекула, как водород, H_2 , легко присоединяется к некоторым комплексам металлов. Заметим, что в молекуле H_2 присутствует только прочная σ -связь, энергия разрыва которой составляет 437 кДж/моль. После ее разрыва образуются так называемые *гидридные комплексы*, в которых атом металла непосредственно связан с водородом. Одну из наиболее хорошо изученных реакций такого рода открыл в 1962 г. американский химик Васка:



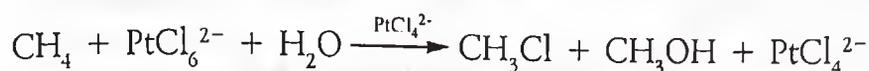
В результате этой реакции атом иридия, присоединяя два атома водорода, изменяет валентность от I до III (т. е. формально окисляется), а комплекс из квадратного превращается в октаэдрический. Реакции такого типа называются окислительным присоединением. Парадоксальность этой реакции заключается в том, что молекулярный водород — один из мощнейших восстановителей — здесь выступает в роли... окислителя!

2. Первые работы

Надо заметить, что молекула водорода очень похожа на молекулу метана, также полностью насыщенную. В метане энергия диссоциации связи между углеродным и водородным атомами $\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ та же (428 кДж/моль), что и в молекуле водорода между двумя атомами H. Возникает идея: а нельзя ли провести аналогичную реакцию, только заменив в молекуле водорода один из атомов на алкильный остаток, например на метил CH_3 ? Увы, многие комплексы, которые легко реагируют с водородом, не подходят для реакций с метаном. И все-таки в 1969 г. в отделении Института химической физики (ныне имени Н. Н. Семенова) в научном центре Черноголовка А. Е. Шилов и А. А. Штейнман с сотрудниками открыли первую металлокомплексную систему, способную реагировать с метаном и другими алканами. Система очень проста. Это — запаянный в ампулу раствор соли двухвалентной платины K_2PtCl_4 в дейтерированной воде или водной уксусной кислоте ($\text{CH}_3\text{COOD}-\text{D}_2\text{O}$). Если в этой ампуле находится и метан, то при нагревании в течение нескольких часов при 100°C атомы водорода в метане заменяются на дейтерий по следующему уравнению:



Стоит подчеркнуть, что в отсутствие соли платины такая реакция может протекать только при температуре выше 600 °С. Те же авторы нашли и другую реакцию — с участием комплекса четырехвалентной платины. Если платина(II) окислителем не является и способна лишь заменять в насыщенном углеводороде водород на дейтерий, то платина(IV) такой углеводород окисляет, сама превращаясь в производное платины(II). После нагревания метана с такой системой (растворителем по-прежнему служит вода или уксусная кислота) в ампуле были обнаружены хлористый метил и метанол:



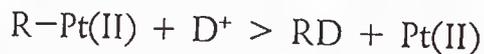
Самым удивительным свойством обеих реакций является их весьма необычная селективность, т. е. место молекулы, которое наиболее предпочтительно, атакуется частицей комплекса. Если сравнивать по их реакционной способности различные связи С—Н в одной и той же молекуле углеводорода или в разных углеводородах, то оказывается, что наиболее легко вступают в реакцию с платиной связи С—Н метильных групп, медленнее реагируют метиленовые группы CH_2 , а третичная связь С—Н при атоме углерода, связанном с тремя алкильными группами, например в углеводороде $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, вообще практически неактивна. Но хорошо известно, что в метильной группе связь наиболее прочная, а связь при третичном углероде самая слабая. Объяснение необычной селективности, по-видимому, надо искать в пространственных (стерических) затруднениях при атаке реагентом, что характерно для металлокомплексного катализа. Метильная группа наиболее открыта, третичная же связь С—Н в гораздо большей степени экранирована алкильными группами. Необычная селективность в реакциях с алканами позволяет надеяться на создание каталитических металлокомплексных процессов, особенно интересных и важных для практики. Так, окисление метильной группы до спиртовой при сохранении остальной части молекулы нетронутой позволило бы получать из алканов первичные спирты, необходимые для целого ряда процессов химической промышленности. Самой маленькой (и поэтому самой пространственно доступной для металлокомплекса) среди углеводородов

является молекула метана. Однако в случае комплексов платины этот углеводород оказался несколько менее реакционноспособным, чем другие алканы. Видимо, все же сказывается влияние степени прочности связи C-H, которая в метане наиболее крепка.

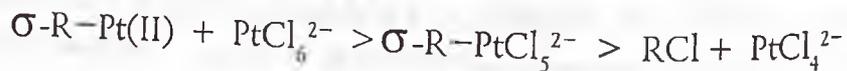
Каковы же механизмы обеих реакций? Была выдвинута следующая гипотеза о стадиях реакций. Обе реакции начинаются одинаково — с взаимодействия между комплексом платины(II) и алканом RH, которое приводит к образованию довольно устойчивого соединения, содержащего связь C-Pt(II) (мы здесь не показываем другие лиганды при ионе платины):



Реакция H_2PtCl_6 с алканами катализируется комплексом платины(II). Поэтому вполне логично предположить, что в реакции окисления комплекс низковалентного металла выполняет самую активную роль. В результате образуется соединение, которое содержит σ -связь углеродного атома непосредственно с атомом металла и поэтому относится к металлоорганическим (о таких соединениях например [2, 3]). Дальше возможны два пути. Если в системе нет окислителя, σ -комплекс платины(II) взаимодействует с ионом D^+ , давая дейтерированный алкан. Платиновый комплекс высвобождается в первоначальном состоянии и способен снова проводить замену водорода на дейтерий в другой или в той же самой молекуле:



Второй путь реализуется, когда в системе присутствует производное платины(IV). В этом случае σ -алкильное производное платины(II) окисляется, образуя σ -алкильное производное платины(IV), а последнее распадается на хлористый алкил и комплекс платины(II):

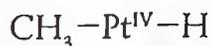


Поскольку в реакционной смеси много воды, часть ионов Cl^- заменяется в процессе реакции на ионы HO^- и в результате образуется еще и спирт ROH . Предстояло доказать, что реакция протекает именно по этой схеме. Лучший способ подтвердить гипотезу о механизме — выделить, или по крайней мере наблюдать, с помощью того или иного физического метода предполагаемые промежуточные соединения. Между тем химики, работающие с металлоорганическими соединениями, знают, что это довольно неустойчивые и реакционноспособные вещества. Поэтому казалось невероятным, чтобы такие соединения могли образоваться в сколько-нибудь заметных концентрациях в водных растворах при температурах около 100°C . В связи с этим и вся гипотеза представлялась многим весьма сомнительной.

Мы решили попытаться вообще наблюдать подобные промежуточные металлоорганические соединения в случае подобных, но более устойчивых систем. Для этого были выбраны ароматические углеводороды, которые реагируют с комплексами платины легче, чем метан, и должны образовывать относительно прочные металлоорганические производные. Оказалось, что в реакции ароматических соединений с H_2PtCl_6 такие комплексы действительно образуются, причем их можно выделить из реакционной смеси с довольно большим выходом. Как и в алканах, платина реагирует в ароматических углеводородах с наиболее пространственно открытым водородом. В нафталине — это атом углерода в β -положении, что было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Интересно, что при достаточно долгом нагревании σ -комплекс (который может образоваться с выходом до 95%) начинает разлагаться, давая хлоридные производные ароматического углеводорода. Поэтому кинетическая кривая накопления и распада комплекса имеет вид колокола, причем, чем выше температура, тем острее его верхушка (рис. 1). Все эти исследования привели к открытию эффективного метода введения фрагмента, содержащего платину(IV), в ароматические соединения [4].

Сегодня не вызывает никаких сомнений, что алканы реагируют с комплексами платины в растворах, давая металлоорганические производные, подобные соответствующим соединениям аренов. Менее понятен детальный механизм взаимодействия комплекса платины (IV) с алканом. Предполагается, что оба компо-

нента алкана CH_3-H присоединяются к иону Pt(II) , окисляя его подобно тому, как водород окисляет комплекс Васки. В результате образуется алкилгидридный комплекс платины(IV):



Такой комплекс отщепляет затем катион водорода H^+ и один из хлоридных лигандов Cl^- , давая производное, которое можно условно, без остальных лигандов, записать как $\text{CH}_3-\text{Pt(II)}$. Замасиков и Рудаков провели очень тщательное исследование кинетики взаимодействия комплекса Pt(II) с метаном и предложили схему образования дейтерометанов, содержащих различное ко-

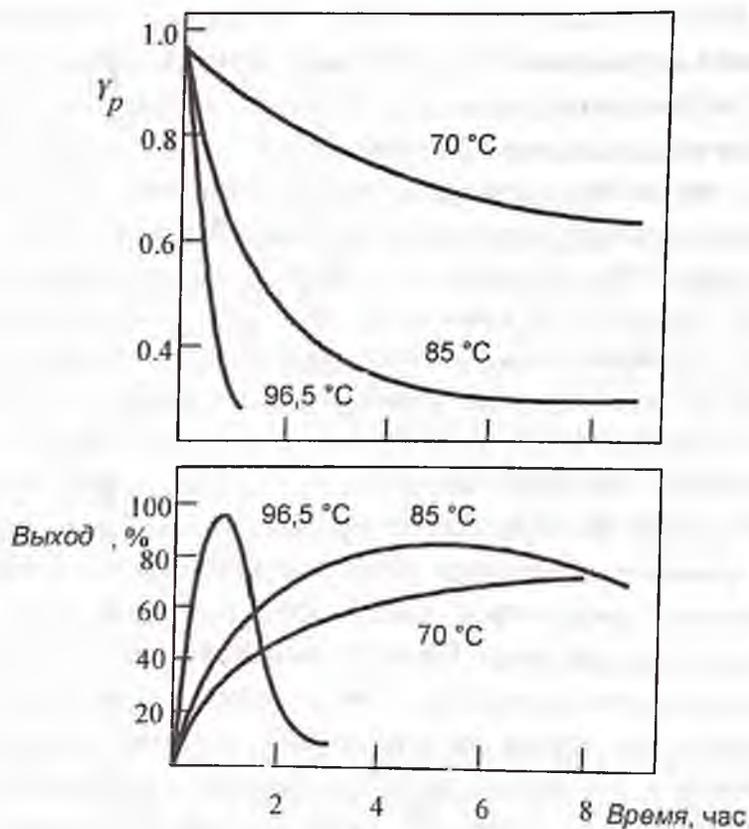
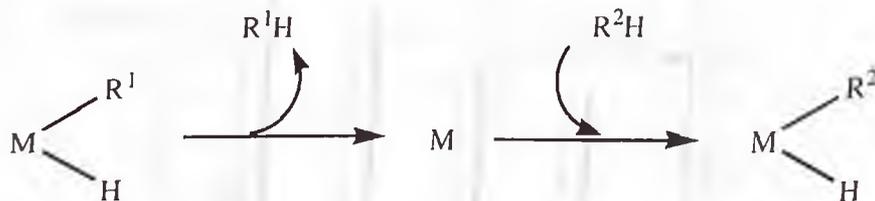


Рис. 1. Реакция H_2PtCl_6 с толуолом в среде $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$, приводящая к образованию σ -толильного комплекса платины(IV). Показаны накопление и разложение σ -толильного комплекса платины(IV) (график внизу: выход суммы пара- и метаизомеров) и пара-метаизомеризация этого комплекса (на графике вверху: Y_p — содержание параизомера в смеси пара+мета)

3. Ионы металлов окисляются... алканами

В течение нескольких лет каталитическая система, о которой мы рассказали, была практически единственной подробно изученной системой, активирующей алканы. До конца 70-х годов прошлого века появились новые работы в области активации алканов металлокомплексами, и исследования велись в основном в нашей стране. Но вот в конце 70-х и начале 80-х появляются многочисленные работы французских и американских химиков, описывающие разнообразные реакции алканов с комплексами металлов в низкой степени окисления. В результате образуются уже известные нам на примере химии платины алкилгидридные комплексы металлов в более высокой степени окисления. И снова можно подивиться парадоксу: ионы металлов, оказывается, могут окисляться алканами!

Во многих случаях алкилгидридные производные самых различных металлов были выделены в виде устойчивых кристаллов и охарактеризованы физическими методами. Многие такие реакции проходят по схеме, когда сначала от комплекса металла отщепляются два лиганда. Например, если мы для активации алкана используем алкилгидрид, то мы можем под действием тепла или света отщепить (восстановительное отщепление) сначала алкан R^1-H , образовать координационно-ненасыщенную частицу (условно обозначим ее M), которая окислительно внедрится по связи $C-H$ активируемого алкана R^2-H :



Фрагментом R^1 может быть атом водорода (в гидридном производном), и тогда отщепляется молекула водорода H_2 . В такого типа реакции вступают не только алканы, но и арены, и многие другие соединения, содержащие связи $C-H$. Например, на рис. 4 показаны процессы окислительного присоединения к металлам: платине, иридию и осмию соответственно циклогексана, дейтерированного бензола, а также тетрагидрофурана метана. Коорди-

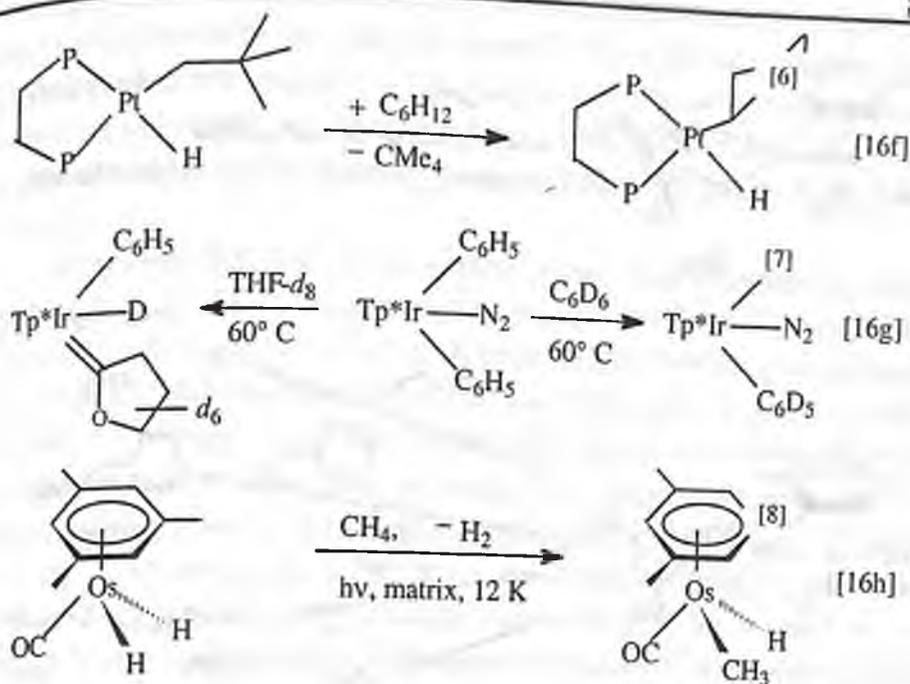


Рис. 4. Восстановительное отщепление молекул Н—Н или R—Н от комплекса металла с последующим окислительным присоединением субстрата, содержащего связь С—Н. В квадратных скобках приведены ссылки на литературу

национно-ненасыщенные частицы образуются при отщеплении соответственно тетраметилметана, дифенила и молекулярного водорода, а также и молекулы азота. Как видим на примере комплекса осмия, реакция с метаном под действием квантов света протекает при очень низкой температуре.

С помощью комплексов металлов можно вводить в молекулы алканов самые различные функциональные группы. Подчас такие реакции протекают весьма необычно. Например, борильные комплексы металлов вводят борсодержащий фрагмент исключительно по концевой метильной группе, которая заметно менее активна в обычных реакциях в сравнении с метиленовыми группами (рис. 5) [9]. Тут на память приходит такая же «необычная» селективность в реакциях активации алканов производными плагинны.

Разнообразные комплексы выступают хорошими катализаторами обмена водорода на дейтерий в алканах, дегидрирования насыщенных углеводородов до олефинов, карбонилирования С—Н соединений.

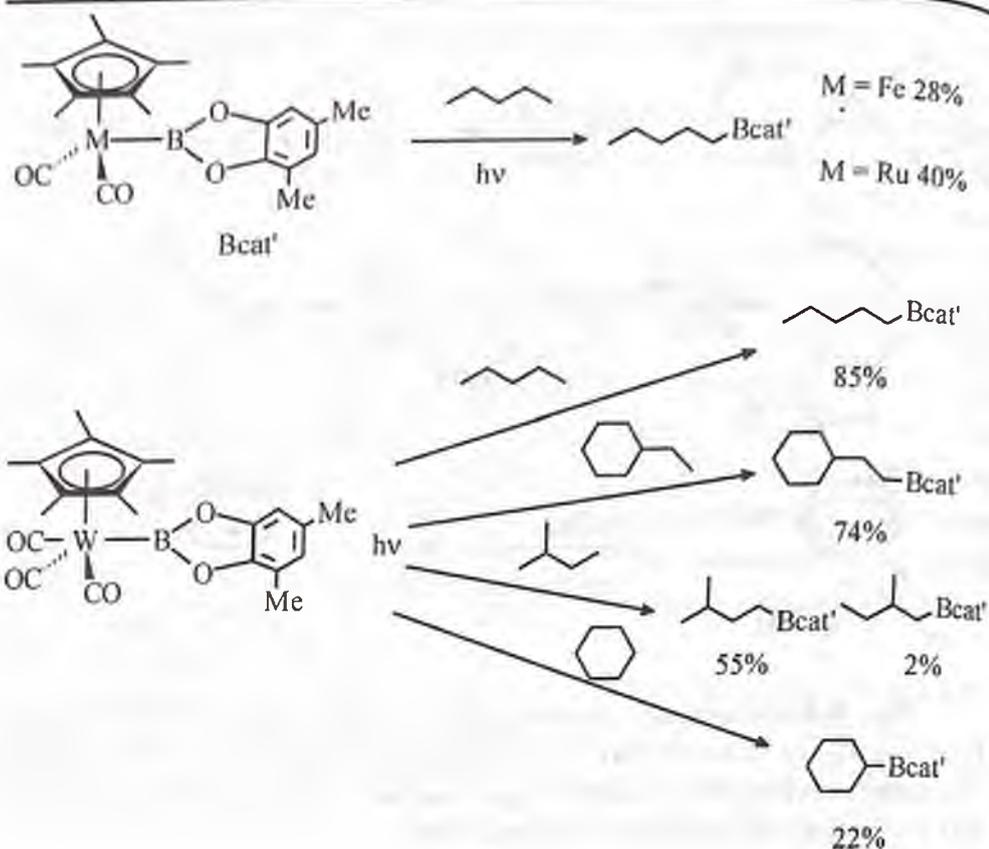


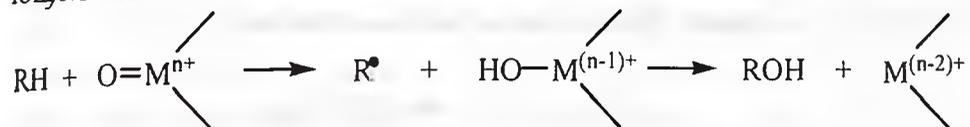
Рис. 5. Селективное фотохимическое борирование алканов исключительно по концевым связям С—Н метильных групп.

4. Типы процессов активации алканов

Если поставить во главу угла механизм процесса, все реакции активации связи С—Н комплексами металлов можно подразделить на три группы. К первой группе отнесем процессы, в которых в качестве промежуточного или конечного продукта образуются металлоорганические производные, т. е. соединения, содержащие σ -связь металл—углерод [2, 3]. σ -лигандом в возникающем соединении выступает так называемый *органильный* (т. е. алкильный, арильный, винильный, этильный, ацильный и др.) остаток. В дальнейшем σ -связь М—С может разрываться. Разумеется, для схем каталитических процессов разрыв этой связи обязателен. Расщепление связи С—Н при непосредственном участии иона переходного металла происходит по механизму либо окислительного присоединения, либо электрофильного замещения. К первой группе, таким образом, мы относим реакции «истинной, ме-

таллоорганической» активации связи C—H, если под такой активацией понимать процесс, в результате или в ходе которого активируемая молекула расщепляется по связи C—H и входит в виде σ -органичного лиганда в координационную сферу комплекса металла.

Во вторую группу мы включаем реакции, в которых расщепление связи C—H происходит под воздействием комплекса металла, однако ни на одной стадии не возникает непосредственной σ -связи C—M. Роль комплекса металла при этом чаще всего заключается в отрыве от молекулы RH электрона или атома водорода. Образующиеся при этом частицы RH^- (анион-радикал) или R· (алкильный радикал) далее взаимодействуют с другими частицами, присутствующими в растворе, например, с молекулами кислорода. В качестве такой частицы может выступать и один из лигандов металлокомплекса. Примером является гидроксирование алкана оксокомплексом высоковалентного металла по следующей схеме:

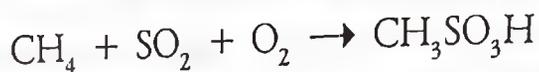


Здесь оксокомплекс — это, к примеру, окислитель типа CrO_4^{2-} или MnO_4^- , или одно из состояний фермента цитохрома P-450 (оксоферрильная частица, содержащая фрагмент $Fe^V=O$ см. далее).

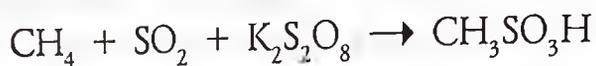
Если реакции, включенные нами во вторую группу, требуют непосредственного контакта молекулы C—H-соединения с металлокомплексом (хотя и через посредство лиганда комплекса), то процессы, отнесенные к третьей группе, происходят с первоначальной активацией комплексом не углеводорода, а другого реагента, например молекул O_2 или H_2O_2 . Образующаяся в результате свободная реакционноспособная частица (радикал или карбен) атакует молекулу углеводорода. К примеру, в случае хорошо известной некаталитической системы $H_2O_2-Fe(II)$, называемой реагентом Фентона, такой частицей является радикал HO·.

Очевидно, что для однозначного отнесения процесса к той или иной группе требуется детальное знание механизма реакции. Однако в настоящее время известно немало процессов, механизм которых не выяснен даже в общих чертах. Например, в 2003 г.

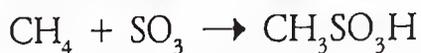
Мухопадхьай и Белл сообщили о нескольких новых реакциях, позволяющих превращать метан в метансульфоновую кислоту $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$. Обычно в качестве катализаторов применялись растворимые соединения переходных металлов. Так, при нагревании смеси CH_4 , SO_2 и O_2 в течение 12–20 час при 85°C в присутствии солей палладия или меди конверсия SO_2 в метансульфоновую кислоту составляет 20% [10].



Если в реакции использовать вместо кислорода персульфат калия, а в качестве катализатора — хлорид кальция, то за 26 час при 65°C конверсия достигает уже 22% [11]:



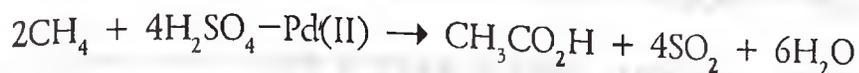
Более эффективно протекает окисление метана в серной кислоте с помощью триоксида серы (т. е. олеума):



Если в качестве промотора использовать пероксид бария или кальция, то за 5 час при 65°C конверсия SO_3 в метансульфоновую кислоту поднимается до 41% [12]. Примерно в тех же условиях (3 час при $65\text{--}75^\circ\text{C}$) использование в качестве инициатора аддукта мочевины с пероксидом водорода и в качестве промотора комплекса родия RhCl_3 приводит к конверсии уже 91% [13].

Механизмы всех описанных выше реакций еще предстоит установить. Возможно, что реакция, промотируемая хлоридом родия, и процесс, использующий только пероксид бария, проходят по разным путям (например, в первом возможна «металло-органическая» активация C-H связей в метане, тогда как второй включает, скорее всего, свободные кислородсодержащие радикалы). Известны однако другие случаи, когда авторы уже в первой своей публикации о новой системе предлагают достаточно убедительные схемы протекания реакции. Так, Периана и сотрудники описали процесс селективной окислительной конденсации двух

молекул метана в уксусную кислоту в среде серной кислоты при 180 °С [14]:



Реакция катализируется производными палладия, и авторы постулируют «металлоорганическую» активацию С–Н связей, которая приводит на одной из стадий процесса к образованию частиц со связью Pd–С.

5. Катализируемое комплексами окисление алканов кислородом

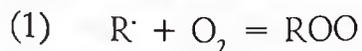
Мы довольно подробно рассмотрели примеры реакций, включающих «истинную, металлоорганическую» активацию и оговорились, что возможны еще два типа процессов с участием алканов и комплексов металлов. Пришло время обсудить процессы «активации» алканов по механизмам, которые не включают прямого взаимодействия связи С–Н углеводорода с ионом металла. И начнем мы с катализируемых комплексами реакций окисления алканов молекулярным кислородом, или просто воздухом.

Надежно установлен механизм протекания реакций окисления насыщенных углеводородов кислородом (автоокисления) в присутствии инициаторов такого окисления. Цепной процесс включает следующие стадии.

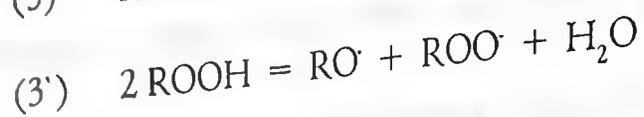
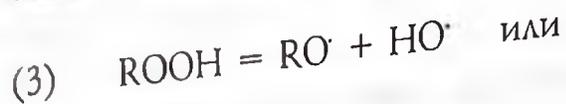
Инициирование цепи:



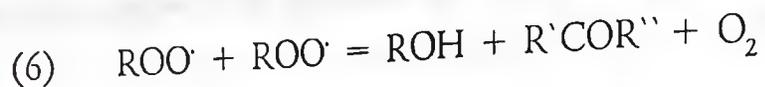
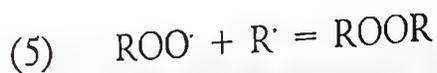
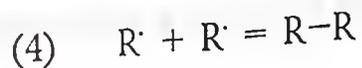
Продолжение цепи:



Разветвление цепи:



Гибель цепи:



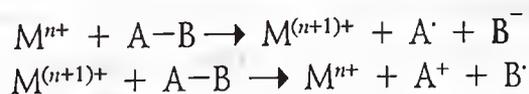
В этом механизме ключевой является стадия (2) — атака относительно слабого алкилпероксильного радикала на молекулу свободного алкана, которая приводит к образованию алкилгидропероксида и нового алкильного радикала. Расчеты с вовлечением известных в литературе констант скоростей отдельных стадий показали (Ю. Н. Козлов, ИХФ РАН, Москва), что различные углеводороды весьма сильно различаются по реакционной способности в процессе автоокисления по классическому радикально-цепному механизму (см. бесплатно доступное по Интернету приложение Electronic Supplementary Information к статье [15] и публикацию на Химическом сервере [16]). Из данных табл. 1 следует, что в то время как углеводороды со «слабыми» связями С—Н (циклогексен, этилбензол, кумол) легко могут быть окислены по классическому цепному механизму уже при низких температурах, алканы с «прочными» связями С—Н (метан, этан, да и все неразветвленные низшие алканы, а также циклоалканы) по своей активности вполне оправдывают сравнение с благородными газами. Поэтому можно сделать вывод, что в реакциях окисления низших алканов при низких (ниже 100 °С) температурах вклад классического цепного механизма (с его ключевой стадией 2) должен быть незначителен.

Таблица 1

Время $\tau_{0,1}$, необходимое для превращения углеводорода только на 10% по классическому радикально-цепному механизму

Алкан	Время $\tau_{0,1}$, °С	
	30	100
Тетралин	1,7 часа	0,2 час
Циклогексен	2,5 часа	0,3 час
Кумол	7,5 часов	0,2 час
Этилбензол	7,5 дней	2,1 час
Толуол	7,5 лет	6,5 дней
Циклогексан	32,5 лет	6,5 дней
Этан	550 лет	6,5 дней
Метан	22000 лет	30 дней

В присутствии комплексов металлов M^{n+} или $M^{(n+1)+}$ реакции с органическими веществами А-В могут протекать по другим маршрутам, например с образованием радикальных и ионных частиц:



В свое время мы описали целый ряд фотокаталитических систем, способных окислять алканы воздухом в растворах при комнатной температуре. Выделим две основные группы соединений металлов, способных эффективно катализировать фотоокисление алканов: галогенидные (обычно хлоридные) и оксокомплексы (чаще всего полиоксометаллаты). Перечислим такие системы. Это $FeCl_3$ в CH_3COOH и в CH_3CN , $CuCl_2$ в CH_3CN , $AuCl_4^-$ в CH_3CN и CH_3COOH , $Cr_2O_7^{2-}$ и $Cr_4O_{13}^{2-}$ в CH_3CN , изо- и гетерополикислоты в H_2O , CH_3CN , CH_3COOH , CH_3OH , CH_2Cl_2 , ванадаты в CH_2Cl_2 , UO_2^{2+} в CH_3COOH или CH_3CN . Катализаторами

фотоокисления в среде ацетонитрила могут быть также комплексы $PtCl_6^{2-}$, $PtCl_4^{2-}$, $RuCl_3$, $RhCl_3$, $IrCl_6^{2-}$, $OsCl_6^{2-}$. В качестве субстратов использовались циклогексан, изобутан, толуол, этилбензол и другие углеводороды. В реакциях окисления метана в $HAuCl_4$ или UO_2Cl_2 в CH_3CN образуются формальдегид (а также метанол и муравьиная кислота). Все эти фотокаталитические процессы описаны в обзорах [17, 18].

Поскольку условия таких реакций очень мягкие, совершенно неразумно предполагать, что стадия (2) является одной из ступеней процесса. Предложенный механизм включает образование одной молекулы продукта — алкилгидропероксида $ROOH$ — из одной молекулы алкана RH и одного радикала хлора в случае фотокатализа хлоридом металла (рис. 6).

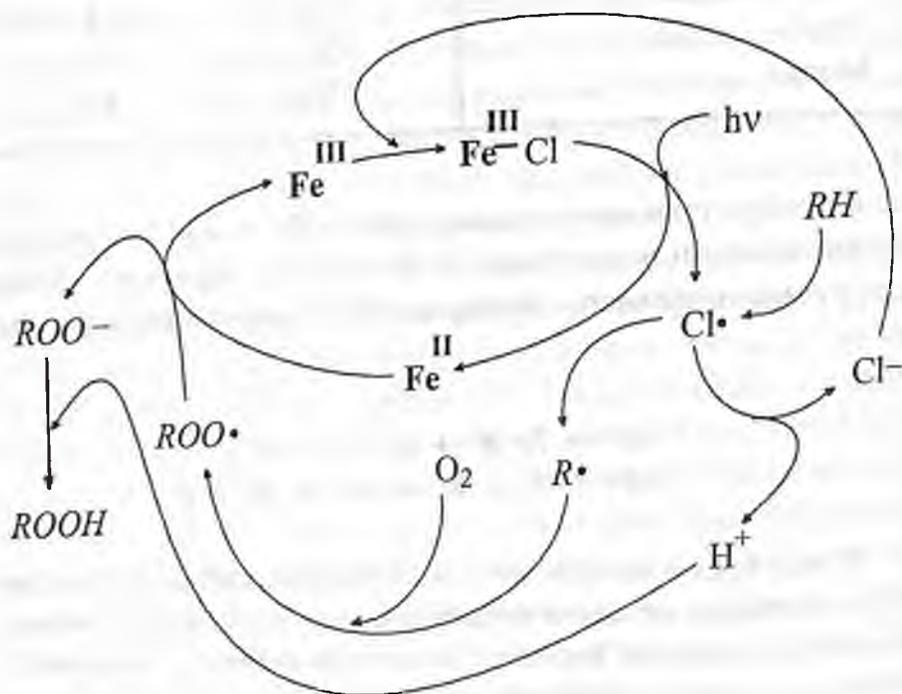
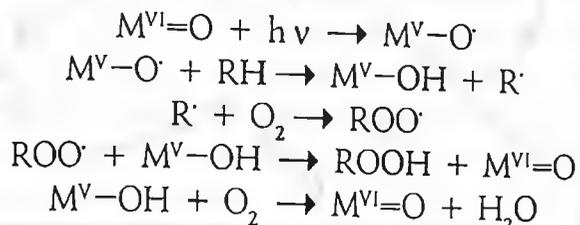


Рис. 6. Механизм фотоокисления алкана до алкилгидропероксида, катализируемого хлоридом трехвалентного железа

Аэробное фотоокисление алканов при катализе оксокомплексами металлов (в том числе и гетерополикислотами) начинается с образования фотовозбужденной частицы, которая отрывает атом водорода от алкана:



Оригинальная система, состоящая из хинона и ацетата меди, позволяет окислять алканы при облучении видимым светом и дает исключительно алкилгидропероксид, который практически не разлагается до кетона и спирта. Предполагаемый механизм реакции показан на рис. 7 [19].

6. Пероксид водорода — дешевый и экологичный окислитель алканов

Пероксид водорода содержит в своем составе как бы уже активированный, частично восстановленный кислород. Поэтому во многих реакциях пероксид водорода более активен, чем молекулярный кислород. Конечно, пероксид водорода подороже кислорода, и уж тем более воздуха. Но по экологичности он не уступает кислороду, поскольку единственным побочным продуктом его превращений почти всегда является вода.

Известно очень большое число систем, основанных на ионах и комплексах металлов и пероксиде водорода, которые с большей или меньшей эффективностью окисляют алканы. Несколько лет назад мы показали [15, 20], что ванадат-анион VO_3^- в растворе ацетонитрила катализирует эффективное окисление насыщенных углеводородов кислородом воздуха в присутствии пероксида водорода при низких температурах (20–70 °С). Обязательным условием реакции является присутствие в качестве сокатализатора пиразин-2-карбоновой кислоты (ПКК) в концентрациях в несколько раз превышающих концентрацию комплекса ванадия.

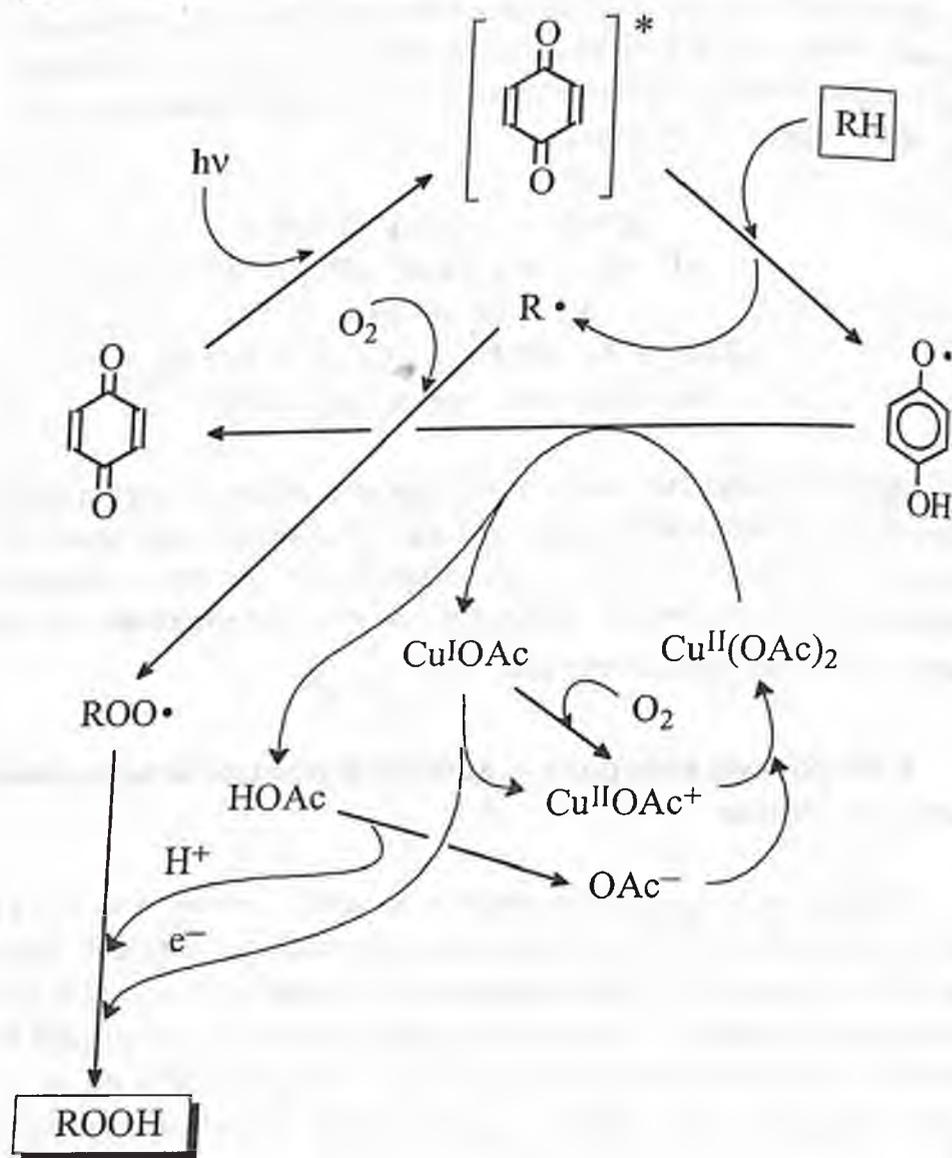


Рис. 7. Предполагаемый механизм фотоокисления алкана воздухом до алкилгидропероксида, катализируемого системой хинон-ацетат меди

Таким образом, полная каталитическая система включает в себя окислитель (кислород), промотор (пероксид водорода), катализатор (ванадат-анион), сокатализатор (ПКК) и окисляемый субстрат (алкан, RH). Первичным продуктом реакции является алкилгидропероксид $ROOH$, разлагающийся в ходе процесса с образованием соответствующих карбонильного соединения (кето-

на или альдегида) и спирта. В начальный период реакции, особенно при низкой температуре, в растворе обнаруживается лишь алкилгидропероксид. С применением изотопно-меченого молекулярного кислорода было показано, что кислород воздуха входит в состав образовавшегося алкилгидропероксида. Методом спиновых ловушек удалось продемонстрировать, что взаимодействие пероксида водорода с комплексом ванадия в присутствии ПКК сопровождается образованием гидроксильных радикалов. Исследование параметров селективности в окислении различных алканов также свидетельствует о том, что окислительное действие изучаемой системы связано с образованием гидроксильных радикалов. Механизм генерирования этих радикалов показан на рис. 8.

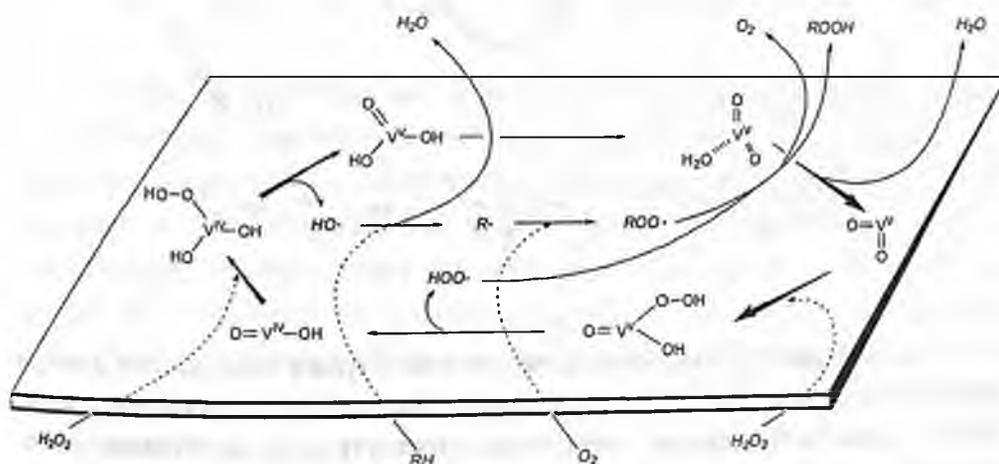


Рис. 8. Каталитический цикл окисления алкана до алкилгидропероксида пероксидом водорода, катализируемого системой ванадат—ПКК. Снизу от плоскости каталитического цикла показаны входящие в него реагенты, а сверху — продукты реакции

В отличие от превращений алканов под действием реагента “ H_2O_2 —ванадат—ПКК”, окисление насыщенных углеводородов (да и других соединений) пероксидом водорода при катализе биядерным комплексом марганца, показанным ниже, в присутствии карбоновой кислоты (уксусной или щавелевой) [21, 22] проходит по механизму, который не включает образования свободных, выходящих в объем радикалов. Весьма упрощенный цикл каталитического окисления алкана этой системой показан на рис. 9.

