

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ГАЗОХИМИИ

ТРУДЫ МОСКОВСКОГО СЕМИНАРА ПО ГАЗОХИМИИ 2006-2007 г.г.

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



Москва 2008

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

Труды Московского семинара
по газохимии 2006-2007 гг.
Выпуск 4

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ГАЗОХИМИИ

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

Москва 2008

УДК 622.276.53

C56

Отв. за выпуск – профессор И.А. Голубева

C56 **Основные тенденции в развитии газохимии:** Тр. Моск. семинара по газохимии 2006-2007 гг.; Под ред. А.И. Владимирова и А.Л. Лапидуса. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. — 320 с.

ISBN 5-7246-0427-2

Сборник является четвертым выпуском, посвященным работе Московского научного семинара по газохимии. Первый содержал доклады, прочитанные на семинаре 2000-2001 гг., второй – 2002-2003, третий – 2004-2005.

Настоящий сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии в 2006-2007 годах. Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина (руководитель зав. кафедрой, чл.-корр. РАН А.Л. Лапидус) при участии Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.

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

УДК 622.276.53

© Российский государственный
университет нефти и газа
им. И.М. Губкина, 2008

ISBN 5-7246-0427-2

© Издательство «НЕФТЬ и ГАЗ»
РГУ нефти и газа
им. И.М. Губкина, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие (Владимиров А.И., Латидус А.Л.).....	5
Макрокинетика и турбулентные трубчатые реакторы для быстрых химических процессов (Берлин Ал.Ал., ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).	7
Формирование гелиевого центра мирового значения в Восточной Сибири и Республике Саха (Якутия) (Конторович А.Э., Научный совет РАН по геологии и разработке нефтяных и газовых месторождений; Удун В.Н., ОАО «НПО «Гелиймаш»».....	22
Нетрадиционные углеводородные источники – резервы природного газа (Крейнин Е.В., ОАО «ПРОМГАЗ».....	50
Эффективные технологии производства водорода в переходный период развития водородной энергетики (А.Я.Столяревский, Центр КОРТЭС).....	59
Водород как один из альтернативных источников энергии будущего (Басниев К.С., Бадюк Е.А., Выродова И.В., РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина).....	81
Энерготехнологическая оптимизация процесса переработки углеводородного газа в водород и синтез-газ (Харитонов Д.Н., Мордкович В.З., Митберг Э., ООО «ЮРД-Центр»; Байчток Ю.К., Сусаркин С.В., НИФХИ им. Л.Я. Карпова; Ёлинин А.И., Заказов А.Н., ОАО «АНХК».....	95
Энергосберегающее производство водорода (Астановский Д.Л., Астановский Л.З., ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ».....	102
Очистка водорода от СО селективным окислением в режиме воспламенения поверхности Ru-катализатора (Кипнис М.А., Волкина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., Розовский А.Я., ИНХС РАН).....	118
Газохимические технологии в системах утилизации природных газов. (Чайка С. Е. Шкода А.М., Арутюнов В.С., ООО «АМТЕК инжиниринг».....	151
Использование термодинамического метода при разработке новых технологических процессов переработки природного газа (Шовкопляс Н.Ю., Королев Е.В., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова).....	166

Перспективные технологические процессы на основе парциального окисления природных и попутных газов. (Арутюнов В.С., Пленкин В.В., Савченко В.И., Чайка С.Е., Шкода А.М., ИХФ им. Н.Н.Семенова РАН, ИПХФ РАН, ООО «АМТЕК инжиниринг»)... 184	184
Математическое моделирование тепло- и массопереносов в реакторе синтеза Фишера–Тропша и новый подход к постановке эксперимента (Деревич И.В., Ермолаев В.С., Мордкович В.З., Соломоник И.Г., ООО «Объединенный центр исследований и разработок»)..... 211	211
Окислительное дегидрирование алканов C_2 – C_4 кислородом, химически запасаемым на катализаторе (Синельников В.В., Телегина Н.С., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю., ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)..... 246	246
Получение неорганических каталитически активных мембран и их применение для дегидрирования пропана (Скудин В.В, РХТУ им. Д.И. Менделеева)..... 265	265
Газофазный оксипиролиз низших алканов (Билера И.В., ИНХС им. А.В. Топчиева РАН)..... 299	299

ПРЕДИСЛОВИЕ

Представленный сборник докладов, заслушанных и обсужденных на Семинаре по газохимии в РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина в 2006-2007 гг., уже четвертый по счету. Ознакомление с ним и предыдущими сборниками трудов семинара демонстрирует то, что за прошедшие годы Семинар в РГУ нефти и газа стал общемосковским. Большинство докладов представлено не сотрудниками Университета нефти и газа им. И.М.Губкина, а учеными и специалистами из академических, отраслевых учреждений и вузов, что свидетельствует о значимости Семинара, ставшего за последние годы практически координатором работ в области газохимии.

В этом сборнике главное внимание уделено четырем вопросам — проблемам выделения из природных газов и применения гелия, получения и использования водорода, газификации твердых топлив и, наконец, новым аппаратурно-технологическим решениям процессов переработки газов.

Проблема гелия — его выделения и применения — весьма актуальна для нашей страны. В ближайшие годы намечается освоение ряда газовых месторождений Восточной Сибири и создание там нескольких газохимических комплексов для переработки больших объемов гелийсодержащих природных газов. Поэтому содержательный доклад директора «Гелий-маша» В.Н. Удута был весьма важен. Отметим, что этот институт был основан 75 лет назад выдающимся ученым, нобелевским лауреатом, академиком П.Л.Капицей. В последние годы на базе института создан и успешно функционирует филиал кафедры газохимии. В ближайшее время в нашей стране будет освоено производство сжиженного природного газа, поэтому специалисты по его производству и транспортировке будут необходимы и востребованы. Их подготовка уже начата в Университете нефти и газа и «Гелиймаше».

Переработка гелийсодержащих природных газов, естественно, потребует предварительного выделения из них парафинов C_2 - C_4 . Поэтому их переработка и квалифицированное использование связаны с новыми и рациональными техническими решениями. Они предложены в докладах зам. директора ИОХ РАН проф. А.Ю. Стахеева с сотрудниками, В.В. Скудина (РХТУ им. Д.И. Менделеева), И.В. Билеры (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН).

В последнее время большое внимание уделяется проблемам водородной энергетики, тесно связанной с переработкой природного газа. В докладах проф. К.С. Басниева (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина) и директора Центра КОРТЭС А.Я. Столяревского подробно проанализированы перспективы развития процессов получения водорода из природного газа и других источников. Эти же вопросы освещены в докладах проф. В.З. Мордковича с сотрудниками («Объединенный центр исследований и разработок»), Д.Л. Астановского («Фаст Инжиниринг»), М.А. Кипниса (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН).

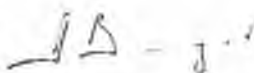
Вопросы использования нетрадиционных углеводородных источников (угля, сланцев, нефтяных песков и др.) как резерва природного газа обсуждены в докладе проф. Е.В. Крейнина (ОАО «Промгаз») — известного специалиста в области подземной газификации углей. Проблема частичного замещения природного газа продуктами газификации твердых горючих ископаемых очень важна для будущего регионов, обладающих большими ресурсами этих видов углеродсодержащего сырья.

Вопросы разработки новых схем аппаратурно-технологического оформления процессов газохимии были рассмотрены в докладах директора ИХФ им. Н.Н. Семнова РАН, акад. А.А. Берлина, проф. М.Х. Сосны с сотрудниками (НИФХИ им. Л.Я. Карпова), проф. В.С. Арутюнова с сотрудниками (ИХФ РАН, ООО «АМТЕК инжиниринг», ИПХФ РАН).

Как нам кажется, все заслушанные доклады представляют большой научный и практический интерес. Все они вызвали оживленную дискуссию на семинарах. В обсуждении участвовали ведущие сотрудники научных и проектных организаций, промышленности и вузов. Семинары посещали аспиранты, магистранты, студенты РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, МГАТХТ им. М.В. Ломоносова, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Полагаем, что настоящий сборник трудов семинара будет полезен для всех работающих в области газохимии.

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

 А.И.Владимиров

Руководитель
семинара чл.-корр. РАН

 А.Л.Лapidус

Макрокинетика и турбулентные трубчатые реакторы для быстрых химических процессов

Ал.Ал. Берлин,
ИХФ РАН

В последние годы в России нами разработан не имеющий аналогов в химической технологии новый тип малогабаритных высокопроизводительных аппаратов - трубчатые турбулентные аппараты вытеснения непрерывного действия различной конструкции (цилиндрические, диффузор-конфузорные, кожухотрубные), работающие в квазиизотермическом режиме. Эти аппараты исключительно эффективны и во многих случаях незаменимы, в частности при проведении быстрых химических реакций (характеристические времена реакции меньше 0,1-1с.), а также многих массообменных физических процессов (смешение жидких потоков, особенно отличающихся вязкостью и плотностью, растворение газов в жидкостях, формирование тонких однородных эмульсий, экстракция и др.). Новый тип аппаратов сочетает достоинства классических трубчатых реакторов вытеснения и объемных аппаратов смешения, при этом имеются и характерные особенности, определяющие их технические и технологические преимущества. Малогабаритные высокопроизводительные трубчатые турбулентные аппараты широко использованы на многих промышленных предприятиях Российской Федерации и ближнего зарубежья (г. Грозный, Ефремов, Кременчуг, Нижнекамск, Нижний Тагил, Салават, Стерлитамак, Сумгаит и др.).