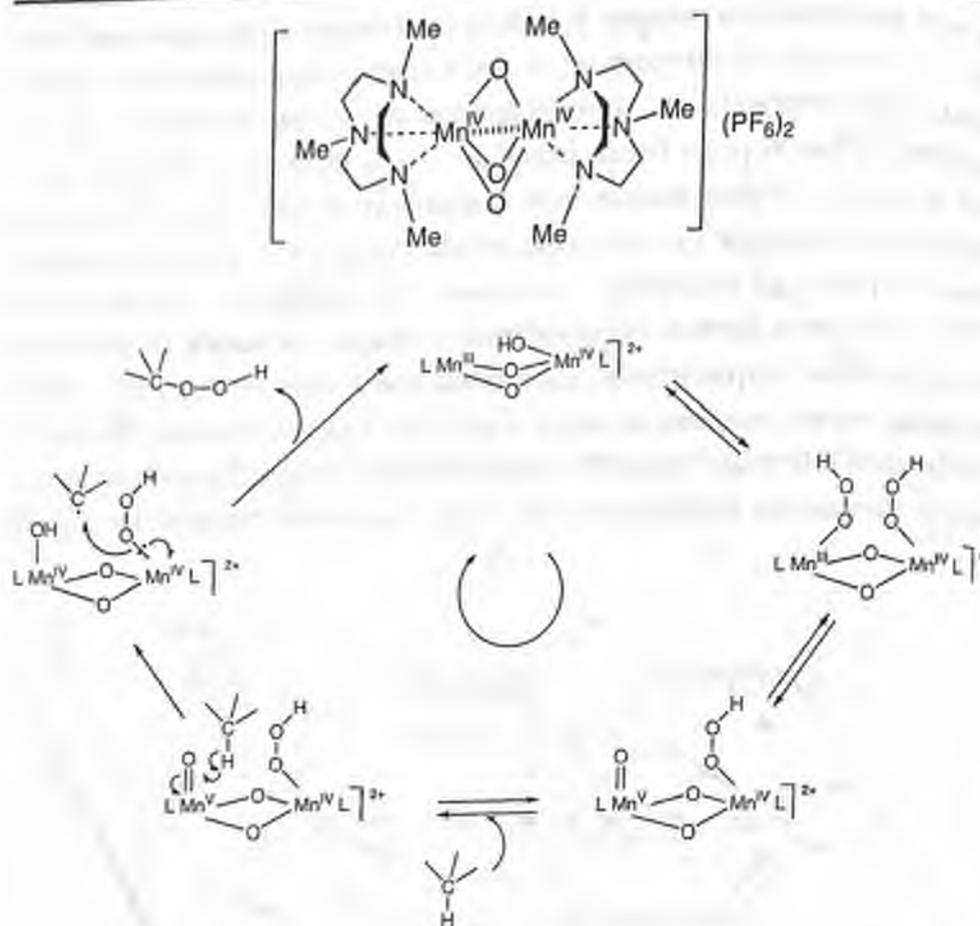
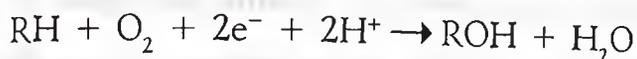


Рис. 9. Упрощенный каталитический цикл окисления алкана до алкилгидропероксида пероксидом водорода, катализируемого би-ядерным комплексом марганца в присутствии карбоновой кислоты. Молекулы входящего в цикл пероксида водорода и участвующей в реакции уксусной кислоты не показаны

7. Окисление алканов в клетках живых организмов

Самые разнообразные органические соединения, в том числе и инертные алканы, могут окисляться кислородом воздуха в клетках бактерий, насекомых, рыб, теплокровных животных и человека, а также высших растений. Окисление алканов микроорганизмами известно уже много десятилетий. И окисление это протекает в чрезвычайно мягких условиях — при комнатной температуре. В качестве продуктов образуются самые разнообразные соединения — спирты, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны. Механизм таких реакций стал проясняться лишь в после-

ание годы. Как же протекает окисление алкана в живой клетке? Установлено, что насыщенный углеводород реагирует с кислородом, а катализатором окисления выступают ферменты монооксигеназы. Эти ферменты используют кислород атмосферы, причем один атом кислорода молекулы O_2 встраивается в связь C—H углеводорода, образуя спирт, а другой, соединяясь с двумя ионами водорода, дает воду. Реакция происходит как сопряженное окисление: наряду с алканом окисляется присутствующий в клетке биологический восстановитель, например НАДН (восстановленный никотинамиддинуклеотид), который поставляет в систему два электрона. Весь процесс может быть записан такой схемой:



Самое замечательное в биологическом окислении алканов — необычная селективность. Существуют бактерии, содержащие фермент метанмонооксигеназу, которые окисляют легче всего метан, т. е. самый инертный углеводород. Другие монооксигеназы катализируют окисление только концевых метильных групп алканов, т. е. опять-таки самую прочную C—H связь. Однако есть среди множества различных монооксигеназ и такие, которые проявляют «обычную» селективность: третичная C—H связь окисляется легче всего, а первичная — самая трудноокисляемая. Конечно, биологические системы все еще несут на себе печать таинственности. Но мы уже видели, что необычная селективность проявляется и в реакциях с металлокомплексами. Может быть и здесь дело в создании определенных пространственных препятствий?

Наиболее подробно изучено окисление органических соединений кислородом воздуха в микросомах клеток печени теплокровных животных, а также бактериальными монооксигеназами, содержащими так называемый *цитохром P-450*. Например, монооксигеназы бактерий *Pseudomonas putida* гидроксилируют камфору, а монооксигеназы митохондрий и микросом коры надпочечников отщепляют боковую цепь холестерина с последующим гидрокселированием насыщенных C—H связей. Цитохром P-450 — это белок, содержащий в своем составе порфириновый комплекс железа гем, сложную циклическую молекулу, в центре

которой располагается координированный через атомы азота ион железа (рис. 10).

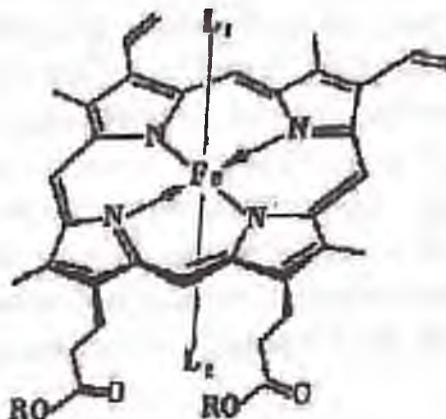


Рис. 10. Простетическая группа цитохрома P-450

Гем входит и в состав гемоглобина. Для выполнения роли окислителя гем прикрепляется к белковой молекуле и координирует по атому железа группу R'S (остаток аминокислоты цистеина). Реакция алкана с кислородом, катализируемая ферментом, протекает как показано на рис. 11.

В первую очередь молекула алкана RH располагается на поверхности фермента рядом с активным центром, содержащим трехвалентное железо. Эта стадия вызывает перенос от восстановителя (на рис. 11 приняты следующие обозначения: ФП₁ — НАДФН-цитохром P-450-редуктаза; ФП₂ — НАДН-цитохром b₅-редуктаза; S — остаток аминокислоты цистеина) первого электрона, причем образуется ион железа(II), способного координировать молекулу кислорода (подобно тому, как это делает гемоглобин крови). После этого от восстановителя переносится второй электрон, что обеспечивает возможность образования высококовалентной формы железа и молекулы воды. Восстановитель нужен, таким образом, для подкачки дополнительной энергии, чтобы создать высококовалентный комплекс железа, формально железа(V). Этот комплекс способен реагировать с алканами, отрывая при помощи своего атома кислорода атом H от RH с последующим (или одновременным) образованием молекулы спирта ROH и исходного комплекса железа(III).

Особый интерес представляют ферменты (метанмонооксигеназы), способные катализировать окисление простейшего и наи-

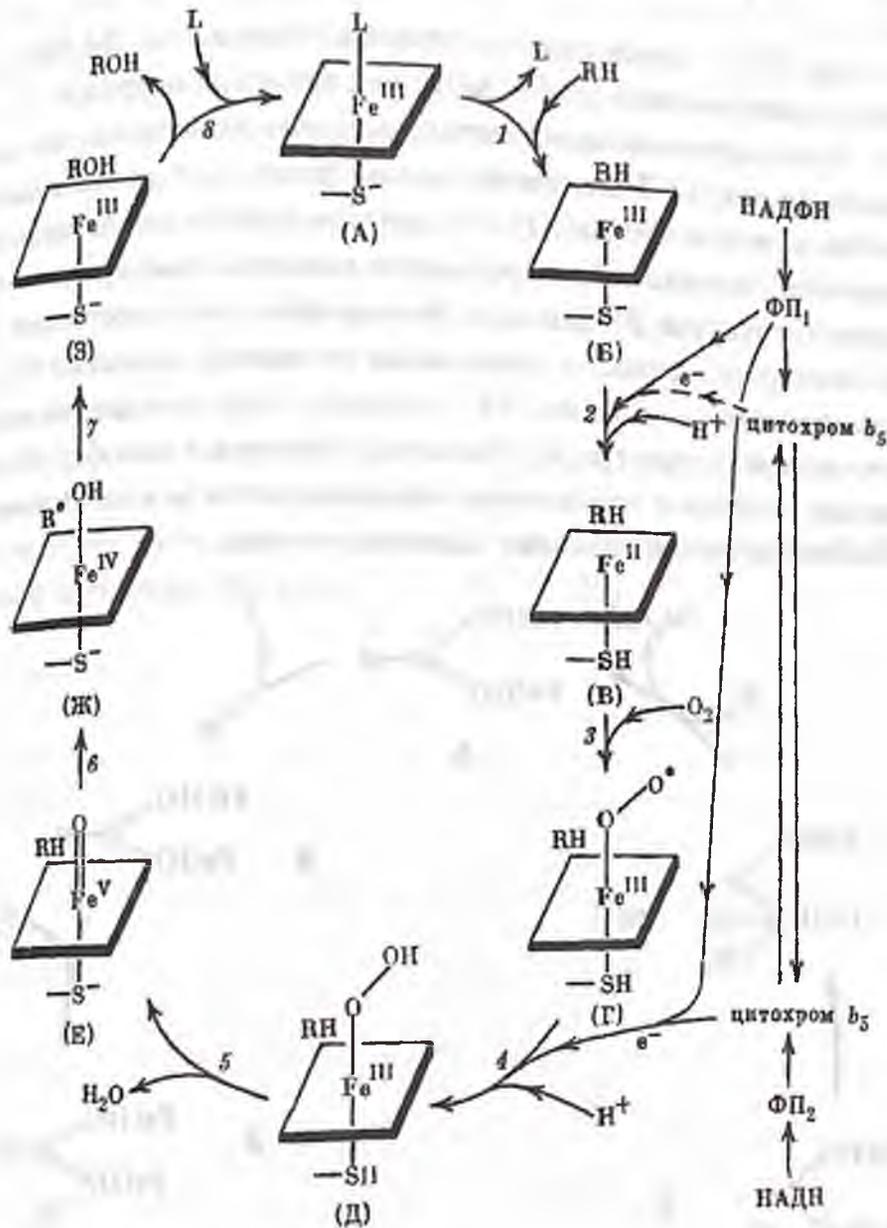
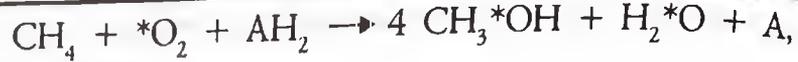


Рис. 11. Каталитический цикл окисления алкана кислородом воздуха с участием цитохрома P-450

более химически инертного насыщенного углеводорода — метана. В настоящее время известно более ста различных бактерий, содержащих ферменты такого типа. Химизм первичной стадии окисления с участием фермента метанооксилюющих бактерий описывается общей схемой, характерной для монооксигеназ:



где AH_2 — донор двух электронов (обычно это НАДН, который можно заменить на НАДФН или аскорбат натрия).

Механизм окисления метана метанмонооксигеназой изображен на рис. 12. На первой стадии происходит восстановление одного из ионов железа(III) в биядерном комплексе А, после чего становится возможной координация молекулы кислорода и этим ионом (структура В). Затем на биядерный центр поступает второй электрон, в результате чего один из атомов молекулы O_2 восстанавливается до аниона OH^- , который далее выходит из активного центра (структура Д). При этом образуется оксоферрильная частица, сходная с той, которая предполагается для цитохрома Р-450. Эта частица Е окисляет молекулу метана.

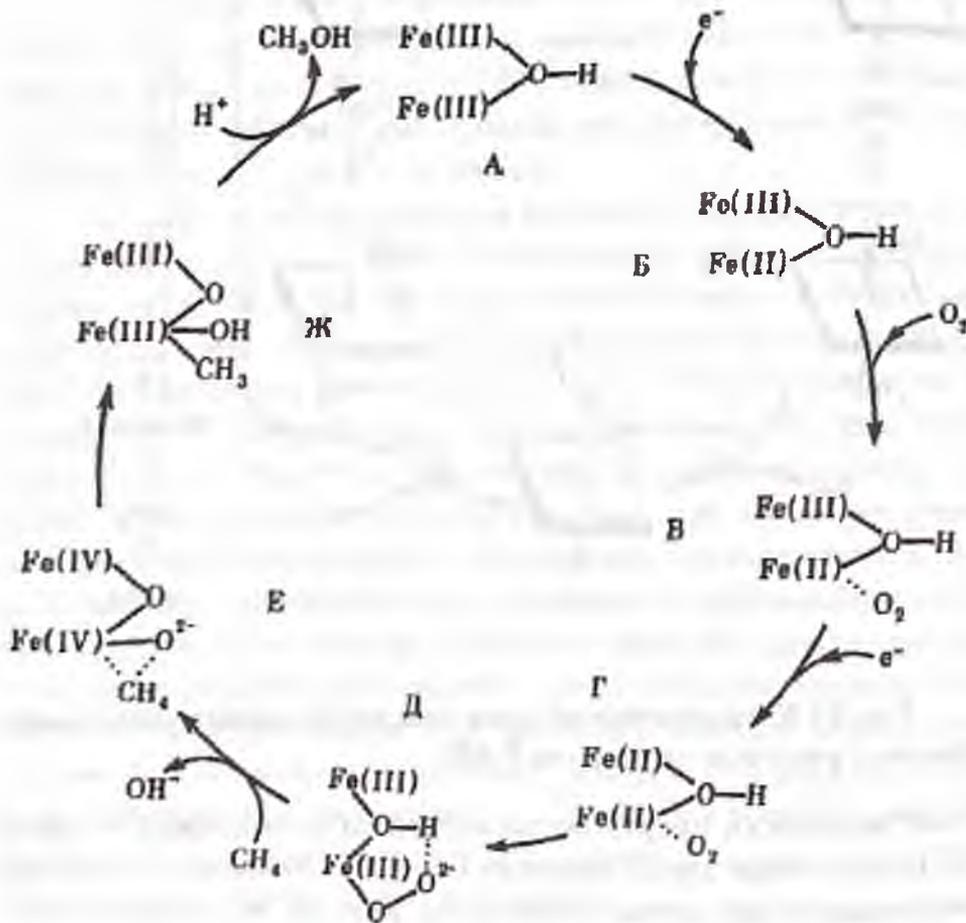


Рис. 13. Гипотетический цикл, предложенный для окисления метана кислородом воздуха с участием метанмоно-оксигеназы

В последние годы химики выполнили многочисленные интересные работы, которые приближают нас к созданию химических моделей монооксигеназ. Катализаторами в таких биомиметических системах выступают различные (часто порфириновые) комплексы железа, да и других металлов, а окислителями — кислород, пероксид водорода, другие пероксиды. В общем же, можно утверждать, что область науки о катализе, посвященная активации комплексами металлов связей C—H и C—C, в последние годы бурно развивается. По-видимому, нас ждут новые открытия, которые позволят использовать комплексы металлов в процессах эффективной переработки углеводородов нефти и газа.

В заключение этого краткого обзора приведем ссылки на наши книги и обзоры, которые гораздо более подробно описывают реакции металлокомплексной, биологической и биомиметической активации алканов [1, 17, 18, 23–26].

1. Шульпин Г. Б., Органические реакции, катализируемые комплексами металлов. М.: Наука, 1988, 285 с.
2. Губин С. П., Шульпин Г. Б., Химия комплексов со связями металл-углерод. Новосибирск: Наука, 1984, 280 с.
3. Шульпин Г. Б., Мир необычных молекул. Металлоорганические комплексы. М.: Наука, 1986, 176 с.
4. Шульпин Г. Б., Журнал общей химии, 1981, 51, 2100–2112.
5. Замациков В. В., Попов В. В., Рудаков Е. С., Кинетика и катализ, 1994, 35, 372.
6. Squires M. E., Sardella D. J., Kool L. B., Organometallics 1994, 13, 2970.
7. Gutierrez E., Monge A., Nicasio M. C., Poveda M. L., Carmona E.// J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 791.
8. Perutz R. N., Belt S. T., McCamley A., Whittlesey M. K.,//Pure Appl. Chem. 1990, 63, 1539.
9. Waltz K. M., Hartwig J. F., Science 1997, 277, 211.
10. Mukhopadhyay S., Bell A. T.,//Chem. Commun., 2003, 1590.
11. Mukhopadhyay S., Bell A. T.,// J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 4406.
12. Mukhopadhyay S., Bell A. T., Angew. Chem., Int. Ed., 2003, 42, 1019.
13. Mukhopadhyay S., Zerella V., Bell A.T., Adv. Synth. Catal, 2005 (в печати).
14. Periana R. A., Mironov O., Taube D., Bhalla G., Jones C. J., Science, 2003, 301, 814.
15. Shul'pin G. B., Kozlov Y. N., Nizova G. V., Suss-Firk G., Stanislas S., Kitaygorodskiy A., Kulikova V. S.//J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2001, 1351.
16. Shul'pin G. B., Kozlov Y. N., Can methane and other alkanes be oxidized in solutions at low temperature via a classical radical-chain mechanism?//Chemistry Preprint Archive. Vol. 2001, Issue 6, June 2001, Pages 57–65 (см. бесплатный сайт: <http://www.sciencedirect.com/preprintarchive>).
17. Шилов А. Е., Шульпин Г. Б.,//Успехи химии, 1990, 59, 14681.
18. Shul'pin G. B.,//Comptes Rendus, Chimie, 2003, 6, 163.

19. *Shul'pin G. B., Bochkova M. M., Nizova G. V., // J. Chem. Soc., Perkin Trans., 1995, 2 1465.*
20. *Kozlov Y. N., Nizova G. V., Shul'pin G. B., // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 227, 247.*
21. *Shul'pin G. B., Nizova G. V., Kozlov Y. N., Pechenkina I. G., New J. Chem., 2002, 26, 1238.*
22. *Shul'pin G. B., Nizova G. V., Kozlov Y. N., Arutyunov V. S., dos Santos A. C. M., Ferreira A. C. T., Mandelli D., // J. Organomet. Chem. 2005, в печати (published on the web 14 April, 2005).*
23. *Шилов А. Е., Шульпин Г. Б., // Успехи химии 1987, 56, 754.*
24. *Shilov A. E., Shul'pin G. B., // "Activation and Catalytic Reactions of Saturated Hydrocarbons in the Presence of Metal Complexes, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 2000, (548 pp.).*
25. *Shul'pin G. B., // J. Mol. Catal., A: Chem., 2002, 189, 39.*
26. *Shul'pin G. B., // Oxidations of CH Compounds Catalyzed by Metal Complexes; in M. Beller, C. Bolm (Eds.), Transition Metals for Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim/New York, vol. 2 (chapter 2.2), 2nd edition, 2004, pp. 215-242.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ
РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ТРАНСПОРТИРОВКИ
ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

В ближайшие десятилетия ожидаются структурные изменения всего мирового топливно-энергетического комплекса за счет постепенного вывода из промышленного оборота нефтяного сырья, предназначенного для выработки электроэнергии. Одновременно прогнозируется значительное увеличение объема производства синтетических жидких топлив (СЖТ), вырабатываемых из природного газа. Наиболее вероятно, что в ближайшие 10-20 лет приоритетным энергоносителем станет природный газ. В России, где доля нефтяного мазута в топливном балансе занимает 10 %, предстоит либо построить дополнительные газотранспортные системы, либо создать мощности по производству сжиженного природного газа (СПГ) для использования его в качестве энергоносителя. Возможно также для получения электроэнергии использовать СЖТ, однако метод транспортировки энергии природного газа через СЖТ имеет право на существование только в случае экономического преимущества в сравнении с альтернативными методами: транспортированием природного газа по газотрубопроводным системам или в виде СПГ специальными танкерами с последующей газификацией.

Реализация программ использования в качестве энергоносителя СПГ или СЖТ потребует нескольких десятилетий, поэтому при сравнительной оценке различных видов транспорта энергоносителей необходимо учитывать и те структурные изменения, которые, как предполагается, должны произойти в энергетике.

Под этим подразумевается переход от термомеханического способа производства электроэнергии, доминирующего в настоящее время, к химическому методу, с помощью топливных элементов.

Топливо, предназначенное для использования в электрохимических генераторах (ЭХГ), должно характеризоваться таким важным параметром, как водородная емкость, ибо основным

компонентом, используемым для получения электроэнергии в ЭХГ, является водород.

При этом для сравнительной оценки энергоносителей должны быть учтены «потери» как на стадии производства электрической энергии, так и на стадии производства СПГ и СЖТ.

Последнее время в литературе появились публикации, посвященные сравнительной оценке транспортировки таких синтетических жидких топлив, как диметиловый эфир и СПГ, или сравнительный анализ строительства трансконтинентального газопровода Ямал – Европа с транспортировкой СПГ морским путем, или эффективность строительства трансконтинентального газопровода Туркменистан – Китай. Указанные выше источники рассматривают отдельные вопросы передачи энергии природного газа на расстояния без анализа основных энергетических потерь при различных методах и энергоносителях, используемых при этом. В настоящей работе предпринята попытка с помощью такой термодинамической характеристики, какой является эксергия, оценить эффективность различных методов транспортировки природного газа с учётом эффективности его энергетических циклов получения электроэнергии.

Для всех методов транспортировки имеются как общие, так и специфические стадии, входящие во всю цепочку - от добычи до преобразования топлива в электрическую (механическую) энергию.

Для системы трубопроводной транспортировки природного газа - структурно наиболее простого метода доставки энергоносителя потребителю - помимо добычи природного газа и его подготовки к транспортировке существенны затраты, связанные с собственно транспортировкой. Эти затраты возрастают с длиной транспортного плеча, так как по мере перекачки природного газа для газотурбинного привода используется часть перекачиваемого природного газа.

Для метода транспортировки СПГ дополнительно к стадиям добычи и подготовки появляется энергетически затратная стадия его получения, а в месте использования, перед подачей его потребителю, необходима газификация СПГ. Стадия транспортировки специальными трубопроводами или танкерами также требует энергетических затрат для компенсации потерь холода,

связанных с низкой температурой, при которой находится сжиженный газ. При этом для обоих упомянутых способов транспортировки состав транспортируемого топлива остается практически без изменений и соответствует составу природного газа.

При транспортировании энергии в виде СЖТ наибольшие затраты энергии следует ожидать на стадии химического преобразования природного газа. Величина затрат на переработку газа связана с видом СЖТ и его физическими свойствами. Стадия транспортировки по трубопроводам или танкерами также требует энергетических затрат, но меньших, чем для транспортировки газообразного природного газа или СПГ.

Относительная эффективность альтернативных методов транспортирования энергоносителей может быть определена сравнением *энергетических затрат* как одной из составляющих себестоимости транспортировки от места добычи до потребителя. В качестве единицы для сравнения эффективности транспортировки энергоносителя предложено использовать эксергию, что при дальнейшем анализе позволит исключить влияние состава топлива на показатели его преобразования в электроэнергию. Как известно, для механической энергии численное значение эксергии и внутренней энергии совпадают.

Применение для анализа эксергии позволяет также оценить качество синтетического топлива как энергоносителя, исключив влияние разности в химическом составе топлив.

В качестве базы предложено использовать одинаковое количество эксергии, производимой на электростанции механической энергии (10 МВт), что позволяет проследить динамику потерь эксергии на всём пути от добычи до производителя электроэнергии и тем самым оценить наиболее эффективный метод транспортировки энергии в зависимости от расстояния транспортировки, её методов и методов производства электроэнергии.

Объективным показателем для оценки является эксергетический КПД, который применительно к рассматриваемой задаче может быть записан следующим образом:

$$\eta_c = \frac{\sum E_n^T}{\sum E_T}$$

где $\sum E_T, E_P$ - соответственно эксергия природного газа на

месте добычи и природного газа в анализируемой точке.

В настоящее время наиболее распространенным в большой энергетике является паровой энергетический цикл, предполагающий сжигание топлива в топках паровых котлов при атмосферном давлении. Применение энергетического пара сверхкритических параметров и двойного промышленного перегрева пара позволяет достичь величины $\eta_{e,ст}$ - 38 %. При этом в качестве топлива широко используется уголь.

Применение в качестве топлива природного газа позволяет использовать парогазовый энергетический цикл, имеющий $\eta_{e,ст}$ - 43 %.

В последнее время становится перспективным использование метода внутрициклового газификации твердого топлива, позволяющего задействовать парогазовый энергетический цикл и при сжигании твердого топлива. Поэтому для последующего анализа нами для получения электроэнергии традиционным методом принимается величина $\eta_{e,ст} = 43$ %.

С учётом вышеизложенного можно констатировать, что для производства 10 МВт электроэнергии традиционным методом (рис. 1) к ГРЭС должно быть подведено исходное топливо с величиной эксергии 2 Гкал. При использовании газообразного природного газа или СПГ это соответствует 2240 нм^3 , СЖТ - 1820 кг, ДМЭ - 2750 кг, метанола - 3870 кг.



Рис. 1. Традиционная схема электроэнергетики

При расчёте энергетических затрат, связанных с трубопроводной транспортировкой упомянутых выше видов энергоносителей, приняты следующие допущения (табл. 1).

Условия транспортирования энергоносителей

Показатель	Сжатый природный газ	Сжиженный природный газ (гипотетический трубопровод)*	Метанол	Диметиловый эфир (гипотетический трубопровод)*	СЖТ по методу Фишера-Тропша
Диаметр трубопровода, мм	1420	500	500	500	500
Давление в трубопроводе, атм	70	50	50	50	50
Перепад давления между компрессорными и насосными станциями, атм	25	20	20	20	48
Расстояние между компрессорными и насосными станциями, км	100	100	100	100	100
КПД газотурбинного привода, %	30	30	30	30	30

Примечание: * глубина расположения трубопровода - 1,5 м;
 температура транспортирования: СПГ - минус 169 °С;
 ДМЭ - плюс 5 °С;
 средняя температура окружающей среды - 10 °С.

Гипотетическая транспортировка сжиженного природного газа по трубопроводу осуществляется при температуре -169 °С с покрытием потерь холода за счёт специального оживителя. Реальным прообразом такой транспортной системы может служить магистральный аммиакопровод Тольятти — Горловка — Григорьевский лиман, протяженностью 2300 км. Диаметр трубопровода 350 мм, а производительность 2,5 млн т. в год. Для предотвращения случайных повреждений трубопровода прокладка его принята на глубине до верха трубы не менее 1,4 м. Для оценки потерь холода принимаются аналогичные меры при транспортировке специальными морскими судами. При оценке этих потерь предполагается, что расстояние в 4000 км судно проходит со скоростью 20 миль в час, т.е. за 6 дней, и при этом расход перевозимого

сжиженного газа на привод ожижителя составляет - 5 % от исходной загрузки в изотермические танки.

Скорость движения сжиженного газа принимается как при перекачке обычных жидкостей и находится в интервале 1-2 м/сек. Подкачивающие установки с ожижителями расположены через 100 км по трассе трубопровода.

Критерием эффективности производства электроэнергии традиционным способом, в зависимости от метода и расстояния транспортирования, служил расход природного газа на получение 1 мВт·ч (рис. 2).

При переходе от используемого в качестве энергоносителя продукта к природному газу используется эксергетический КПД его химического производства:

метанол	- 65,7
диметиловый эфир	- 73,4
СЖТ	- 58,8

Анализ диаграммы показывает, что при современном техническом уровне энергетики, когда трансформация тепла топлива в электроэнергию происходит через различные паровые или парогазовые энергетические циклы, наиболее эффективным остается транспортировка природного газа трубопроводным транспортом.

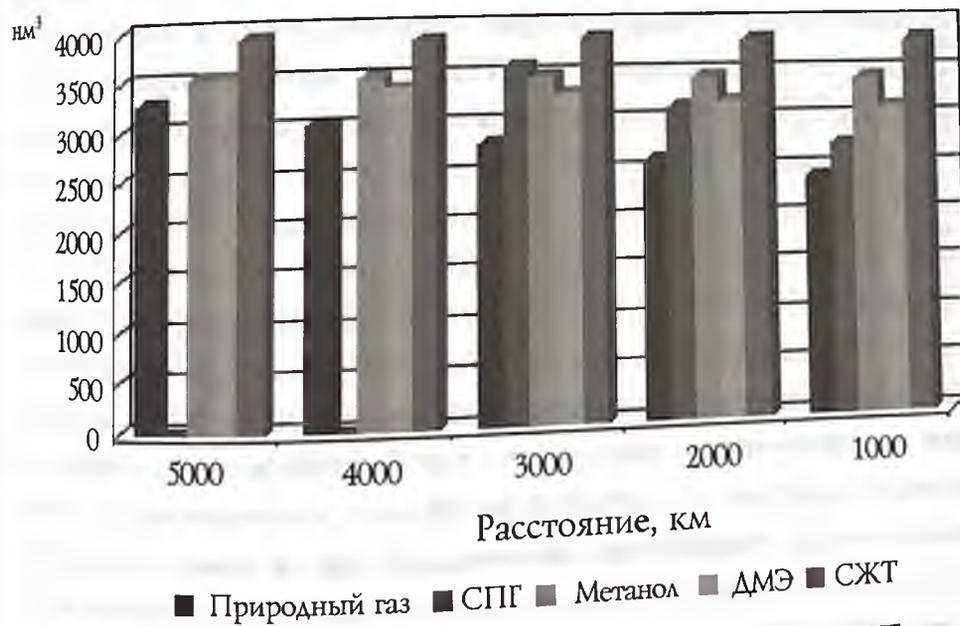


Рис. 2. Сравнение расхода природного газа на 1000 кВт·ч при традиционном способе производства электроэнергии в зависимости от метода и расстояния транспортировки

В последние десятилетия достигнут существенный прогресс в трансформации тепла топлива в электроэнергию химическим путем через топливные водородные элементы (рисунок 3). Применение в будущем топливных элементов позволяет повысить промышленную эффективность преобразования тепла топлива с 43 до 80-90 %.

Однако таким «топливом» может быть только водород, а все энергоносители, в том числе и природный газ, должны рассматриваться только как источники водорода.

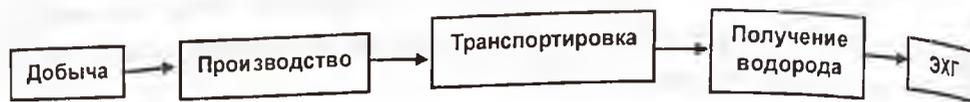


Рис. 3. Схема электроэнергетики с ЭХГ

Из проанализированных выше энергоносителей в качестве источника водорода целесообразно рассматривать только природный газ, метанол и диметиловый эфир. При этом трансформация этих энергоносителей в водород также связана с дополнительными затратами эксергии, источником которых является сам энергоноситель. Трансформация энергоносителя в водород происходит непосредственно на ГРЭС так, что все затраты на его транспортировку с места добычи или производства будут учтены.

Каждый из перечисленных энергоносителей обладает различным показателем максимальной водородоотдачи. Из одного моля природного газа теоретически можно получить $89,64 \text{ нм}^3$ водорода; из одного моля метанола - $67,23 \text{ нм}^3$ водорода; из одного моля диметилового эфира - $134,46 \text{ нм}^3$ водорода. Однако с учётом затрат эксергии на трансформацию топлива в водород и с учётом эксергетических потерь при такой трансформации величина выхода водорода из единицы исходного энергоносителя значительно ниже приведенных величин. На рис. 4 приведены результаты расчета эффективности производства электроэнергии из водорода, получаемого из энергоносителя как производного природного газа.

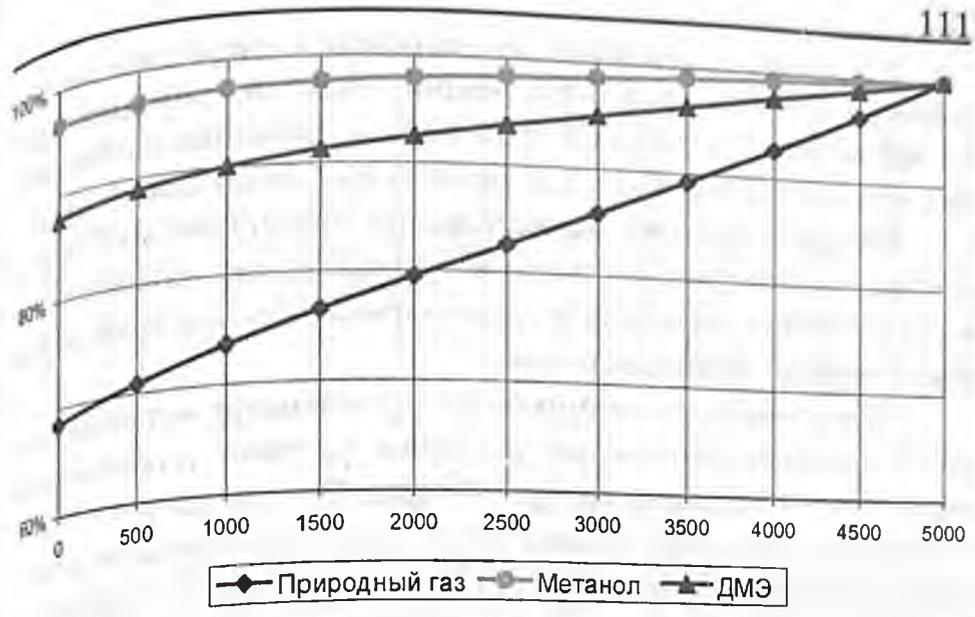


Рис. 4. Эффективность производства электроэнергии из водорода

На рис. 5 сравнение расхода природного газа на выработку электроэнергии при различных методах транспортировки энергоносителя.

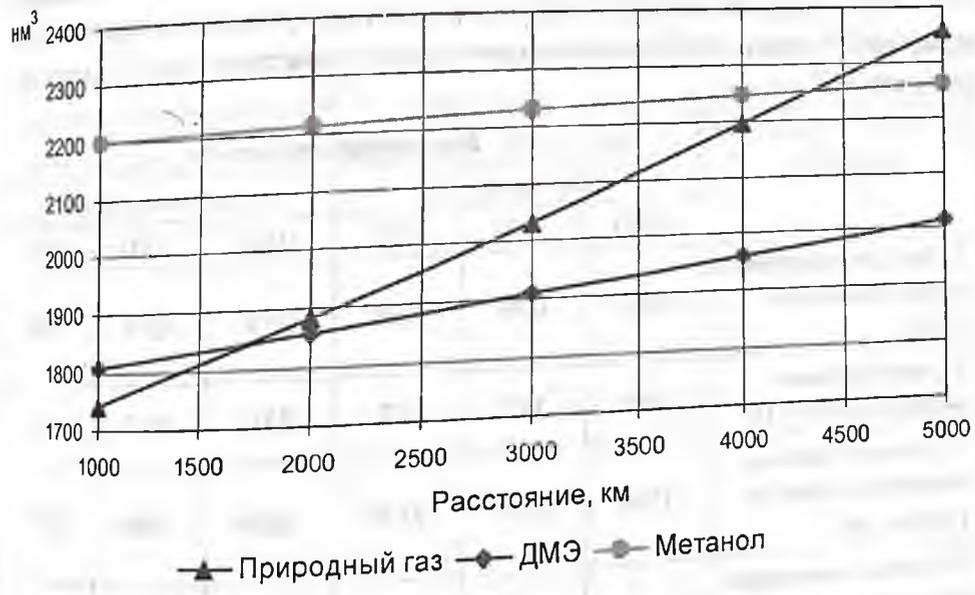


Рис. 5. Сравнение расхода природного газа на 1000 кВт·ч при электрохимическом способе производства электроэнергии в зависимости от метода и расстояния транспортировки

Как видно из графиков, при переходе к энергетике на топливных элементах транспортирование энергии природного газа по эффективности уступает транспорту с помощью синтетических жидких топлив, таких как метанол или диметиловый эфир.

Наряду с оценкой энергетической привлекательности различных методов транспортировки природного газа важна и оценка капитальных вложений в сравниваемые способы транспортировки энергии природного газа.

При реализации мегапроектов производства метанола (или ДМЭ) удельные капитальные вложения на тонну установленной мощности находятся на уровне 300 долл. Т.е. при различной протяженности транспортировки необходимо строительство комплекса производства метанола различной мощности и различной стоимости. В таб. 2 и на рис. 6 приведены результаты расчетов затрат на транспортирование энергии для ЭХГ, для комплекса мощностью 40 млрд нм^3 по природному газу.

Анализ данных таб. 2 и рис. 6 показывает, что для «водородной энергетики» с применением ЭХГ для получения электроэнергии, начиная с 2500 км, использование ДМЭ становится более экономичным по сравнению с использованием природного газа.

Таблица 2

Оценочные показатели затрат на транспортирование энергии в виде природного газа и ДМЭ для получения электроэнергии с помощью водородного ЭХГ

Показатель	Вид энергоносителя, км					
	природный газ			диметиловый эфир		
	1000	3000	5000	1000	3000	5000
1. Производительность по водороду, млн т/год	0,92	0,79	0,68	0,92	0,79	0,68
2. Генерируемая мощность, $\text{МВт} \cdot 10^{-7}$	23,0	19,7	17	23,0	19,7	17
3. Удельный расход природного газа на 1 $\text{МВт} \cdot \text{ч}$, нм^3	1741	2031	2358	1808	1908	2013
4. Капитальные вложения, включая производство водорода, млрд долл.	9,9	15,1	20,4	14,2*	14,5*	14,8*

Примечание: *с учетом затрат на транспортирование.

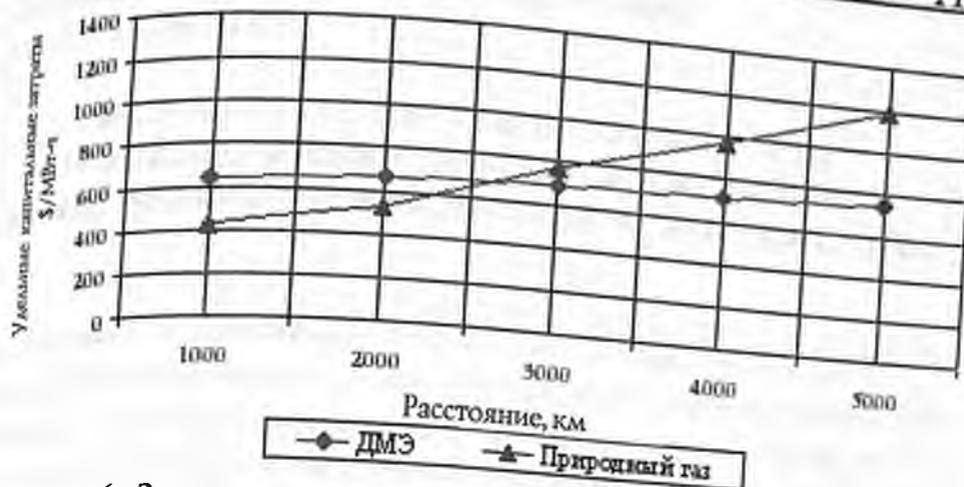


Рис. 6. Зависимость удельных капитальных затрат при транспортировании энергии природного газа и ДМЭ для получения электроэнергии с помощью ЭХГ

Следует обратить внимание на начало работ по созданию мощностей по производству ДМЭ для обеспечения экологически чистым топливом автотранспорта Москвы, где в городской целевой программе московского правительства одно из главных мест отведено переводу муниципального транспорта на диметиловый эфир. По прогнозам к 2012 г. потребность г. Москвы в ДМЭ может составить 1,0-1,5 млн т. в год. Успешная реализация этой программы, в т.ч. создание отечественной конкурентоспособной технологии получения ДМЭ, может дать старт к серьезному рассмотрению проектов использования ДМЭ для электроэнергетики будущего.

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТОПЛИВ НА АВТОТРАНСПОРТЕ В ПОЛНОМ ЖИЗНЕННОМ ЦИКЛЕ

В настоящее время наблюдается ускоренное истощение запасов нефтяных ресурсов, что приводит к повышению затрат на добычу нефти и стоимости топлив. Сжигание нефтяных топлив в цилиндрах автомобильных двигателей ведет к существенному загрязнению атмосферного воздуха. Решение названных выше проблем связывают с применением на автомобильном транспорте альтернативных топлив. В современных условиях выбор перспективных видов топлив и улучшение эколого-экономических показателей автомобильных двигателей должны опираться на оценку полного жизненного цикла (ПЖЦ). Для более полного учета негативного воздействия на окружающую среду целесообразно производить такую оценку, учитывая все стадии жизненного цикла: добычу сырья, получение топлив, их транспортировку и распределение, а также использование в силовых установках. Для проведения оценки показателей (расходования сырья и энергии, выбросов вредных веществ) в полном жизненном цикле, а также для интегральной оценки негативного воздействия на окружающую среду в ПЖЦ необходимо создание математических моделей и методик расчета.

На основе анализа требований международных стандартов по оценке экологической безопасности продукции в полном жизненном цикле (ГОСТ Р ИСО 14040-14043), существующих методик оценки показателей силовых установок и топлив в полном жизненном цикле [1,2] разработана математическая модель, описывающая материальные и энергетические потоки в жизненном цикле различных топлив, и методика расчета ущерба, наносимого окружающей среде в жизненном цикле, которые изложены в данной статье. В качестве примера ниже приведена математическая модель материальных и энергетических потоков, описывающая жизненный цикл природного газа. Природный газ рассматривают

в настоящее время как одно из наиболее перспективных альтернативных топлив для транспортных и стационарных силовых установок с двигателями внутреннего сгорания [3,4]. Это связано с достаточно большими разведанными запасами природного газа, а также с возможностью существенного сокращения вредных выбросов при его сжигании в двигателях в сравнении с использованием топлив нефтяного происхождения.

Так как стадии жизненного цикла и единичные процессы существенно отличаются друг от друга по своей физической природе, то целесообразно изложение материала построить в соответствии с основными стадиями жизненного цикла и подробно рассмотреть особенности моделирования каждой из них.

На основании анализа технологий получения и использования природного газа выделены наиболее значимые единичные процессы в его жизненном цикле. В математическую модель включены следующие единичные процессы (табл. 1)

Таблица 1
Единичные процессы в жизненном цикле природного газа

№ п/п	Наименование процесса	Усл. обозначение
1	Добыча ПГ	ДГ
2	Переработка ПГ	ПГ
3	Транспортировка и распределение ПГ	ТР
4	Компримирование	КГ
5	Получение нефтяных топлив	ПТ
6	Получение электроэнергии	ЭН
7	Использование ПГ	ИГ

Единичные процессы объединяют в стадии жизненного цикла. Перечисленные в таблице 1 единичные процессы можно объединить в стадии следующим образом (табл. 2).

Для каждого единичного процесса, стадии и жизненного цикла в целом рассчитываются показатели по следующей схеме:

- рассчитывается входной поток материалов;
- определяется входной поток энергии;
- рассчитывается выходной поток материалов;
- определяется выходной поток энергии.

Прежде чем перейти непосредственно к описанию матема-

тической модели, необходимо сделать некоторые вводящие замечания.

Таблица 2
Стадии жизненного цикла природного газа

Наименование стадии	Наименование единичного процесса	Усл. обозначение
Получение	Добыча ПГ	ППГ
	Переработка ПГ	
	Транспортировка и распределение ПГ	
	Компримирование	
Вспомогательные процессы	Получение нефтяных топлив	ВПР
	Получение электроэнергии	
Использование	Использование ПГ	ИСП

Процессы добычи и переработки топлива связаны с физическими и химическими преобразованиями сырья. Для осуществления таких процессов затрачивается энергия. Частично эту энергию получают путем сжигания сырья. В данной модели - "сырого" природного газа и так называемых *вспомогательных топлив* (например, мазута, дизельного топлива, угля и т.п.). Энергетическая эффективность процесса преобразования топлива оценивается величиной КПД процесса и обозначается, как $\eta_{\text{процесс}}$. Для оценки вклада различных топлив в энергетический баланс каждого процесса используют величину относительного расхода - $g_{\text{процесс}}^i$, где i - вид топлива. В свою очередь каждый вид топлива может быть использован в различных видах силовых установок. Доля i -го вида топлива, сжигаемого в j -й силовой установке, обозначена как c_{ij} .

Для каждого типа энергетической установки задается e_x^{ij} - удельный выброс x -го вредного вещества при сжигании i -го топлива в энергетической установке j -го типа. Кроме того, в процессах, связанных с переработкой и транспортировкой топлив, возможны дополнительные выбросы вредных веществ, которые могут быть связаны с особенностями технологических процессов. Для стадии получения природного газа (включающих его добычу,

переработку, транспортировку и компримирование), например, это могут быть выбросы метана и неметановых углеводородов вследствие различных утечек в технологических цепочках.

Математическая модель стадии получения природного газа

Как было отмечено выше, стадия получения природного газа включает процессы добычи, переработки, транспортировки и распределения и компримирования природного газа. Все перечисленные процессы имеют сходство с точки зрения математического моделирования, поэтому ниже приведена модель процесса добычи природного газа, остальные процессы стадии получения ПГ описываются аналогично.

Входные потоки

Количество добываемого ПГ

$$M_{\Delta Г, ПГ}^{вх} = (1 + g_{\Delta Г, ПГ} (\frac{1}{\eta_{\Delta Г}} - 1)) M_{\text{вых}, ПГ}^{\Delta Г}$$

где $M_{\Delta Г, ПГ}^{вх}$ - количество добываемого ПГ, необходимого для осуществления ПЖЦ, кг; $g_{\Delta Г, ПГ}$ - относительный расход ПГ на процесс; $\eta_{\Delta Г}$ - КПД процесса добычи ПГ; $M_{\text{вых}, ПГ}^{\Delta Г}$ - количество ПГ на стадии добычи природного газа, кг.

Количество вспомогательных топлив на осуществление процесса добычи ПГ:

$$M_{\Delta Г, i}^{вх} = (\frac{1}{\eta_{\Delta Г}} - 1) g_{\Delta Г, i} \frac{H_{и, ПГ}}{H_{и, i}} M_{\text{вых}, ПГ}^{\Delta Г},$$

где $M_{\Delta Г, i}^{вх}$ - количество i -го вспомогательного топлива, необходимого для осуществления процесса, кг; $g_{\Delta Г, i}$ - относительный расход i -го вспомогательного топлива в рассматриваемом процессе; $H_{и, ПГ}$ - низшая теплота сгорания ПГ, МДж/кг; $H_{и, i}$ - низшая теплота сгорания i -го вспомогательного топлива, МДж/кг.

В качестве вспомогательных топлив для осуществления про-

цесса добычи ПГ используются: мазут, дизельное топливо, бензин, природный газ.

Затраты тепловой энергии на осуществление процесса добычи ПГ

$$E_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{ВХ}} = \text{Н}u_{\text{ПГ}} M_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{ВХ}};$$

$$E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ВХ}} = \text{Н}u_i M_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ВХ}}.$$

где $E_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{ВХ}}$ - затраты тепловой энергии ПГ на осуществление процесса, МДж; $E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ВХ}}$ - затраты тепловой энергии i -го вспомогательного топлива, МДж.

Затраты электроэнергии на процесс, МДж

$$E_{\Delta\Gamma, \text{ЭН}}^{\text{ВХ}} = \left(\frac{1}{\eta_{\Delta\Gamma}} - 1 \right) \xi_{\Delta\Gamma, \text{ЭН}} \text{Н}u_{\text{ПГ}} M_{\text{вых, ПГ}}$$

где $\xi_{\Delta\Gamma, \text{ЭН}}$ - относительный расход электроэнергии на процесс.

Выходные потоки

Выбросы вредных веществ:

метана

$$M_{\text{вых, CH}_4}^{\Delta\Gamma} = E_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{ВХ}} e_{\text{CH}_4}^{\text{ПГ}} + \sum_i \sum_j E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ВХ}} c^{ji} e_{\text{CH}_4}^{ji} + (e_{\text{CH}_4}^{\Delta\Gamma} + e_{\text{CH}_4}^{\Delta\Gamma \text{утечки}}) \text{Н}u_{\text{ПГ}} M_{\text{вых, ПГ}}^{\Delta\Gamma}$$

остальных вредных веществ

$$M_{\text{вых, к}}^{\Delta\Gamma} = E_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{ВХ}} e_{\text{к}}^{\text{ПГ}} + \sum_i \sum_j E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ВХ}} c^{ij} e_{\text{к}}^{ij} + e_{\text{к}}^{\Delta\Gamma} \text{Н}u_{\text{ПГ}} M_{\text{вых, ПГ}}^{\Delta\Gamma}$$

где $M_{\text{вых, CH}_4}^{\Delta\Gamma}$ - выброс метана при осуществлении процесса, кг; $M_{\text{вых, к}}^{\Delta\Gamma}$ - выброс k -го вредного вещества, кг; c^{ij} - относительный расход вспомогательного топлива i на вспомогательной энергетической установке j процесса добычи ПГ; $e_{\text{к}}^{ij}$ - удельный выброс k -го вредного вещества при использовании топлива i на вспомогательной энергоустановке j , кг/МДж.

Выходной поток ПГ:

$$M_{\text{вых, ПГ}}^{\Delta\Gamma} = M_{\text{ПГ, ПГ}}^{\Delta\Gamma}$$

Природный газ после процесса добычи ПГ поступает полностью на процесс переработки ПГ.

$$E_{\text{высх}}^{\Delta\Gamma} = E_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{вх}} + \sum_i E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{вх}} + E_{\Delta\Gamma, \text{ЭН}}^{\text{вх}}$$

Стадия получения природного газа в целом

Входные потоки

Входной поток сырья

$$M_{\text{ПГГ, ПГ}}^{\text{вх}} = M_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{вх}}$$

Входной поток вспомогательных топлив i -го вида:

$$M_{\text{ПГГ, } i}^{\text{вх}} = M_{\Delta\Gamma, \text{ПГ}}^{\text{вх}}$$

Входной поток тепловой энергии за счет сжигания топлива i -го вида (в том числе и ПГ):

$$E_{\text{ПГГ, } i}^{\text{вх}} = E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{вх}} + E_{\text{РГ, } i}^{\text{вх}} + E_{\text{ТР, } i}^{\text{вх}} + E_{\text{КГ, } i}^{\text{вх}}$$

где $E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{вх}} + E_{\text{РГ, } i}^{\text{вх}} + E_{\text{ТР, } i}^{\text{вх}} + E_{\text{КГ, } i}^{\text{вх}}$ - входные потоки тепловой энергии для различных процессов (обозначения в соответствии с табл. 1).

Входной поток электроэнергии:

$$E_{\text{ПГГ, } i}^{\text{ЭН}} = E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ЭН}} + E_{\text{РГ, } i}^{\text{ЭН}} + E_{\text{ТР, } i}^{\text{ЭН}} + E_{\text{КГ, } i}^{\text{ЭН}}$$

где $E_{\Delta\Gamma, i}^{\text{ЭН}}, E_{\text{РГ, } i}^{\text{ЭН}}, E_{\text{ТР, } i}^{\text{ЭН}}, E_{\text{КГ, } i}^{\text{ЭН}}$ - входные потоки электрической энергии для различных процессов (обозначения в соответствии с табл. 1).

Выходные потоки

Выходной поток ПГ

$$M_{\text{вых, ПГ}}^{\text{ПГГ}} = M_{\text{ИТ, ПГ}}^{\text{КГ}} + M_{\text{ПТ, ПГ}}^{\text{ТР}} + M_{\text{ЭН, ПГ}}^{\text{ТР}}$$

где $M_{\text{ИТ, ПГ}}^{\text{КГ}}, M_{\text{ПТ, ПГ}}^{\text{ТР}}, M_{\text{ЭН, ПГ}}^{\text{ТР}}$ - потоки ПГ на процессы использования ПГ, получения нефтяных топлив и получения электроэнергии, соответственно.

Выходной поток вредных веществ k -го вида (в том числе и метана):

$$M_{\text{вых, } k}^{\text{ПГГ}} = M_{\text{вых, } k}^{\Delta\Gamma} + M_{\text{вых, } k}^{\text{РГ}} + M_{\text{вых, } k}^{\text{ТР}} + M_{\text{вых, } k}^{\text{КГ}}$$

где $M_{\text{вых, } k}^{\Delta\Gamma}, M_{\text{вых, } k}^{\text{РГ}}, M_{\text{вых, } k}^{\text{ТР}}, M_{\text{вых, } k}^{\text{КГ}}$ - выходные потоки вредных веществ k -го вида от единичных процессов (обозначения в соответствии с табл. 1).

Выходной поток энергии

$$E_{\text{вых}}^{\text{ППТ}} = E_{\text{вых}}^{\text{ДГ}} + E_{\text{вых}}^{\text{РГ}} + E_{\text{вых}}^{\text{ТР}} + E_{\text{вых}}^{\text{КГ}}$$

где $E_{\text{вых}}^{\text{ДГ}}, E_{\text{вых}}^{\text{РГ}}, E_{\text{вых}}^{\text{ТР}}, E_{\text{вых}}^{\text{КГ}}$ - выходные потоки энергии от различных процессов (обозначения в соответствии с табл. 1).

Математическая модель стадии вспомогательных процессов

Процесс получения нефтяных топлив

Входные потоки

Входной поток сырья, кг:

$$M_{\text{ПТ}}^{\text{вх}} = \sum_k \sum_i (M_{k,i}^{\text{ПТ}} m_{j,k}^{\text{ПТ}})$$

где $M_{k,i}^{\text{ПТ}}$ - количество полученного k -го топлива, используемого в i -м единичном процессе, кг; $m_{j,k}^{\text{ПТ}}$ - удельный расход j -го сырьевого материала на получение 1 кг k -го топлива, кг сырья/кг топлива.

Единичные процессы, в которых используется топливо: добыча, переработка, транспортировка и распределение, компримирование его, получение электроэнергии.

Входной поток энергии, МДж

$$E_{\text{ПТ}}^{\text{вх}} = \sum_k \sum_i E_{k,i}^{\text{ПТ}} + E_{\text{ПТ}}^{\text{эн}}$$

где $E_{k,i}^{\text{ПТ}}$ - тепловая энергия, выделяющаяся при сгорании k -го нефтяного топлива в i -м единичном процессе, МДж; $E_{\text{ПТ}}^{\text{эн}}$ - расход электроэнергии на получение нефтяных топлив, МДж.

$$E_{k,i}^{\text{ПТ}} = M_{k,i}^{\text{ПТ}} H_{u_k}$$

где $M_{k,i}^{\text{ПТ}}$ - расход k -го нефтяного топлива в i -м единичном процессе, кг; H_{u_k} - низшая теплота сгорания k -го нефтяного топлива, МДж/кг.

$$E_{\text{ПТ}}^{\text{эн}} = \sum_k \sum_i (M_{k,i}^{\text{ПТ}} q_{\text{эн},k}^{\text{ПТ}})$$

где $q_{\text{эн},k}^{\text{ПТ}}$ - удельный расход электроэнергии на получение 1 кг k -го нефтяного топлива, МДж энергии/кг топлива.

Выходной поток нефтяных топлив, кг:

$$M_{\text{вых}}^{\text{ПТ}} = \sum_k \sum_i M_{k,i}^{\text{ПТ}}$$

Выходной поток вредных веществ при получении нефтяных топлив, кг, определяется по формуле

$$M_{\text{вых},c}^{\text{ПТ}} = \sum_k \sum_i (M_{k,i}^{\text{ПТ}} e_{c,k}^{\text{ПТ}})$$

где $e_{c,k}^{\text{ПТ}}$ - удельный выброс c -го загрязняющего вещества при получении 1 кг k -го нефтяного топлива, кг загрязняющего вещества/кг топлива.

Выходной поток энергии, МДж

$$E_{\text{вых}}^{\text{ПТ}} = E_{\text{ПТ}}^{\text{ЭН}} + \sum_i E_i^{\text{ПТ}}$$

Процесс получения электроэнергии

Входные потоки

Входной поток j -го топлива на получение электроэнергии, кг:

$$M_{\text{ЭН},j}^{\text{ВХ}} = \sum_i (E_i^{\text{ЭН}} m_j^{\text{ЭН}}),$$

где $E_i^{\text{ЭН}}$ - количество электроэнергии, используемой в i -м единичном процессе, МДж; $m_j^{\text{ЭН}}$ - удельный расход j -го топлива на получение 1 МДж электроэнергии, кг сырья/МДж энергии.

Входной поток энергии, МДж

$$E_{\text{ЭН}}^{\text{ВХ}} = \sum_j M_{\text{ЭН},j}^{\text{ВХ}} H_{i,j}$$

где $H_{i,j}$ - низшая теплота сгорания j -го топлива, МДж/кг топлива.

Выходные потоки

Выходной поток вредных веществ, кг

$$M_{\text{вых}}^{\text{ЭН}} = \sum_c M_{\text{вых},c}^{\text{ЭН}}$$

где $M_{\text{вых},c}^{\text{ЭН}}$ - выброс c -го загрязняющего вещества при получении электроэнергии, кг, определяется по формуле

$$M_{\text{вых},c}^{\text{эн}} = \sum_i (E_i^{\text{эн}} e_c^{\text{эн}})$$

где $e_c^{\text{эн}}$ - удельный выброс c -го загрязняющего вещества при получении 1 МДж электроэнергии, кг загрязняющего вещества/МДж энергии.

Выходной поток энергии, МДж:

$$E_{\Sigma \text{вых}}^{\text{эн}} = E_{\text{вых}}^{\text{эн}} + \sum_i E_i^{\text{эн}},$$

где $E_{\text{вых}}^{\text{эн}}$ - тепловая энергия, выделяющаяся в окружающую среду в процессе получения электроэнергии, МДж.

$$E_{\text{вых}}^{\text{эн}} = E_{\text{эн}}^{\text{вх}} - \sum_i E_i^{\text{эн}}$$

Стадия вспомогательных процессов в целом

Входные потоки

Входной поток сырья и топлив i -го вида

$$M_{\text{ВПР},i}^{\text{вх}} = M_{\text{ПТ},i}^{\text{вх}} + M_{\text{ЭН},i}^{\text{вх}},$$

Входной поток тепловой энергии:

$$E_{\text{ВПР}}^{\text{вх}} = E_{\text{ПТ}}^{\text{вх}} + E_{\text{ЭН}}^{\text{вх}},$$

Выходные потоки

Выходной поток топлив:

$$M_{\text{вых},k}^{\text{ППГ}} = M_{\text{вых},k}^{\text{АГ}} + M_{\text{вых},k}^{\text{РГ}} + M_{\text{вых},k}^{\text{ТР}} + M_{\text{вых},k}^{\text{КГ}}.$$

Выходной поток вредных веществ k -го вида:

$$M_{\text{вых},k}^{\text{ППГ}} = M_{\text{вых},k}^{\text{АГ}} + M_{\text{вых},k}^{\text{РГ}} + M_{\text{вых},k}^{\text{ТР}} + M_{\text{вых},k}^{\text{КГ}}.$$

Выходной поток энергии:

$$E_{\text{вых}}^{\text{ППГ}} = E_{\text{вых}}^{\text{ПТ}} + E_{\Sigma \text{вых}}^{\text{эн}}.$$

Математическая модель стадии использования природного газа

Стадия использования ПГ включает один процесс, в связи с чем входные и выходные потоки для стадии и для процесса использования ПГ будут идентичными.

Входные потоки

Входной поток топлива (природного газа), кг,

$$M_{\text{исп, ПГ}}^{\text{ПГГ}} = \sum_k A g_{\text{ПГ}}^{\text{ИГ}},$$

где A - работа двигателя, кВтч; $g_{\text{ПГ}}^{\text{ИГ}}$ - удельный расход ПГ на 1 кВтч работы силовой установки автомобиля, кг ПГ/кВтч работы.

Как правило, при оценке жизненного цикла топлив количество работы, выполненной двигателем, принимают равным либо 1 кВтч, либо количеству работы, необходимому для перемещения автомобиля на 1 км (в условиях ездового цикла).

Входной поток энергии, МДж:

$$E_{\text{исп}}^{\text{ПГГ}} = M_{\text{исп, ПГ}}^{\text{ПГГ}} H_{\text{иПГ}}$$

где $H_{\text{иПГ}}$ - низшая теплота сгорания ПГ (тепловой эффект реакции в случае, если используется электрохимический источник энергии), МДж/кг.

Выходные потоки

Выходной поток загрязняющих веществ, кг

$$M_{\text{вых}}^{\text{исп}} = \sum_c M_{\text{вых, с}}^{\text{исп}}$$

где $M_{\text{вых, с}}^{\text{исп}}$ - выброс с-го загрязняющего вещества при движении автомобиля, кг, определяется по формуле

$$M_{\text{вых, с}}^{\text{исп}} = A e_c^{\text{ИГ}}$$

где $e_c^{\text{ИГ}}$ - удельный выброс с-го загрязняющего вещества на 1 кВтч работы силовой установки, кг загрязняющего вещества/кВтч работы.

Выходной поток энергии, МДж

$$E_{\text{вых}}^{\text{исп}} = E_{\text{исп}}^{\text{ПГГ}}$$

в том числе полезная работа, МДж

$$E_{\text{вых (полезная работа)}}^{\text{исп}} = A.$$

Математическая модель полного жизненного цикла природного газа

Входные потоки

Входной поток сырьевых ресурсов, кг:

$$M_{\text{ПЖЦ}}^{\text{вх}} = M_{\text{ППГ}}^{\text{вх}} + M_{\text{ВГР}}^{\text{вх}}$$

Входной поток энергии, МДж

$$E_{\text{ПЖЦ}}^{\text{вх}} = E_{\text{ППГ}}^{\text{вх}} + E_{\text{ВГР}}^{\text{вх}} - E_{\text{ВГР, ППГ}}^{\text{ППГ}}$$

Выходные потоки

Выходной поток загрязняющих веществ, кг:

$$M_{\text{вых}}^{\text{ПЖЦ}} = \sum_c (M_{\text{вых, c}}^{\text{ППГ}} + M_{\text{вых, c}}^{\text{ВГР}} + M_{\text{вых, c}}^{\text{ИСП}})$$

Выходной поток энергии, МДж

$$E_{\text{вых}}^{\text{ПЖЦ}} = E_{\text{вых}}^{\text{ППГ}} + E_{\text{вых}}^{\text{ВГР}} + E_{\text{вых}}^{\text{ИСП}}$$

Разработанная математическая модель материальных и энергетических потоков в полном жизненном цикле природного газа при незначительной доработке может быть использована для оценки показателей таких топлив, как метанол и диметилвый эфир. На основе примененного в данной работе подхода могут быть созданы математические модели для любых традиционных и альтернативных топлив.

Методика оценки негативного воздействия на окружающую среду в полном жизненном цикле топлив

Оценка ущерба при реализации ПЖЦ топлив основывается на результатах расчета материальных потоков в жизненном цикле по модели, изложенной выше. Полученные в результате расчета значения выбросов вредных веществ используют для расчета ущерба. Ущерб оценивают на основе "Временной методики определения предотвращенного экологического ущерба" [5], утвержденной Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды в 1999 г. В соответствии с этой методикой, ущерб от загрязнения атмосферного воздуха (Y_v) рассчитывают по формуле, руб./год

$$Y_v = y_v \sigma f M_v$$

где u_a - нормативная константа, переводящая условную оценку выбросов в денежную, руб/усл. т (в ценах 2005 г. равна 53 руб/усл. т); σ - показатель опасности загрязнения атмосферы над различными территориями; f - поправка, учитывающая характер рассеивания примесей в атмосфере; M_a - приведенная масса годового выброса загрязнений, усл. т/год.

В соответствии с "Временной методикой определения предотвращенного экологического ущерба" [5] все выбросы вредных веществ в атмосферу по их относительной агрессивности приводятся к диоксиду серы SO_2 . Приведенная масса годового выброса загрязнений в атмосферу определяется по формуле

$$M_a = \sum_{i=1}^N A_i \cdot m_i^a,$$

где m_i^a - масса годового выброса примеси i -го вида в атмосферу, т/год; A_i - показатель относительной агрессивности примеси i -го вида, усл.т/т; N - общее число примесей, выбрасываемых источником в атмосферу.

Для оценки ущерба от выброса парниковых газов используют так называемый *потенциал к возникновению парникового эффекта* [6]. В качестве единицы измерения используется выброс 1 кг диоксида углерода (как самого распространенного парникового газа), к которому и приводят все остальные выбросы, связанные с парниковым эффектом. Результат расчетов показывает потенциал, выраженный в эквивалентном выбросе: кг CO_2 .

Ущерб от глобального потепления (Y_{GWP}) можно определить по следующей зависимости:

$$Y_{GWP} = \gamma_{CO_2} \cdot \sum_i GWP_i \cdot m_i$$

где γ_{CO_2} - ущерб от выброса в атмосферу 1 т. CO_2 ; GWP_i - потенциал к образованию парникового эффекта для i -го газа; m_i - масса выброса загрязнителя, кг.

Пример сравнительной оценки полного жизненного цикла различных топлив при их использовании в силовых установках автомобилей

Для иллюстрации практического применения разработанной математической модели и методики расчета ущерба ниже приведен пример оценки следующих вариантов сочетаний силовых установок автомобилей и топлив:

дизель, работающий на дизельном топливе (принят за базовый вариант);

газодизель, работающий на природном газе, с воспламенением от запальной дозы дизельного топлива и оборудованный системой нейтрализации оксидов азота;

газовый двигатель с искровым зажиганием, работающий на обедненной смеси и оборудованный окислительным каталитическим нейтрализатором;

дизель, работающий на метаноле, с воспламенением от запальной дозы дизельного топлива и оборудованный окислительным каталитическим нейтрализатором;

метанольный двигатель с искровым зажиганием, оборудованный окислительным каталитическим нейтрализатором;

дизель, работающий на диметиловом эфире, оборудованный окислительным каталитическим нейтрализатором.

Для проведения расчетов использовались инвентаризационные данные, собранные авторами на основе анализа литературных данных, проведения теоретических и экспериментальных исследований [7,8].

Ниже представлены основные результаты оценки полного жизненного цикла для выбранных вариантов.

На рис. 1 приведены данные о расходе природных ресурсов. Анализируя полученные результаты, можно отметить, что наибольшее количество природных ресурсов расходуется при полу-

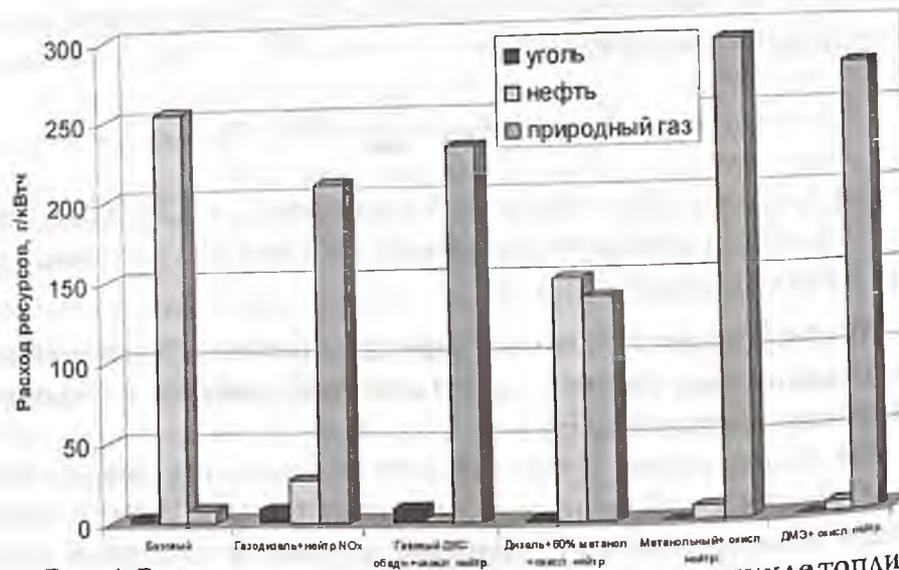


Рис. 1. Расход ресурсов в полном жизненном цикле топлив

чении метанола и диметилового эфира. Это связано в первую очередь с тем, что низшая теплота сгорания 1 кг метанола и димети-

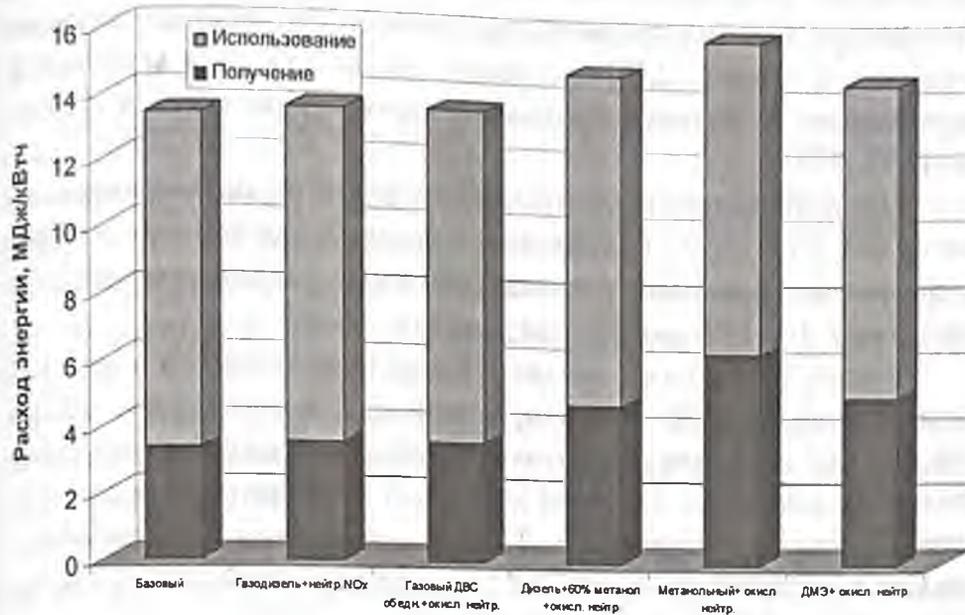


Рис. 2. Расход энергии в полном жизненном цикле топлив

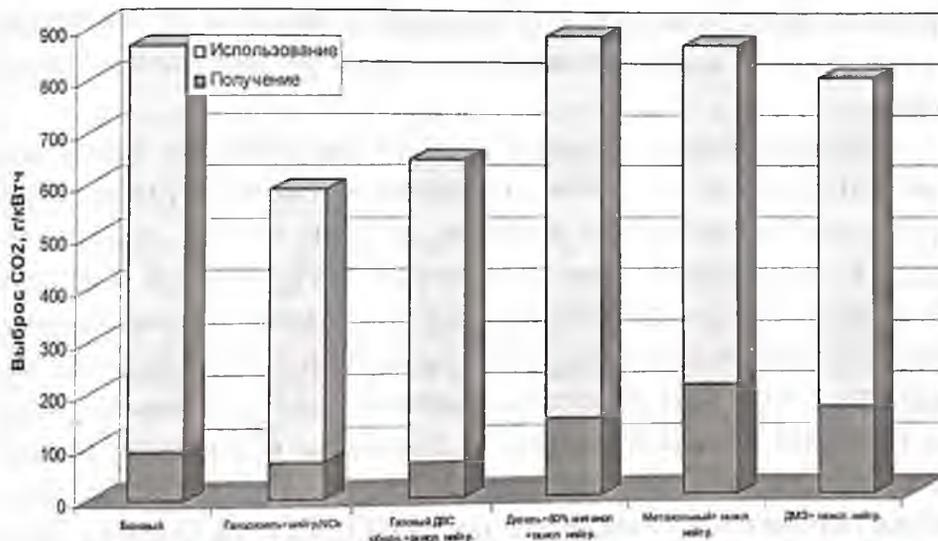


Рис. 3. Выброс CO_2 в полном жизненном цикле топлив

лового эфира значительно ниже, чем у природного газа и дизельного топлива, поэтому массовый расход этих топлив в эксплуатации больше.

Расход энергии, выброс CO_2 и ущерб от выбросов вредных веществ за полный жизненный цикл представлены на рис. 2–4.

Наименьший расход энергии за полный жизненный цикл у базового дизельного двигателя. Наибольший – у метанольного двигателя с искровым зажиганием. Вклад стадии производства топлива в расход энергии за полный жизненный цикл для базового варианта и газовых ДВС составляет около 25%. Для двигателей, работающих на метаноле и диметиловом эфире, выше и составляет 30...37%.

Применение газового топлива приводит к уменьшению выбросов CO_2 на 20...30% в сравнении с базовым для вариантов с традиционными силовыми установками. Вклад стадии производства составляет 10...15% для всех вариантов.

Ущерб от выброса вредных веществ уменьшается при использовании газового топлива, метанола и диметилового эфира как на стадии производства, так и на стадии использования. Доля стадии производства в ущербе за полный жизненный цикл составляет для базового варианта – 15%, для вариантов ДВС, работающих на природном газе, от 6 до 11%, для вариантов ДВС на метаноле от 10 до 15%, а на диметиловом эфире – 7%.

Представленные выше примеры показывают возможности предлагаемого подхода для комплексного анализа эффективности применения альтернативных топлив на автомобильном транспорте.

Математическая модель позволяет рассчитывать материальные и энергетические потоки в жизненном цикле топлива, определять расход природных ресурсов, энергии, выброс вредных веществ в окружающую среду и может служить основой для оценки эффективности применения альтернативных топлив. Разработана методика оценки ущерба от загрязнения атмосферного воздуха при реализации полного жизненного цикла топлив. Методика позволяет определять ущерб в денежном выражении от выбросов вредных веществ (например CO , NO_x , HC , SO_2 , PM и др.), а также парниковых газов (в частности CO_2 , CH_4 , N_2O и др.). Представленные в статье примеры расчетов с помощью разработанных математической модели и методики наглядно иллюстрируют широкие возможности предлагаемого подхода при обосновании целесообразности применения тех или иных новых топлив на автомобильном транспорте.

Литература

1. Звонов В.А., Козлов А.В., Кутенев В.Ф. Экологическая безопасность автомобиля в полном жизненном цикле. – М.: НАМИ, 2001. – 248 с.
2. Луканин В.Н., Трофименко Ю.В. Экологические воздействия автомобильных двигателей на окружающую среду // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер.: Автомобильный и городской транспорт. – 1993. – Том 17. – С. 1-136.
3. Лукино В.А. Альтернативные топлива для автотранспорта / Проблемы конструкции двигателей и экология// Сб. науч. тр. НАМИ. – М., 1999. – С.137-150.
4. Лютко В., Луканин В.Н., Хачиян А.С. Применение альтернативных топлив в двигателях внутреннего сгорания. – М.: МАДИ (ТУ), 2000. – 311 с.
5. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба / Л.В.Вершков, В.А.Грошев, В.В.Гаврилов и др. – М., 1999. – 68 с.
6. Mayerhofer P., Krewitt W., Friderich R. Extension of the Accounting Framework// Final Report. – Stuttgart: IER, 1997. – 348 p.
7. Звонов В.А., Козлов А.В., Теренченко А.С. Оценка альтернативных топлив по полному жизненному циклу // Приводная техника. – 2000. – №5 – С.24-29.
8. Звонов В.А., Теренченко А.С., Козлов А.В. Методика проведения инвентаризации расходования сырья и энергии, выбросов вредных веществ в окружающую среду при оценке традиционных и альтернативных топлив по полному жизненному циклу // Автомобили и двигатели// Сб. науч. тр./ НАМИ. - 2001. - С.260-271.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА КОНВЕРСИИ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ПО МЕТОДУ ФИШЕРА—ТРОПША

Актуальность разработки и промышленного освоения многотоннажного производства углеводородов из природного газа по методу Фишера-Тропша определяется такими причинами, как решение проблемы транспортировки энергоносителей из труднодоступных районов добычи природного газа; прогнозируемое повышение стоимости добычи нефти и, как следствие, повышение стоимости нефтяного дизельного топлива, что создает экономические предпосылки для переработки природного газа; требования к улучшению экологических характеристик дизельного топлива, что обеспечивается более высоким цетановым числом у СЖТ и отсутствием сернистых соединений.

Важнейшей из экономических составляющих процесса переработки природного газа в СЖТ является выбор способа конверсии, т.е. производства синтез-газа, который обеспечивал бы не только минимальный удельный расход природного газа на выработку целевого продукта, но и снижал бы до минимума технологические отходы производства.

К числу отходов по процессу ФТ следует отнести как газообразные продувки, содержащие оксиды углерода и водород, так и высококипящие углеводороды, которые являются аналогами котельного топлива — мазута.

В выполненных расчётах нами были проанализированы следующие способы конверсии природного газа [2,3]:

- высокотемпературная адиабатическая некаталитическая кислородная конверсия под давлением 20 атм (ВТКМ);
- парокислородная адиабатическая каталитическая конверсия природного газа (шахтная конверсия без возврата CO_2);

- парокислородоуглекислотная адиабатическая каталитическая конверсия природного газа (шахтная конверсия с возвратом CO_2);
- двухступенчатая парокислородная каталитическая конверсия природного газа по схеме «Тандем» без возврата CO_2 ;
- двухступенчатая парокислородоуглекислотная каталитическая конверсия природного газа по схеме "Тандем" с возвратом CO_2 .

Сравнение различных способов производства синтез-газа проводилось с использованием методики расчёта состава и количества дизельного топлива, получаемого синтезом Фишера—Тропша из водорода и оксида углерода. При этом предполагается использование кобальтового катализатора. Особенность этого катализатора - отсутствие побочной реакции конверсии водяного газа, и, как следствие, фактором, определяющим качество конвертированного газа будет соотношение H_2/CO в синтез-газе [4,5].

В табл. 1 приведены составы газа, полученные путем рассмотренных способов конверсии, и расходные коэффициенты природного газа на 1000 нм^3 синтез-газа.

Таблица 1

Составы синтез-газа и расход природного газа на производство 1000 нм^3 синтез-газа

Процесс	Состав синтез-газа, % мольные						Соотношение H_2/CO	Расход ПГ на 1000 нм^3 синтез-газа
	CO	H_2	CO_2	CH_4	N_2	Ar		
ВТКМ	31,276	63,173	3,764	0,500	0,794	0,4923	2,02	353,1
Шахтная конверсия без возврата CO_2	20,006	65,879	12,39	0,500	0,750	0,4704	3,3	326,8
Шахтная конверсия с возвратом CO_2	31,701	62,514	3,711	0,626	0,883	0,5650	1,97	390,7
«Тандем» без возврата CO_2	20,557	69,201	8,877	0,500	0,559	0,3051	3,37	297,6
«Тандем» с возвратом CO_2	32,010	65,731	0,6614	0,597	0,642	0,3591	2,05	330,7

Из табл. видно, что наиболее близким к стехиометрическому соотношению H_2/CO (то есть равному 2) обладает синтез-газ, полученный по схеме ВТКМ, схеме с шахтной конверсией с возвратом CO_2 и схеме «Тандем» с возвратом CO_2 . Наименьшим расходным коэффициентом природного газа на 1000 м^3 синтез-газа обладает схема «Тандем» без возврата CO_2 , однако соотношение H_2/CO в газе, получаемом по этой схеме, составляет 3,37, что должно негативно отразиться на эффективности данного способа конверсии.

Количество и состав получаемых продуктов синтеза Фишера-Тропша определялся на основе баланса по углероду и распределению Шульца—Флори [1,4,8]. В качестве характеристики процесса принимаются два параметра:

- степень срабатывания оксида углерода из синтез-газа (X_{CO});
- коэффициент роста цепи синтезируемых углеводородов α .