При проведении любых химических и массообменных процессов в промышленном производстве всегда возникает ряд проблем, которые ограничивают производительность аппаратов химической технологии, влияют на рентабельность производства и на качество получаемого продукта. Первое - это необходимость интенсивного смешения исходных компонентов с целью создания одинаковых условий для синтеза химических веществ и материалов и получения однородного по составу продукта высокого качества. Необходимо, чтобы продукт получался с максимальной производительностью и с минимальными затратами исходных веществ, энергии, труда. Второе - это необходимость поддержания температуры в реакторе в строго определенном, обычно довольно узком интервале, имея в виду, что экзотермические химические процессы сопровождаются выделением значительного количества теплоты. Кроме того, общая рентабельность химических

производств во многом определяется стоимостью оборудования и затратами на обслуживание и ремонт основных узлов, включая реакторы, которые часто составляют центральное звено любой химико-технологической схемы. Для снижения затрат необходимо стремиться использовать аппараты как можно меньшего объема без энергоемких перемешивающих устройств, которые сочетают высокую производительность, простоту изготовления и обслуживания, безопасность эксплуатации с ресурсосбережением. Необходимо также, чтобы используемые аппараты позволяли легко управлять протекающими процессами и допускали возможную перенастройку их структуры и режимов в связи с требуемым изменением нагрузки, количества сырья и ассортимента выпускаемой продукции.

В настоящее время в промышленном производстве, в соответствии с принятой в химической технологии классификацией аппаратов непрерывного действия, используют либо разнообразные по конструкции емкостные аппараты смешения с механическими перемешивающими устройствами, либо реакторы вытеснения. В объемных аппаратах смешения интенсивное перемешивание обеспечивает высокую турбулентность и, как следствие, усреднение температуры и концентраций реагентов, а также ускорение подвода или отвода тепла из рабочего объема. Реакторы вытеснения (трубчатые и колонноподобные аппараты) отличаются тем, что перемешивание в направлении движения потоков (турбулентность) не предусматривается.

Между тем имеется весьма большое число жидкофазных экзотермических химических процессов, протекающих с очень высокими скоростями (τ_x меньше 0,1-0,001с), при реализации которых в производстве даже медленное введение реагентов и интенсивное перемешивание недостаточны для отвода выделяющегося в реакции тепла. В зоне реакции формируется неоднородное пространственно-временное распределение температуры, концентраций реагентов и пр. Поэтому проведение такого типа процессов как в трубчатых реакторах вытеснения, так и в объемных реакторах смешения, по меньшей мере, малоэффективно и нецелесообразно. Введение реагентов резко (до 100-300°C) повышает температуру в зоне реакции уже через несколько сантиметров, а то и долей миллиметров от места ввода реакционной смеси, при этом имеются большие градиенты температуры и концентраций, наличие которых делает бессмысленными предположения о режиме идеального смешения или вытеснения.

Макрокинетический анализ показал, что быстрые химические процессы в промышленных объемных реакторах смешения (емкостные аппараты с мощным перемешиванием, а также внутренними и внешними устройствами для циркуляции хладагента) протекают локально и нестационарно. В топочимическом аспекте зона реакции напоминает «факел», аналогичный наблюдаемому при реакции горения с градиентами температур, скоростей процесса, концентраций реагентов и т.д.

Таким образом, быстрые процессы, идущие в традиционных реакторах смешения или вытеснения, нестационарны, протекают в неизотермических условиях и плохо управляемы. Нет полного эффективного использования реакционного объема, возможности изменять температуру в реакторе по ходу процесса и т.д., а при полимеризации ввиду неизотермичности уменьшается ММ и уширяется ММР образующихся полимерных продуктов по сравнению с ожидаемыми.

Следует отметить, что при промышленном осуществлении быстрых химических реакций и массообменных физических процессов могут возникать дополнительные сложности при перемешивании жидких потоков, в первую очередь отличающихся плотностью и вязкостью, а также с требованиями безопасности при эксплуатации аппаратов с подвижными внутренними узлами при работе с высокотоксичными и взрывоопасными веществами.

При проведении быстрых химических жидкофазных реакций решения требуют, по меньшей мере, три проблемы: 1) необходимость весьма быстрого смешения двух и более реагентов (в идеальном варианте должно выполняться условие $\tau_{см} \ll \tau_x$, где $\tau_{см}$ и τ_x - характерные времена смешения и химической реакции соответственно); 2) время пребывания реагентов в зоне реакции $\tau_{пр}$ не должно быть значительно больше τ_x из-за наличия более медленных побочных реакций; 3) необходимость съема большого количества тепла реакции, выделяющегося в существенно малом объеме зоны реакции.

Многие проблемы оказалось возможным разрешить при создании в зоне реакции достаточно высокой турбулентности. Нами вначале были разработаны новые, не входящие в существующую классификацию аппаратов химической технологии реакторы - проточные трубчатые турбулентные аппараты (ТТА) цилиндрической конструкции - первое поколение малогабаритных высокопроизводительных трубчатых аппаратов, в которых высокий уровень турбулентности, а следовательно и характеристик смешения, создается исключительно за счет большой

скорости движения потоков, а также способа ввода реагентов в трубчатый аппарат (спутно или радиально).

Трубчатые турбулентные аппараты цилиндрического типа (рис. 1,а) с лучшей стороны зарекомендовали себя при проведении очень быстрых химических реакций. Они отличаются: а) возможностью формирования не имеющего аналогов макроскопического режима идеального вытеснения в турбулентных потоках, что позволяет проводить процесс в квазиизотермических условиях; б) новыми приемами управления быстрыми процессами, в частности за счет принудительного изменения (ограничения) геометрических параметров зоны реакции (R , L), гидродинамики (V , D_t) и др., где R и L - радиус и длина аппарата, V - линейная скорость потока, D_t - эффективный коэффициент турбулентной диффузии.

Наибольших выходов продукта (практически 100%) и однородности по ММ при проведении процессов полимеризации можно достигнуть при реализации режима вытеснения в турбулентных потоках, определяющего формирование квазиизотермического режима работы ТТА. В общем виде условия достижения режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках определяются соотношениями:

$$\tau_{см} = R^2/D_t < \tau_x = 1/k[C]^{n-1},$$

где C - начальная концентрации реагента, k и n - константа скорости и порядок химической реакции; при этом существуют ограничения по минимальному и максимальному радиусу ТТР, зависящие от скорости потока: $R_{min} < R < R_{max}$. При $R > R_{max}$ имеет место переход к «факельному» режиму. При $R < R_{min}$ то же самое происходит из-за перехода к промежуточному, а затем и к ламинарному режиму течения. Увеличение скорости V , а следовательно, и D_t , ведет к расширению возможностей нового типа реактора (возрастает диапазон $R_{min} \leftrightarrow R_{max}$, ибо R_{min} уменьшается, а R_{max} увеличивается. Соответственно растет и производительность ТТА.

При снижении линейной скорости потока V и сохранении турбулентного режима размывание температуры в зоне реакции благодаря продольной турбулентной диффузии приводит к тому, что почти весь реакционный объем находится при постоянной температуре - квазиизотермический режим. Это является принципиальным отличием режима вытеснения в турбулентных потоках от режима идеального вытеснения.

Анализ теплового режима при протекании быстрых экзотермических реакций в ТТА цилиндрической конструкции показал необходи-

мость использования внутреннего теплосъема (кипение реакционной массы) или в сочетании с захлаживанием исходного сырья. Очевидно, что внешний теплосъем в этом случае малоэффективен.

Малогабаритные высокопроизводительные ТТА цилиндрической конструкции впервые в мировой практике с исключительно высокой эффективностью были использованы в промышленности при реализации процессов: 1) получения олигоизобутиленов с молекулярной массой $MM=600-6000$ на АО «Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Россия; АО «Оргсинтез», г. Сумгаит, Азербайджан; АО «Нефтесинтез», г. Кременчуг, Украина; синтеза средне- ($MM=9000-40000$) и высокомолекулярных ($MM=80000-225000$) полиизобутиленов на АО «Ефремовский завод СК», г. Ефремов, Тульской обл., Россия; 2) в производстве полибутенов на нефтеперерабатывающем заводе нефтяной компании «ЮКОС», г. Самара, Россия; 3) сополимеризации изобутилена с изопреном при получении среднемолекулярного бутилкаучука с $MM=25000-60000$ на АО «Ефремовский завод СК» и со стиролом на АО «Оргсинтез» г. Сумгаит, Азербайджан; 4) сульфатирования бутиленов в производстве метилэтилкетона на АО «Салаватнефтеоргсинтез»; 5) хлорирования этилена молекулярным хлором в растворе дихлорэтана на АО «Каустик», г. Стерлитамак, Россия; 6) экстракции фенолов на участке промывки поглотительной фракции каменноугольной смолы в коксохимическом производстве на АО «Нижнетагильский металлургический комбинат», г. Нижний Тагил, Россия и др.