Из баланса по компонентам и парожидкостного равновесия определяется объем и состав продувочных газов синтеза. Исходя из указанных предпосылок была разработана программа расчета материального баланса процесса Фишера—Тропша. При этом расчётные величины по составу газообразных углеводородов от $n=1$ до $n=4$ (n — число атомов углерода в молекуле углеводорода) были скорректированы в сторону увеличения содержания метана с учетом имеющихся экспериментальных данных.

Одним из важных результатов расчета является расходный коэффициент по природному газу, т.е. затраты природного газа на тонну целевого продукта. Разумеется, здесь учитываются лишь затраты на технологию.

В зависимости от молекулярного состава получаемые продукты $C_n H_m$ ($m = 2n + 2$) делятся на три группы: $n < 5$; $5 \leq n \leq 18$; $n \geq 19$.

К первой группе относятся легкие (газообразные) углеводороды.

Ко второй — целевые (жидкие) углеводороды.

К третьей — тяжелые углеводороды.

В табл. 2 приведены результаты расчёта составов получаемых углеводородов в зависимости от коэффициента роста цепи (α) применительно к схеме «Тандем» с возвратом CO_2 при $X_{CO} = 90\%$.

Из полученных и литературных данных [5,7,9] видно, что при

значениях коэффициента роста цепи выше 85% в получаемом продукте значительно увеличивается массовая доля тяжелых углеводородов. А при $\alpha \leq 85$ значительную долю составляют жидкие (целевые) углеводороды.

На сегодняшний день существуют два способа реализации схемы процесса СЖТ по методу Фишера—Тропша: по одностадийной и двухстадийной схеме.

Из представленных данных можно сделать вывод, что при невысоких значениях коэффициента роста цепи (до 0,85) целесообразно применение одностадийной схемы (рис. 1).

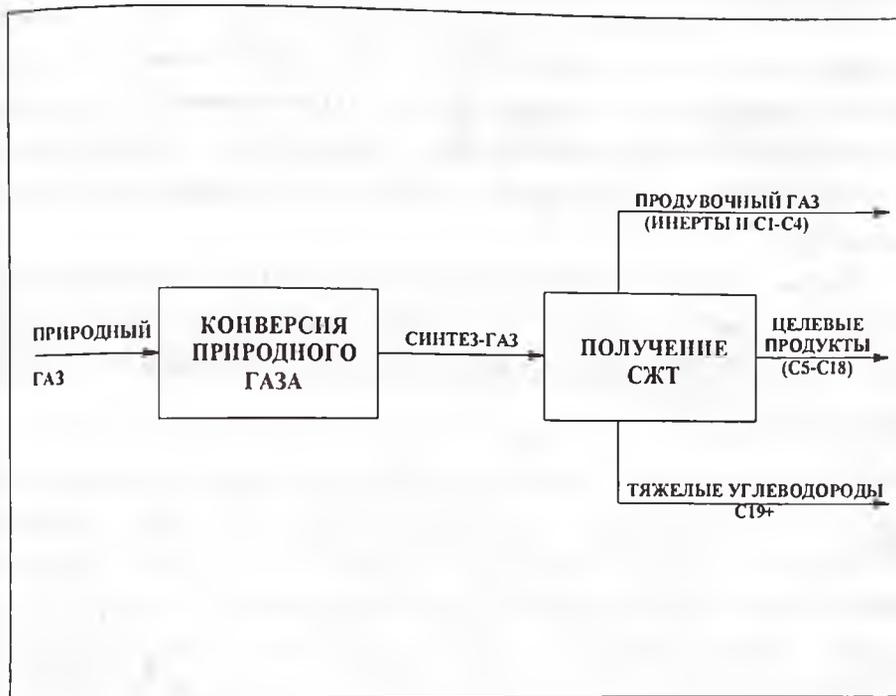


Рис. 1. Одностадийная схема получения СЖТ

Таблица 2

Зависимость составов углеводородов от коэффициента роста цепи α для схемы «Тандем» с возвратом CO_2 при $X_{\text{CO}} = 90\%$

α	Углеводороды конденсата, % масс.				
	C_3	C_4	$\text{C}_5\text{-C}_{10}$	$\text{C}_{11}\text{-C}_{18}$	C_{19+}
0,80	4,039	2,987	52,969	30,417	9,588
0,81	3,655	2,739	50,619	31,503	11,485
0,82	3,291	2,500	48,136	32,445	13,628

0,83	2,947	2,269	45,523	33,210	16,051
0,84	2,619	2,044	42,727	33,716	18,894
0,85	2,312	1,828	39,825	33,971	22,064
0,86	2,024	1,622	36,823	33,933	25,598
0,87	1,754	1,425	33,697	33,528	29,597
0,88	1,503	1,238	30,505	32,752	34,002
0,89	1,271	1,061	27,241	31,543	38,885
0,90	1,057	0,894	23,921	29,855	44,274
0,91	0,862	0,739	20,620	27,725	50,053
0,92	0,686	0,597	17,337	25,099	56,281
0,93	0,530	0,467	14,140	22,031	62,832
0,94	0,392	0,351	11,070	18,552	69,634
0,95	0,275	0,249	8,201	14,775	76,500

Одностадийная схема состоит из двух блоков: блока конверсии природного газа и блока СЖТ. В результате поведения процесса по данной схеме наряду с целевыми (жидкими) углеводородами образуются продувочные газы, содержащие помимо инертных газообразные углеводороды и тяжелые углеводороды (аналоги мазута).

На рис. 2 представлена зависимость расходных коэффициентов по природному газу на тонну синтезируемых углеводородов от значений коэффициента роста цепи при одностадийной схеме производства СЖТ.

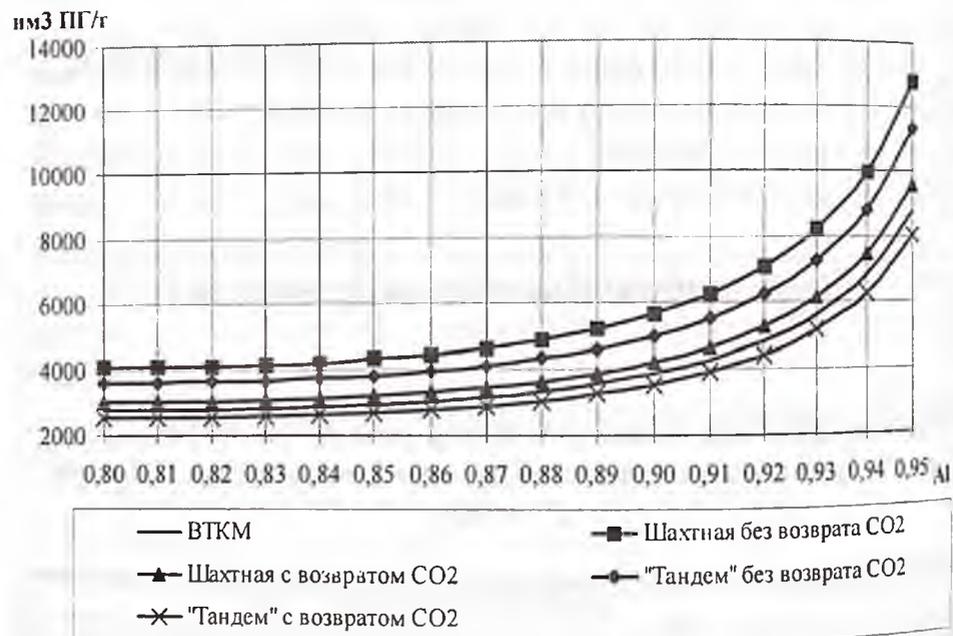


Рис. 2. Зависимость расходных коэффициентов по природному газу от α при одностадийной схеме синтеза

При значениях α выше 0,85 более эффективным становится использование двухстадийной схемы (рис. 3).

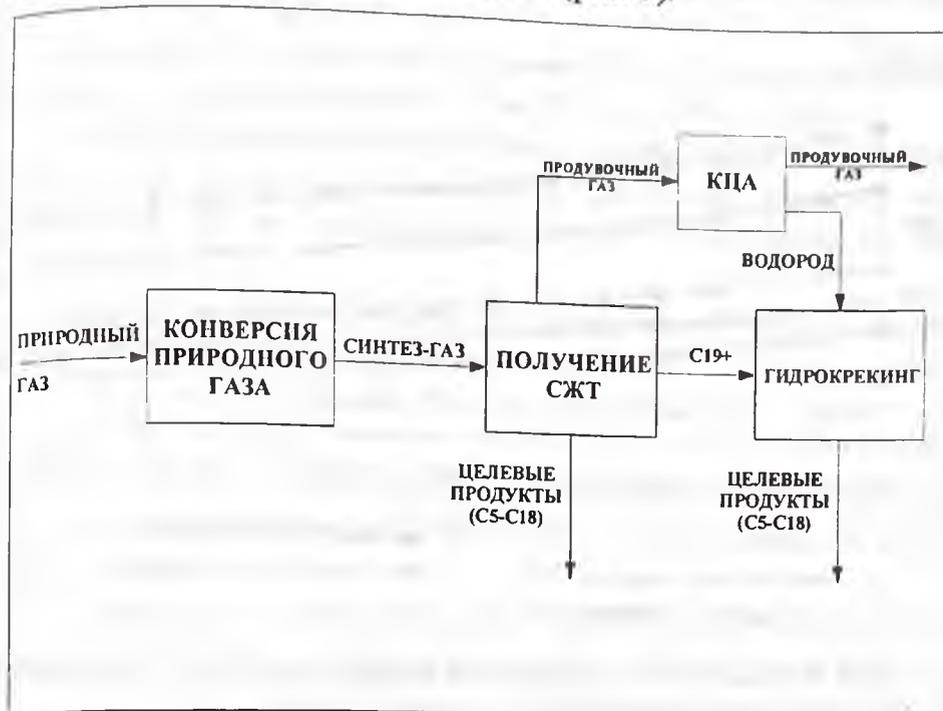


Рис. 3. Двухстадийная схема получения СЖТ

В отличие от одностадийной схемы здесь добавляется блок гидрокрекинга для разложения тяжелых углеводородов до жидких (целевых) продуктов. Поскольку для осуществления гидрирования тяжелых углеводородов до дизельного топлива необходим водород, то схему следует дополнить блоком извлечения водорода из продувочных газов синтеза, которые представляют собой водородсодержащую смесь углеводородов и инертных. В данной работе предполагалось использование процесса коротко-циклового безнагревной адсорбции. Кроме этого, для обеспечения достаточной подачи водорода на гидрокрекинг необходимо повысить соотношение H_2/CO в синтез-газе до значения $2.12 \div 2.15$.

На рис. 4 представлена зависимость расходных коэффициентов по природному газу на тонну синтезируемых углеводородов от значений коэффициента роста цепи при двухстадийной схеме производства СЖТ.

Из представленной зависимости видно, что при α равном 0,9, что соответствует наиболее часто встречающемуся значению в процессе Фишера—Тропша, расходный коэффициент по при-

родному газу составляет $1800 \text{ нм}^3 \text{ ПП} / \text{т}$. Что на 25 % ниже, чем при осуществлении процесса по одностадийной схеме.

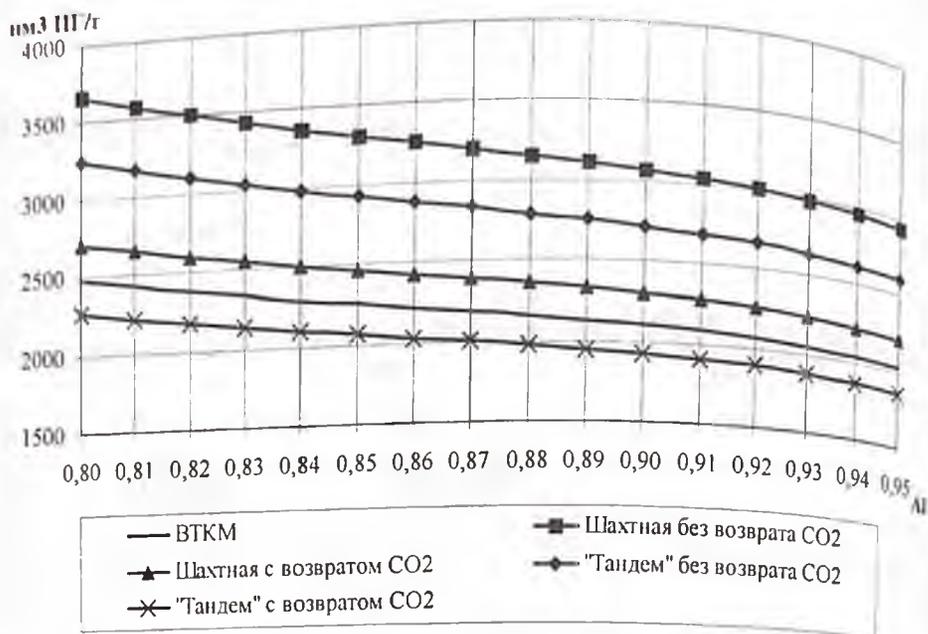


Рис. 4. Зависимость расходных коэффициентов по природному газу от α при двухстадийной схеме синтеза

По результатам работы можно сделать ряд выводов:

1. Наименьшие расходные коэффициенты по природному газу на тонну синтезируемого дизельного топлива достигаются при реализации процесса конверсии природного газа по схеме «Тандем» с возвратом CO_2 .

2. При реализации процесса получения СЖТ по двухстадийной схеме расходные коэффициенты на 25 % ниже, чем при одностадийной схеме.

3. При осуществлении процесса по двухстадийной схеме значение H_2/CO должно быть равным 2.12 + 2.15.

4. Максимальное значение технологического коэффициента полезного действия (рассчитанное по теплотворным способностям природного газа и синтезируемого дизельного топлива) для двухстадийной схемы при осуществлении конверсии по схеме «Тандем» с возвратом CO_2 составляет 70%. Следовательно, необходимо разработать такую энерготехнологическую схему всего производства, чтобы максимально приблизиться к этому значению.

1. Dry M.E.// Applied Catalysis, 1996. №138, P. 319-344.
2. Лейтес И. А., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. – М: Химия, 1988. – 280 с.
3. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. – 2-е изд., перераб., М: Химия, 1986 г. – 512 с.
4. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. Химия каталитического гидрирования СО: Пер. с англ. – М: Мир, 1987. – 248 с.
5. Катализ в C_1 -химии/Под ред. В. Кайма; пер. с англ. – Л: Химия, 1987. – 296 с.
6. Хасин А.А., Кириллов В.А. Каталитические реакторы для процесса Фишера-Тропша.// Катализ в промышленности, 2002, №2, с. 26-38.
7. Лапидус А.А., Крылова А.Ю., Синева Л.В., Котелович О.Ф., Мишин И.В. Синтез углеводородов из СО и H_2 в присутствии кобальтовых катализаторов на основе металлосиликатов.// ХТТ, 2005, №3, с. 52-59.
8. Post M.F.M., van't Hoog A.C., Minderhoud J.K., Sie S.T.// AIChE Journal. 1989. Vol.35. №7. P.1107.
9. Eilers J., Posthuma S.A., Sie S.T.// Catalysis Letters. 1990. Vol.7. P.253.
10. Yi-Ning Wang, Yuan-Yuan Xu, Yong-Wang Li, Yu-Long Zhao, Bi-Jiang Zhang// Chemical Engineering Science. 2003. Vol.58. P.867.

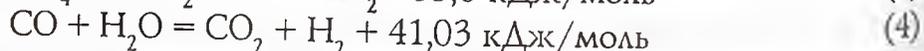
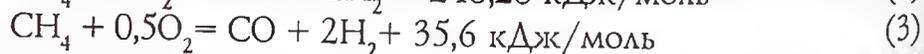
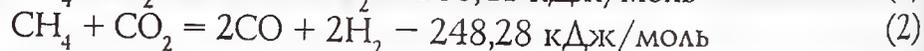
НОВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА И ЕГО ПЕРЕРАБОТКЕ В ЦЕЛЕВЫЕ ПРОДУКТЫ

Введение

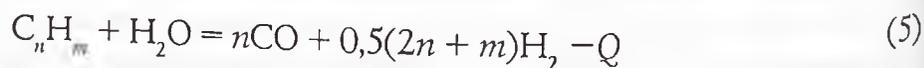
В основе целого ряда промышленных производств, таких как получение водорода, аммиака, метанола, диметилового эфира, моторных топлив и др., лежит двухстадийный технологический процесс. Первая стадия – это производство синтез-газа из углеводородного сырья, в основном из природного газа, и вторая стадия – получение целевых продуктов из синтез-газа, произведенного на первой стадии.

Известно, что получение синтез-газа по капитальным и эксплуатационным затратам составляет примерно 2/3 от стоимости получения целевого продукта. Поэтому создание эффективного процесса производства более дешевого синтез-газа позволит производить из природного газа конкурентно-способные ценные химические продукты, в том числе и жидкие моторные топлива.

Конверсия природного газа проводится по следующим реакциям [1,2]:



Реакция окисления гомологов метана протекает аналогично:



В зависимости от требуемого состава синтез-газа для последующей его переработки используют:

• паровую конверсию

реакции (1, 4)

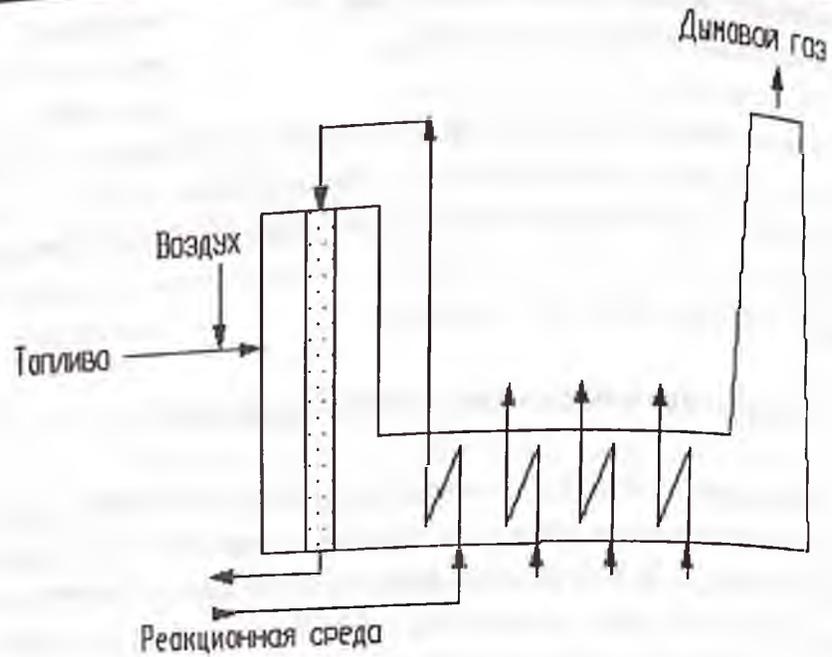


Рис. 1. Схема трубчатого риформинга для проведения конверсии природного газа

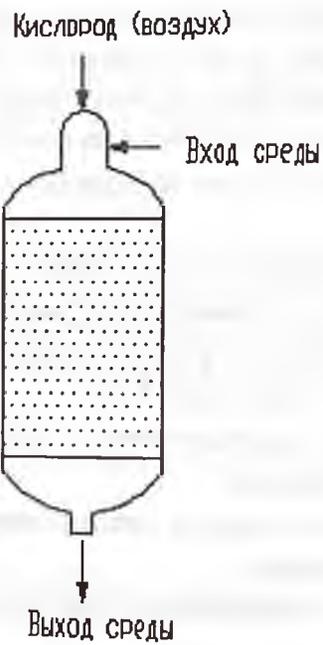
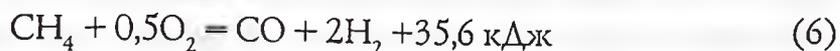


Рис. 2. Схема шахтного реактора для проведения паровой конверсии природного газа

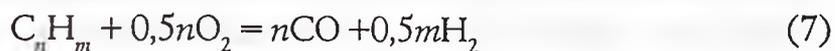
- необходимость использования кислорода;
- большие потери давления реакционной среды в слое катализатора;
- громоздкость конструкции;
- значительное количество вредных выбросов в окружающую среду.

Из альтернативных способов производства синтез-газа известен способ высокотемпературной конверсии углеводородных газов, который представляет собой их неполное горение в кислороде [1, 6, 7].

В первом приближении процесс высокотемпературной конверсии метана можно описать уравнением



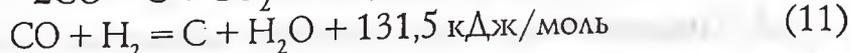
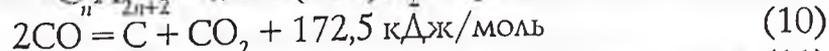
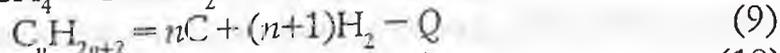
Для гомологов метана соответственно



Процесс окисления проводят или при атмосферном или при повышенном давлении.

Этот способ вызывает интерес с точки зрения простоты и компактности оборудования для его проведения. Однако проводимые на протяжении многих десятилетий теоретические и экспериментальные исследования пока не привели к его широкому внедрению в промышленность.

Одним из недостатков высокотемпературной конверсии природного газа является образование свободного углерода по реакциям:



При парциальном окислении метана и его гомологов всегда протекают параллельные и последовательные реакции. При этом образуется большой спектр различных продуктов, в том числе

спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эфиров, воды и газов, содержащих CO , CO_2 , H_2 .

Очистить синтез-газ, полученный прямым окислением углеводородного сырья от нежелательных примесей, довести содержание в нем побочных продуктов до уровня, пригодного для его последующей переработки в целевой продукт, является сложной задачей. Это мало изучено с точки зрения как технической возможности и экологии, так и экономики процесса.

До настоящего времени продолжают работы над проблемой производства синтез-газа из природного газа или другого углеводородного сырья методом прямого окисления. При этом применяют различные режимы проведения процесса путем изменения температуры, давления, расхода окислителя и др. В качестве окислителя используется в основном воздух или кислород. Меняется при этом и аппаратное оформление этого процесса. Окисление проводят или в свободном объеме [1, 6, 7], или в двигателе внутреннего сгорания [8], или в ракетном двигателе [9], или в стационарном микроволновом разряде (плазмохимический метод) [10].

Получение синтез-газа при атмосферном давлении вызывает необходимость дополнительных затрат энергии на его компримирование. При использовании воздуха в качестве окислителя содержание азота в получаемом синтез-газе достигает 50%, что также является существенным недостатком при его дальнейшей переработке. Получение синтез-газа с использованием ракетных технологий потребует использования кислорода под давлением и довольно сложной очистки полученного газа от компонентов, мешающих его переработке в целевые продукты.

В отличие от прямого окисления природного газа, каталитический метод, в котором применяемый катализатор обладает не только высокой активностью, но и высокой селективностью, позволяет подавлять ряд побочных реакций окисления.

2. Традиционно используемые каталитические реакторы

Традиционно переработка синтез-газа в целевые продукты осуществляется в каталитических реакторах с аксиальным или

радиальным потоком среды через стационарный зернистый слой катализатора.

На рис. 3-9 представлены схемы каталитических реакторов с аксиальным ходом потока среды. В промышленности широко используются реакторы этого типа как с одной катализаторной полкой, так и с несколькими, последовательно или параллельно установленными в одном корпусе [1,11].

Реактор с аксиальным ходом среды через слой катализатора отличается простотой конструкции, но ограниченный размер поперечного сечения корпуса приводит к высоким линейным скоростям реакционной среды через зернистый слой и большим потерям давления потока. Поэтому в таких каталитических реакторах, как правило, используют катализатор с большим размером гранул, а следовательно, с малой удельной поверхностью. Распределение реакционной среды по зернистому слою в таких реакторах неравномерное [12]. Проведение каталитического процесса при повышенных давлениях в реакторах такого типа приводит к ограничению диаметра корпуса реактора, связанного с возможностями его изготовления и транспортировки к месту монтажа, и, следовательно, к ограничению производительности. Каталитический процесс в этих реакторах проводится в адиабатическом режиме.

Создание температурного режима, близкого к оптимальному, в таких реакторах осуществляют:

- нагревом или охлаждением реакционной среды перед катализаторным слоем (рис. 3);
- подводом (отводом) тепла в зону (из зоны) реакции через трубчатые теплообменные поверхности, размещённые в катализаторном слое (рис. 4);
- разбавлением реакционного газа свежим холодным газом перед последующими катализаторными полками (рис. 5);
- размещением теплообменников между катализаторными полками внутри каталитического реактора (рис. 6);
- размещением теплообменников между катализаторными полками вне реактора (рис. 7);
- подводом (отводом) тепла в зону (из зоны) реакции через стенки труб, заполненные катализатором (рис. 1 и 8).

Нагрев или охлаждение реакционной среды перед катализа-

торным слоем (см. рис. 3) с использованием обратного теплообменника для рекуперации тепла широко и эффективно используется в промышленности [1, 2, 6, 11, 13]. При этом важна минимальная потеря давления среды в обратном теплообменнике и обеспечение глубокой рекуперации тепла.

Подвод (отвод) тепла в зону (из зоны) реакции через трубчатые теплообменные поверхности, размещённые в катализаторном слое (см. рис. 4) также нашел широкое применение в промышленности [1, 2, 6, 11, 13]. Такие реакторы имеют довольно сложную конструкцию, но в какой-то мере решают задачу по поддержанию требуемой температуры в слое катализатора при проведении каталитического процесса. Однако при этом сохраняются недостатки аксиальных каталитических реакторов. Также имеют место значительные потери давления потока среды, проходящей через слой катализатора, необходимость использования катализатора с большим размером гранул, неравномерное распределение реакционной среды по зернистому слою и т.д.

Отвод тепла из зоны реакции путем разбавления реакцион-

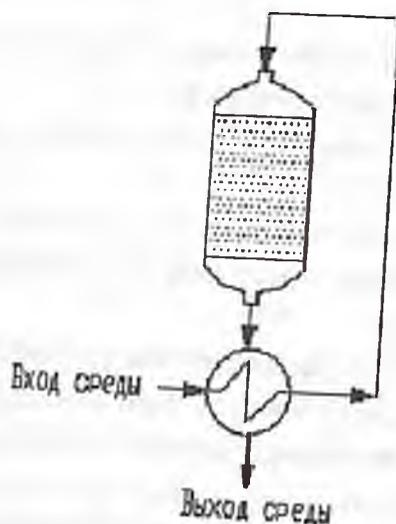


Рис. 3. Нагрев (охлаждение) реакционной среды в обратном теплообменнике перед слоем катализатора

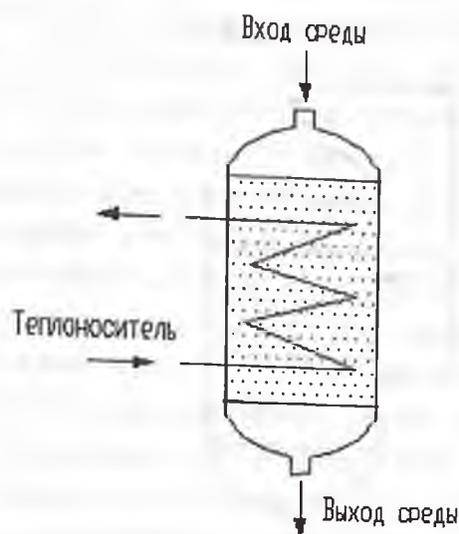


Рис. 4. Реактор с аксиальным ходом среды через слой катализатора. Отвод (подвод) тепла теплоносителем

ного газа свежим холодным потоком перед последующими катализаторными полками (рис. 5) также нашел широкое применение из-за своей простоты реализации [1, 2, 6, 11]. Однако при этом, кроме снижения температуры перед каждой последующей полкой, происходит снижение концентрации в реакционном газе получаемого целевого продукта. Таким образом, часть реакционного газа не проходит через весь катализаторный слой. Это вызывает необходимость увеличения объема катализатора, размеров реактора, и, следовательно, увеличения капитальных вложений и эксплуатационных затрат.

Нагрев или охлаждение реакционной среды перед последующими катализаторными полками с использованием промежуточных теплообменников, размещенных между полками внутри реактора (см. рис. 6), также имеет практическое применение [1, 2, 5, 11]. Как правило, при этом применяют теплообменники трубчатого типа, которые имеют значительную потерю давления реакционной среды, что требует дополнительных затрат энергии. Теплообменники, размещенные внутри реактора, занимают значительный его объем. Это вызывает увеличение габаритных размеров реактора со всеми вытекающими из этого последствиями или снижение его производительности. Реакторы такой конструкции сложны, громоздки и металлоемки.

В промышленности нашел широкое применение другой аль-

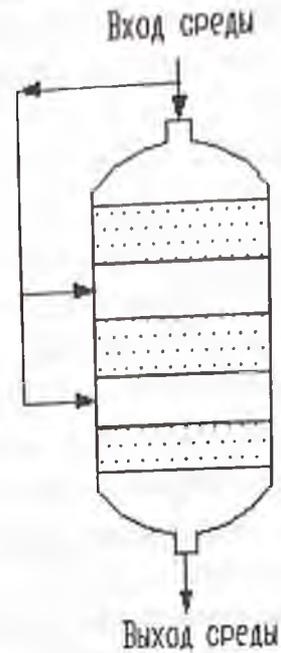


Рис. 5. Отвод тепла из зоны реакции путем разбавления реакционного газа свежим газом перед последующими полками

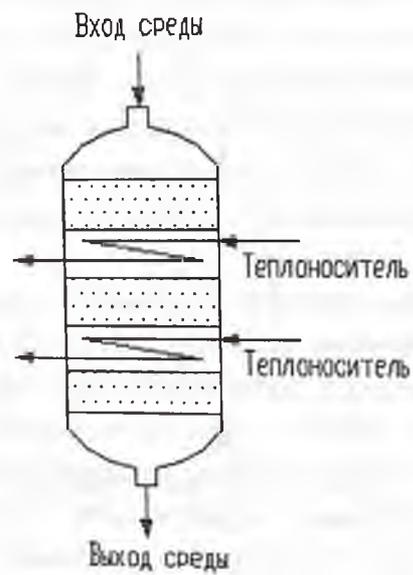


Рис. 6. Нагрев (охлаждение) реакционной среды перед слоем катализатора промежуточными теплообменниками, установленными между полками внутри реактора

тернативный вариант нагрева или охлаждения реакционной среды перед последующими катализаторными полками — использование промежуточных теплообменников между полками, размещенных вне каталитического реактора (см. рис. 7) [1, 5, 11, 14]. Размеры реактора при этом сокращаются, но потеря давления реакционной среды увеличивается. Также увеличивается общая металлоемкость оборудования — реактора и теплообменников.

Промежуточное охлаждение или нагрев реакционной среды между полками (см. рис. 5-7) не обеспечивает поддержания необходимой оптимальной температуры для проведения каталитического процесса, а только в какой-то мере приближает к ней. Таким образом, получается неравномерное (пилообразное) распределение температур по направлению перемещения потока среды через слой катализатора. Кроме того, нагрев или охлаждение реакционной среды перед последующими катализаторными полками с использованием промежуточных теплообменников усложняет конструкцию, повышает гидравлическое сопротивление тракта, увеличивает размеры реактора.

Трубчатые каталитические реакторы также относятся к ре-

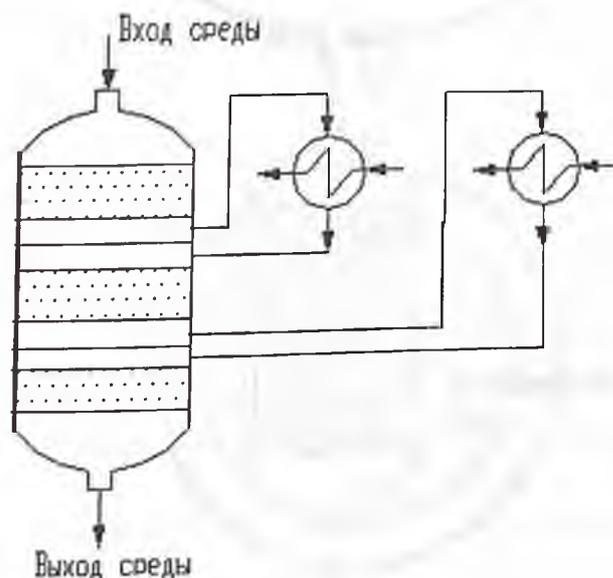


Рис. 7. Нагрев (охлаждение) реакционной среды перед слоем катализатора промежуточными теплообменниками между полками, установленными вне реактора

акторам с аксиальным ходом потока среды через зернистый слой (см. рис. 1, 8) [1-3, 5, 11]. При этом каждая труба, заполненная катализатором, представляет собою отдельную катализаторную полку. Как правило, в одном корпусе реактора устанавливают множество реакционных труб, которые работают параллельно. В трубчатых каталитических реакторах подвод или отвод тепла в зону (или из зоны) реакции осуществляется теплоносителем через стенки реакционных труб. Эти реакторы наиболее широко используются в промышленности.

Недостатками таких реакторов являются сложность конструкции, большие габаритные размеры, высокая металлоемкость, следовательно, их высокая стоимость, неравномерность распределения среды по реакционным трубам, ограничения по подводу или отводу тепла, связанные с ограниченной теплообменной поверхностью, недостаточно эффективное использование тепла, а также относительно высокая потеря давления реакционной среды в зернистом слое, и, как следствие, ограничение по использованию наиболее активного мелкозернистого катализатора.

Реакторы с радиальным ходом среды через слой катализатора

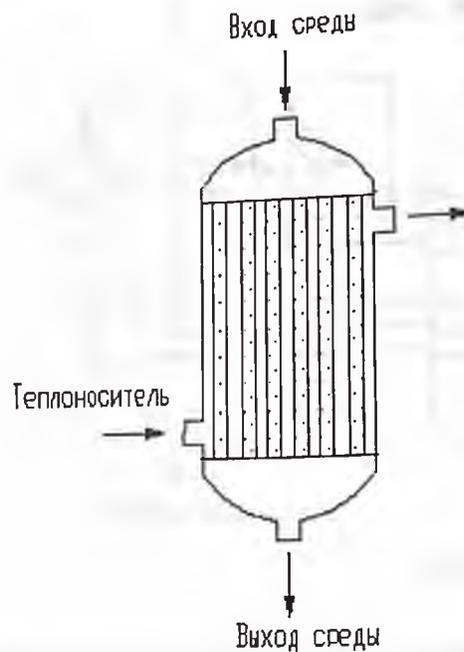


Рис. 8. Трубчатый реактор. Подвод (отвод) тепла теплоносителем

ра (см. рис. 9) имеют низкое гидравлическое сопротивление, что позволяет применять мелкозернистый катализатор [1-3, 5, 11, 15-18]. Эпюра распределения линейной скорости потока среды в радиальном направлении через слой катализатора в таких реакторах изменяется от максимальной — у оси реактора, до минималь-

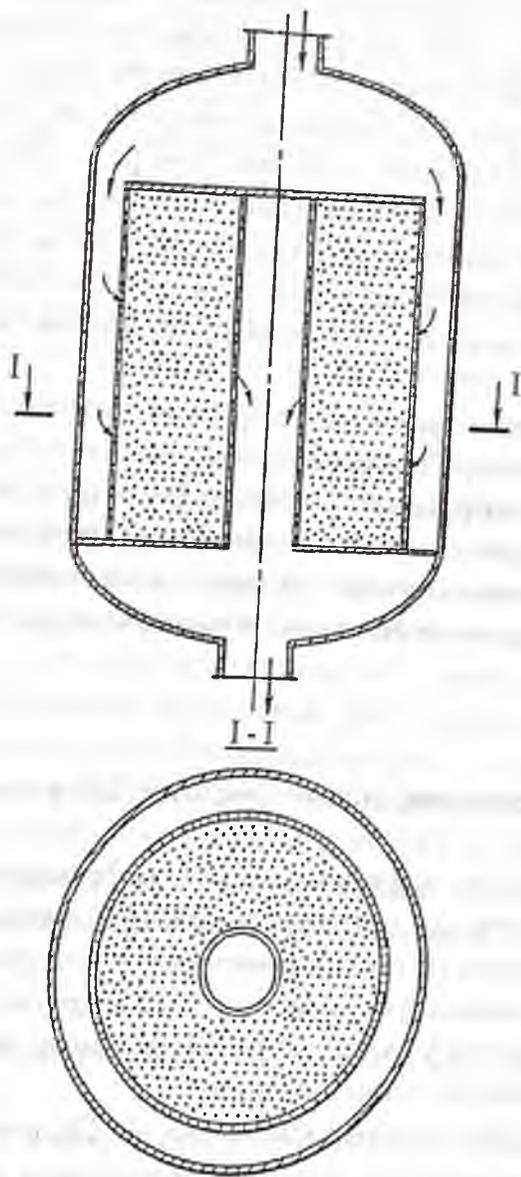


Рис. 9. Реактор с радиальным ходом среды через слой катализатора

ной — к его периферии. Это приводит к неравномерному распределению потока среды по зернистому слою, неравномерному распределению температур, а также уменьшает степень использования объёма катализатора.

При проведении каталитического процесса в реакторах с радиальным ходом среды через слой катализатора поддержание необходимого температурного режима осуществляется такими же способами, как и в реакторах с аксиальным ходом среды [1, 2, 5, 11]. При этом указанные недостатки по распределению температур для реакторов с аксиальным ходом среды сохраняются и для реакторов с радиальным ходом. При размещении теплообменных трубчатых элементов в радиальном слое катализатора [19-21] создаётся неравномерный теплообмен из-за значительного изменения скоростей реакционной среды по зернистому слою, а также перекрёстного хода потоков реакционной среды и теплоносителя.

Таким образом, решение вопроса использования мелкозернистого катализатора с обеспечением низких потерь давления и равномерного распределения потока среды по слою катализатора, а также создание оптимального температурного режима для проведения каталитического процесса путём подвода или отвода необходимого количества тепла в реакционную зону является актуальным.

3. Применяемое теплообменное оборудование

В химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей промышленности для проведения процессов теплообмена газовых и жидкостных потоков применяются кожухотрубные, змеевиковые, спиральновитые, пластинчатые и другие типы теплообменных аппаратов. Указанные теплообменные аппараты имеют ряд ограничений по использованию.

Кожухотрубные теплообменники [1, 22], в том числе с компенсатором на корпусе, плавающей головкой и U-образными трубками — громоздки, металлоёмки, имеют большие потери давления потоков теплообменных сред и ограниченные возможности для их использования при низких и высоких температурах, а также при повышенных давлениях и больших перепадах темпе-

ратур и давлений теплообменных сред. Для теплообмена больших количеств теплообменных сред возникает необходимость параллельно устанавливать батареи таких аппаратов.

Теплообменные аппараты змеевикового типа используются в основном в качестве огневых нагревателей, для межступенчатого охлаждения газа компрессоров и др. Такие аппараты громоздки и имеют низкий коэффициент теплопередачи.

Спиральновитые трубчатые теплообменные аппараты широко используются при низких температурах. Эти теплообменники компактны, имеют высокий коэффициент теплопередачи, могут работать при значительном перепаде давлений и температур. Однако сложность конструкции и большие потери давления, по крайней мере одного из потоков теплообменных сред, накладывает ограничения по их использованию.

Пластинчатые теплообменники [23] компактны, имеют высокий коэффициент теплопередачи, низкую металлоемкость, но большие потери давления потоков теплообменных сред и ограниченные возможности для их применения при повышенных температурах, давлениях и расходах.

Использование неразборных паяных и сварных конструкций пластинчатых теплообменников позволяет сделать их более компактными и снизить металлоемкость, однако остаются ограничения по предельным параметрам рабочих сред. Так, для паяных теплообменников максимальная рабочая температура чаще всего не превышает 225°C , а рабочее давление 3 МПа, для сварных теплообменников — соответственно 350°C и 4 МПа. Для теплообмена больших количеств теплообменных сред также возникает необходимость параллельно устанавливать батареи таких аппаратов.

4. Каталитические реакторы новой конструкции

Фирмой ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» разработан и реализован высокоэффективный реактор для проведения каталитических процессов, в котором снимаются практически все недостатки, присущие реакторам с аксиальным и радиальным ходом потока среды [24-33].

В новой конструкции каталитического реактора в кольце-

образное пространство между внутренней и наружной перфорированными обечайками реактора радиального типа установлены стенки, имеющие в сечении, перпендикулярном оси аппарата, форму спирали Архимеда. Стенки образуют заполненные катализатором спиралеобразные каналы, которые имеют одинаковое сечение в направлении, перпендикулярном перемещению потока среды от центра к периферии или наоборот при радиально-спиральном ходе реакционной среды. При проведении каталитического процесса в адиабатическом режиме спиралеобразные стенки выполняются сплошными (рис. 10). При проведении каталитического процесса с отводом тепла из зоны реакции или подводом тепла в зону реакции спиралеобразные стенки выполняются с внутренними полостями (рис. 11, 12). При этом внутрен-

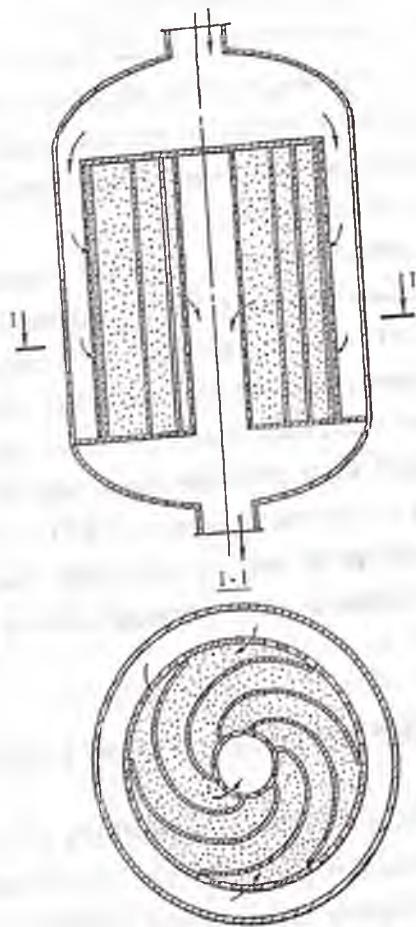


Рис. 10. Схема реактора конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® с радиально-спиральным ходом среды через слой катализатора. Спиралеобразные стенки сплошные

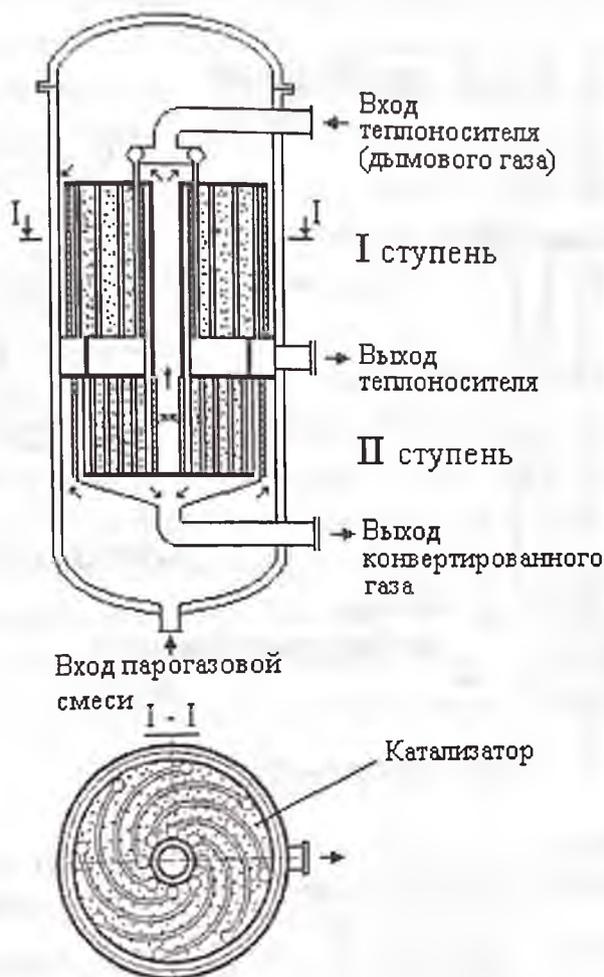


Рис. 11. Схема реактора новой конструкции для проведения процесса с подводом тепла (например паровой каталитической конверсии природного газа)

ная полость стенок сообщена с патрубками подвода и отвода теплоносителя.

В реакторе новой конструкции, так же как и в реакторе с радиальным ходом потока среды, за счет увеличения фронта потока среды и, следовательно, уменьшения линейной скорости среды через зернистый слой катализатора, возможно применение наиболее активного мелкозернистого катализатора, имеющего более развитую удельную поверхность гранул катализатора в единице объема. При этом значительно снижается потеря давления реакционного газа при прохождении через слой катализатора.

Учитывая, что условия входа реакционной среды в каждый

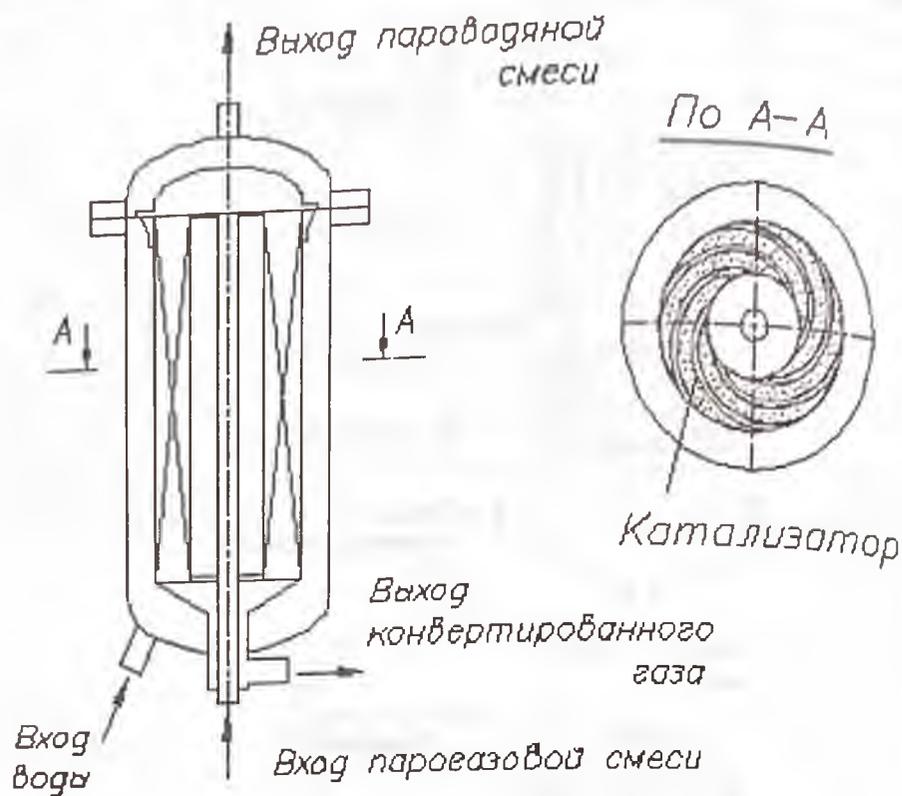


Рис. 12. Схема каталитического реактора конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] для проведения изотермических процессов

канал одинаковы, и спиралеобразные каналы, заполненные катализатором, имеют одинаковое сечение в направлении, перпендикулярном перемещению потока среды, в отличие от реакторов с радиальным ходом среды, обеспечиваются условия равномерного распределения потока реакционной среды и постоянная скорость через зернистый слой.

Спиралеобразные полые стенки, образующие спиралеобразные каналы, одновременно являются теплообменными поверхностями для передачи тепла от реакционной среды к теплоносителю или наоборот. Конструкция реактора позволяет размещать в слое катализатора практически любую требуемую поверхность теплообмена для подвода или отвода тепла, необходимую для создания оптимальных температурных условий проведения каталитического процесса.

В зависимости от условий эксплуатации реактора, спиралеобразные стенки могут быть выполнены плоскими или гофриро-

ванными. При больших перепадах давлений реакционной среды и теплоносителя (до 30 МПа) спиралеобразные стенки выполняются гофрированными. Гофры имеют форму елки (рис. 13), причем смежные гофрированные стенки, образующие полость для теплоносителя, развернуты относительно друг друга на 180° . Такая конструкция гофрированных стенок способна выдерживать большие перепады давления между реакционной средой и теплоносителем.

Спиралеобразная форма стенок обеспечивает компенсацию при температурных расширениях. При использовании жаропрочных материалов для изготовления полых спиралеобразных стенок возможно проведение каталитических процессов при температурах до 1150°C , например паровой каталитической конверсии природного газа, в том числе при повышенном давлении.

Высокий коэффициент теплопередачи между теплоносителем и реакционной средой обеспечивается, с одной стороны, тур-



Рис. 13. Гофрированный элемент спиралеобразной стенки

булизацией потока теплоносителя гофрированной формой спиралеобразных стенок, а со стороны реакционной среды — зернистым слоем катализатора и гофрированной формой спиралеобразных стенок.

Используя известный метод испарительного охлаждения, осуществляя процесс испарения теплоносителя в полостях спиралеобразных стенок при определенных условиях (давлении, температуры), в реакторе новой конструкции обеспечиваются условия проведения каталитического процесса в изотермическом режиме. Это важно для создания оптимальных температурных условий при проведении целого ряда каталитических процессов.

Таким образом, использование реактора конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® создает возможности широкого выбора условий проведения каталитического процесса, таких как размер гранул катализатора, эффективный теплообмен, высокая объемная скорость, требуемые давление и температура, а также обеспечиваются допустимая потеря давления реакционной среды.

Увеличение удельной поверхности слоя гранул катализатора в единице объема путем уменьшения размера гранул повышает активность катализатора и коэффициент его использования [16]. Так, при проведении паровой конверсии природного газа используется мелкозернистый катализатор КФИ-10 с размером гранул



Рис. 14. Катализатор паровой конверсии природного газа КФИ-10

1,2-3 мм (рис. 14), удельная поверхность гранул которого на порядок выше, чем катализатора, используемого в настоящее время (рис. 15). Это позволяет при заданной производительности сократить объем катализатора, уменьшить габаритные размеры реактора, и, следовательно, снизить его металлоемкость и стоимость. При этом снижаются затраты энергии при эксплуатации и т. д.

Новая конструкция каталитического реактора позволяет реализовать технологические процессы практически на любую минимальную и максимальную производительность, в том числе создать микрореакторы, обеспечивающие проведение каталитических процессов при оптимальных температурных условиях.

Преимуществами реактора новой конструкции по сравнению с традиционно применяемыми реакторами являются:

- эффективный подвод (или отвод) тепла в зону (из зоны) реакции;
- возможность создания оптимальных температурных условий проведения процесса;
- возможности использования наиболее активного мелкозернистого катализатора при сохранении низкой потери давления реакционной среды, проходящей через зернистый слой;
- равномерное распределение среды по зернистому слою;
- высокая степень использования объема аппарата;
- широкий диапазон выбора давления и температуры для проведения каталитического процесса;
- уменьшение потребления энергии;
- снижение удельных капитальных затрат;
- снижение габаритных размеров, а следовательно, металлоемкости;
- возможность транспортировки в собранном виде реакторов большой производительности, при этом исключается проведение досборочных работ на месте монтажа;
- эксплуатация при широком диапазоне нагрузок;
- возможность создания реактора практически на любую заданную производительность.

Реактор новой конструкции был опробован в промышленных условиях в агрегате по производству аммиака мощностью 200 000 т. в год (рис. 15) и на ряде пилотных установок (рис. 16 и 17).



а)



б)

Рис. 15. Реактор синтеза аммиака агрегата мощностью
200 000 т/год:
а — общий вид, б — перед загрузкой катализатора

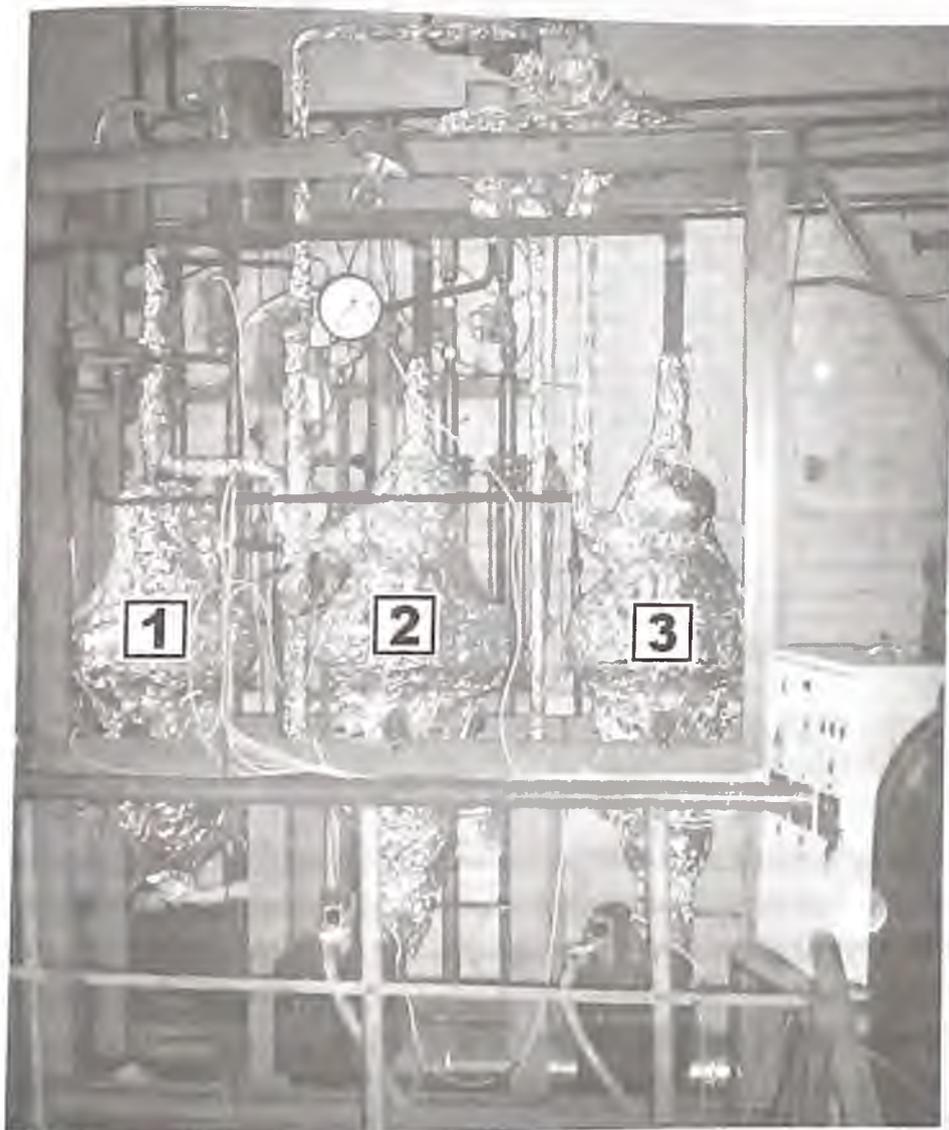


Рис. 16. Установка получения синтез-газа под давлением 6,4 МПа с использованием каталитических и теплообменных аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®:

1. подогреватель природного газа и сероочистка; 2. реактор для проведения паровой каталитической конверсии природного газа; 3. котел для получения пара



Рис. 17. Реактор для проведения паровой конверсии СО в изотермических условиях

На Черкасском ПО «Азот» была проведена реконструкция реактора синтеза аммиака в агрегате мощностью 200 000 т/год (600 т/сут.) с использованием существующего корпуса реактора высокого давления, электронагревателя, а также подводящих и отводящих трубопроводов.

На рис. 18 представлена технологическая схема потоков реактора синтеза аммиака после реконструкции, а на рис. 19 — кривая распределения температур по слою катализатора.

Вместо существующих трех катализаторных полок и обратного теплообменника [1] была установлена одна катализаторная полка новой конструкции с радиально-спиральным ходом газа и отводом тепла из зоны реакции (рис. 20). С целью равномерного распределения газа по высоте реактора (13 м) была выполнена специальная перфорация внутреннего распределительного стакана.

Основной поток синтез-газа проходил по кольцевому зазору между корпусом реактора и внутренним устройством и поступал

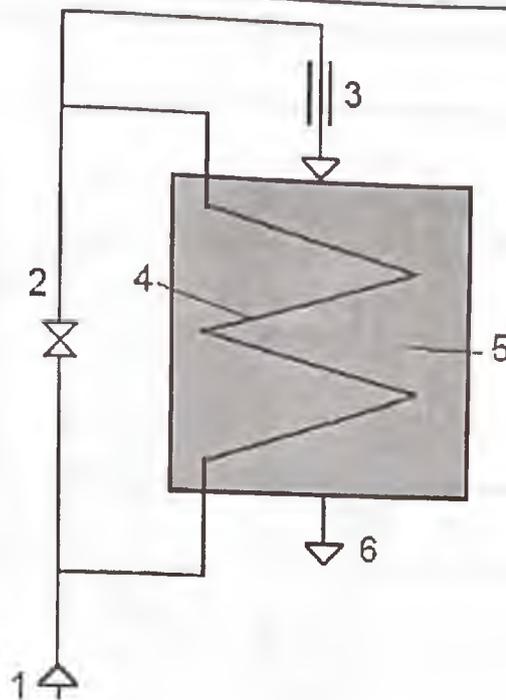


Рис. 18. Технологическая схема потоков реактора синтеза аммиака после реконструкции:

1 — основной поток газа; 2 — байпас; 3 — электроподогреватель; 4 — полости спиралеобразных стенок; 5 — катализатор; 6 — выход газа

в полости спиралеобразных стенок, где нагревался за счет тепла, выделяемого в процессе реакции синтеза аммиака до температуры $400 \div 420$ °С. Температура газа перед входом в катализаторный слой регулировалась холодным байпасом и поддерживалась на уровне 400 °С. Далее газ поступал в спиралеобразные каналы, заполненные катализатором, где проходила реакция синтеза аммиака, и с температурой $380 \div 420$ °С выходил из реактора. Температура горячей точки не превышала 550 °С.

В реактор был загружен катализатор СА-Н-III (ТУ 113-03-394-88) с размером гранул $1,5 \div 3$ мм.

Для контроля температур по длине и высоте слоя катализатора на трех уровнях — $3,5$; $6,0$ и 10 м — в каналах, заполненных катализатором, по ходу газа были установлены термопары. Таким образом, имелась возможность наблюдать полную картину распределения газа по спиралеобразным каналам и по высоте катализаторной полки.

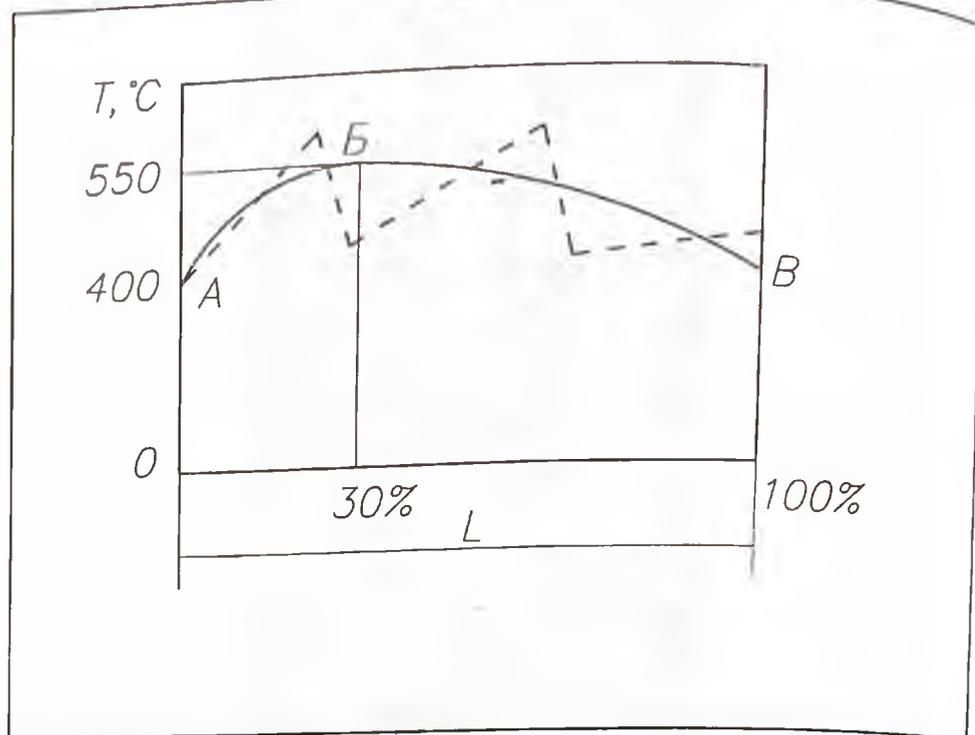


Рис. 19. Кривая распределения температур по слою катализатора в реакторе синтеза аммиака

--- — с аксиальным ходом газа
 — — — — — новой конструкции

А — температура входа в слой катализатора;
 Б — температура горячей точки;
 В — температура выхода из слоя катализатора;
 L — длина слоя катализатора.

После восстановления катализатора реактор работал устойчиво, в автотермичном режиме. Устойчивая работа реактора наблюдалась даже при температуре на входе в реактор 120 °С (По регламенту 174 °С).

Потери давления в реакторе составили менее 0,1 МПа.

В табл.1 представлено сравнение характеристик внутренних устройств реактора синтеза аммиака (агрегат мощностью 200 000 т/год) с аксиальным ходом газа и после реконструкции, с новым внутренним устройством в том же корпусе.

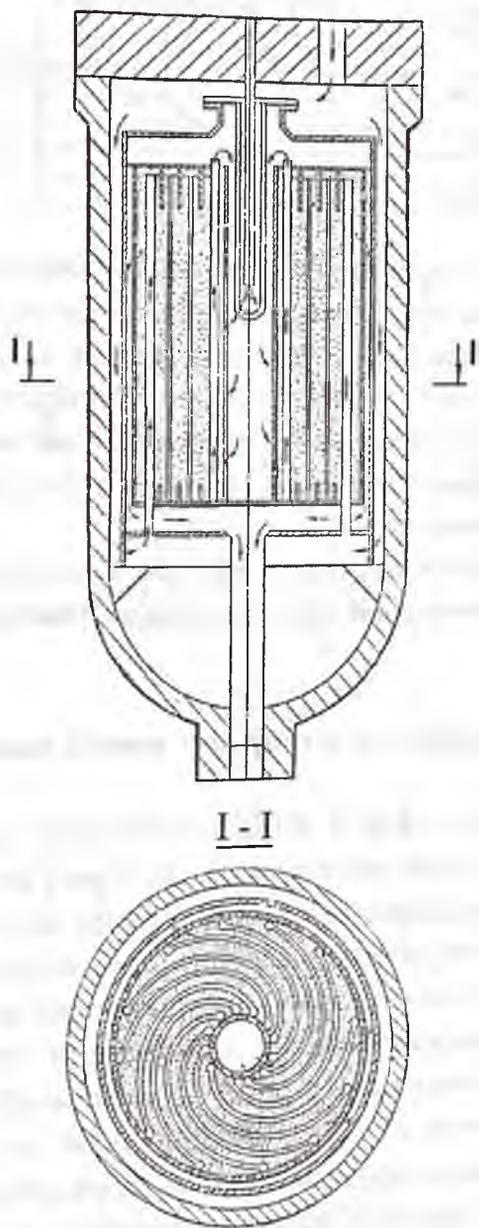


Рис. 20. Схема реактора синтеза аммиака после реконструкции

Таблица 1. Сравнение характеристик внутренних устройств реактора синтеза аммиака с аксиальным ходом газа и после реконструкции, с новым внутренним устройством в том же корпусе

Характеристика	Реактор с аксиальным ходом газа	Реактор новой конструкции
Объем загрузки, м ³	15	17
Размер гранул катализатора, мм	10-15	1,5-3
Потеря давления, МПа	2,0	Менее 0,1
Поверхность теплообмена, м ²	430	660
Количество полок	3	1
Масса внутреннего устройства, т	40	30

Как видно из приведенных данных, в реакторе синтеза аммиака после реконструкции более эффективно используется внутренний объем, значительно снижена потеря давления даже при использовании более активного мелкозернистого катализатора. При этом были подтверждены расчетные кинетические и гидродинамические характеристики, а также расчетные параметры теплообмена в катализаторном слое.

Ряд машиностроительных заводов Российской Федерации имеют опыт изготовления каталитических реакторов новой конструкции.

5. Теплообменные аппараты новой конструкции

Фирмой ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» создан теплообменный аппарат новой конструкции, который снимает ограничения, присущие традиционно применяемым теплообменным аппаратам – кожухотрубным, пластинчатым, витым и др. [27-31].

Теплообменный аппарат новой конструкции представляет собой цилиндрический силовой корпус, в котором размещены теплообменные поверхности (рис. 21), формируемые из теплообменных элементов, представляющих собой попарно сваренные по контуру спиралеобразные стенки, образующие внутренний спиралеобразный целевой канал (внутренняя полость). Теплообменные элементы устанавливаются таким образом, что между ними образуется наружный спиралеобразный целевой канал (наружная полость).

Внутренние спиралеобразные полости теплообменных элементов сообщаются с коллекторами входа и выхода одного теп-

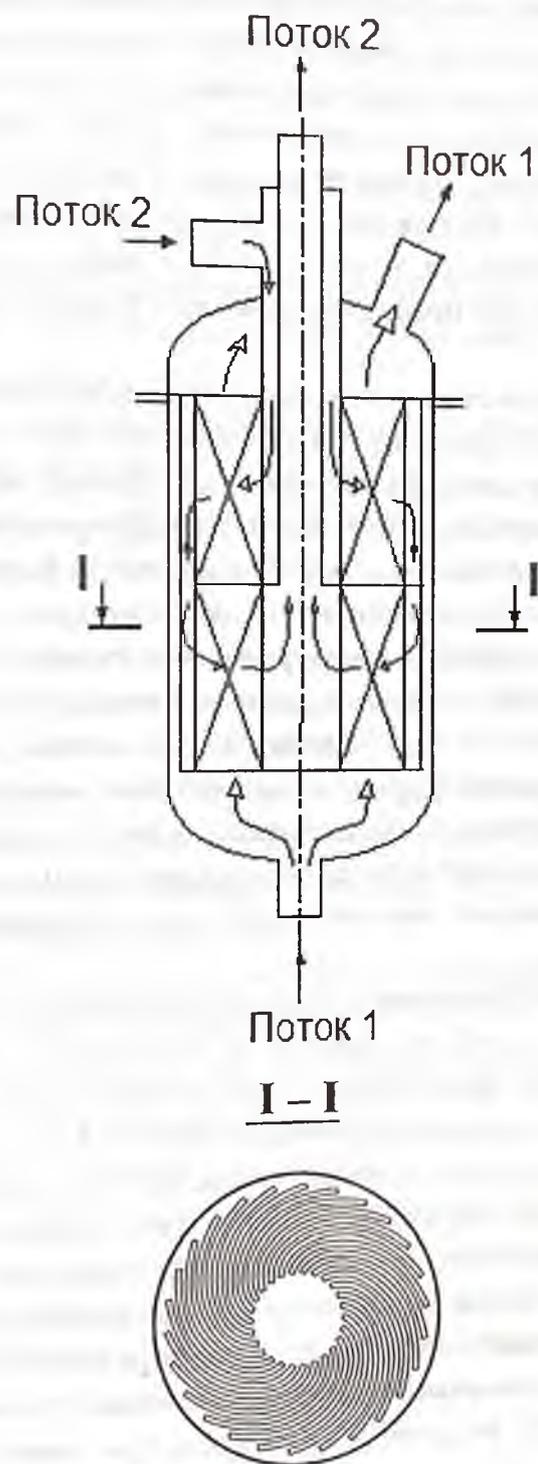


Рис. 21. Схема теплообменного аппарата новой конструкции

лоносителя, наружные спиралеобразные полости теплообменных элементов сообщаются с коллекторами входа и выхода другого теплоносителя. Коллекторы входа и выхода соединены с соответствующими патрубками подвода и отвода теплоносителей.

Теплообменные элементы спиралеобразной формы прилегают друг к другу, образуя замкнутый круг. В сечении, перпендикулярном оси аппарата, теплообменные элементы, формирующие теплообменную поверхность, имеют форму спирали Архимеда.

В зависимости от условий эксплуатации теплообменного аппарата (перепада давления теплообменных сред, наличия взвешенных частиц в одном из потоков и др.) спиралеобразные стенки могут быть выполнены плоскими или гофрированными. Гофры могут иметь форму елки (см. рис. 2) или другую форму. Смежные гофрированные стенки развернуты относительно друг друга на 180° . Такая конструкция гофрированных стенок способна выдерживать большие перепады давления между внутренними и внешними полостями теплообменных элементов.

Спиралеобразная форма теплообменных элементов и их гофрированная поверхность обеспечивают максимальную удельную поверхность в единице объема цилиндрического аппарата и надежную компенсацию элементов при температурных удлинениях.

Высокий коэффициент теплопередачи обеспечивается интенсивной турбулизацией потоков среды. Нарушение стабилизации пограничного слоя среды в спиралеобразном канале за счет изменения направления потока и перемешивания его в каналах извилистой формы вызывает высокую интенсивность теплоотдачи, что является важным преимуществом теплообменных аппаратов такого типа. Перемещение потока среды в щелевых спиралеобразных каналах также увеличивает коэффициент теплопередачи.

Теплообменные аппараты конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] могут эксплуатироваться при больших перепадах давлений и температур теплообменных сред, при низком вакууме и высоком давлении, в широком диапазоне температур. Ограничения по температуре применения зависят только от используемых материалов для изготовления теплообменных элементов и корпуса аппарата.

Теплоносители в спиралеобразных каналах в зависимости от условий эксплуатации могут быть направлены радиально протокотоком или прямотокотом, а также аксиально вдоль продольной оси аппарата.

Отличительными особенностями теплообменных аппаратов новой конструкции являются:

- возможность проведения процессов теплообмена газовых и жидкостных потоков практически любой требуемой производительности в одном аппарате;
- низкая потеря давления теплообменных сред (обеспечиваются требования условий эксплуатации);
- возможность проведения процесса теплообмена в широком диапазоне температур (от минус 269 до плюс 1150°С) и давлений;
- возможность проведения процесса теплообмена при больших перепадах давлений и температур теплообменных сред;
- компактность конструкции;
- возможность использования в качестве аппаратов воздушного охлаждения, нагревателей, испарителей и конденсаторов;
- возможность проведения процесса теплообмена как нейтральных, так и агрессивных сред;
- возможность проведения процесса теплообмена среды, содержащей твердые частицы;
- максимальная удельная поверхность теплообмена в единице объема цилиндрического аппарата;
- низкая металлоемкость и цена.

При наличии в одном из теплоносителей твердых частиц, например в дымовом газе при сжигании твердого топлива и т.п., целесообразно стенки теплообменных элементов выполнять плоскими, а поток теплоносителя, содержащего твердые частицы, направлять вдоль продольной оси теплообменного аппарата вертикально сверху вниз.

При использовании аппарата в качестве испарителя поток испаряемой среды целесообразно направлять вертикально снизу вверх. При этом в верхней части цилиндрического корпуса уста-

навливается сепарационное устройство, что исключает необходимость установки дополнительного сепаратора.

При использовании аппарата в качестве конденсатора поток конденсируемой среды целесообразно направлять вертикально сверху вниз.

При использовании теплообменника в качестве аппарата воздушного охлаждения поток воздуха может направляться вертикально по внутренним спиралеобразным щелевым каналам снизу вверх.

Новая конструкция теплообменного аппарата практически не имеет ограничений по величине теплообменной поверхности. Количество теплообменных элементов, диаметр аппарата и его высота выбираются исходя из оптимальных условий эксплуатации, с учетом заданной мощности, минимально допустимой потери напора теплообменных сред, давления и др.

Мощность теплообменного аппарата новой конструкции может быть от нескольких ватт в микротеплообменниках (рис. 22) до десятков мегаватт.

Проведенные испытания экспериментальных и промышленных теплообменных аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® подтвердили их расчетные тепловые и гидродинамические характеристики.



Рис. 22. Микротеплообменник конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®. Мощность 720 Вт, $P_{\text{раб.}} = 10$ атм

6. Новая эффективная технология переработки природного газа в синтез-газ и переработка последнего в целевые продукты с использованием каталитических и теплообменных аппаратов новой конструкции

Выполненные научно-исследовательские, опытно-конструкторские и проектные работы по созданию установок получения синтез-газа (рис.16), производств аммиака, метанола и др. подтверждают высокую эффективность использования каталитических реакторов и теплообменных аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®.

Получение синтез-газа по капитальным и эксплуатационным затратам составляет примерно 2/3 от стоимости получения целевого продукта.

Использование новых технических решений при проведении паровой каталитической конверсии природного газа позволяет значительно снизить капитальные вложения и эксплуатационные затраты:

- за счет значительного снижения металлоемкости оборудования;
- исключения потребления кислорода;
- уменьшения потребления энергии.

Синтез-газ, получаемый по новой технологии, примерно в 2 раза дешевле синтез-газа, получаемого традиционными способами.

Снижение себестоимости происходит за счет значительного сокращения капитальных вложений (в 2-5 раз, в зависимости от мощности установки), за счет уменьшения потребления энергии (на 30-40%), а также за счет отказа от использования кислорода при конверсии природного газа.

Значительную долю в капитальных и эксплуатационных затратах производств водорода, метанола, диметилового эфира, моторных топлив и др. составляет компрессорное оборудование и компримирование природного газа, синтез-газа и циркуляционного газа, а также производство и компримирование кислорода. Применение каталитических реакторов и теплообменных аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® позволяет проводить паровую конверсию природного газа при давлении после-

дующего синтеза целевого продукта, что исключает использование компрессорного оборудования. При этом может быть использовано давление скважины или магистрального газопровода [30].

В 2002 г. фирмой ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» было выполнено технико-экономическое обоснование (ТЭО) производства метанола методом паровой каталитической конверсии природного газа с использованием давления скважины.

Основные технико-экономические показатели проекта строительства установки производства метанола производительностью 10, 20 и 40 тыс. т в год с использованием давления скважины (в ценах 2002 г.) представлены в табл. 2, а структура годовых затрат на производство метанола при различной производительности — в табл. 3.

Таблица 2. Основные технико-экономические показатели проекта строительства установки производства метанола производительностью 10, 20 и 40 тыс. т в год с использованием давления скважины.

Показатель	Ед. измерения	Величина показателя		
		10 000	20 000	40 000
Производительность	т/год	10 000	20 000	40 000
Капитальные вложения	млн руб.	7505	90,06	105,07
Стоимость годового выпуска товарной продукции	млн руб.	90,97	182,0	363,9
Затраты на производство	млн руб.	18,3	22,5	29,2
В том числе амортизация	млн руб.	6,76	8,11	9,46
Себестоимость 1 т. метанола	Руб/т	1567,5	1060,9	773,1
	%	100	67	50
Валовая прибыль	млн руб.	72,7	159,5	334,7
Чистая прибыль	млн руб.	44,7	110,4	243,3
Рентабельность (ВП/ЗП)	%	397	709	1145
Срок окупаемости инвестиций с момента завершения строительства	лет	1,5	0,8	0,4

Таблица 3. Структура годовых затрат на производства метанола при различной производительности.

	Производительность установки, тыс. тонн/год	10,0	20,0	40,0
		%	%	%
1	Сырье: природный газ и вода	7,4	10,1	15,7
2	Затраты по обработке			
	Основные и вспомогательные материалы	4,5	7,5	11,5
	Энергосредства (со стороны)	3,1	5,1	7,9
	Затраты на оплату труда и отчисления на социальные нужды	38,5	31,7	24,6

Затраты на ремонт	8,1	8,0	6,5
Амортизация основных фондов	36,5	36,1	32,6
Общехозяйственные затраты	1,9	1,6	1,2
Всего	100,0	100,0	100,0

Выполненное ТЭО подтверждает высокую эффективность использования новой технологии и оборудования производства метанола даже на установках малой мощности.

Реакторы конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® могут быть успешно использованы для проведения таких процессов, как паровая, углекислотная и пароуглекислотная конверсия природного газа, паровая конверсия оксида углерода, синтез аммиака, синтез метанола, синтез диметилового эфира, синтез Фишера–Тропша, окисления диоксида серы в производстве серной кислоты, дегидрирования этилбензола при получении стирола, а также для целого ряда процессов нефтехимии и нефтепереработки.

Применение каталитических реакторов новой конструкции в сочетании с теплообменными и массообменными аппаратами [27-34] конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»® позволяет создать новые высокоэффективные энергосберегающие технологические процессы.

Литература

1. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. - 2-е изд., М.: Химия, 1986 - 512 с., ил.

2. *Rostrup-Nielsen J.R.* (1984) *Catalytic Steam Reforming*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York Tokyo.

3. *Cromarty B.J. and Hooper C.W.* (1997) *Increasing the throughput of an existing hydrogen plant*, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.22, No.1, pp.17-22.

4. Патент РФ №784148, МКИ В01J 8/04. Способ двухступенчатой каталитической конверсии углеводородного сырья / Сосна М.Х., Харламов В.В., Семенов В.П., Кондращенко В.Д., Алексеев А.М. - 17.02.93 г.

5. *Evans T.* / *Least cost approaches to ammonia plant efficiency*, *Nitrogen*, 232, pp.41-52 (March-April 1998).

6. Справочник азотчика: Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. Синтез метанола. М.: Химия, 1967 - 492 с., ил.

7. *Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шенелев Е.Т.* Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984 - 240 с., ил.

8. Патент РФ №2096313 В01J 8/02. Способ получения синтез-газа. / Грунвальд В.Р., Долинский Ю.А., Пискунов С.Е., Толчинский Л.С., Платэ Н.А., Колбановский Ю.А. - 1997 г.

9. *Кубиков В.Г.* / Новые промышленные технологии производства синтетических топливных и нетопливных продуктов из альтернативного природной нефти сырья: Доклад на совещании по новым топливно-энергетическим технологиям. М: ИНХС РАН, 26 ноября 1997 г.

10. *Азизов Р.И., Бабарицкий А.И., Демкин С.А., Животов В.К., Кротов М.Ф., Потапкин Б.В., Русанов В.Д.* Неравновесные плазменные процессы конверсии углеводородов // В сб: Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы / Под ред. Владимирова А.В., Лapidуса А.А. - М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. - С.92-105.

11. Кузнецов Л.Д., Дмитриенко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. М.: Химия, 1982. – 296 с., ил.
12. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. - Л.: Химия, 1979 – 176 с., ил.
13. Пат. № 3395982 (США). Synthetic Production of Ammonia / Didycz W.J., 1966.
14. Амелин А.Г. Технология серной кислоты. – М.: Химия, 1971 – 496 с., ил.
15. Бесков В.С. Химическая промышленность, 1990, №7, С.29.
16. Астановский Д.Л., Фадеева Т.В., Семенова Т.А. Химическая промышленность, 1998, №9. С.15-19.
17. Сергеев С.П., Дильман В.В. Радиальные каталитические реакторы // Химическая промышленность, 1982, № 8, с. 469-470.
18. Пат. № 1409120 (Франция). M. Haldor Frederik Alex Topsoe, 1965.
19. Пат. № 106304 (ЧССР). Zpusob a zarizeni k provadeni exotermnich reakci pri zvysenych teacich a teplotach, jako napr. syntezy amoniaku / Inz. ZDENEK BURES, inz. MIRKO BAUMANN a INZ. EDVARD VESELY. 1960.
20. Пат. № 106305 (ЧССР). Zpusob provadeni exotermnich reakci pri zvysenych tlacich a teplotach, jako napr. syntezy amoniaku. / Inz. ZDENEK BURES, inz. MIRKO BAUMANN, inz. EDUARD VESELY, inz.VLADIMIR STROUHAL, inz. JIRI HRIBAL a JOSEF SIROKY, vsichni PRAHA a inz.OTAKAR KAUTSY a JAN GERNY, oba LITVINOV. 1960.
21. Пат. № 115807 (ЧССР). Zpusob a zarizeni k provadeni katalytickych heterogennich reakci v pevnem lozi. / Inz. OTAKAR KAUTSKY, JAN CERNY, oba LITVINOV, inz. JAN VANDRIAK, BRATISLAVA, inz. MIRKO BAUMANN, inz. ZDENEK BURES a inz. EDVARD VESELY, vsichni PRAHA. 1961.
22. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Гос. науч.-техн. изд. хим. лит., 1960 – 832 с., ил.
23. Зингер Н.М., Тарадай А.М., Бармина Л.С. Пластинчатые теплообменники в системах теплоснабжения. - М.: Энергоатомиздат, 1995. – 256 с., ил.
24. Astanovsky L.S., Astanovsky D.L. Reactor for carrying out a catalytic processes, АСHEMA, International Meeting on Chemical Engineering and Biotechnology 23rd Exhibition Congress, Frankfurt

Engineering and Biotechnology 23rd Exhibition Congress, Frankfurt am Main, Germany, 9-15 June, 1991, P. 17.