Использование малогабаритных ТТА вместо традиционных классических объемных аппаратов смешения обеспечило увеличение производительности процессов в 4-100 раз и более, повышение выхода и улучшение качества продукта (до уровне мировых стандартов и выше), возможность использования сырья различного состава (вплоть до 80-100% концентрации реагента), заметное уменьшение расхода электроэнергии и реагентов (до 20% и более), существенное снижение чувствительности химического процесса к каталитическим ядам, в первую очередь за счет резкого уменьшения (в 100-500 раз и более) времени пребывания реагентов в аппарате, значительно меньшую металлоемкость оборудования, повышенную экологическую безопасность процессов и др.

Одним из относительных недостатков малогабаритных высокопроизводительных ТТА первого поколения — цилиндрической конструкции — является низкая эффективность внешнего теплосъема, ко-

торая в общем случае возрастает с уменьшением радиуса трубчатого аппарата R и линейной скорости движения реакционной массы V , а также с увеличением времени пребывания $\tau_{\text{пр}}$. Но уменьшение V ведет к соответствующему уменьшению уровня турбулентности, а ниже $R_{\text{кр}}$ уменьшать радиус трубчатого аппарата нельзя. К тому же при этом заметно уменьшается производительность процесса.

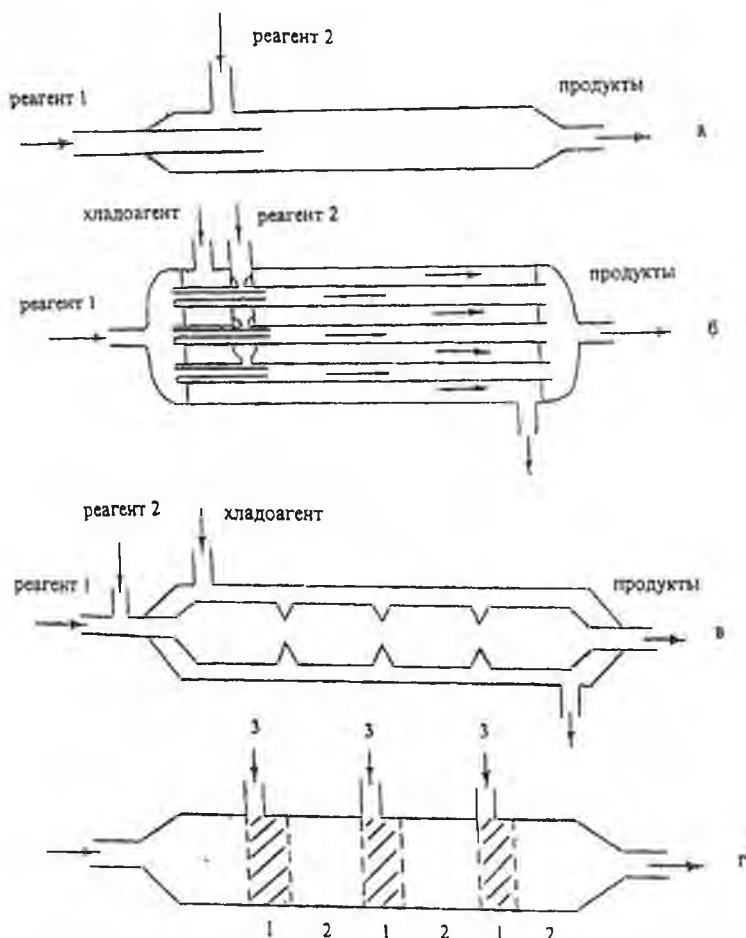


Рис. 1. Схемы трубчатых турбулентных реакторов вытеснения непрерывного действия: а - с постоянным диаметром зоны реакции; б - кожухотрубный; в - диффузор-конфузорной конструкции; г - «зонная» модель реактора 1 - зоны реакций, 2 - зоны охлаждения, 3 - подача катализатора

Анализ теплового режима при протекании быстрых химических реакций в ТТА показал возможность использования во многих случаях не только внутреннего, но и внешнего теплосъема. Чтобы сохранить производительность процесса целесообразно использовать разновидность ТТА - кожухотрубные турбулентные реакторы (рис. 1,б). Используя пучок трубок с теми же линейной скоростью движения реагентов и сечением аппарата, что и в турбулентном аппарате с постоянным радиусом R , возможно сохранить требуемую производительность и существенно улучшить внешний теплосъем.

Результаты моделирования быстрого процесса гидрохлорирования этилена до хлористого этила показали, что поддержание температуры на уровне 273 К в трубчатом турбулентном реакторе с $R=0,17$ м и даже при температуре хладагента $T_x=238$ К практически невозможно, так как длина зоны охлаждения должна быть более 90 м. Однако при использовании кожухотрубного турбулентного реактора поддержание температуры около 273 К становится реальным, начиная с количества трубок $N>60$ уже при $T_x=258$ К ($L_{\text{охл}}=7$ и 12 м, соответственно). Кроме того, появляется принципиальная возможность проведения процесса в условиях, близких к изотермическим ($L=10$ м, $N=100$).

Аппарат нового типа - кожухотрубный турбулентный аппарат длиной $L=7$ м с числом трубок $N=319$ радиуса $R=0,0095$ м установлен в цехе №7 АО «Каустик» (г. Стерлитамак). Селективность процесса по выходу хлористого этила и конверсия реагентов соответствовали регламенту, при этом снизилась стоимость энергозатрат как за счет исключения мешалок с электроприводами (кожухотрубный аппарат не имеет механических перемешивающих устройств), так и за счет перехода от фреонового охлаждения к аммиачному, снизилась в несколько раз металлоемкость процесса, ибо один кожухотрубный реактор заменяет четыре параллельно работающих объемных реактора, на порядок и более возросла удельная производительность, в 500-1000 раз уменьшилось время пребывания реагирующей смеси в аппарате. Как следствие, заметно уменьшилось содержание вторичных и побочных продуктов (не менее чем в 3-5 раз). Длительная работа кожухотрубного турбулентного реактора показала возможность использования этилена практически любого качества, в том числе и абгазного.

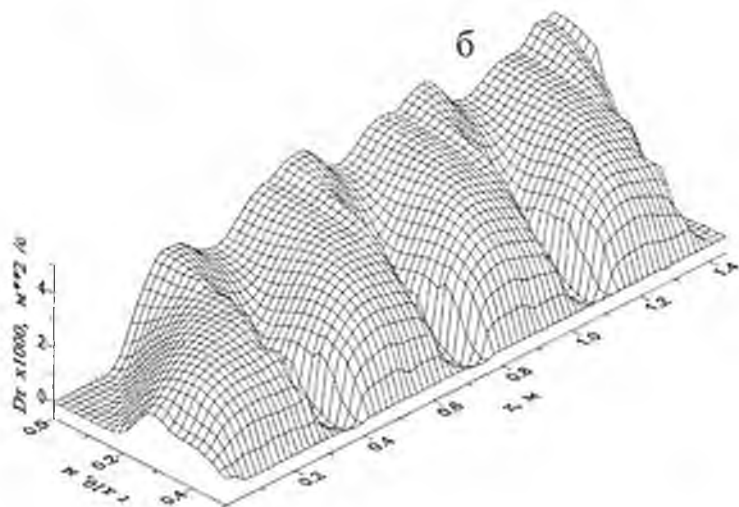
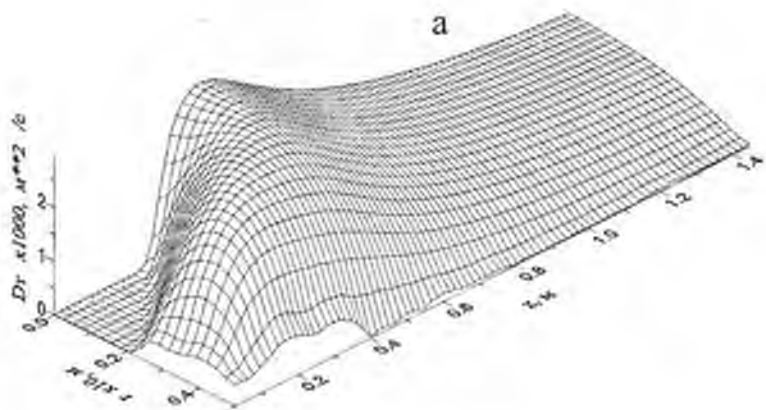


Рис. 2. Распределение коэффициента турбулентной диффузии D_t по объему трубчатого аппарата цилиндрического (а) и диффузор-конфузорного (б) типов ($Re=2 \cdot 10^5$, $d=0,05$ м, $V=4$ м/с, $\rho=1000$ кг/м³; r и z – радиальная и продольная координаты)

Быстрые химические процессы, идущие в ТТА с постоянным диаметром (рис.1,а и б), не всегда протекают в оптимальных условиях ведения процесса, ибо D_T быстро уменьшается по мере удаления потока от места ввода реагентов (рис.2). Ухудшается эффективность смешения реагентов. При работе с ТТА цилиндрической конструкции необходимо поддерживать достаточно высокие скорости движения реагентов в аппарате для обеспечения необходимой турбулентности. Поэтому ТТА этого типа хорошо работают при высокой производительности и очень больших скоростях протекания химического процесса.

Значительного улучшения смешения реагентов в жидкой фазе можно получить, меняя геометрию ТТА, а также способ ввода реагентов, при этом наилучшее перемешивание реагентов имеет место при использовании ТТА второго поколения - диффузор-конфузорной конструкции (рис.1,в). Необходимо использовать аппараты с несколькими последовательно соединенными диффузор-конфузорными секциями, отличительными особенностями которых являются возможность получения требуемой турбулентности, а следовательно, интенсивности смешения и теплопередачи при гораздо меньших скоростях потока, а также возможность организовать высокую интенсивность смешения реагентов на любой длине трубчатого аппарата.

Диффузор-конфузорная конструкция трубчатого аппарата позволяет гарантировано поддерживать высокие значения параметров турбулентности по всей длине и в объеме аппарата, в то время как в аппаратах постоянного сечения наблюдается их заметное снижение при удалении реагентов от входа в аппарат (рис. 2). При этом уровень турбулентности определяется, в первую очередь, турбулизацией потока за счет геометрии самого канала и зависит от соотношения диаметров диффузора и конфузора (d_d и d_k), длины секции L_c и угла раствора диффузор-конфузора γ . Оптимальными, отвечающими критерию минимума среднего времени турбулентного смешения являются соотношения $d_d/d_k=1,6\div 2$ и $L_c/d_d=1,7\div 2,5$ при $\gamma=30-80^\circ$.

Важнейшим достоинством трубчатых аппаратов диффузор-конфузорной конструкции, отличающим их от других типов ТТА, является то, что уже при относительно низких значениях числа Рейнольдса, Re , наступает автомодельный режим по отношению к вязкости и Re . В этом случае коэффициент сопротивления не зависит от вязкости, и автомодельный режим наступает при относительно низ-

ких значениях $Re = 950 \pm 50$. В трубчатых турбулентных аппаратах цилиндрической конструкции автомодельный режим течения потоков имеет место при значениях $Re > 10^7$, т.е. на четыре порядка выше. Как следствие, ТТА диффузор-конфузорного типа незаменимы при работе с высоковязкими жидкостями и позволяют решать проблемы, связанные с увеличением производительности. Кроме того, выяснилось, что они оказались очень эффективны при работе с многофазными системами жидкость-жидкость и газ-жидкость. Высокий уровень турбулентности, создаваемый за счет геометрии диффузор-конфузорного канала, ведет к прекрасному диспергированию фаз с получением тонких однородных эмульсий и пен, а также быстрой и заметно большей (на порядок и выше) по сравнению с барбатажом или при использовании механических перемешивающих устройств скорости растворения газов, в том числе и кислорода воздуха в жидкостях.

Еще одним достоинством диффузор-конфузорных ТТА является повышенный (в 2-4 и более раз) коэффициент теплоотдачи через внешнюю стенку по сравнению с цилиндрическими ТТА. Этот эффект определяется не только турбулизацией пристенного слоя, но и внутренним макроскопическим вихрем, обеспечивающим как перенос тепла от сердцевины потока к стенке, так и более эффективную турбулизацию всего потока и повышение массо- и теплопереноса, диспергирование газовых пузырьков и эмульсий и пр.

ТТА диффузор-конфузорной конструкции в настоящее время широко используются при получении хлорбутилкаучука по реакции взаимодействия бутилкаучука с молекулярным хлором, а также при производстве двойных (СКЭП) и тройных (СКЭПТ) этиленпропиленовых каучуков на стадиях разложения каталитической системы водой и введения стабилизатора-антиоксиданта в раствор хлорбутилкаучука в углеводородном растворителе (АО «Нижекамскнефтехим»), в производстве цис-1,4-изопренового каучука на стадиях разложения каталитической системы водой; воднощелочной отмывки растворителя, в производстве бутадиен- α -метилстирольного каучука при остановке процесса сополимеризации (АО «Каучук», г. Стерлитамак); а в производстве неэтилированного бензина при смешении необходимого числа потоков, отличающихся плотностью и вязкостью (АО «Нижекамскнефтехим»). Они рекомендованы также для использования на стадиях сульфатирования C_8 - C_{16} олефинов и экстракции в производстве моющих средств на заводе синтетических продуктов, г. Новочеркасск, Россия и др.

Во многих случаях имеются ситуации, когда основные химические процессы являются сами по себе медленными, но им предшествуют стадии, где протекают быстрые химические реакции или массообменные физические процессы. Использование в этих случаях малогабаритных ТТА в качестве предреакторов дает дополнительные преимущества. В частности, в производстве бутадиен- α -метилстирольного каучука (АО «Каучук») малогабаритные ТТА установлены перед основными реакторами-полимеризаторами на стадиях получения тонкой однородной эмульсии и смешения эмульсии с инициатором, а в производстве этилен-пропиленовых каучуков на стадии приготовления и подачи исходной однородной газожидкостной смеси компонентов и части растворителя в основные объёмные реакторы-полимеризаторы (до четырех аппаратов, работающих параллельно) (АО «Нижекамскнефтехим»). Это позволило повысить уровень и стабильность качества получаемой продукции, их однородность и заметно уменьшить количество получаемого низкосортного или некондиционного каучука.

Неожиданно отличные результаты дало использование диффузор-конфузорных ТТА в качестве предреакторов в производствах стереорегулярных цис-1,4-изопреновых каучуков, получаемых на Al-Ti (СКИ-3) и La-Al (СКИ-5) каталитических системах (АО «Каучук»), а также в производстве этилен-пропиленовых синтетических каучуков СКЭП и СКЭПТ в присутствии V-Al каталитической системы (АО «Нижекамскнефтехим»).

Проблема заключается в том, что при введении реагентов в объёмный аппарат смешения стандартными способами возникают неоднородности в распределении быстро образующихся (константа скорости образования активных центров не менее чем на три порядка выше константы скорости роста цепи при полимеризации) активных центров как на микро-, так и на макроуровнях. Это приводит, во-первых, к значительной неоднородности активных центров по реакционной способности, а во-вторых, к неоднородности распределения мономера или нескольких мономеров (в случае сополимеризации) по объёму аппарата-полимеризатора. Неоднородность в распределении активных центров приводит, в свою очередь, к неоднородности структуры и состава получаемого каучука и ухудшению его качества.

Таким образом, применение ТТА-предреакторов позволяет разделить быструю стадию формирования активных центров, в частности, при использовании каталитических систем Циглера-Натта, и медленную стадию - непосредственно полимеризацию с их участием, при

этом для каждой стадии обеспечиваются условия идеального (или почти идеального) смешения: для первой стадии - в турбулентном аппарате-предреакторе диффузор-конфузорной конструкции, а для второй - в основном объёмном аппарате-полимеризаторе.

Использование малогабаритных ТТА-предреакторов при соблюдении требуемых конструктивных параметров позволило в производстве СКИ-3 снизить расход каталитического Ti-Al комплекса на 20-30% при нагрузках 20 т/час, снизить образование олигомеров в процессе полимеризации в 2-3 раза и содержание гель-фракции в готовом каучуке на 30-40%, а в производстве СКИ-5 повысить нагрузку на реактор на 10-15%, снизить расход La-Al катализатора на 50 - 80% при нагрузке 40 т/час, повысить чувствительность процесса к регулятору полимеризации, при этом заметно улучшилась корреляция между пластичностью и вязкостью по Муни каучука, что позволяет производить стереорегулярный цис-1,4-изопреновый каучук марки СКИ-5 на одном и том же оборудовании для различных потребителей.

В целом же для всех процессов возросла однородность качества производимых каучуков, улучшились характеристики продукта на молекулярном уровне, уменьшилось количество некондиционного продукта и отходов.

В настоящее время малогабаритный диффузор-конфузорный ТТА-предреактор рекомендован для получения сверхвысокомолекулярного полиэтилена на промышленной установке в присутствии титаномагниевого катализатора в сочетании с алюминийорганическим сокатализатором (АО «Казаньоргсинтез», г. Казань, Россия).

При проведении быстрых химических процессов с достаточно высокой концентрацией исходных реагентов возможны случаи, когда теплосъём (не только внешний, но и внутренний, за счет кипения одного или нескольких компонентов реакционной смеси) не справляется и имеет место локальный перегрев реагирующей смеси в зоне реакции часто на 100-300°C и выше. В этом случае во избежание недопустимого перегрева реакционной смеси возможно использовать «зонную» модель, т.е. вводить уменьшенное разовое количество реагентов, но увеличить число точек их ввода (рис.1,г). Именно предельно допустимый подъём температуры в реагирующей системе в трубчатых аппаратах любой конструкции определяет число требуемых независимых зон реакции при дробной подаче реагентов, т.е. необходимость использования «зонной» модели.

«Зонная» модель представляет последовательное соединение нескольких независимых адиабатических зон реакции (зоны 1 на рис. 1, 2), в каждую из которых приходит реакционная смесь из предыдущей зоны после охлаждения в зоне 2, где реакция практически уже не идет. В каждую зону 1 подается порция реагента (или катализатора), определяющая допустимый подъем температуры.