25. *Astanovsky D.L., Astanovsky L.Z., Raikov B.S. and Korchaka N.I.* (1994) Reactor for steam catalytic hydrocarbon conversion and catalytic CO conversion in hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol.19, No.8, pp.677-681.

26. *Astanovsky D.L. and Astanovsky L.Z.* The advanced process for steam catalytic conversion of hydrocarbons in hydrogen production, HYPOTHESIS II, International Symposium, Grimstad, Norway, Hydrogen Power: Theoretical and Engineering Solutions, Kluwer Academic Publishers, 1998, pp.129-136.

27. *Astanovsky D.L. and Astanovsky L.Z.* / Revolutionary reactor, *Nitrogen*, 232, pp.33-39 (March-April 1998).

28. *Astanovsky D.L.* / Advanced process for H₂ production by steam conversion of hydrocarbons, National Hydrogen Association, V.3, № 2, Spring 1998, p.10.

29. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* / Энергосберегающее компактное производство водорода // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2000, №5, С.7.

30. *Astanovsky D.L. and L.Z. Astanovsky* / Synthesis gas production by steam catalytic natural gas conversion under increased pressure, HYPOTHESIS IV, Hydrogen Power – Theoretical and Engineering Solutions, International Symposium, Stralsund, Germany, 9-14 September 2001, Proceedings, Volume 3, pp. 434-440.

31. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* Новая конструкция теплообменного аппарата // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2003, №4, С.13.

32. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* Реактор новой конструкции для проведения каталитических процессов // Катализ в промышленности, 2004, №3, с.37-43.

33. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* / Новая российская GTL-технология // Нефть и газ Евразия, 2005, №11, с.52-56.

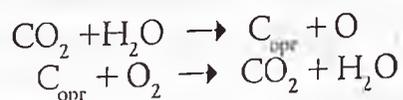
34. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* Высокоэффективный аппарат для очистки газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение, 2003, №8, с.36.

АНТРОПОГЕННЫЕ И ПРИРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЭМИССИИ И ПОТРЕБЛЕНИЯ CO₂

Введение

С некоторых пор топливно-энергетический комплекс в различных странах мира оказывается не столько обеспечивающий индустриальное и сельско-хозяйственное развитие этих стран и жизнеобеспечение их населения, сколько становится источником угрозы глобального изменения климата планеты из-за выбросов так называемых «парниковых газов». В число этих газов входят в первую очередь углекислый газ и метан. При этом выбросы CO₂ по объёму намного превосходят выбросы остальных газов. Гипотеза «парникового эффекта» стала фундаментом международной политики в области охраны природной среды планеты. Благодаря этому угольная промышленность в целом и предприятия, использующие энергию угля или перерабатывающие его в иные виды топлива, оказываются в самом эпицентре этих политических столкновений из-за того, что именно они являются, в конечном счёте, главными «поставщиками» основного парникового газа.

Однако для того, чтобы оценить, насколько действительно индустриальные выбросы, прежде всего образующиеся при сжигании угля, грозят ростом мировой концентрации CO₂, следует рассмотреть всю совокупность антропогенных и природных процессов образования этого газа. Нельзя забывать, что CO₂ является пищей растений и полное его отсутствие в атмосфере привело бы к гибели всего живого. Тем более что биологические циклы углерода и кислорода взаимосвязаны:



В результате в атмосфере останется ровно столько кислорода, сколько $C_{орг}$ выведено из круговорота и захоронено (депонировано).

Поэтому обсуждение возможной роли индустриального выброса CO_2 и других «парниковых газов» в глобальных природных явлениях не имеет особого смысла без рассмотрения их природных циклов. Применительно к газовым продуктам, переходящим в атмосферу, совершенно очевидна недостаточность принципа «от колыбели до могилы», приложимого к полному циклу жизни твердых продуктов производства, поскольку местом «захоронения» газов является атмосфера планеты.

Хотя интерес к процессам эмиссии и поглощения CO_2 и связан в последнее время в основном в связи с предполагаемой ролью его в глобальном изменении климата, тем не менее анализ источников и величин антропогенной эмиссии CO_2 различными странами и группами стран мира и даже различными регионами стран должен представлять интерес в разных аспектах, а именно

- экономическом
- технологическом
- экологическом и, наконец,
- политическом.

В связи с этим в настоящей работе проведён анализ данных по индустриальным выбросам в России и других странах с целью получения информации о связи эмиссии CO_2 с эколого-экономическими характеристиками различных стран. Кроме того, рассмотрены составляющие природного цикла CO_2 в России с целью определения места антропогенного фактора в общем цикле углерода в виде CO_2 .

1. Мировые индустриальные выбросы CO_2

Ниже рассматриваются статистические данные Всемирного банка [1] по целому ряду характеристик отдельных стран мира и их групп. Основным критерием, используемым для классификации стран, является размер валового национального дохода (ВНД) на душу населения. По уровню ВНД выделяются следующие группы стран (табл. 1).

Таблица 1
 ГРУППЫ СТРАН С РАЗНЫМИ УРОВНЯМИ ДОХОДОВ
 (по данным Всемирного банка для 208 стран мира)

Доход	Население, млн чел.	Подошный ВНД, долл. США	Страна
Низкий	2505,9	Не выше 745	Узбекистан, Украина, Молдова, Грузия, Индия
Ниже среднего	2163,5	Не выше 2975	Россия, Турция, Румыния, Китай
Выше среднего	503,6	Не выше 9206	Латвия, Чехия, Чили, Словакия, Польша
Высокий	957,0	Выше 9206	США, Финляндия, Португалия, Израиль

В таблице. 1 приведены примеры стран, входящих в различные группы. В справочнике статистические данные рассматриваются также для суммы первых трёх групп (развивающиеся страны) и для суммы второй и третьей групп (страны со средним доходом).

Технологический аспект проблемы

На рис. 1 представлено изменение суммарных выбросов CO_2 при переходе от одной группы стран к другой при выборе в качестве независимой переменной величину потребление электроэнергии на душу населения. Наблюдается монотонное возрастание выбросов CO_2 с ростом уровня этой величины. Это указывает на то, что независимо от использования в разных странах различных видов источников энергии, включая атомную, основным её источником являются уголь и углеводороды. И понятно, что какой-либо прогресс как развитых, так и развивающихся стран невозможен без усугубления мировой ситуации с эмиссией CO_2 .

Зависимость выбросов CO_2 различными странами в отдельности от суммарного потребления электроэнергии населением этих стран (рис. 2 в отличие от рис.1), обнаруживает существенный разброс данных, хотя в целом тенденция к росту выбросов CO_2 с ростом потребления электроэнергии несомненно сохраняется. Увеличение разброса данных (рис. 2 по сравнению с данными рис. 1) объясняется различиями в источниках энергии и при-

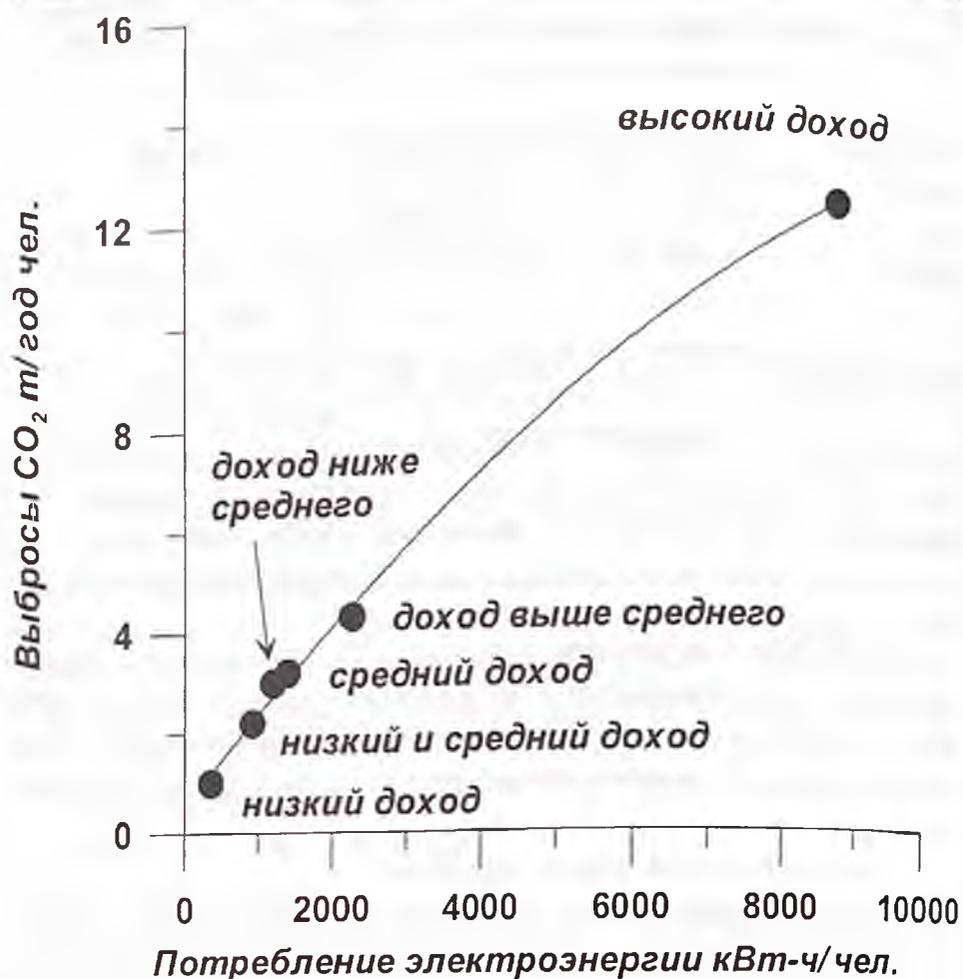


Рис. 1 Взаимосвязь удельных выбросов CO₂ и удельного потребления электроэнергии по группам стран.

роде топлива, использующихся в разных странах, а также из-за различия в технологиях выработки электроэнергии на тепловых станциях в этих странах.

Например, выпадение Таджикистана из общего ряда в более благоприятную сторону, с точки зрения выбросов CO₂, может быть объяснено использованием в этой стране в качестве топлива природного газа.

Ещё больший разброс статистических данных наблюдается на рис. 3, на котором взаимосвязь выбросы CO₂ — потребление электроэнергии проанализирована уже в дифференциальном виде в расчете на душу населения. Здесь еще резче проявляются различия в технологиях выработки электроэнергии и природе исполь-

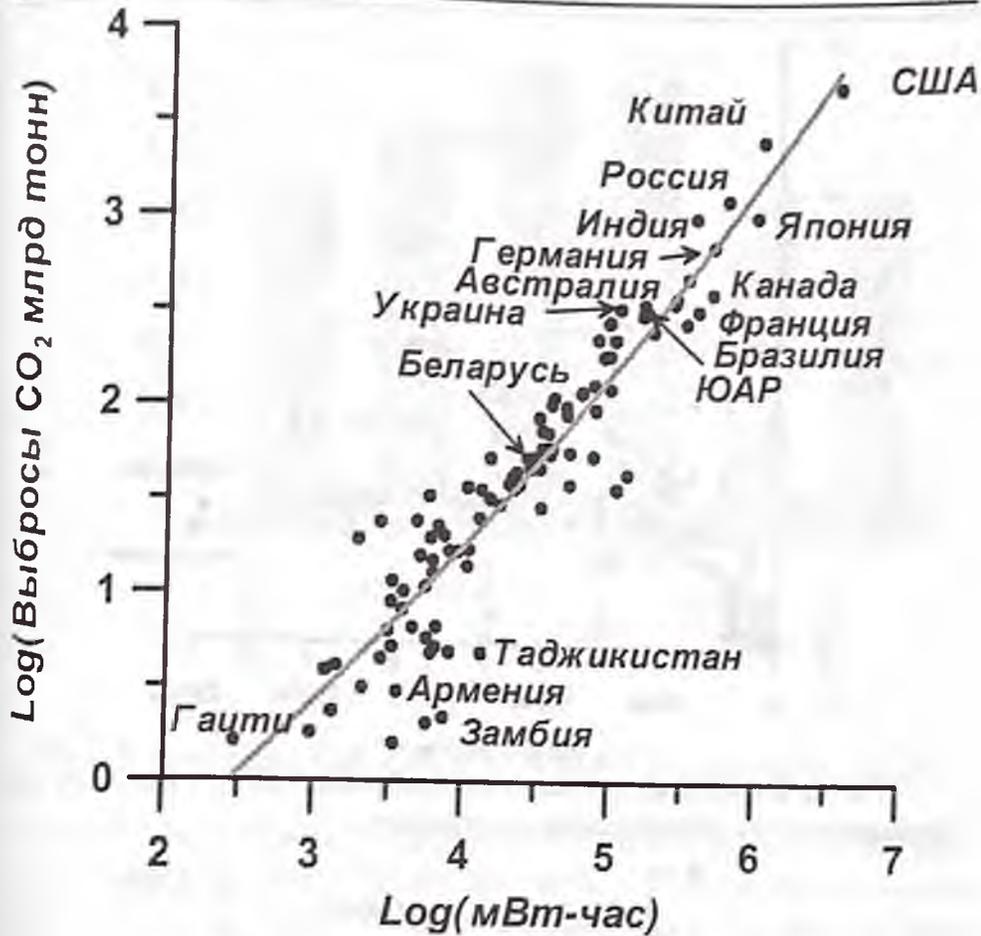


Рис. 2. Соотношение выбросов CO₂ и выработки электроэнергии для 107 стран мира.

зубеного топлива. Так, низкие выбросы CO₂ Швецией, Норвегией и Исландией при высоком энергопотреблении в этих странах объяснимы скорее всего не только высокими технологиями выработки электроэнергии, но и тем, что эти страны в качестве топлива используют исключительно природный газ.

Величины выбросов CO₂ для различных стран в среднем растут также и с ростом в этих странах валового внутреннего продукта (ВВП) (рис. 4), что непосредственно указывает на связь индустриальной эмиссии CO₂ с уровнем экономического развития.

Уровень технологий при использовании углеродсодержащего топлива и в производстве цемента, отражает такой показатель, как выбросы CO₂ (кг) в расчёте на 1 долл. ВВП. Из рис. 5 видно, что

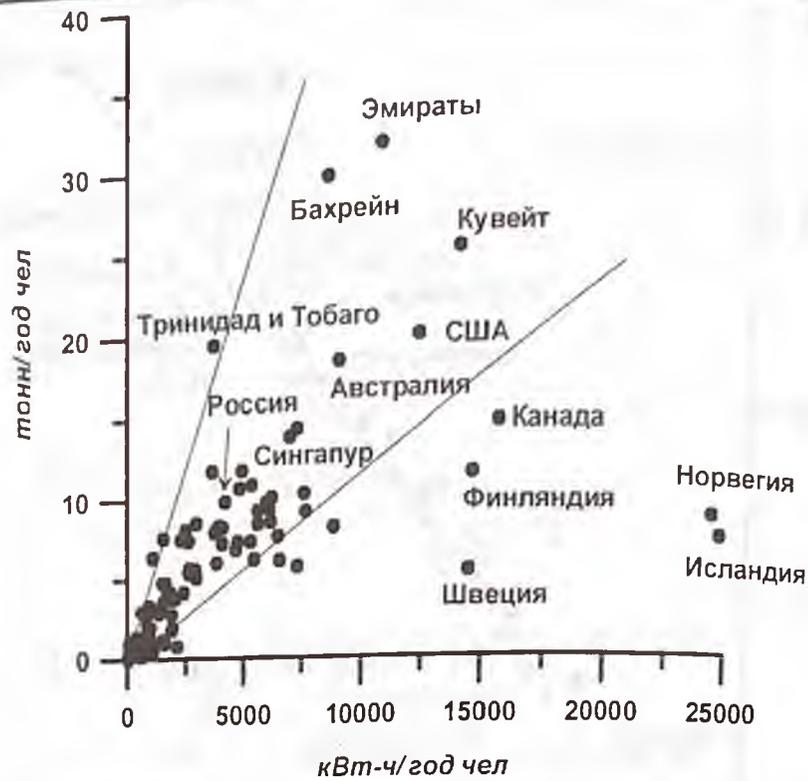


Рис. 3. Взаимосвязь удельных выбросов CO_2 с удельным потреблением электроэнергии по странам.

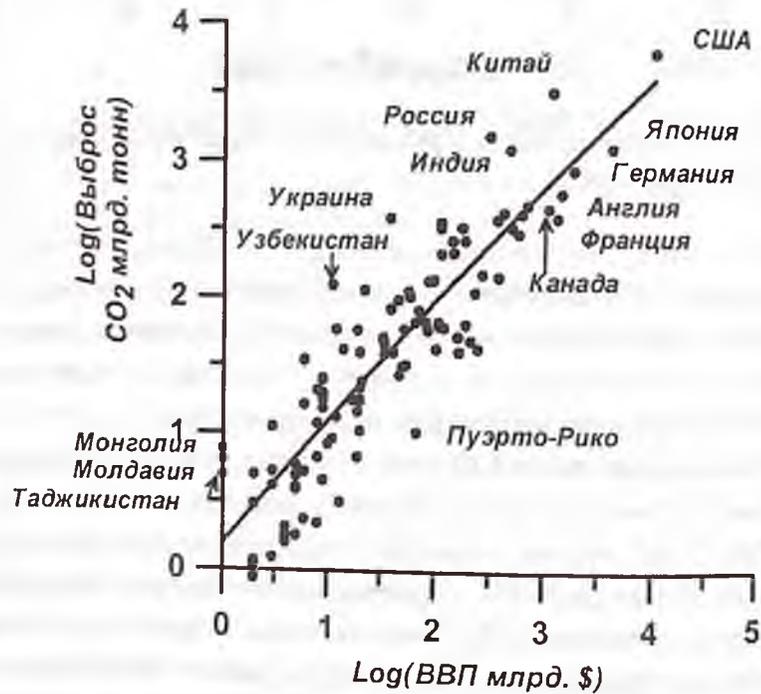


Рис. 4. Соотношение выбросов CO_2 и ВВП для 113 стран мира.

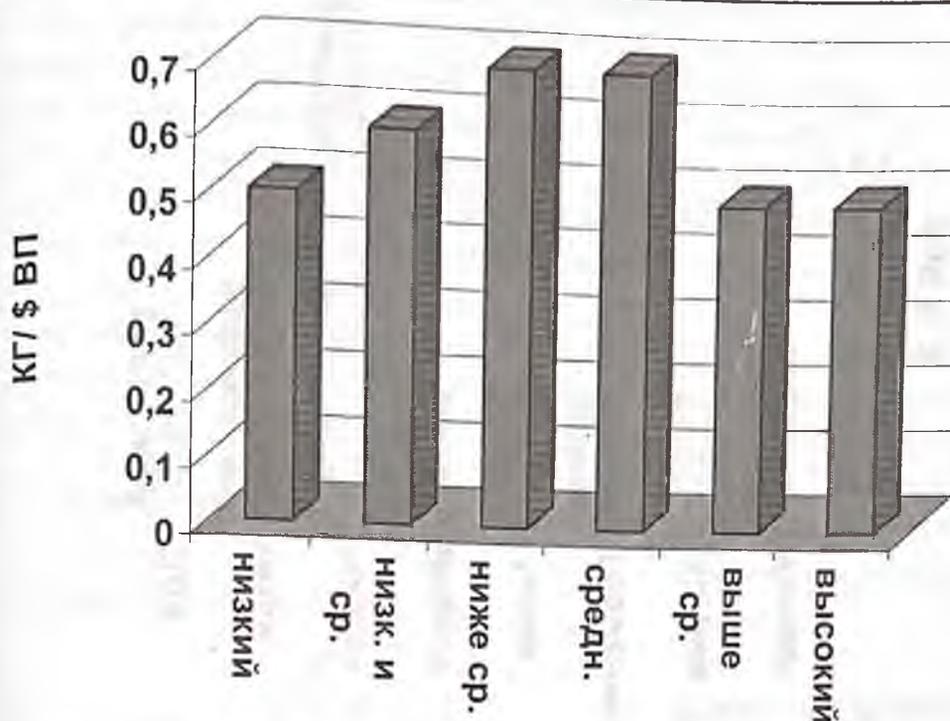


Рис. 5. Выбросы CO₂ (кг) на 1 \$ ВВП по группам стран.

эта величина по группам стран колеблется в незначительных пределах в интервале 0,4 – 0,8 кг/долл. ВВП. Столь же незначительно она изменяется и по отдельным странам, хотя, как будет показано ниже, некоторые страны выходят значительно из групповых показателей.

На рис. 6 приведены данные по удельным выбросам CO₂ в расчете на 1 долл. ВВП для стран с наивысшим уровнем суммарных выбросов этого газа. Видно, что из этих стран только Россия значительно превышает среднемировые значения удельных выбросов.

Экологическая составляющая величин выбросов CO₂. Если бы во всех странах мира существовали сходные экологические стратегии, опирающиеся на равновесие промышленных отходов, в частности выбросов CO₂ и экологических ресурсов, то можно было бы ожидать пропорциональности промышленных отходов – выбросов CO₂, экологических ресурсов. На рис. 7 показана взаимосвязь величин суммарных выбросов CO₂ от площади лесов, проведенный по группам стран мира с разными уровнями ВВП на душу населения. Действительно, для большинства групп

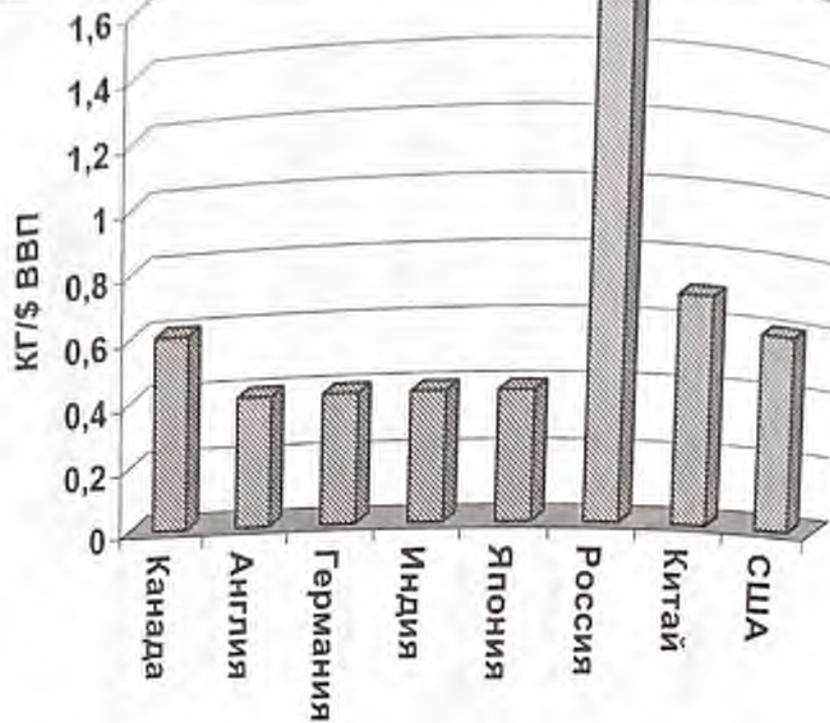


Рис. 6. Выбросы CO_2 (кг) на 1 \$ ВВП для стран с наибольшим выбросом газа.

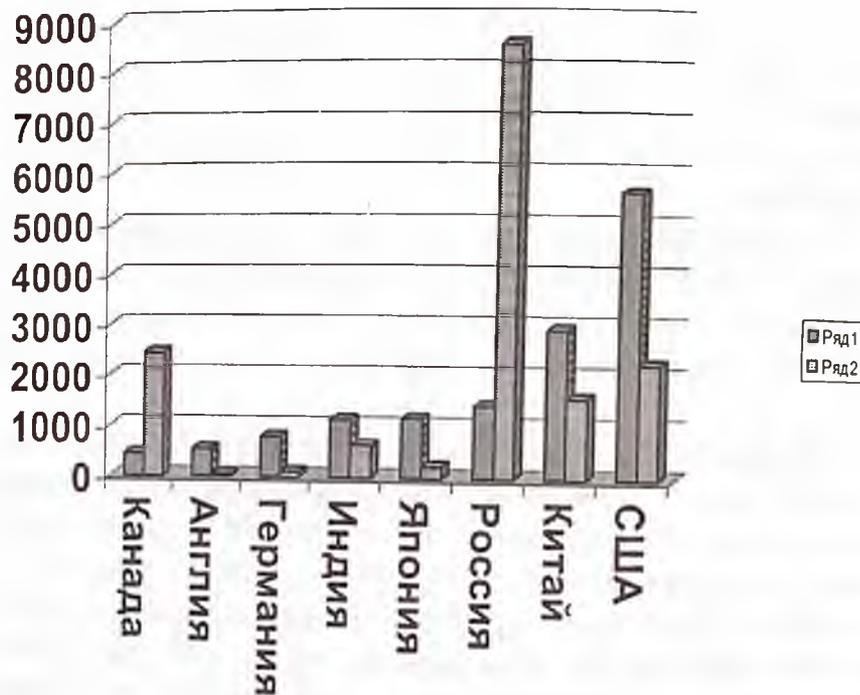


Рис. 7. Соотношение суммарных выбросов CO_2 и лесных площадей по группам стран.

стран наблюдается практически прямая пропорциональность выбросов CO_2 наличию лесных площадей. Это означает, что эти страны придерживаются сбалансированной индустриальной политики — ограничения антропогенной нагрузки на единицу ландшафта. При этом интересно, что величина такой нагрузки для этих групп стран оказывается примерно одинаковой и равной $399 \text{ т CO}_2 / \text{км}^2$ лесной площади. Однако из рисунка 7 видно, что не для всех групп стран справедлив такой вывод. Из указанной общей закономерности резко выпадает группа стран с самым высоким доходом на душу населения. Для этих стран средняя нагрузка на ландшафт оказывается равной $1465 \text{ т CO}_2 / \text{км}^2$, или более чем в 3,5 раза выше, чем для остальных стран. Совершенно очевидно, что эта группа стран в развитии своей индустрии использует экологические ресурсы других стран.



Рис. 8. Суммарные выбросы углекислого газа (млн. тонн) и лесные площади (тыс. га) для стран с наибольшими выбросами CO_2 .

Из сравнения экологических характеристик стран, наиболее загрязняющих атмосферу земли CO_2 (рис. 8), видно, что только Россия и, в меньшей степени, Канада располагают экологическим потенциалом, соответствующим их выбросам CO_2 .

Политический аспект проблемы. При обсуждении общей «загазованности» планеты естественно определить круг стран, вносящих наибольший вклад в коллективный выброс в атмосферу CO_2 . Если рассматривать вместе Европу и Россию, то оказывается, что в целом плотность выбросов CO_2 в расчёте на единицу поверхности территории оказывается наибольшей для стран западной Европы. Если рассматривать в целом весь мир, то можно выделить 8 стран, в наибольшей степени загрязняющих атмосферу CO_2 , среди которых две страны – США и Китай – резко выделяются по интенсивности выбросов. Россия в этом списке идёт третьей. Представляется естественным, чтобы именно эти страны задавали тон в подготовке и заключении международных соглашений в области ограничений выбросов CO_2 . Однако пока этого не происходит.

2. Выбросы CO_2 промышленностью России

Выше было показано, что Россия входит в число стран с наибольшими выбросами CO_2 и наивысшим среди этих стран уровнем выбросов его в расчёте на 1 долл. ВВП (табл. 2).

Таблица 2
Страны с наибольшими выбросами CO_2 в расчёте на 1 долл ВВП

Страна	Кг CO_2 / долл ВВП	Уровень доходов
Эстония	1,4	Выше среднего
Йемен	1,4	Ниже среднего
Кувейт	1,4	Выше среднего
Казахстан	1,5	Ниже среднего
Россия	1,6	Ниже среднего
Азербайджан	1,8	Низкий
Бахрейн	2,0	Высокий
Туркмения	2,1	Ниже среднего
Украина	2,1	Низкий
Узбекистан	2,2	Низкий
Мексика	5,7	Высокий

Из таблицы видно, что среди всех стран мира имеется весьма небольшое количество государств (11), вдвое превышающих средний мировой уровень выбросов в расчете на единицу ВВП. (Россия занимает в этом списке 5 место. Половина из этого списка — бывшие республики СССР). Это можно объяснить тем, что в недавнем прошлом для всех них была характерна крайняя расточительность ресурсов и прежде всего топлив.

Если сравнивать уровень выбросов CO_2 в расчёте на 1 долл. ВВП в ряду стран — наибольших загрязнителей, то видно (см. рис. 6), что Россия в ряду основных «производителей» CO_2 выделяется резко, чем среди стран, указанных в табл. 2, и занимает 1 место по выделению CO_2 на единицу валового продукта.

Общая годовая индустриальная эмиссия CO_2 в России за последние 15 лет существенно уменьшилась (рис. 9) [2] за счет двух факторов — деградации промышленности и изменения состава топлива, используемого в целом в стране.

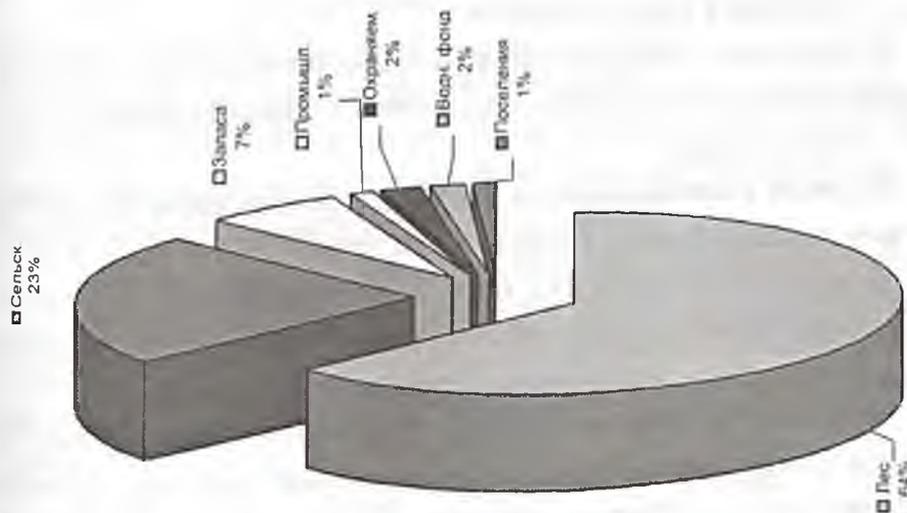


Рис. 9. Промышленная эмиссия в России по годам

Природные эмиссия и сток углекислоты и кислорода, находящиеся в атмосфере, обусловлены двумя основными биологическими процессами — дыханием растений и фотосинтезом.

Дыхание растений происходит главным образом путем окисления углеводов. Например, окисление глюкозы можно записать как



Видно, что при окислении углеводов выделение углекислого газа эквивалентно потреблению кислорода. На свету дыхание перекрывается фотосинтезом. Но в темноте дыхание становится единственным процессом. Наиболее интенсивно дышат молодые части растений — на порядок интенсивнее, чем старые. При повышении температуры в интервале 10-20 °С интенсивность дыхания возрастает в 2-3 раза на каждые 10 °С. При отрицательных температурах достаточно интенсивное дыхание наблюдается только у хвойных пород деревьев.

Фотосинтез — процесс обратный дыханию, заключающийся в образовании органических соединений — прежде всего углеводов — из CO_2 и воды.

Разность в интенсивности процессов фотосинтеза и дыхания отвечает накапливаемой биомассе растения.

Подавляющая часть CO_2 образуется микробами в процессе разложения органического вещества, синтезированного растениями, для наземных систем вклад животных не превышает 3 %.

Основным источником CO_2 на территории России является дыхание почвы, вкладывающееся из корневого дыхания, дыхания микроорганизмов (грибов и бактерий), почвенных животных. В Институте почвоведения и фотосинтеза РАН на основе имеющихся данных прямых измерений был проведен учет дыхания почвы и впервые составлена карта-схема в масштабе 1:15 000 000. Суммарная величина почвенного дыхания составила 3,12 Гт С/

год, что в 8 раз превышает промышленную эмиссию и в 9,5 раза эмиссию CO_2 предприятиями Минтопэнерго [3].

Определение средних величин потоков CO_2 в атмосферу по основным типам почв всех почвенно-климатических зон России показало, что средняя скорость продуцирования CO_2 за вегетационный период резко различными по своим свойствам почвами варьирует в относительно небольших пределах от 1,54 до 2,44 г $\text{CO}_2/\text{м}^2$ в сутки, но абсолютные величины эмиссии соответствуют продолжительности вегетационного периода и составляют 500-8000 кг $\text{C-CO}_2/\text{га}$ в год.

Участие корневого дыхания в общем дыхании почвы составляет 10-70% в зависимости от типа ценоза, периода вегетации, влажности почвы.

Вклад зимней эмиссии углекислоты в годовой поток не превышает 12%. Дыхание почвы закономерно усиливается с севера на юг [3].

4. Природное депонирование CO_2

Сток CO_2 в различные ботанико-географические формации. В глобальных процессах регулирования состояния окружающей среды, биологического разнообразия и формирования запасов пресной воды исключительную роль играют российские леса, луга и болота, глобальная значимость которых отражена и в ряде международных документов.

В табл. 3 приведены депонирующие мощности различных ботанико-географических формаций [3]. Видно, что суммарный сток углекислоты всеми ботанико-географическими формациями равен 4,4 Гт $\text{C}/\text{год}$ и на порядок превышает индустриальный выброс всех предприятий России.

Накопление углерода происходит на равнинах, в то время как горные области бедны депонированным углеродом. Северная Европа и в первую очередь Россия представляют величайшую равнину мира. Общее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в почвах и торфах России составляет 296 146 Мт, из них 80% приходится на равнинные территории.

Таблица 3
 Деponирующая мощность различных ботанико-географических формаций [3]

Ботанико-географ. формация	Площадь, га	Удельный годовой сток Т С/га в год	Суммарный сток, МтС/год
Тундра	253,6	0,75	190,2
Лесотундра	246,9	1,25	308,9
Болота	50,6	2,00	101,2
Северная тайга	19,5	2,00	384,9
Средняя тайга	241,2	3,00	723
Южная тайга	212,6	4,00	850,2
Лиственные леса	121,7	5,00	608,5
Луга	146,7	2,70	396,1
Лесостепи	40,6	4,50	182,7
Степи	27,6	4,00	110,4
Полупустыни	7,5	2,10	15,8
Водоёмы	4,5	0,4	2,9
Пашня	133,6	4,00	534,4
Сумма	1707,5		4409

Содержание CO_2 в атмосфере северного полушария подвержено значительным сезонным колебаниям с амплитудой, уменьшающейся к экватору. Это вызвано поглощением углекислоты экосистемами бореальной зоны в летний, вегетационный период. В зимний период происходит трансграничное натекание CO_2 . Отсюда следует значительная роль экосистем увлажненного пояса северного полушария (Россия, Канада, Скандинавия) в регулировании содержания CO_2 в атмосфере. Сток углерода определяется разностью между поглощением его зелёными растениями при фотосинтезе и выделением его при дыхании корневыми системами [3,4].

Способность каждой ботанико-географической формации к депонированию углерода может характеризоваться тремя параметрами:

- годовым стоком углекислоты;
- общим объёмом депонированного углерода;
- средней продолжительностью сохранения депонированного углерода.

Общее представление о размерах различных ботанико-географических формаций на территории России можно получить из рис. 10 [5], на котором отражено распределение земельного фонда России. Из этого рисунка видно, что основной формацией является лес.

Рассмотрим характеристики различных формаций.

Леса России [5]. Леса России занимают 22% лесов мира. Общая площадь лесного фонда и земель, не входящих в лесной фонд (земли Минобороны России и городские леса), составляет 1 178,5 млн га, или 69% территории России. Покрытые лесной растительностью земли занимают 774,2 млн га, из них 769,8 млн — лесной фонд. Общий запас древесины в лесах — 81,9 млн куб м, в

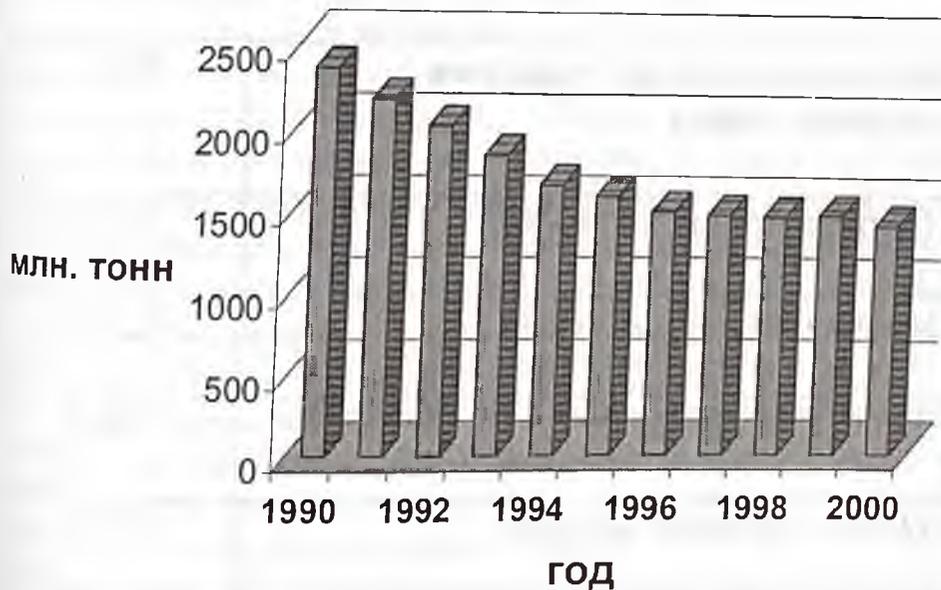


Рис.10. Распределение земельного фонда России на 01.01.2002 г.

том числе спелых и перестойных насаждений – 44,1 млрд куб м, из них хвойных – 34,6 млрд куб. м. Годовой общий средний прирост древесины в лесах составляет 910 млн куб. м, средний прирост древесины на 1 га покрытой лесной растительностью площади – 1,2 куб.м в год. В целом по России лесистость равна 45,3%. По данным государственного учёта лесного фонда, по состоянию 1 января 2001 г. в ведении МПР РФ находилось 1113,8 млн га, или 94,5% площади всех лесов России (табл 4) [5].

Таблица 4

Площадь земельного фонда России и запас древесины в лесах, находящихся в ведении МПР РФ [5]

Показатель	Млн га
Общая площадь земель лесного фонда	1 113,8
Покрытые лесной растительностью земли	722,19
В том числе с преобладанием хвойных пород	508,6
Твердолиственных пород	17,6
Мягколиственных пород	123,0
Запас древесины	745,4
Общий средний прирост	910,6
Фонд лесовосстановления	33,1

Годовой сток углекислот. Из табл. 3 видно, что наибольшая доля в годовичном стоке углекислоты в природную среду России приходится на леса, прежде всего тайгу.

Россия занимает территорию, располагающуюся преимущественно между 50 и 75 гр. с. ш. в области увлажненного пояса северного полушария с превышением осадков над испарением в континентальном поясе, проходящем через Северную Евразию и Северную Америку. Для атмосферы этого пояса характерно наличие сезонных колебаний содержания CO_2 , обусловленных деятельностью лесной зоны, и доходящих до тропиков и сильно сглаженных в океаническом южном полушарии, где отчетливо прослеживается общая тенденция возрастания CO_2 [3,4].