В каждой реакционной зоне температура практически постоянна и определяется тепловым балансом с учетом (или без учета) кипения одного из компонентов реакционной смеси. В зонах охлаждения 2 температура смеси снижается до необходимой за счет теплопередачи через внешнюю стенку.

Двухзонный способ подачи катализатора (реагента) позволяет варьировать два параметра: а) суммарное количество катализатора (реагента); и б) распределение катализатора (реагента) по двум зонам.

Трехзонная модель по сравнению с двухзонной моделью представляет большие возможности регулирования, управления и оптимизации процессами, в частности ширины ММР при полимеризации, поскольку появляется еще один независимый управляющий фактор - количество катализатора (реагента), подаваемого во вторую зону. Возможно получать более высокие значения средних молекулярных масс образующихся продуктов при полимеризации, а также близкие к максимальному значению одновременно двух средних молекулярных масс (M_w и M_n), при этом оба значения и M_w , и M_n достигают максимума одновременно благодаря возможности трех мест подачи реагента (катализатора). При увеличении числа зон возможности регулирования и управления быстрыми химическими процессами, в первую очередь при проведении весьма быстрых процессов полимеризации в трубчатых турбулентных аппаратах, увеличиваются.

В промышленном производстве были использованы ТТА цилиндрической конструкции с подачей катализатора в три зоны (Новогрозненский НПЗ, г. Грозный) и вводом катализатора в десять зон реакции (АО «Ефремовский завод СК») в процессах получения полиизобутиленов соответственно с $MM=9000-15000$ и $15000-25000$ в присутствии в качестве катализатора хлористого алюминия в хлористом этиле.

Полимеры требуемого качества получались в этих случаях при температурах на $20-40^{\circ}\text{C}$ выше, чем при традиционном способе производства полиизобутиленов этих же марок в объемных реакторах смешения, и улучшенными эксплуатационными свойствами.

При проведении весьма быстрых химических экзотермических реакций в жидкой фазе во многих случаях лучше использовать «зон-

ную» модель при проведении процесса в ТТА диффузор-конфузорной конструкции при разделении зон реакции кожухотрубными аппаратами-холодильниками. Одновременно диффузор-конфузорные каналы заметно (в несколько раз) увеличивают эффективность теплосъема за счет улучшения теплопередачи.

Таким образом, анализ имеющихся в промышленности типов реакторов показывает, что ТТА любой конструкции при формировании в них режима квазиидеального вытеснения в турбулентных потоках представляет принципиально новый тип промышленных малогабаритных высокопроизводительных аппаратов, совмещающих лучшие, в том числе и взаимоисключающие, технические и технологические преимущества как реакторов смешения, так и реакторов вытеснения, а также отличающиеся собственными оригинальными особенностями. Поэтому ТТА должны быть включены в действующую классификацию химических аппаратов.

Опыт работы различных модификаций ТТА в промышленном производстве (полимеризация изобутилена, среднемолекулярный бутилкаучук, хлористый этил, дихлорэтан, метилэтилкетон, аммонийфосфаты, алкилбензины, нейтрализация кислых стоков и др. на предприятиях Стерлитамака, Ефремова, Салавата, Грозного, Сумгаита, Нижнекамска и др.) показал, что во всех случаях обеспечивается: сохранение основных принципов работы действующих технологических схем; универсальность процесса (возможность получать на одной и той же производственной нитке широкий ассортимент продуктов) и многие другие преимущества. При создании новых трубчатых турбулентных аппаратов резко снижаются инвестиционные расходы. Дополнительный эффект получается от многократного сокращения среднего времени пребывания реакционной массы в реакторе, так как уменьшается влияние побочных реакций, приводящих к повышенному расходу сырья и образованию вторичных продуктов и примесей. Важно также, что ТТА просты в изготовлении, монтаже и эксплуатации, не нуждаются в специальных динамических или механических перемешивающих устройствах, легко и без капитальных затрат включаются в действующие технологические схемы и в большинстве случаев не являются котлонадзорными аппаратами.

Литература

1. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Захаров В.П., О новом типе реакторов для проведения быстрых процессов // Доклады АН СССР. 1999. Т.363. №3. С.360-363.
2. Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Абдрашитов Я.М., Дмитриев Ю.К., Штокозов В.Д., Малинская В.П., Алексеева Н.В. Кожухотрубные турбулентные реакторы - новое поколение аппаратов для проведения быстрых жидкофазных химических процессов // Химическая промышленность. 1999. №6. С.375-378.
3. Минскер К.С., Захаров В.П., Берлин Ал.Ал. Трубчатые турбулентные реакторы вытеснения - новый тип промышленных аппаратов // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т.35. №2. С. 172-177.
4. Берлин Ал.Ал., Минскер К.С., Дюмаев К.М. Новые унифицированные энерго- и ресурсосберегающие высокопроизводительные технологии повышенной экологической чистоты на основе трубчатых турбулентных реакторов. М.: НИИТЭХИМ, 1996. 188 с.
5. Mincker K.S., Berlin Al.Al. Fast Polimerization Processes. Gordon and Breach Publ., Inc. 1996. p.146.



Формирование гелиевого центра мирового значения в Восточной Сибири и Республике Саха (Якутия)

Председатель научного совета РАН по геологии и разработке нефтяных и газовых месторождений, академик Алексей Э. Конторович

Генеральный директор ОАО «НПО «Гелиймаш» Вадим Н. Удуд

Происхождение гелия

- Гелий – продукт α -распада урана, тория, актиния.
 $\alpha + e \rightarrow {}_2\text{He}^4$
- 1 тонна связанного в минералах урана продуцирует всего $0,12 \text{ см}^3$ гелия в год!
- Общий запас гелия в атмосфере, литосфере, гидросфере – $5 \times 10^{14} \text{ м}^3$.
- Концентрация гелия в сухом воздухе – $5,239 \times 10^{-4} \text{ об. \%}$.

He

2

Гелий

4,003

2

пигмента, под-
содержащем
Гелиантус
вечерек.

Гелиастъ (ἥλιος) — аеопаский судья-пре-
данный, членъ гелион (см.).

Гелий (хѣлѣй.) — считается элементар-
нымъ тѣломъ, присутствующимъ на солнцѣ;
онъ характеризуется яркой линіей (длина
волны 6877,8, около D), видимой въ спектро-
скопѣ въ выступлахъ и пятнахъ солуда; линія
этой вѣтъ въ спектрѣ известна въ новѣхъ
элементахъ *).

А. Н. Горбова Д.

Гелиогубаъ или **Элиагубаъ** (Heliogab

Aurelius Antoninus
императоръ съ Юли-
силь Юлія Соемпа
Меса (Moesa), роди

ЭЛИОГУБАЪ

Eliafrod-Topanah

Д А Н Т А Н О И Д Ы

81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn 87 Fr 88 Ra 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr

А К Т И Н О И Д Ы

81 Tl 82 Pb 83 Bi 84 Po 85 At 86 Rn 87 Fr 88 Ra 89 Ac 90 Th 91 Pa 92 U 93 Np 94 Pu 95 Am 96 Cm 97 Bk 98 Cf 99 Es 100 Fm 101 Md 102 No 103 Lr



Образование гелия в атмосфере и в недрах Земли

He – средний атомный вес 4, 0026

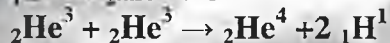
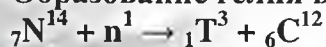
Относительное содержание гелия-3 и гелия-4 в атмосфере:

${}^3_2\text{He}$ – 0,00013 об. %

${}^4_2\text{He}$ – 99,99987 об. %

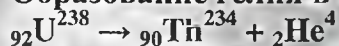
$[\text{}^3_2\text{He}]$ воздух / $[\text{}^3_2\text{He}]$ природные газы = 7,6

Образование гелия в верхних слоях атмосферы:



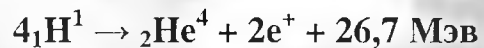
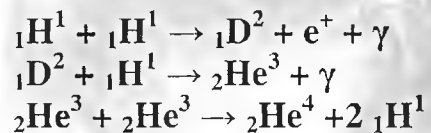
На 1 кг синтезированного ${}^3_2\text{He}$ приходится $1,75 \times 10^8$ кВт.ч
высвобожденной энергии !!!

Образование гелия в недрах Земли



Образование гелия на Солнце

- продукт термоядерной реакции синтеза атомов водорода.



Гелиеносные природные газы

- единственный реальный источник промышленного получения гелия

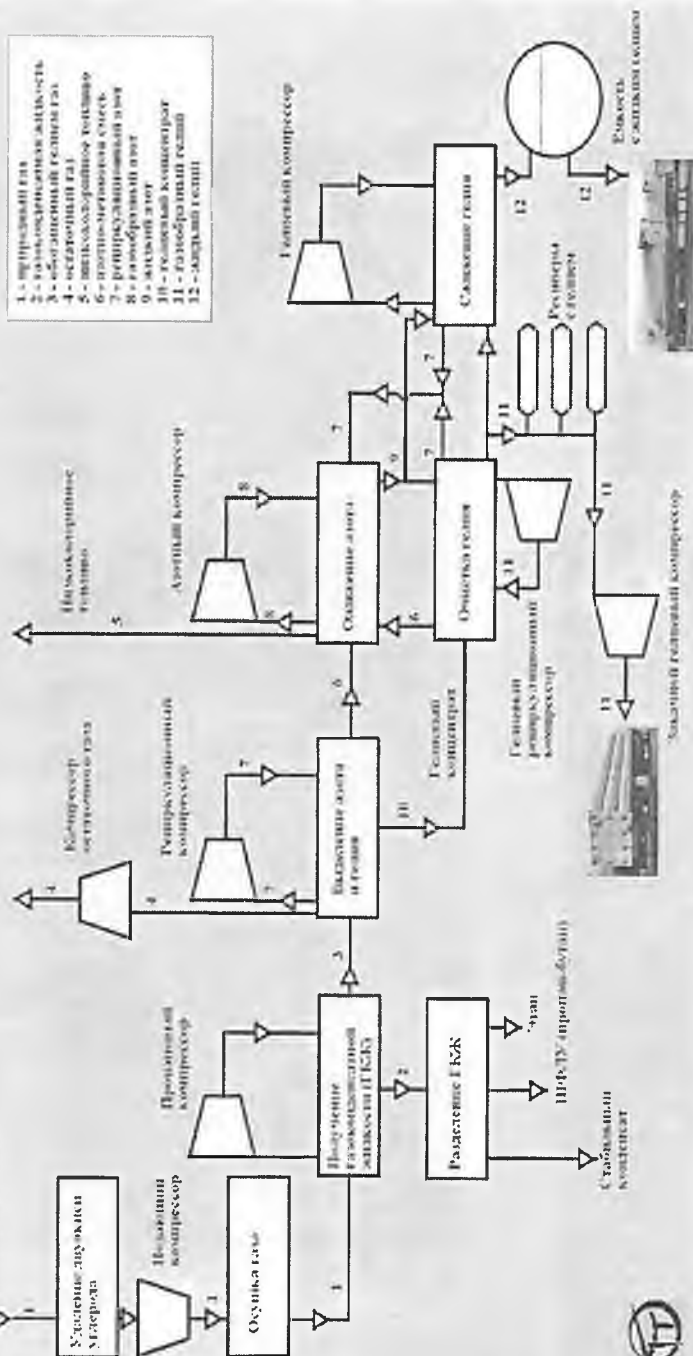
- 
- Углеводородные газы (0,05 ÷ 1,9 об.% He)
 - Азотные газы (0,05 - 2,5 об.% He)
 - Углекислотные газы (0,05-3,0 об.% He)

Большинство современных заводов по выделению He^4 перерабатывают углеводородный природный газ с содержанием гелия 0,1-0,6 об.%.



Типовой метод по переработке природного газа с извлечением гелия

Углубленная переработка газа



Первый в мире завод по производству жидкого гелия



США, Канзас, Отис.



Жидкий гелий основные формы транспортировки продукта



Контейнер

ISO-GARDNER



Современное использование гелия

(газообразный гелий)

- Сварка, резка, плавка металлов
- Производство оптического волокна
- Производство полупроводников и жидкокристаллических экранов
- Производство ТВЭЛов
- Как теплоноситель в высокотемпературных ядерных реакторах
- Транспорт ракетного топлива
- Заполнение дирижаблей и аэростатов
- Вакуумная техника и дефектоскопия
- Хроматография
- Лазерные технологии
- Дыхательные смеси для глубоководных исследований
- Научные и технологические исследования
- Рекламные и развлекательные цели.



Современное использование гелия (жидкий гелий)

- Энергетические установки, ТОКОМАКИ, МГД-генераторы, криотурбогенераторы
- Электродвигатели на сверхпроводящих обмотках
- Накопление и консервация электроэнергии
- Сверхпроводящие кабели
- Магнитный подвес скоростного транспорта
- Сверхпроводящие магнитные системы в ускорителях, синхрофазотронах, коллайдерах
- Медицинские магнитно-резонансные томографы (MRI)
- Магнитная сепарация материалов
- Быстродействующая вычислительная и измерительная техника



Стратегическое значение гелия

- Инертность и устойчивость к ионизирующим излучениям
- Возможность достижения критически высоких и критически низких температур
- Создание сверхчистых сред (99,999999%)
- Сверхглубокий вакуум и сверхвысокое давление
- Функционирование супермощных магнитных и электрических полей

Энергетика будущего -
главный **вектор** применения гелия



Мировые источники газа



ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ
ГАЗА



СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ
ГАЗА

BRITISH COLUMBIA
ALBERTA
RILEY RIDGE
WYOMING
MOAB UTAH

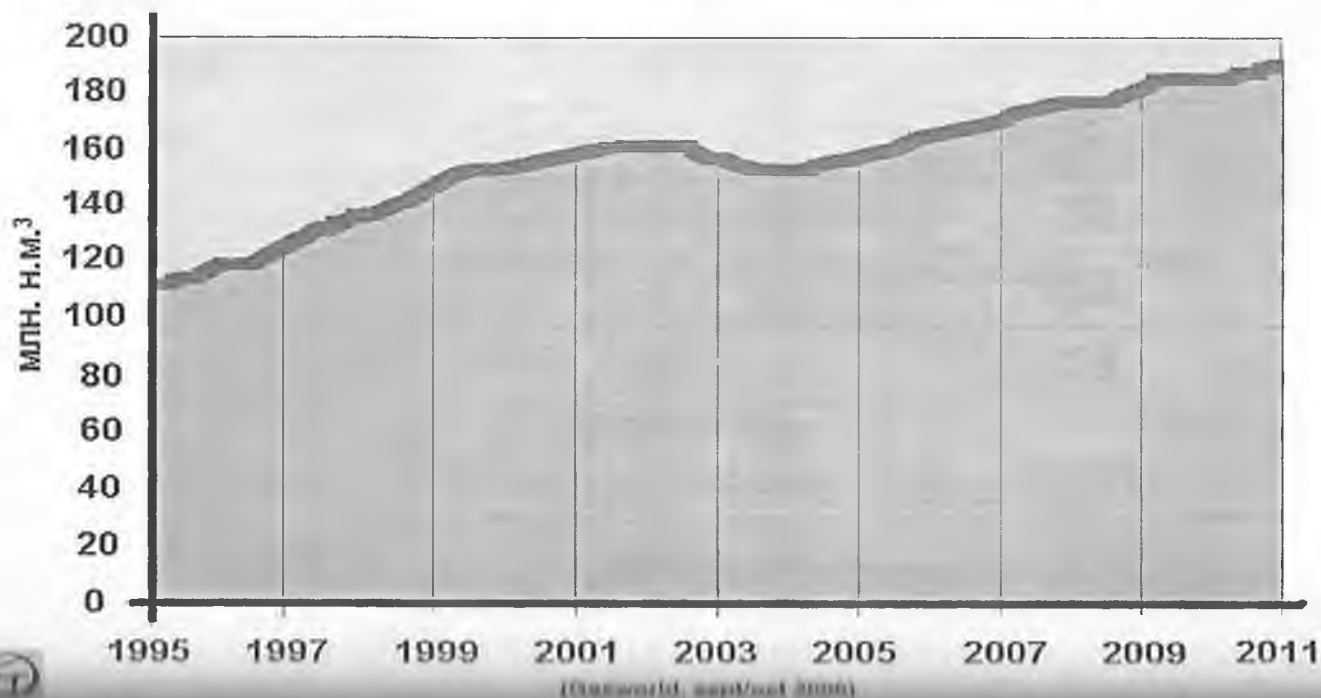
SOUTHERN
COLORADO
FOUR CORNERS
AREA

HUGOBON
PANHANDLE FIELDS

Страна	Объем запасов, млрд.н.м.куб	Доля %
Катар	10,0	28
Россия	9,1	26
США	8,9	25
Алжир	3,0	8
Канада	2,0	6
Другие	2,8	7
Всего	35,8	100



Мировое потребление гелия в 1995-2011 гг

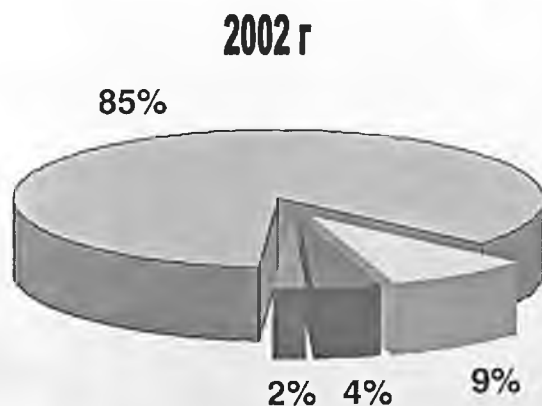


Потребность в гелии до 2030 года

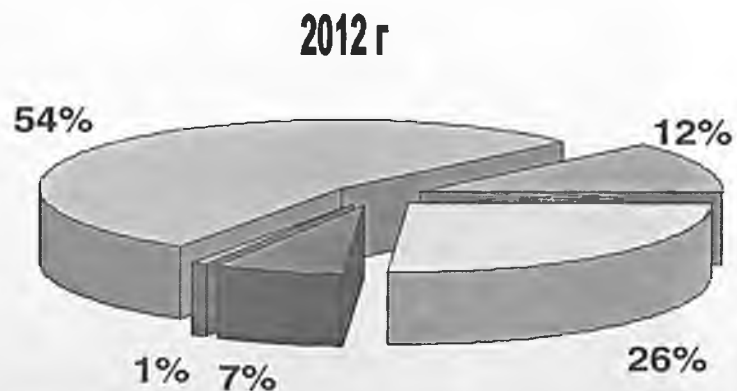
Объем газа в mmscf
(1 mmscf – примерно 1 контейнер 40 000 л жидкого гелия)