Для наземных экосистем функционирование их в качестве источников или стоков CO_2 определяется балансом между фотосинтетической продукцией органического углерода и выделением CO_2 при дыхании и деструкции $\text{C}_{\text{орг}}$. Накопление $\text{C}_{\text{орг}}$ в экосистемах в течение продолжительного времени является прямым доказательством того, что данная экосистема служила стоком углекислоты. Поскольку отношение CO_2 / O_2 при фотосинтезе и дыхании близко к 1, то можно утверждать, что экосистемы с высоким содержанием $\text{C}_{\text{орг}}$ как в живой биомассе, так и в устойчивом органическом веществе служили не только глобальным стоком углекислоты, но и глобальным источником кислорода атмосферы. Избыточная масса кислорода, поступающая в атмосферу, эквивалента захораниваемому $\text{C}_{\text{орг}}$. В таком случае запасы древесины должны соответствовать, по крайней мере как минимум, аккумулятивному углероду, образованному из атмосферного CO_2 [3,4]. Наибольшие запасы древесины и соответственно депонированного углерода находятся в восточных районах страны. Запасы депонированного углерода в лесах России оцениваются в 37,5 млрд т [5], что соответствует связыванию 137,5 млрд т CO_2 .

Однако по запасам древесины можно судить лишь о нижней границе накопленного в лесных экосистемах углерода. Надо принимать во внимание депонирование углерода лесным опадом (подстилкой) и болотами лесной зоны, учет которых как минимум в 2,5 раза (250%) повышает оценку общего стока углекислоты на территории России. При этом нельзя забывать также, что

сток CO_2 определяется не на основе деятельности отдельных групп организмов, а на уровне экосистем. Внутри каждой экосистемы существует свой цикл образования - разложения углеродсодержащих соединений. Для цикла CO_2/O_2 имеет значение не только фотосинтез, но и деструкция синтезированного органического углерода [4].

Количественная оценка газообмена по углекислому газу и кислорода для лесных экосистем была произведена на основе известной формулы фотосинтеза с учётом автотрофного и гетеротрофного дыхания. Данные расчетов разницы между поглощением и продукцией углекислого газа для ячеек 150×150 км [6]. Было показано, что для всей территории России поглощение CO_2 лесными экосистемами преобладает над эмиссией CO_2 . Почвенная эмиссия CO_2 вне вегетационного периода составляет $1/3$ годовой. При этом максимальная разность этих величин наблюдается для частей территории России с наиболее благоприятным климатом. Точно такие же расчёты были проведены и по кислородному балансу. Видно, что для всей территории России выделение кислорода превышает его поглощение. Общая картина в этом случае примерно та же, что и в случае CO_2 - баланса. Общий итог расчётов:

суммарный баланс по CO_2 — 1 789,0 млн т поглощенного газа
суммарный баланс по O_2 — 129,9 млн т выделенного газа.

Общая масса депонированного углерода

Средняя длительность сохранения углерода в древесине лесов. Средняя длительность сохранения углерода в древесине российских лесов ориентировочно принимается равной 100 лет. Однако здесь следует, по-видимому, учитывать и то, что значительная часть спиленных деревьев — сучки, ветки — сжигается на месте или остаётся гнить на лесоповале. Например, расчётная лесосека Архангельской обл. составляет 21 млн куб. м в год [7]. В настоящее время из-за спада производства в лесоперерабатывающей промышленности реально добывается около 10 млн куб. м в год. При этом на делянках остаётся 0,5 млн куб. м отходов в виде сучьев. При разделке хлыстов на нижних складах остаётся еще около 13% отходов, т.е. 1,3 млн куб. м. При дальнейшей переработке древесины в отходы в виде опилок и некондиционной щепы попадает еще около 14% пиловочника, что составляет 1,22 млн куб. м в год.

При этом дополнительно появляются древесные отходы в виде коры в количестве 0,87 млн куб. м в год. Таким образом, в этом комплексе ежегодно образуется 3,39 млн куб. м древесных отходов. Кроме того, наряду с промышленной рубкой леса ведут санитарные рубки, а также зачистки леса вдоль автомобильных и железных дорог, линий электропередач и др. Объём этих рубок только в Архангельской обл. составляет примерно 200 тыс. куб. м в год. В итоге накапливается около 4,8 млн куб. м древесных отходов с энергетическим потенциалом 7,6 млн Гкал/г. Все эти отходы, из-за отсутствия технологий использования их для получения товарной продукции, либо сжигаются, либо (значительно чаще) остаются гнить в лесу.

Учитывая большую роль российских лесов в формировании атмосферы на планете, следует проявлять, по-видимому, большее беспокойство о сохранности их массы и структуры.

Серьезную угрозу лесам России создает ситуация с лесными пожарами. Так, компенсация воздействий на углеродный баланс лесных пожаров на площади в один миллион гектаров (среднегодовой уровень горимости для России) требует создания 5 млн га новых лесонасаждений. В Сибири и на Дальнем Востоке пожары являются определяющим фактором состояния лесного фонда. На рис. 11 приведены данные по лесным площадям, пораженным пожарами за последние годы. Из этих данных видно, что наиболее уязвимы восточные районы России, в которых доля горелых площадей достигает 1/3 от общей территории лесов.

В целом лесные пожары достигают такого уровня, что в целях снижения содержания углекислоты в воздушном бассейне России экономически значительно более выгодно предотвращение пожаров, чем борьба с промышленными выбросами CO_2 . Однако при продолжающемся экономическом кризисе и дефиците федерального бюджета решение вопроса с выделением необходимых средств на профилактику и тушение лесных пожаров к сожалению осуществляется несвоевременно и в недостаточных объемах.

В 2001 г. в лесном фонде Российской Федерации возникло 20,9 тыс. лесных пожаров, а пораженная ими площадь лесов составила 869 тыс. га.

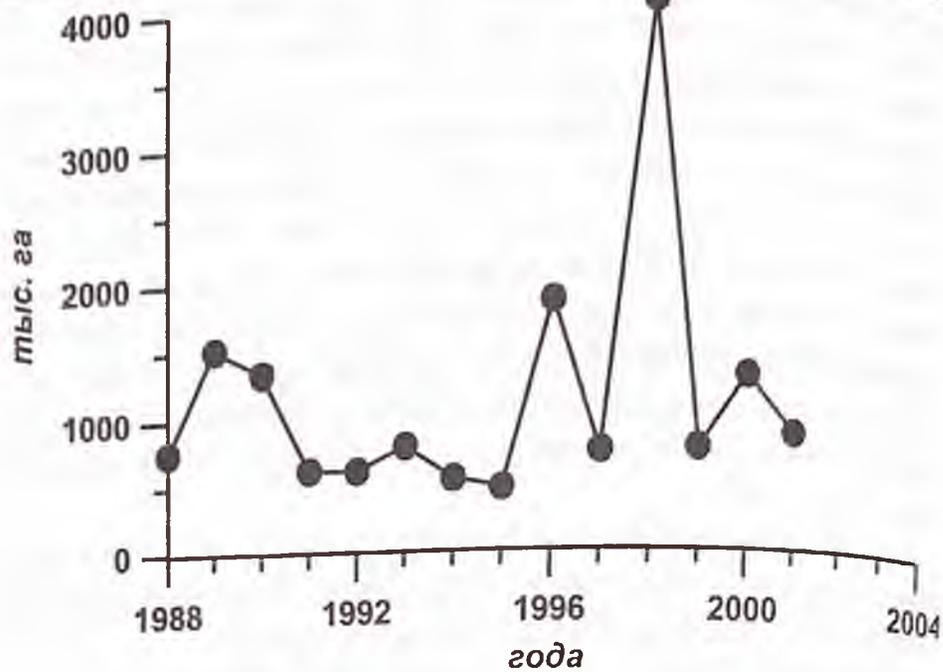


Рис. 11. Данные по лесным площадям, пораженным пожарами за последние годы.

Ущерб от лесных пожаров по Российской Федерации составил в 2001 г. 2,9 млрд руб. При этом уничтожено 16512,8 тыс. куб м древесины на корню, погибло 73,3 тыс. га молодняка [8].

Неудовлетворительное финансирование противопожарных мероприятий усугубляется недостатками организационного характера. Разделение на зоны авиационной и наземной служб, ответственных за пожаротушение, не способствует объединению их усилий в борьбе с лесными пожарами. Почти полностью расформированы специализированные механизированные отряды, хорошо себя зарекомендовавшие в предыдущие годы. Дефицитные средства порой чаще тратят не на финансирование тушения пожаров, а на наблюдения за пожароопасной обстановкой, которые реально могут осуществляться за счет использования аэрокосмических средств. В этих условиях положение усугубляет отсутствие должной ответственности руководителей лесхозов и управлений лесного хозяйства за находящийся в их ведении лесной фонд.

Другая проблема в сохранении лесов — вырубка их. Наибольшее влияние рубок леса на экологическую обстановку наблюда-

ется в центре Европейской России, в Поволжье и Волго-Вятском р-не [10]. А сокращение объема рубок затронуло наименее хозяйственно освоенные регионы как внутри страны (Сибирь), так и внутри отдельных регионов (в дальних и труднодоступных угодьях). Безусловно, сказались трудности с транспортировкой и организацией сбыта. Соответственно экологические последствия сокращения лесозаготовок сказались в и без того малонарушенных, удаленных лесах. В то же время обратной стороной этого процесса явилась относительная концентрация рубок в местах легко доступных для транспорта. Из всех способов транспортировки особенно сильно упали перевозки леса в плотах, то есть вывоз из глубинных районов.

В масштабах страны наблюдалась существенная разница в темпах спада рубок главного пользования и рубок ухода. В отдельных регионах различия динамики этих процессов еще более значительны. В лесодефицитных районах, например в Черноземье, рубки ухода выросли. Прочие рубки (куда попадают рубки при землеотводах под дачное и иное строительство) возросли также в Волго-Вятском районе и в Поволжье. Та же картина наблюдается и внутри экономических районов. Так, в Центральном районе упали объемы всех видов рубок, но в его наиболее безлесной. Орловской обл. отмечается рост рубок ухода и сохранение прочих. Сходный эффект дают Астраханская и Волгоградская обл. в Поволжье, Оренбургская обл. в Уральском экономическом районе.

Причина процессов активизации рубок в хозяйственно освоенных регионах и наиболее ценных пород кроется в порочной практике совмещения в одном органе (учреждении, предприятии, лесхозе) функций госконтроля и хозяйственной деятельности. При этом производственная деятельность лесхозов осуществляется на исключительно льготных условиях по сравнению с другими лесопользователями, поскольку госконтроль за правилами лесопользования выполняют сами лесхозы. Такой «самоконтроль» совершенно не препятствует органам лесного хозяйства в проведении рубок ухода с явно выраженной коммерческой целью, в результате чего такие рубки справедливо именуется «рубками дохода». По оценкам международных экспертов, неучтенный объем лесозаготовок в основных лесозаготовительных регионах России достигает 40% [14-16].

Тундра, лесотундра и болота. Площадь земель под

водой и болотами составила на 1 января 2002 г. 225,8 млн га, или 13,2% всего земельного фонда Российской Федерации, в том числе под водой 71,8 млн га, под болотами - 154 млн га. Площадь земель под водой, включая болота, возросла, что связано, в основном, с уточнением учетных данных, которое, в первую очередь, коснулось болот, расположенных в зонах распространения оленьих пастбищ, которые ранее учитывались как отдельные угодья [16].

Земли под водой и болотами присутствуют во всех категориях земель. Наиболее значительные площади земель, занятых реками, озерами, водохранилищами, относятся к категории земель водного фонда - 27,2 млн га, в лесном фонде их - 18,2 млн га, в категории земель сельскохозяйственного назначения - 13,2 млн га.

Больше всего болот в категории земель лесного фонда (110,5 млн га), много заболоченных земель в категории земель сельскохозяйственного назначения (25,9 млн га) и запаса (13,8 млн га).

Из табл. 3 видно, что тундра, лесотундра и болота являются вторыми по значимости в процессе стока углекислоты после лесов. Однако для этих ботанико-географических формаций оказывается важным другое — прочность и долговременность депонирования углерода.

Строго говоря, конечным резервуаром парниковых газов может служить только мертвое органическое вещество, выводимое из цикла углерода (истинный сток). Накопление органического углерода в живом веществе, включая древесину, при надлежащем масштабе времени может рассматриваться лишь как временное. Так, для растительной биомассы время пребывания углерода в растительной массе около 10 лет, в древесине — около 100 лет, то время — пребывания депонированного углерода в указанных формациях значительно дольше.

Мощный сток CO_2 резервуар органического углерода представляют собой болота. Болотами в России ежегодно связывается и долговременно депонируется в торфе 45-50 млн т CO_2 из атмосферы. Но при глобальном потеплении климата связанный углерод может освободиться в первую очередь за счет мелкоотторфованных земель лесной зоны, где процессы торфообразования имеют неустойчивый характер [3,4].

Ранее болота изучались главным образом как ресурсы тор-

фа, но для рассматриваемых целей важны и мелкоотторфованные земли. Поэтому площадь и типы болот в этом плане следует оценить точнее. Запас углерода в болотных экосистемах около 113,5 Гт С — почти втрое больше, чем в лесах. Углерод болот России составляет примерно 1/3 от мирового запаса в экосистемах этого типа. Возраст углерода в торфе болот бореальных лесов приближается к 10 000 лет, вдвое больше, чем в тропических и в 10 раз больше, чем в суходольных лесах. Следует заметить, что региональной функции болот как стоков углерода, источника метана, регулятора гидрологического режима придавалось ранее совершенно недостаточное значение.

Ключевой процесс в цикле углерода наземных систем представлен образованием устойчивого органического вещества из отмершей биомассы. Устойчивость — понятие условное и зависит от состояния экосистемы. Изменение этого состояния приводит к резкому выбросу углерода и стабилизации на новом уровне — как при распашке целины или осушении болот, вырубке леса [3,4].

Неорганический сток углекислоты. В качестве неорганических стоков CO_2 следует назвать образование карбонатов при выветривании силикатных пород и закрепление углерода в карбонатах почв засушливой зоны. В степной зоне помимо стока CO_2 , обусловленного фотосинтезом растений, действует мощный внутрипочвенный сток углерода за счет образования карбонатов, составляющий 8-50% от общего его запаса в почве. Причем изотопные соотношения показывают, что эти карбонаты не унаследованы от материнской породы, а сформировались внутри почвы.

В целом можно сделать вывод, что роль «легких планеты» принадлежит не тропическим странам, а странам влажного умеренного климата, где работает холодная ловушка для углерода.

Заключение

Анализ литературы, отражающей состояние природной среды России и её роли в эмиссии и стоке углекислоты показал, что Россия является подлинным аккумулятором атмосферной CO_2 . Природные потоки CO_2 несопоставимо велики по сравнению с индустриальными, и поэтому основная проблема в рамках глобального уменьшения содержания углекислоты это не угнетение

российской промышленности, а всемерная защита всех ботанико-географических формаций России.

Исследование цикла углерода на территории России показало, что, в противоположность распространенному мнению, не страны тропического пояса, а Россия является крупнейшим в мире поглотителем CO_2 — основного парникового газа [3]. Сравнение скоростей антропогенной эмиссии CO_2 и природного стока этого газа на территории России и всей Европы показывает, что страны Западной Европы являются источниками CO_2 , а Россия — поглотителем его. Связь же проблем глобального изменения климата с антропогенным выбросом в атмосферу так называемых «парниковых газов» на сегодня установлена не в большей степени, чем в свое время была установлена «научно обоснованная» связь понижения уровня Каспийского моря с существованием залива Кара-Богаз-Гол. Слишком много известных и ещё больше неизвестных факторов влияют на климат планеты, что можно было бы решить её простым чисто политическим путём [17].

Литература

1. Состояние окружающей среды. 2003. Статистический справочник Всемирного банка. Весь мир, 2004, 236 с.
2. www.igse.comcong.ru.
3. Воздействие глобальных изменений на биосферу; Отв. ред. Н.П.Лаверов. М.: НПО «АЛЬКОР», 1995.-60 с.
4. Россия в условиях глобальных изменений окружающей среды и климата/ Н.Д.Добрецов, А.В.Николаев, Г.С.Голицин, Г.А.-Заварзин, Ю.А.Израэль, С.Г.Пегов. М.: ИСА РАН, 1994. — 47 с.
5. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 2001 году». Государственный центр экологических программ, 2002.
6. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1994 году». М.: Центр международных проектов, 1995, 340 с.
7. Мюллер О.Д. Перспективы энергосбережения и использования биотоплива в коммунальном секторе Архангельской области, Энергетика и окружающая среда: Сб. материалов. М.,2002. с. 147.
8. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1992 году»//ЕВРАЗИЯ, 9(17), 1993, 340 с.
9. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1993 году». М.: Центр международных проектов, 1994, 236 с.
10. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1995 году». М.: Центр международных проектов, 1996, 458 с.
11. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1996 году». М.: Центр международных проектов, 1997, 540 с.
12. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1997 году». М.: Государственный центр экологических программ, 1998, 608 с.
13. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1998 году». М.: Центр международных проектов, 1999, 574 с.

14. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 1999 году». М.: Центр международных проектов, 2000, 580 с.

15. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 2000 году». М.: Центр международных проектов, 2001.

16. Государственный доклад «О состоянии окружающей природной среды Российской Федерации в 2001 году». М.: Центр международных проектов, 2002.

17. Кондратьев К.Я., Демирчян К.С. Климат Земли и «протокол Киото» Вестник Российской академии наук. Т. 71, №11, 1002 (2001).

В.С. Арутюнов
Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова Российской академии наук

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПЕРЕРАБОТКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

(к итогам VII Международного симпозиума по конверсии природного газа - NGCS7)

В июне 2004 г. в г. Далянь (КНР) прошел очередной, 7-ой Симпозиум по конверсии природного газа, организованный при спонсорской поддержке крупнейших мировых компаний в области добычи и переработки нефти и природного газа, а также Китайской академии наук. Этот крупнейший мировой форум в области переработки природного газа и легких углеводородов с 1987 г. традиционно проводится раз в три года. Почти пятьсот зарегистрированных участников из 26 стран представили более 100 устных и 90 стендовых докладов. 120 работ полностью опубликованы в 147-ом томе одного из наиболее престижных изданий в области катализа — «Studies in Surface Science and Catalysis». К сожалению, несмотря на стратегическую роль переработки природного газа для России, являющейся мировым лидером по объему его ресурсов и добыче, ни одна отечественная нефте- или газодобывающая компания, ни одна государственная или академическая структура не проявила интереса к работе симпозиума.

Основные темы симпозиума (в скобках показано число опубликованных в сборнике работ по каждому разделу) заметно отличаются от предыдущих:

Промышленные процессы, экономика, технологическая демонстрация и коммерциализация (12).

Производство водорода из метана, метанола и других источников (7)

Производство синтез-газа (23).

Синтез углеводородов по Фишеру — Тропшу (20).

От синтез-газа к химическим продуктам (13).

Каталитическое горение (7).

От природного газа к химическим продуктам (25).

Легкие углеводороды: получение и конверсия (13).

Особый интерес вызывали работы по промышленной реализации и коммерциализации процессов переработки природного газа, промышленной демонстрации технологических и экономических возможностей разрабатываемых технологий, получению новых химических продуктов на основе природного газа. Подавляющая часть представленных исследований и все работы в области промышленной реализации процессов конверсии природного газа базируются на его предварительной конверсии в синтез-газ. Не удивительно, что вопросам разработки и оптимизации промышленных процессов получения синтез-газа, фактически определяющим экономику современных GTL-технологий, уделялось центральное внимание. В отличие от прошлых симпозиумов, только единичные работы касались таких популярных ранее тем, как окислительная димеризация метана, прямое окисление метана в метанол и формальдегид, активация метана в неравновесной плазме и СВЧ-разряде, гомогенный катализ и функционализация метана в галогенсодержащие продукты. Значительно больший интерес по сравнению с предыдущими симпозиумами вызывали вопросы расширения круга процессов и ассортимента продуктов, базирующихся на продуктах GTL-технологий. Это отражает явное стремление к расширению рынка GTL-продуктов как следствие признания неизбежного и скорого масштабного прорыва в области коммерциализации GTL-процессов.

Ниже приведены некоторые наиболее значительные, по мнению автора, результаты, приведенные в ходе работы симпозиума.

Активность в области разработки и реализации GTL-технологий

Активность в области разработки и реализации GTL-технологий постоянно растет. В настоящее время в мире рассматривается до 55 проектов суммарной производительностью около 2 млн барр/сут и общим потреблением газа 166 млрд куб. м/год. Около 20 крупнейших мировых компаний в области нефте- и газодобычи и переработки во главе с *ExxonMobil*, *Shell*, *BP*, *Eni*, *Conoco*, *Gasol* и др. проявляют высокую патентную активность в этой области (рис. 1). Но пока нет широкого внедрения новых процессов,

как, например, в области производства метанола, а также еще не ощущается настоятельное давление рынка, требующего заполнения образовавшейся ниши в поставках продукции, как в случае LNG. Выход на массовый рынок остается главной проблемой GTL-технологий, которые все еще крайне дорогостоящи и опробованы всего на нескольких предприятиях. Основные усилия сводятся к снижению затрат на стадии получения синтез-газа, на которую приходится примерно 60% общих капитальных затрат, в т.ч. к различным способам исключения или уменьшения использования дорогостоящего кислорода.

Получение синтез-газа

Наиболее заметным результатом последних лет является пуск в 2003 г. установки компании BP в Nikiski (Alaska) производительностью 300 барр/сут и стоимостью 86 млн долл. Это стало результатом многолетней программы компании в данной области общей стоимостью в 300 млн долл., что показывает масштаб затрат, на которые вынуждены идти крупные компании для получения заметной доли на будущем рынке газохимических технологий. Для снижения себестоимости получения синтез-газа и кап-

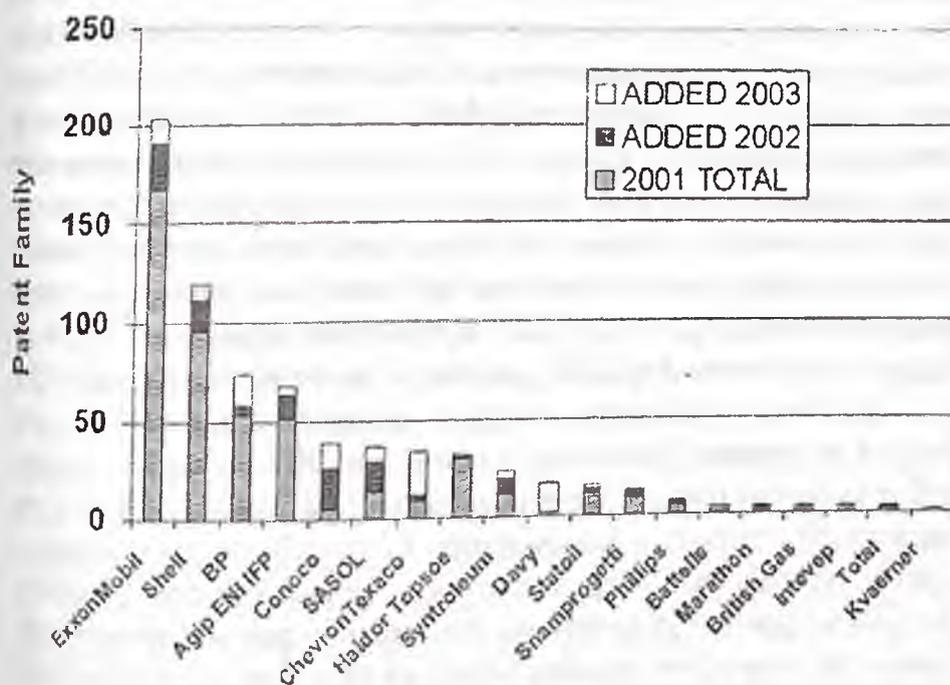


Рис. 1. Патентная активность энергетических компаний в области химической конверсии природного газа

затрат было принято решение использовать паровой риформинг, позволяющий обойтись без применения кислорода. Главным достижением считается создание новой конструкции узла парового риформинга, занимающего всего 1/4 площади стандартного агрегата аналогичной производительности и имеющего на 75% меньший вес. По мнению разработчиков, это кардинальным образом скажется на общем объеме капитальных затрат. Более компактные размеры узла риформинга позволяют повысить его термическую эффективность до 90% по сравнению с 60-70% в обычных аппаратах и существенно снизить капзатраты. Поэтому если при существующих технологиях уровень удельных капзатрат превышает 25 000 долл/барр. сут, то новая технология, как ожидается, позволит сделать его ниже 20 000 долл/барр. сут. При суточном потреблении газа на установке в 3 млн куб. футов (85 000 м³) и производительности по жидким продуктам 300 барр/сут (~42 т/сут) удельный расход газа составляет ~2000 м³/т жидкой продукции.

В 2002 г. на Хоккайдо (Япония) пущен пилотный завод производительностью 7 барр/сут, на котором были отработаны новый катализатор комбинированного CO₂/H₂O риформинга и основанный на нем процесс *Japan National Oil Corporation (JNOC)*. Используется трубчатый риформер, не требующий добавления кислорода. Получаемый синтез-газ сбалансирован по H₂ и CO для производства СЖУ, метанола и ДМЭ. При более низком молярном отношении CO₂/углерод и H₂O/углерод в подаваемом газе по сравнению с обычным процессом достигнуто более низкое потребление энергии. Ожидается, что применение данной технологии будет эффективно на небольших месторождениях с высоким содержанием CO₂, а также для переработки отходящих газов заводов по производству СПГ, имеющих высокое содержание CO₂.

В качестве реального прорыва, позволяющего снизить стоимость получения синтез-газа более чем на 30%, предлагается разработка специально созданной команды *ITM Syngas Team*, возглавляемой *Air Products* и включающей *ChevronTexaco*, *Ceramatec* и других партнеров, в сотрудничестве с Департаментом энергетики США. Группой разработана технология промышленного производства ион-проницаемых мембран (*Ion transport Membrane* – ИТМ) для получения синтез-газа. Использование керамических мембран позволяет совместить процесс генерации синтез-газа с

процессом сепарации воздуха, исключив из технологической схемы дорогостоящее оборудование для получения кислорода. Керамические ITM - мембраны, производимые из непористых многокомпонентных оксидов металлов, работают при температурах выше 800°C и давлениях до 400 psi (28 атм) с исключительно высоким потоком и селективностью по кислороду. Достигнут значительный прогресс в подборе материала, разработке конструкции и технологии изготовления мембран, нанесения на них катализатора, что является необходимыми шагами в коммерциализации ITM SynGas технологии. Отработана технология производства мембран. Экономические оценки показывают большие перспективы данной технологии. Предполагается последовательное масштабирование технологии на потоки вплоть до 15 млн куб. футов/сут, что рассматривается уже как пред-коммерческая демонстрация.

Интересным подходом является «микроканальная» технология (Microprocessing Technology – MPT) получения GTL-продуктов, разработанная *Velocys Inc.* и позволяющая резко повысить интенсивность тепло- и массообмена. MPT-риформер состоит из большого числа взаимно пересекающихся слоев микроканалов шириной менее 1 мм. Слои, в которых циркулирует теплоноситель или протекает процесс горения топлива, и слои, в которых протекают процессы конверсии природного газа с поглощением тепла, последовательно чередуются. Увеличение интенсивности теплообмена позволяет снизить размеры аппарата и сократить время реакции. Последнее обстоятельство особенно важно при паровом риформинге, т.к. процессы сажеобразования обычно идут значительно медленнее, чем сам риформинг. Поскольку MPT-реакторы работают в периоды менее 10 мс, это позволяет избежать сажеобразования, повысить продуктивность и снизить затраты. Работа в течение нескольких месяцев продемонстрировала стабильность MPT-риформера. При такой конструкции увеличение производительности достигается простым наращиванием числа слоев с микроканалами без необходимости масштабирования протекающих в них процессов. Принцип MPT-реактора применим и для последующих стадий FT-синтеза или синтеза метанола.

Производство ФТ-продуктов

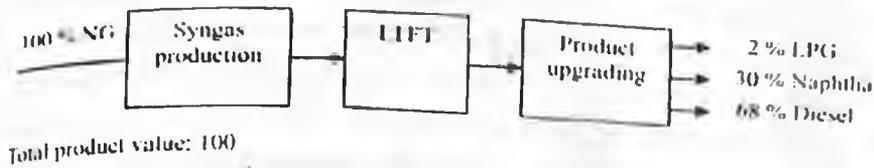
Наибольший интерес в области GTL-технологий в настоящее время вызывает использование нанесенных кобальтовых катализаторов в суспензионных реакторах (slurry phase reactors). По этой технологии создается завод в Ras Laffan, Qatar, использующий Sasol Slurry Phase Distillate (Sasol SPD) процесс для производства дизельного топлива и нефти. Тем не менее компания Sasol полагает, что перспективно и синергетическое производство широкой гаммы продуктов. До сих пор существовало представление, что будущие крупнотоннажные GTL-предприятия не могут ориентироваться на производство дорогостоящих, но относительно малотоннажных углеводородных продуктов из-за ограниченности их рынка. По этой причине, например Shell объявила в 1995 г., что создаваемые в будущем SMDS - проекты будут ориентированы на производство только топлив для транспорта. Однако существуют, по крайней мере, три продукта — этилен, пропилен и основа моторных масел, рынок которых достаточно велик для их производства в качестве сопутствующих GTL-продуктов.

Sasol полагает [2], что могут быть два подхода для крупнотоннажного производства ФТ-продуктов. Во-первых, может быть модифицирована схема на основе первичных продуктов, получаемых на нанесенных кобальтовых катализаторах для производства олефинов и основы моторных масел в качестве дополнения к производству дизельного топлива. Во-вторых, разработанный компанией ФТ-процесс на основе железных катализаторов по-прежнему может использоваться для дальнейшего увеличения производства дорогостоящих углеводородных продуктов с производством топлива в качестве сопутствующего продукта. Рассматриваются оптимальные схемы производства различных продуктов для разных типов ФТ-технологий, позволяющие из одного и того же объема природного газа получать более широкий ассортимент продукции, имеющий на 30 и даже 50% более высокую стоимость (рис. 2).

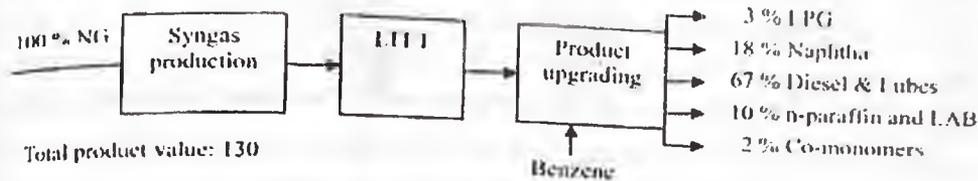
Производства метанола

В настоящее время метанол рассматривается как ключевой продукт газохимии и как «резервуар» природного газа благодаря возможности получения на его основе множества различных производных. Однако для этого необходимо значительное снижение

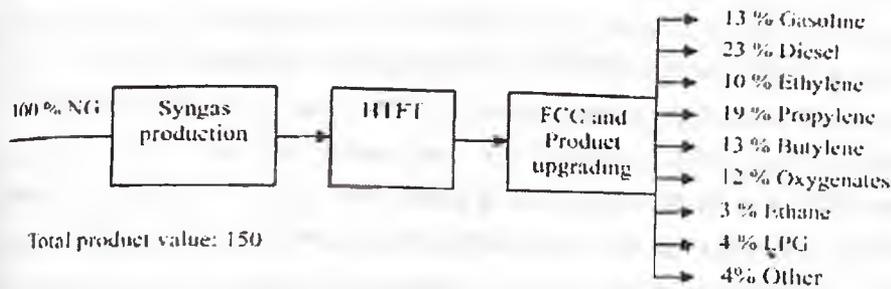
Sasol SPD™ process



Sasol SPD™ with chemicals co-production



Sasol HTFT with light olefins co-production



Sasol Integrated LFT and HTFT with chemicals co-production

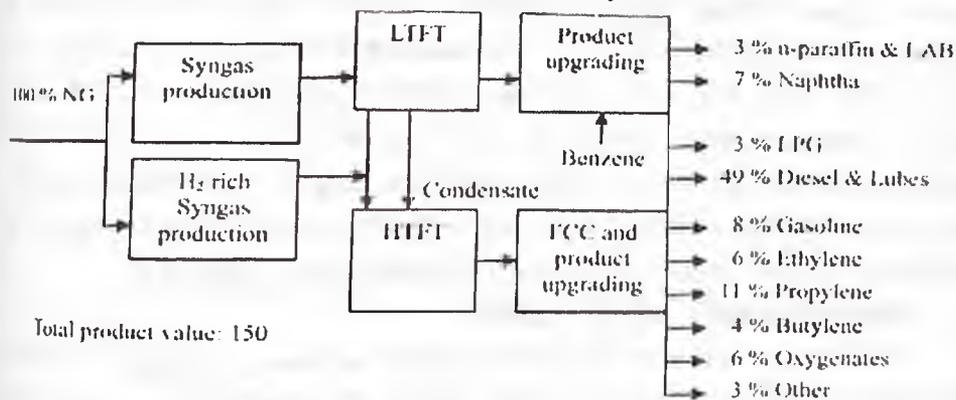


Рис. 2. Оптимизированные схемы ФТ-процесса [2], позволяющие получать из того же объема газа более широкий ассортимент более дорогостоящей химической продукции.

его себестоимости. В области производства метанола, так же как и в производстве СЖУ, доминирует тенденция к росту производительности единичных предприятий. BP и Methanex совместно создают по технологии *Lurgi* на Тринидаде завод по производству метанола «мирового» класса производительностью 5000 т/сут, или 1,7 млн т/год, который был пущен в конце 2004 г. Ожидается, что в течение ближайших пяти лет уровень мощности предприятия по производству метанола удвоится, достигнув 10 000 т/сут (4 млн т/год). При этом ставится амбициозная задача снизить стоимость поставки метанола с нынешних 150 до 100 долл/т, а в перспективе — и до 50 долл/т (рис. 3). По представленным оценкам (рис. 4), метанол может широко выйти на мировой рынок сырья для производства олефинов при себестоимости ниже 100 долл/т, на рынок транспортных топлив при себестоимости ниже 80 долл/т и на рынок энергетического топлива при себестоимости ниже 70 долл/т [4]. Пока основным способом достижения этих целей остается увеличение масштаба производства. Проекты *PetroWorld* в Катаре и Западной Африке с мощностью предприятий до 15 000 т/сут ориентированы именно на производство метанола-сырца для его последующего экспорта в качестве энергетического топлива. Были проведены исследования перспектив использования метанола в качестве топлива для газовых турбин. В настоящее время крупнейшие производители газовых турбин заверяют в возможности коммерческого использования в них метанола и ДМЭ. Оба вида топлива демонстрируют рекордную эффективность и очень низкую эмиссию вредных веществ. Таким образом, использование метанола только для генерации энергии и производства олефинов (МТО-процесс) уже способно превратить его в один из ведущих видов топлива и химического сырья [3].

Диметиловый эфир (ДМЭ)

ДМЭ, до недавнего времени далеко не самое важное из производных метанола, может стать одним из наиболее крупнотоннажных продуктов. Фактически ДМЭ по своим свойствам является синтетическим аналогом СНГ (LPG), обладающим к тому же такими привлекательными качествами, как высокое цетановое число и возможность легкой конверсии в водород. Работы фирм *Amoco* и *Haldor Topsoe* в начале 90-х годов инициировали интерес к этому продукту и различные программы разработки новых

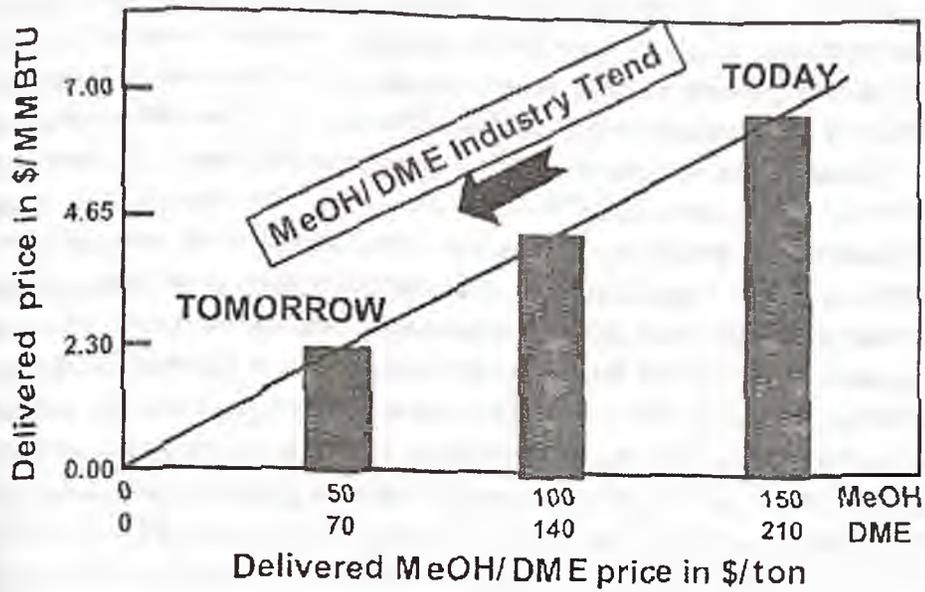


Рис. 3. Стратегические цели по снижению отпускной цены метанола и ДМЭ [3].

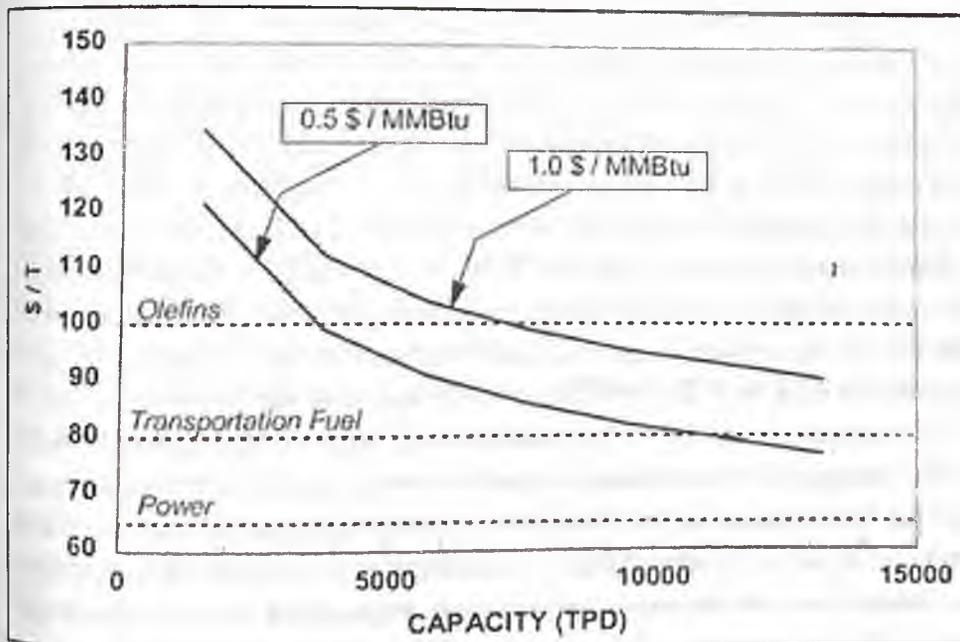


Рис. 4. Зависимость себестоимости метанола от мощности предприятия и ценовой порог его выхода на новые рынки [4].

технологий его производства и использования в качестве дизельного топлива, заменителя LPG и энергетического топлива. Лидирующей страной в этом вопросе является Япония с Japanese National DME Initiative на 2002-2005 гг. стоимостью 200 млн долл.

Стоимость получения ДМЭ и метанола очень близки, т.к. конверсия метанола в ДМЭ имеет очень высокий выход и низкую стоимость. Поэтому производство этих продуктов может быть интегрировано в пределах одного предприятия. В определенных условиях совместное производство метанола и ДМЭ из синтез-газа может оказаться более рентабельным, чем производство химически чистого метанола. Это стимулирует разработку новых каталитических систем для синтеза из них или их смеси различных продуктов. Показана возможность синтеза формальдегида CH_2O селективным окислением ДМЭ (селективность 80-98%, $T=500-550\text{ K}$), одностадийного синтеза диметоксиметана (ДММ) окислением ДМЭ или метанола (селективность и выход выше 80%, $T=453-513\text{ K}$), синтеза метилформиата селективным окислением метанола.