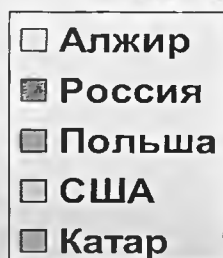
Мировое производство гелия



166 млн. нм куб



235 млн. нм куб



Новые газовые проекты

Проект	Страна	Ожидаемый объем поставок (40 м³ контейнеров)	Ожидаемые года реализации
DARWIN	Австралия	150-200	2008-2009
CIMAREX	США	150-200	2009-2010
NORTH FIELD-2	Катар	500	2009-2010
SKIKDA-1	Алжир	300	2005-2007
SKIKDA-2	Алжир	300	2011
ARZEW-2	Алжир	600	2010
ARZEW-3	Алжир	600	2014
ARZEW-4	Алжир	600	2018
ARZEW-5	Алжир	600	2020
КОВЫКТА	Россия	250-2800	2010-2030
Все проекты		от 4050 до 6700	2008-2030

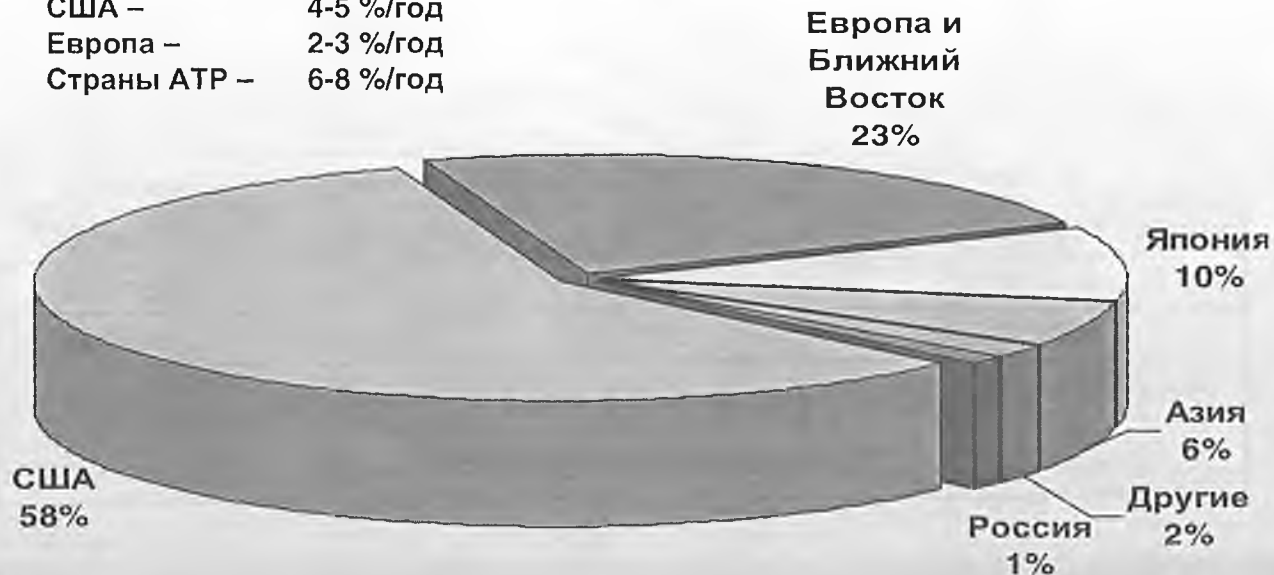


Текущее мировое потребление гелия в 2007 г – 6700÷7000 контейнеров

Структура общемирового потребления гелия (2006 г.)

Прогноз роста рынка:

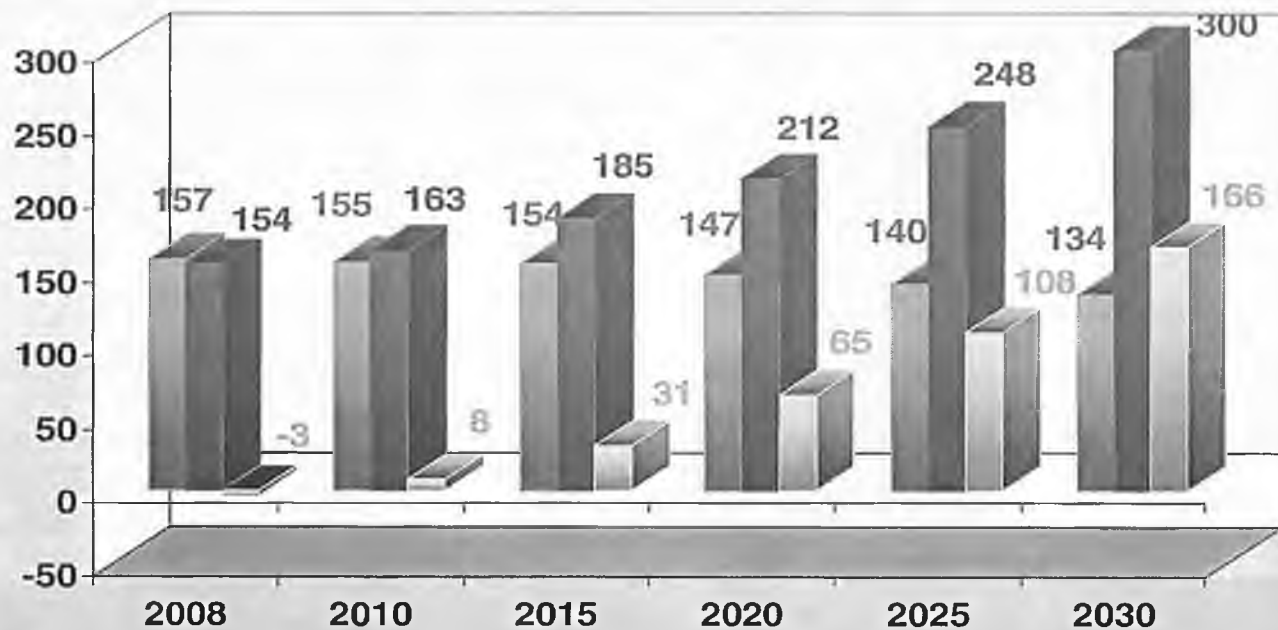
США – 4-5 %/год
Европа – 2-3 %/год
Страны АТР – 6-8 %/год



Прогнозный дефицит мирового рынка соли

млн тм куп

(благоприятный вариант развития)



Производство

Потребление

Дефицит

Потенциал главных гелийсодержащих месторождений Восточной Сибири и Якутии

Месторождение	Основные компоненты, % об.				
	Метан	Азот	Гелий	Этан	C3- C6
Ковыктинское *	92,22	1,58	0,26	4,6	1,36
Чаяндинское	85,5	5,5	0,30	5,2	3,2
Юрубчено-Тохомское	80,0	9,5	0,19	5,4	4,6
Среднеботуобинское	88,6	2,9	0,45	4,9	3,1
Собинское	62,0	28,0	0,58	5,2	4,2

* Запасы месторождения оцениваются в 2,1 трлн. нм куб

Комплексная переработка газа с извлечением гелия, этана (базовое сырье получения этилена и полимеров на его основе), ШФЛУ (C3 – C6) увеличит стоимость продукции на 25-30%.

Прогнозный накопительный потенциал гелия месторождений Восточной Сибири и Якутии к 2030 году может составить от 350 млн.н.м³ до 6050 млн.н.м³ в зависимости от вариантов (ЕСГ, Газохимия, Восток, Запад - Центр).



Вариант развития с ЕСГ и газохимией

Инвестиции в млн.долларов США

	20 09	20 10	20 11	20 12	20 13	20 14	20 15	20 16	20 17	20 18	20 19	20 21	20 23	20 25	20 26	20 27	20 29	Итого к 2030	Инвестиц ии
ЗПЦ	1			1		•	1		1		1	1*	1*	1*	1*	1*	1*	5 6*	250 150
ЗНПЦ	2	1	3	2	2	3	2	1	1	1	2							14 6*	500
ПХГ	1*		1			1							1*			1		5	350
Итого																			1250

ЗПЦ – завод полного цикла - 50 млн.долларов США (15 млн.нм.куб/год)

ЗНПЦ – завод неполного цикла (выделение гелия) – 25 млн.долларов США (15 млн.нм.куб/год)

ПХГ – подземное хранилище гелия – 70 млн.долларов США (закачка 30-100 млн.нм.куб/год)

*- Заводы неполного цикла, дооборудованные до заводов полного цикла



Оренбургский гелиевый завод

ОАО «ГАЗПРОМ» - ОАО «НПО «Гелиймаш» в период 1980 – 1995 гг реализовали крупномасштабные российские технологии (до 10 млн.м³/год) по выделению, очистке и ожижению гелия.