ДММ (диметоксиметан) и его гомологи

Другое недавно сформировавшееся интересное направление — получение более тяжелых, чем ДМЭ, полиэфиров. Такие привлекательные качества ДМЭ, как высокое цетановое число и низкая эмиссия вредных продуктов, в частности сгорание без образования сажи (из-за отсутствия С-С связей), нивелируются таким его недостатком, как газообразное агрегатное состояние. Из-за высокого давления паров он не может использоваться в качестве добавки к дизельному топливу. В связи с этим ВР в настоящее время изучает возможность использования в качестве таких добавок более тяжелых аналогов ДМЭ, полиоксиметиленов с общей формулой $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2)_x-\text{OCH}_3$. Эти продукты могут производиться из метанола, ДМЭ и формальдегида при температурах ниже 100°C путем каталитической дистилляции на кислотном катализаторе. Установлено, что смесь таких продуктов со значением x от 3 до 8, называемая ДММ₃₋₈, имеет подходящую температуру кипения для смешения с дизельным топливом и не требует каких-либо модификаций двигателя. Эта смесь имеет очень высокое цетановое число 76 и хорошую температуру вспышки 150°F . Добавление 15% ДММ в дизельное топливо на 50% снижает эмиссию твердых частиц [3].

Производство этилена и пропилена

Это одно из наиболее перспективных направлений по расширению рынка продуктов химической конверсии природного газа. Процесс МТО (methanol-to-olefins) первоначально был разработан фирмой *Mobil*, но в то время не был коммерциализирован.

Фирмы *UOP LLC* (США) и *Norsk Hydro* (Норвегия) представили совместную внедренную технологию конверсии природного газа в олефины через последовательные стадии получения синтез-газа и метанола (*UOP/Hydro MTO Process*) [5]. На стадии конверсии метанола используется катализатор, содержащий SAPO-34. При этом обеспечивается до 80% выхода этилена и пропилена при почти полной конверсии метанола. Последние доработки технологии позволяют достигнуть селективности образования этилена и пропилена до 85-90%. Процесс имеет большую гибкость в варьировании соотношения этилен/пропилен.

Технология была продемонстрирована на крупнотоннажном производстве в Норвегии, принадлежащем *Norsk Hydro*. Действующий процесс конвертирует метанол или ДМЭ в этилен и пропилен с селективностью по углероду 75-80%. В настоящее время разрабатывается крупнотоннажный МТО-процесс мирового класса. В процессе используются молекулярные сита SAPO-34, содержащие кремний, алюминий и фосфор. Малый размер пор (около 4) препятствует диффузии разветвленных углеводородов, что приводит к высокой селективности по низшим линейным олефинам. Другая важная особенность — их умеренная кислотность, что снижает побочный процесс образования парафинов и обеспечивает чистоту получаемых олефинов около 97% даже без разделительной колонны, облегчая получение олефинов полимеризационной чистоты.

Использование метанола-сырца с содержанием около 20% вес. воды дает определенное повышение выхода продуктов. Повышение давления способствует повышению доли пропилена. Другим важным регулировочным параметром является температура. Ее повышение увеличивает долю этилена в продуктах, но немного снижает общую селективность образования легких олефинов. Максимальная селективность в этилен и пропилен порядка 80% при их соотношении близком 1:1 достигается в области

температур 400-550°C. С учетом бутенов общая селективность достигает 90%. Высшие C_4 - C_{6+} олефины направляются на процесс ОСР (Olefin Cracking Process), где осуществляется их крекинг в этилен и пропилен. С использованием процесса ОСР селективность достигает 83% по сравнению с 77-78% без ОСР, а добавление реактора поднимает общий выход до 89%. Полные инвестиции в МТО/ОСР - комплекс, производящий 426 тыс. т/год этилена и 500 тыс. т/год пропилена полимеризационной чистоты оцениваются в 495 млн долл. [5].

На основе технологии UOP/Norsk Hydro для Нигерии фирмой Eurochem разработан проект производства полипропилена и полиэтилена из метанола/ДМЭ. Проектная производительность - 10 000 т/сут. Потребление метанола будет соответствовать примерно 10% его нынешнего мирового производства, однако этот объем позволит обеспечить производство полимеров всего на одном заводе мирового уровня [3].

Другая норвежская фирма Statoil, обладающая опытом создания и эксплуатации заводов по получению метанола из природного газа (Tjeldbergodden, 1997) и продуктов Фишера-Тропша (с 1986), создала в ЮАР (Mossel Bay, 2003) полупромышленную демонстрационную установку на основе собственной ФТ-технологии. В связи с этим Statoil сотрудничает с фирмами Lurgi и Borealis для демонстрации возможностей принадлежащей Lurgi технологии по конверсии метанола в пропилен (МТР). Создание такой технологии может существенно расширить существующий рынок метанола. МТР - процесс высокоселективен по пропилену и дает высокий выход пропилена на разработанном фирмой Lurgi цеолитовом катализаторе. Демонстрационная эксплуатация процесса на заводе по производству метанола фирмы Statoil началась в 2002 г. Результаты превзошли ожидания: при конверсии метанола >94% достигнут выход пропилена в 68% при цикле работы свыше 600 час. Для производства 500 тыс. т пропилена в год необходимо 1667 тыс. т/год метанола-сырца, который частично будет конвертироваться в ДМЭ и воду в адиабатическом пре-реакторе (рис. 5). В пре-реакторе используется высокоактивный и высокоселективный коммерческий катализатор, который дает на выходе смесь практически равновесного состава. Часть смеси метанол/ДМЭ/вода поступает в первый МТР - реактор. Для дальнейшего

разбавления смеси подается дополнительный пар. Более 99% метана и ДМЭ конвертируется в углеводороды, из которых пропилен является главным продуктом. Оставшаяся часть смеси из пре-реактора поступает во второй и третий МТР - реакторы, где конвертируется аналогичным образом [4].

Сравнение выхода олефинов на двух различных типах катализаторов, используемых в процессах, разрабатываемых двумя указанными выше группами компаний, показано на рис. 6. Кроме того, на рис. 7 показана возможность управления соотношением этилен/пропилен в процессе, использующем катализатор SAPO-34 [5].

На рис. 8 показана общая концепция развития газохимии на основе крупномасштабного получения синтез-газа, представленная фирмой *Lurgi* [6]. Помимо традиционных направлений производства аммиака и синтеза Фишера—Тропша в качестве третьего обширного направления рассматривается получение метанола с последующим производством широкого спектра химических продуктов и топлив.

К сожалению, отсутствие российских компаний среди разработчиков и потенциальных потребителей новых газохимичес-

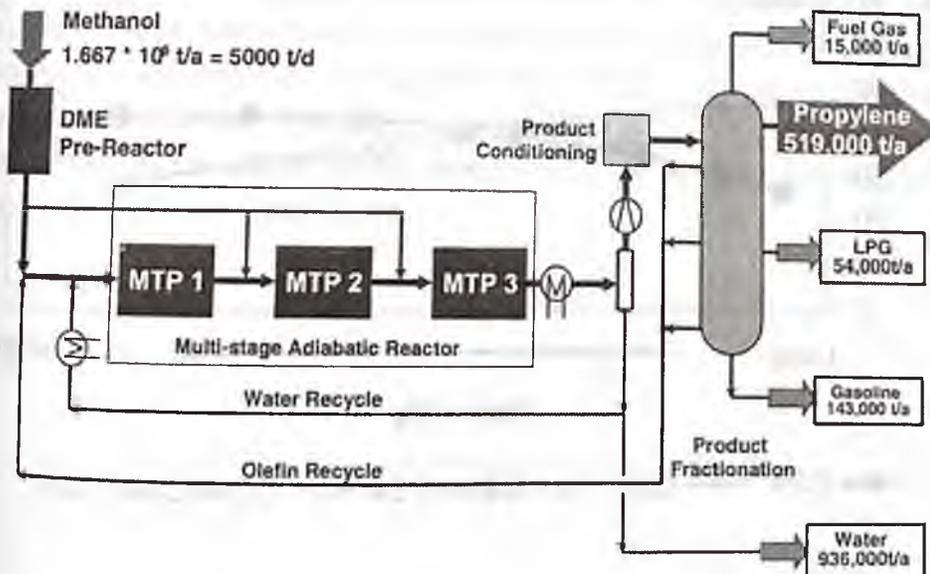


Рис. 5. Сопоставление выхода олефинов на катализаторах SAPO-34 и ZSM-5 [5].

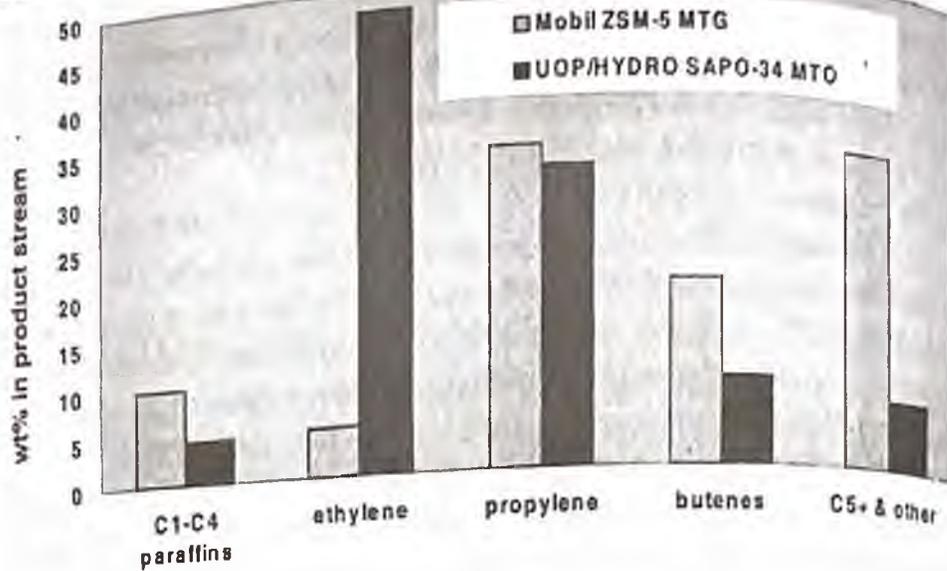


Рис. 6. Влияние жесткости процесса UOP-Нудро на выход олефинов [5].

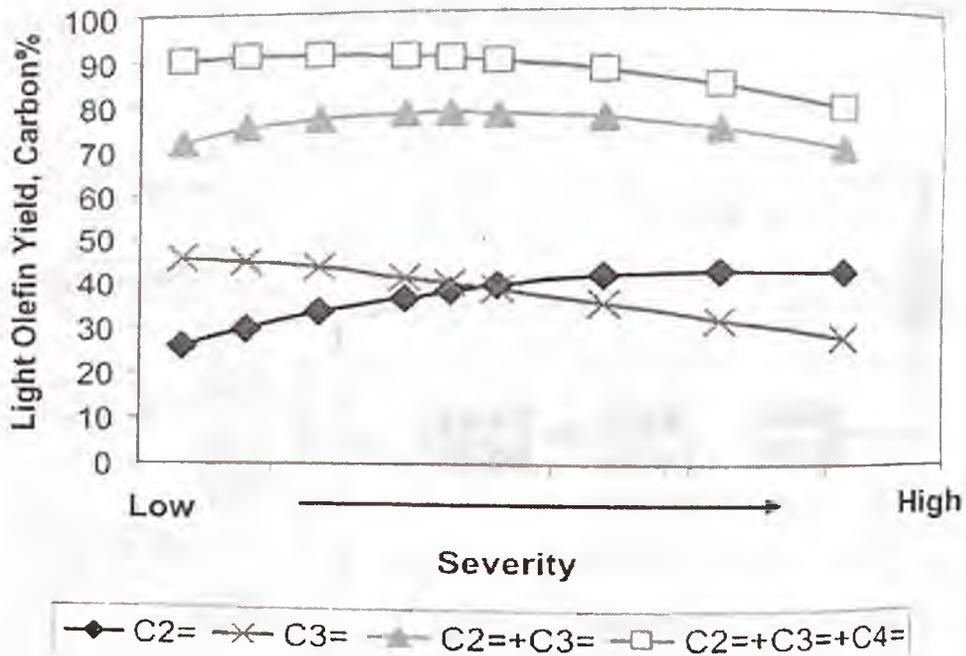


Рис. 7. Схема процесса МТРТ (конверсия метанола в пропилен) фирмы Lurgi [6].

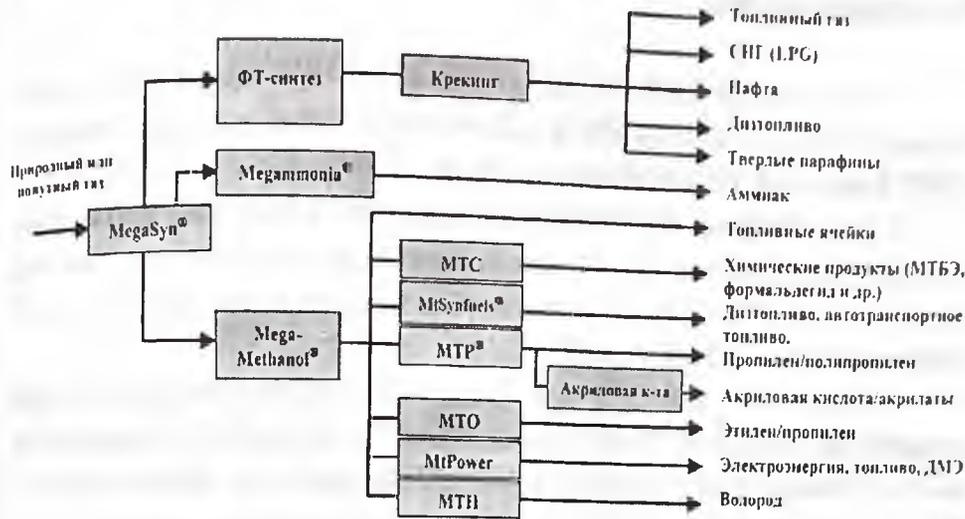


Рис. 8. Концепция крупнотоннажной газохимии фирмы Лурги [6].

ких технологий однозначно указывает на их ориентацию исключительно на экспорт сырых ресурсов. Это резко контрастирует с политикой подавляющего большинства стран—экспортеров углеводородных ресурсов, делающих сейчас ставку на переработку в пределах национальных границ не менее 50% добываемого углеводородного сырья. Высокие темпы роста собственной нефтехимической промышленности и производства полимеров, согласно прогнозам, уже в ближайшие годы позволят им захватить значительную часть мирового, в т.ч. американского рынка моторных топлив и химических продуктов. Политика же отечественных компаний обрекает Россию на роль сырьевого придатка не только Европы, но и бурно развивающейся, в т.ч. на базе российского сырья, Юго-Восточной Азии.

Литература

1. *Font Freide J.J.H.M.* Gas conversion — its place in the world. Natural Gas Conversion VII. Studies in Surface Science and Catalysis, v.147 X.Bao and Y.Xu (Editors). p.61-66.
2. *Steynberg A.P., Nel W.U. and Desmet M.A.* Large scale production of high value hydrocarbons using Fisher-Tropsh technology. Natural Gas Conversion VII. Studies in Surface Science and Catalysis, v.147 X.Bao and Y.Xu (Editors). p.37-42.
3. *Fleish T.H. and Sills R.A.* Large scale gas conversion through oxygenates: beyond GTL-FT. Natural Gas Conversion VII. Studies in Surface Science and Catalysis, v.147 X.Bao and Y.Xu (Editors). p.31-36.
4. *Olsvik O. and Odegard R.* Statoil's gas conversion technologies. Natural Gas Conversion VII. Studies in Surface Science and Catalysis, v.147 X.Bao and Y.Xu (Editors). p.19-30.
5. *Chen J.Q. et al.* Most recent development in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/HYDRO MTO process. Natural Gas Conversion VII. Studies in Surface Science and Catalysis, v.147 X.Bao and Y.Xu (Editors). p.1-6.1.
6. *Liebner W.* Methane — The promising career of a humble molecule. 7th Natural Gas Conversion Symposium, June 6-10, Dalian, China. Book of Abstracts. KN3.p.15-23.

**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ
В МИРОВОЙ ГАЗОХИМИИ**
(К итогам Международной конференции Gas-Fuel 05
14-16 ноября 2005 г., Брюгге, Бельгия)

В ноябре 2005 г. в бельгийском городе Брюгге состоялась первая международная конференция с коротким и выразительным названием Gas-Fuel 05. Для специалистов в области переработки углеводородов это словосочетание не требует разъяснений, являясь, наряду с популярной в последнее время аббревиатурой GTL (gas to liquid), принятым условным обозначением бурно развивающейся и крайне важной не только для нефте- и газохимии, но и для всей мировой экономики проблемы конверсии обильных ресурсов газообразных углеводородов в жидкое углеводородное топливо и химическое сырье.

Среди участников помимо Европы, США и ближневосточных стран были также широко представлены Китай и другие быстро развивающиеся страны Азии и Латинской Америки. От подобных конференций последних лет Gas-Fuel 05 отличалась, прежде всего, более явно выраженной направленностью на расширение использования газообразных углеводородов в качестве сырья не только для производства моторных топлив, но и широкого ассортимента химических продуктов. Показательно, что основными спонсорами и участниками конференции были именно крупные химические компании: *Bayer, Borealis, Eni, Haldor Topsoe, UOP, Total, Johnson Matthey Catalysis* и др., хотя в ее работе принимали участие и представили свои сообщения и исследовательские подразделения крупнейших нефтегазовых и нефтегазоперерабатывающих компаний *BP, ExxonMobil, Statoil, Shell, Sasol* и др.

Соответственно отличались состав участников и тематика представленных сообщений. Меньше была доля чисто научных исследований, но более широко, чем обычно, были представлены сообщения, отражающие взгляды руководства крупных фирм на перспективы и наиболее важные направления развития нефте- и газохимии. Особенно широко обсуждались перспективы разви-

тия нефте- и газохимии в Европе в связи с растущей зависимостью европейской промышленности от импорта углеводородного сырья и ростом цен на это сырье. Поскольку производство химических продуктов на 60% зависит от стоимости сырья и энергии, их постоянное удорожание приводит к постепенному упадку многих традиционных химических производств в Европе. Это привело к снижению за последние 10 лет (1992 — 2002) доли Европы в мировом производстве химических продуктов с 31% до 27 при росте доли Азии (без Японии) с 13 до 23% (рис. 1).

В связи с постоянным ростом стоимости добычи и удорожанием углеводородного сырья в старых регионах (Канада, США, Европа) наблюдается постепенное перемещение нефте- и газоперабатывающих мощностей в регионы с дешевым сырьем, прежде всего на Средний Восток. Так, если в Саудовской Аравии себестоимость добычи нефти всего 3 долл/барр., то в Северном море она уже достигла 15 долл/барр. Поэтому в США и Европе резко сократилось строительство новых мощностей по переработке нефти и газа и в ближайшие годы ожидается рост импорта ими не первичного сырья, а продуктов его переработки.

Такая тенденция - одно из наиболее явных проявлений глобализации мировой промышленности в сфере производства химической продукции и топлив. Появилась возможность оптими-

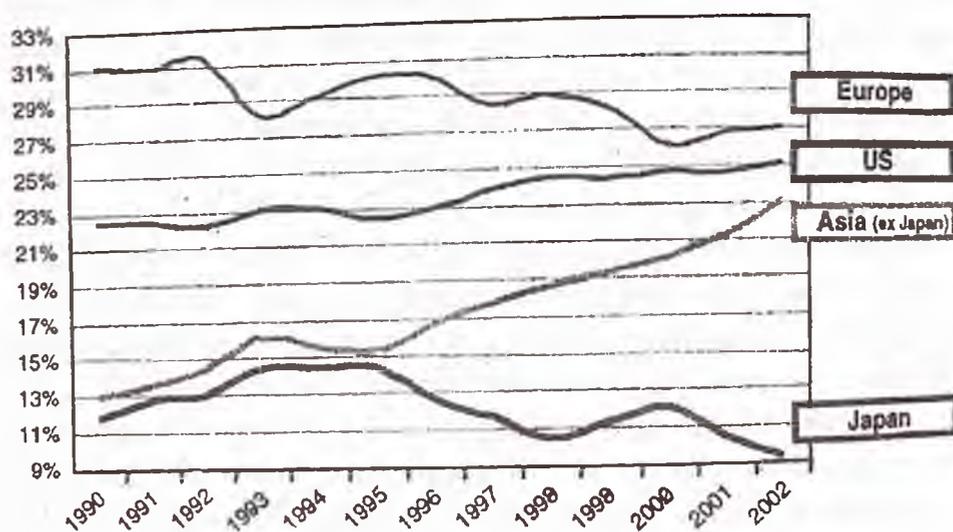
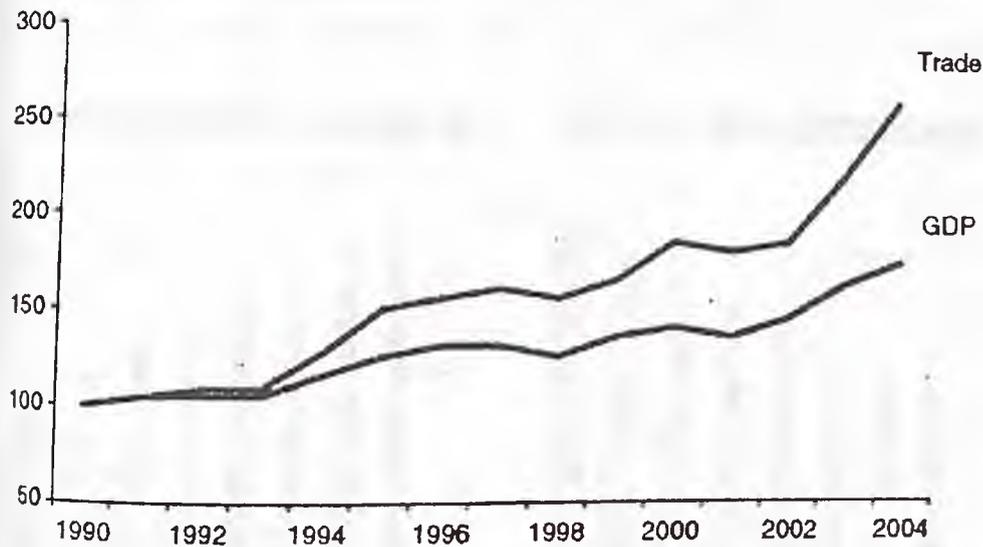


Рис. 1. Доля различных регионов мира в производстве химических продуктов (С. Van Camp. The future of the petrochemical industry in Europe. Catal.Today 106 (2005) 15-29)

зации производства не только конечных, но и промежуточных продуктов, что ведет к пространственному разрыву производственных цепочек с перемещением начальных звеньев, в которых перерабатываются особенно большие объемы сырья, непосредственно в районы его добычи, что существенно удешевляет конечный продукт. Начальные стадии химического производства постепенно вытесняются из Европы и США в страны—производители сырья, что ведет к опережающему росту мировой торговли, темпы роста которого сейчас в два раза превышают темпы роста мирового ВВП (рис. 2). К концу 1990-х годов уже 30% объема мировой торговли приходилось на поставки промежуточных продуктов внутри технологических цепочек сложных производственных процессов.

Это хорошо видно на примере широко обсуждавшейся ситуации с производством такого базового продукта, как этилен. В Европе его получают в основном из нефти, поэтому его цена (~400 долл/т) привязана к цене нефти, и производство становится неконкурентоспособным при стоимости нефти выше 25 долл. за баррель. На Среднем Востоке не только цена энергии в пять раз ниже, но и, кроме того, этилен производится в основном из этана, полу-



World trade has grown 2 times faster than GDP

Рис. 2. Динамика роста мировой торговли и ВВП (С. Van Camp. The future of the petrochemical industry in Europe. Catal.Today 106 (2005) 15-29)

чаемого как побочный продукт извлечения природного газа. Поэтому его цена в некоторых случаях может быть даже отрицательной, а цена этилена в несколько раз ниже (100 - 200 долл/т).

Ожидается, что доля Европы в мировом производстве этилена снизится с 35% в 1990 г. до 18 к 2015 г. и практически сравняется с объемом (более 30 млн т) и быстро растущей долей Среднего Востока в производстве этого продукта. После этого Средний Восток станет основным его производителем (рис. 3). Если бы не растущее потребление этилена в Китае и других азиатских странах, поглощающих производство на вновь вводимых мощностях, а также некоторая компенсация за счет транспортных расходов, этому сектору европейской экономики уже сейчас грозил бы коллапс. По этой же причине США практически уже потеряли свой экспорт полиэтилена. Это принципиально меняет картину мировой торговли, превращая Европу из экспортера в импортера многих продуктов, несмотря на наличие избыточных мощностей для их производства. Постепенно эта тенденция распространяется и на некоторые готовые продукты. Например, сейчас Азия – единственный регион мира, экспортирующий пластиковые пакеты. Все остальные регионы их импортируют.

Активно обсуждался быстрый рост производства пропилена и повышение соотношения пропилен/этилен на мировых рын-

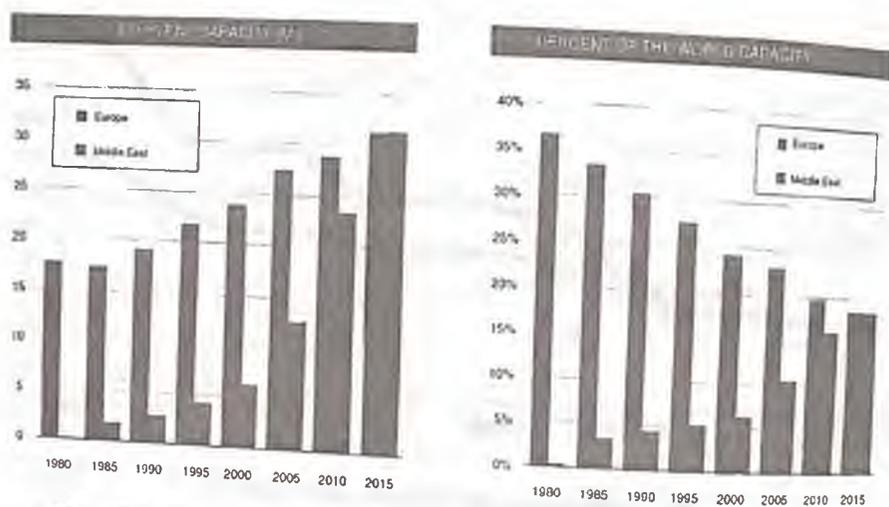


Рис. 3. Динамика производства этилена в Европе и на Ближнем Востоке (С. Van Camp. The future of the petrochemical industry in Europe. Catal.Today, 106 (2005) 15-29)

ках, особенно в Европе (0,67) и Азии, где оно уже достигло 0,80. Рассматриваются соответствующие этим новым потребностям изменения структуры используемого сырья и процессов, в частности, новые процессы конверсии метанола в олефины (МТО) и пропилен (МТР). Сейчас планируются два подобных промышленных предприятия в Китае и Нигерии. Но для их внедрения нужен дешевый газ ценой не более 0,5 – 0,8 долл./млн БТЕ.

Единственным выходом для Европы, позволяющим компенсировать негативные последствия роста стоимости энергии, является создание новых более высокоэффективных процессов и более высокотехнологичных и менее энергоемких продуктов. Однако для этого необходимо существенное усиление исследований в области химии и химической технологии. Упадок ряда крупномасштабных химических производств в Европе связан также с усилением пресса экологического законодательства и регулирования на химическое производство. Широкая и далеко не всегда обоснованная экологическая пропаганда усиливает негативное отношение в европейском и американском обществе к химии и химическим производствам. Это отражается и на падении примерно на 10% в год, начиная с 1996 г, числа выпускников университетов в области химии и химической технологии (рис. 4).

Основным экспортером нефти и газа для Европы остается Россия (25 и 44% в европейском импорте соответственно). Хотя Европа и стремится диверсифицировать свой импорт, такая сильная зависимость от России ее не пугает, так как при этом справедливо указывают на обоюдный характер зависимости. Причем Россия значительно более сильно зависит от экспорта в Европу, на которую приходится 86% экспорта российской нефти и 97% экспорта газа. Столь сильная зависимость от европейского импорта делает саму Россию гораздо более уязвимой в случае перебоев в экспорте, чем Европу.

В области GTL-технологий можно выделить два параллельно развивающихся направления. С одной стороны, продолжаются массивные усилия крупнейших нефтегазовых компаний по развитию технологии и практическому внедрению GTL-мегапроектов на основе конверсии метана в синтез-газ. С другой, наблюдаются интенсивные поиски более простых альтернативных технологий для использования в условиях многочисленных удаленных и малоресурсных нефте- и газопромыслов.

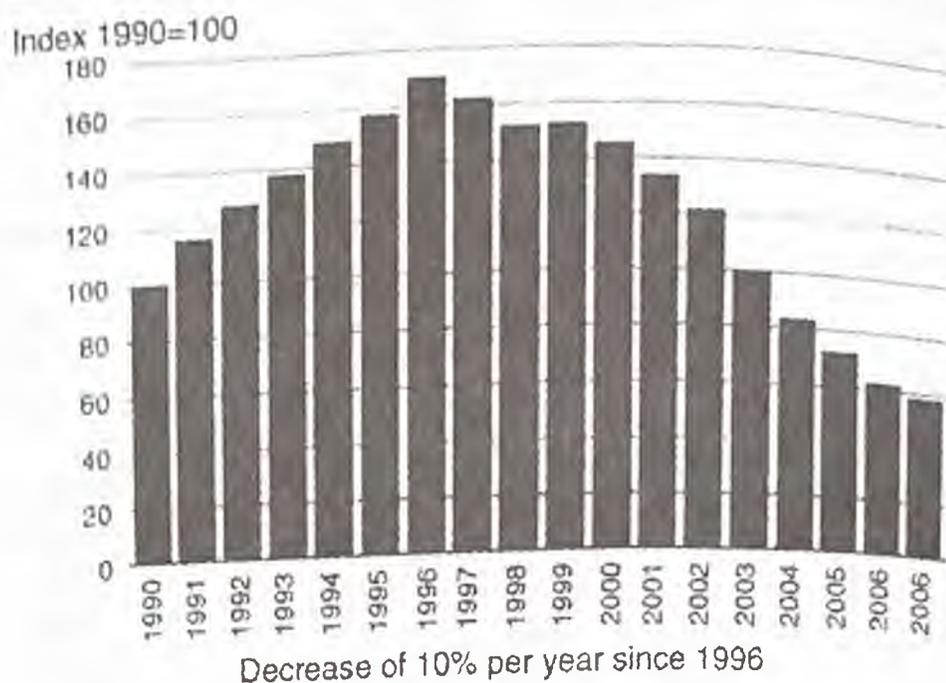


Рис. 4. Относительное изменение численности выпускников европейских университетов в области химии и химической технологии. (С.Van Camp. The future of the petrochemical industry in Europe. Catal.Today 106 (2005) 15-29)

Первое направление реализуется в основном грандами мировой нефтехимии *ExxonMobil*, *BP*, *ConocoPhillips*, *Shell*, *Sasol* и др. Каждая из этих фирм обладает собственным пакетом GTL-технологий, включающим сотни патентов, а их затраты на исследования в этой области, по оценке представителя исследовательского центра *ExxonMobil* M.Daage, с 1980-х превысили 2,3 млрд долл. Практически каждая из указанных компаний, иногда совместно с другими, предлагает свою крупномасштабную технологию на рынке GTL-технологий, некоторые из них уже реализуются в Катаре, Нигерии, Иране и ряде других стран.

Shell на строящемся заводе в Ras Lafaan (Катар) производительностью 140 тыс. барр/сут жидких продуктов (потребление газа 45,3 млн куб м/сут, пуск в 2009 г.) воспроизводит с 10-кратным увеличением свою уже хорошо опробованную (12,5 тыс. барр/сут) в Bintulu (Малайзия) технологию SMDS. *Sasol* и *Shevron* совместно реализуют проекты двух GTL-предприятий производительностью по 34 тыс. барр/сут жидких продуктов в Нигерии и

Катаре (пуск в 2006 г.) на основе технологии *Shevron* получения синтез-газа и хорошо зарекомендовавшего себя в ЮАР процесса синтеза GTL с использованием *Slurry*-реактора. Рассматривается возможность использования как высокотемпературного (330-350°C) варианта процесса Фишера—Тропша на железных катализаторах для получения газаolina и легких олефинов, так и низкотемпературного (210-250°C) с преимущественным получением высокомолекулярных парафинов (wax) и их последующей конверсии в химические продукты, спирты и т.д. BP базируется на технологии, продемонстрированной на своем пилотном заводе на Аляске. *ExxonMobil* усиленно продвигает, в т.ч. в Катаре, свою технологию AGC-21, защищенную более чем 1200 патентами и включающую автотермический риформинг для получения синтез-газа и *Slurry*-реактор с кобальтовым катализатором для получения высокомолекулярных парафинов и их последующей конверсии в химические продукты. Планируемая производительность завода в Катаре 154 тыс. барр/сут всех углеводородов, из них 80 тыс. барр/сут дизтоплива и 30 тыс. барр/сут моторных масел при потреблении газа 51 млн куб м/сут. Реально возможность размещения столь масштабных производств ограничена очень небольшим числом перечисленных выше стран, обладающих необходимым объемом ресурсов газа, свободным доступом к главным морским транспортным коммуникациям и достаточно благоприятными климатическими условиями. Поэтому налицо острое соперничество между указанными компаниями.

Хотя дизтопливо остается основным GTL-продуктом, справедливо отмечается, что при его современном мировом потреблении в 15 400 тыс. барр/сут даже пуск всех планируемых к 2025 г. предприятий не позволит поднять долю GTL-продукции на мировом рынке дизтоплива выше 2%. Значительно большую роль GTL-продукты могут играть на рынке химической продукции и, прежде всего, метанола. Помимо универсальности метанола как химического продукта, его производство имеет и ряд существенных экономических и технологических преимуществ по сравнению с производством продуктов Фишера—Тропша. Если сейчас при получении продуктов Фишера—Тропша энергетическая эффективность составляет 61%, а эффективность использования углерода — 77%, и только в новых процессах ожидается увеличение

этих показателей до 73 и 90% соответственно, то при производстве метанола уже достигнуты их значения в 70 и 82% соответственно. Удельные капитальные затраты при производстве метанола сегодня составляют -200 долл/т, что минимум в два раза ниже, чем при производстве продуктов Фишера—Тропша.

По-прежнему одной из основных проблем остается повышение эффективности получения синтез-газа. Фирма *Haldor Topsoe* серией докладов продемонстрировала, что делает основную ставку на развитие автотермического риформинга (ATR), как наиболее перспективного метода получения синтез-газа и водорода, особенно для крупномасштабных производств. Применение технологии ATR позволяет в широком диапазоне отношения пар/углерод получать синтез-газ с отношением $(\text{H}_2\text{-CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ меньшим 2, между 1,7 и 1,8, что более удобно для дальнейшего синтеза метанола. Обсуждаются технологии с применением нового поколения ATR-риформеров. Коммерциализирован процесс с отношением пар/углерод 0,6. Завод в Европе работает уже более 3 лет, а в 2004 г. в ЮАР был пущен и показал отличные результаты завод с эквивалентной производительностью 2 x 8500 барр/сут GTL-продуктов. На стадии пуска заводы в Катаре и Нигерии. На демонстрационном заводе фирмы в Хьюстоне была показана возможность снижения отношения пар/углерод до 0,4. По мнению представителей *Haldor Topsoe*, эта технология будет доминировать в ближайшие 5-10 лет.

Фирмой *Haldor Topsoe* была также представлена интересная работа по совместному использованию технологии ATR для получения синтез-газа и последующего синтеза из него метанола в сверхкритических условиях, что, по мнению разработчиков, позволяет обойти термодинамические ограничения и избежать необходимости рецикла при синтезе метанола. Это открывает возможность создания крупных заводов по производству метанола с производительностью более 5000 барр/сут. Кроме того, снижается концентрация воды в метаноле-сырце, что в ряде случаев позволяет обойтись без ректификации получаемого продукта.

Большое внимание привлекают работы по конверсии метанола в олефины. Продолжаются совместные усилия фирм UOP (США) и *Hydro ASA* (Норвегия) по развитию МТО-технологии получения олефинов из метанола на катализаторе SAPO-34. Уда-

лось достигнуть селективности образования этилена и пропилена по углероду в 85-90% и соотношения пропилен/этилен более 2. Это открывает новые возможности для европейской полимерной промышленности на основе более дешевого сырья, чем природный газ, которым могут стать дешевый метанол или диметиловый эфир (ДМЭ). Технология позволяет получать легкие олефины с чистотой более 97% без применения фракционирования. Внедрение процесса может решить проблему растущего спроса на пропилен. Технология была продемонстрирована на принадлежащем *Hydro ASA* пилотном заводе в Норвегии. При цене нефти выше 20-22 долл/барр. и цене метанола менее 90-100 долл/т данная технология становится более рентабельной, чем базирующаяся на крекинге нефти. С созданием метанольных заводов мощностью 5 000 - 10 000 т/сут и выше, поставка в Европу метанола по цене ниже 85 долл/т может стать реальностью.

Серия докладов была посвящена изучению механизма синтеза Фишера-Тропша, в т.ч. в суспензионных (*slurry*) реакторах. Было также представлено несколько докладов, посвященных производству биотоплива, но, по нашему мнению, нет серьезного интереса крупных компаний к этой тематике.

Относительно новая тема — синтез СНГ (LPG) из синтез-газа через промежуточное получение ДМЭ. При конверсии ДМЭ в 100% достигнута селективность по LPG более 65%. Но смысл и экономическая сторона вопроса пока не очень ясны.

Заметно интенсифицировался поиск альтернативных путей конверсии углеводородов путем их галогенирования. На эту тему было представлено несколько докладов, включая демонстрационную установку с использованием «зонного реактора», основанного на циклах окисления-бромирования. По оценкам авторов, цена получаемого GTL-топлива может быть в районе 30 долл/барр., что заметно ниже, чем в предлагаемых технологиях на основе синтез-газа (*Rentech, Conoco, Syntroleum, Shell SMDS, Sasol SSPD, ExxonMobil AGC-21*), для которых цена колеблется от 40 до 80 долл/барр.

Было сделано сообщение о построенной в США пилотной установке пиролиза метана на ацетилен и водород при температуре 2500°C с последующим каталитическим гидрированием ацетилена в этилен. Далее возможны два варианта: выделение этиле-

на в качестве продукта или его каталитическая олигомеризация в смесь жидких углеводородов, соответствующих по свойствам авиационному бензину с ОЧ 96. Смесь содержит до 50% ароматики, но концентрация бензола достаточно мала.

Среди работ по альтернативным технологиям можно также отметить работу по использованию реактора со свободным поршнем для получения синтез-газа.

Наконец, не прекращаются поиски альтернативных путей транспортировки природного газа. Было представлено сообщение о возможности транспортировки природного газа в виде получаемых из него путем охлаждения газовых гидратов. Хотя технически это вполне реально, объемная плотность транспортируемого газа при этом будет в несколько раз ниже, чем при транспортировке в виде СПГ.

В целом конференция Gas-Fuel 05 несомненно явилась очень интересной и полезной встречей специалистов в данной области, поэтому было принято решение сделать такие встречи регулярными с периодичностью раз в два года. Материалы конференции были опубликованы в виде CD-диска (*International Conference Gas-Fuel 05, Brugge (Belgium) November 13-16, 2005*), а также частично в специальном выпуске журнала *Catalysis Today*, 2005, v.106, №1-4. К сожалению, как и на подавляющем большинстве конференций по переработке природного газа, на Gas-Fuel 05 не было ни одного представителя российских нефте- и газодобывающих компаний, видимо продолжающих ориентироваться только на экспорт природного газа и абсолютно не заинтересованных в развитии отечественной газохимии.

Научное издание

ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ
РАЗВИТИЯ ГАЗОХИМИИ

Труды
Московского семинара по газохимии
2004 - 2005 гг.
Вып. 3

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

Компьютерная верстка Д.Е. Лакоза

Подписано в печать 27.09.2006. Формат 60x90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. п. л. 14,25
Гарнитура LazurskiC. Тираж 300 экз. Заказ № 228

Федеральное государственное унитарное предприятие
Издательство «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
Лицензия ИД № 06329 от 26.11.01.
119991, Москва, ГСП-1, Ленинский просп., 65
Тел.: (095) 135-84-06, 930-97-11. Факс: (095) 135-74-16.

Налоговая льгота — общероссийский классификатор продукции
ОК-005-93, том 2: 953000

ДЛЯ ЗАМЕТОК