Криогенный турбодетандер в составе установки разделения природного газа



Ожижительный гелиевый центр в г. Оронебург (крупнейший в Европе)

В состав гелиевого центра входят три
ожижителя гелия КГУ-500 полной
производительностью
2000 л/ч.

Фактическое производство в 2006 году
– 10,0 млн. литров жидкого гелия



Ежегодная поставка 270 контейнеров
емкостью 40 м³ с жидким гелием в
Западную Европу.



Инфраструктура гелиевой промышленности России



Месторождения



Центры производства и распределения



Подземные хранилища гелия



Пути транспортировки гелия

в Пекин

в Далинь

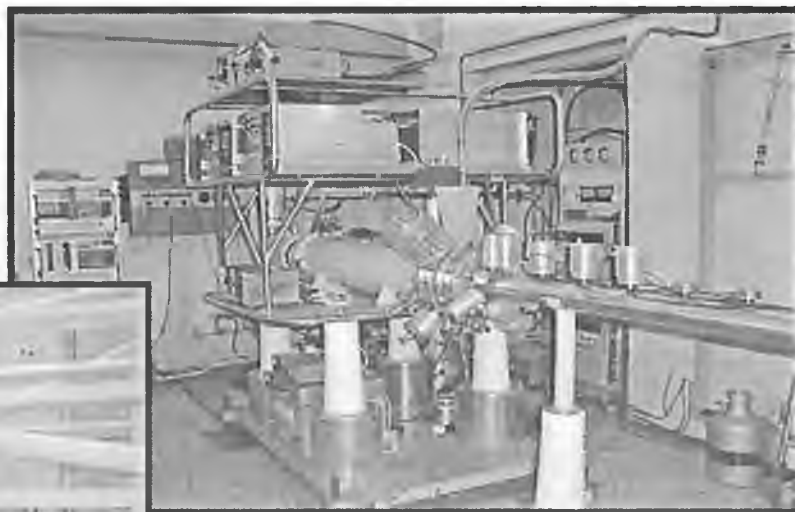
В Японию, Тайвань,
Сингапур, Китай,
США

Мировые потоки воспроизводства голуби



Специализированный медицинский ускоритель для лечения онкологических заболеваний

- Потребность в России – 100 шт
- Потребность в мире – 15 000 шт
- Объем жидкого гелия в каждом ускорителе – 2000 л
- Восполнение утечек в каждом ускорителе – 2 500 нм³/год



Суммарный объем жидкого гелия в установках
России – 200 000 л

Восполнение утечек в установках России –
250 000 нм³/год

Суммарный объем жидкого гелия в установках в
мире – 30 000 000 л

Восполнение утечек в установках в мире – 37 500 000
нм³/год

Международный линейный коллайдер (проект)

Тверская область



Общее количество гелия в системе – 650 000 л.
15 криогенных гелиевых заводов общей установленной мощностью 48 МВт.
Предполагаемое восполнение утечек – 1 000 000 $\text{м}^3/\text{год}$.

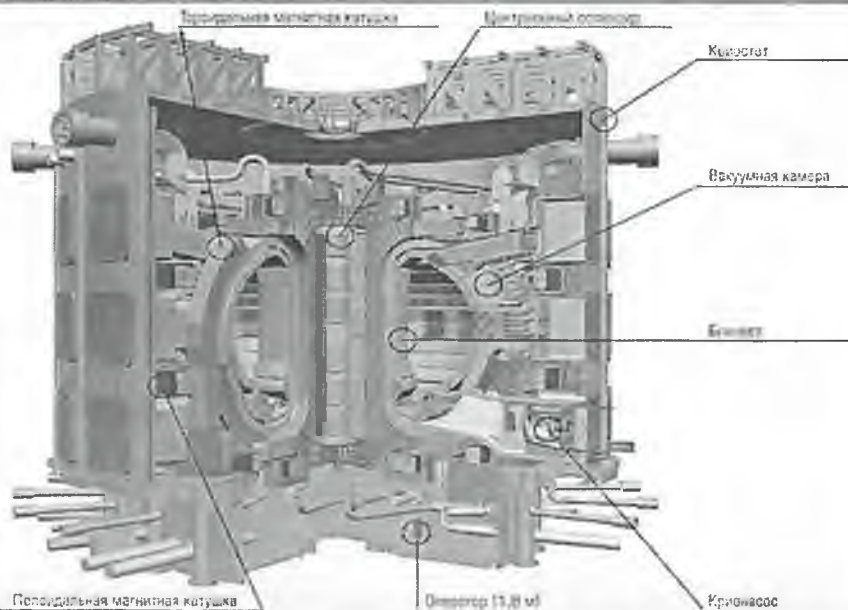


Московская область



Международный термоядерный реактор

ИТЭР в разрезе



Принципиальное решение о поддержке объединенной Европой кандидатуры французского Кадараша как будущего места строительства ИТЭР (International Termonuclear Experimental Reactor), было принято 26 ноября 2003 года на заседании научно-консультативного комитета ЕС в Брюсселе.

Для охлаждения сверхпроводящих магнитов используется жидкий гелий

Температура в реакторе –
150 млн. град.

Температура в центре Солнца –
20 млн. град.

На единицу термоядерного топлива вырабатывается в 10 млн. раз больше энергии, чем при сжигании органического топлива и в 100 раз больше, чем при расщеплении урана в реакторах атомных электростанций



Гелий

❖ Потребность гелия в мире растет; к 2030 году ожидается удвоению потребления гелия по сравнению с текущим моментом.

❖ В период 2010-2030 гг. будет реализовано около 10 новых гелиевых проектов. Центры производства гелия смещаются из США в другие страны.

❖ Гелий Восточной Сибири затребован мировым рынком; с развитием новых российских месторождений Россия станет глобальным игроком на рынке гелия с долей 40÷50%.

❖ Освоение новых сибирских гелиевых проектов должно предусматривать создание крупных подземных хранилищ гелия. Это позволит предотвратить потери гелия и даст механизм регулирования баланса производства и потребления гелия в мировом масштабе.

❖ Основной рынок сбыта сибирского гелия – страны АТР, в меньшей степени – Европа и США.

❖ Все новые российские гелиевые проекты могут и должны быть реализованы российским научно-промышленным комплексом. Наличие масштабных долговременных источников российского гелия создает хорошие предпосылки развитию новых высокотехнологичных проектов в области нанотехнологий, энергетики, медицины на территории Российской Федерации с участием российских и иностранных партнеров.



НЕТРАДИЦИОННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ — РЕЗЕРВЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Е.В. Крейнин,
ОАО «Промгаз»

Постановка задачи

Ограниченность доступных запасов нефти и природного газа (по современным экспертным оценкам их хватит на 30-50 лет) диктует необходимость поиска новых нетрадиционных источников углеводородного сырья. Промышленная эксплуатация этих новых источников могла бы компенсировать в будущем постепенное истощение традиционных нефти и природного газа. При этом речь идет не только о теплоэнергетическом их использовании, но и химическом. В энергетике прогнозируется появление альтернативных источников (атомная, солнечная энергия и др.), в химическом же производстве нельзя обойтись без углеводородного сырья.

Основным источником углеводородного сырья может стать уголь, запасы которого колоссальны (по некоторым экспертным оценкам его хватит на 500 и более лет).

Имеется целая группа источников углеводородного сырья, эффективное промышленное освоение которых даже в долгосрочной перспективе проблематично. К таким нетрадиционным источникам могут быть отнесены тяжелые (высоковязкие) нефти, природные битумы и нефтенасыщенные породы с низким коэффициентом проницаемости. Мировые запасы этих нетрадиционных источников нефтяного сырья оцениваются в 400-500 млрд. т.

Особое место среди трудноизвлекаемых нетрадиционных топлив занимают газогидратные месторождения, запасы которых в мире составляют 10^{12} – 10^{13} т н.э. (тонн нефтяного эквивалента). При этом большая их часть (98 %) рассредоточена в акваториях Мирового океана на глубине до 700 м в донных осадочных породах и лишь 2 % — в прибрежной материковой полосе.

Освоение перечисленных нетрадиционных источников углеводородного сырья возможно лишь с помощью новых технологических решений. Одно из таких предлагаемых решений основано на окислении и нагреве пласта топлива, превращении части его в новое агрегатное состояние, изменении благодаря этому теплофизических параметров

дов топлива и коллектора пласта, обуславливающих повышение степени извлечения углеводородного сырья [1].

Уголь

Сегодня в России уголь пока практически не используется в качестве источника углеводородного сырья. Главная сфера его применения — это энергетическое сжигание. По большому же счету, он может быть источником углеводородов.

Еще в 60-е годы прошлого столетия ряд ученых обосновывали, в том числе и технически, энерготехнологическое использование угля [2]. Согласно этой технологии уголь первоначально подвергается пиролизу, образовавшийся полукокс используется как энергетическое топливо, а сконденсированные смолы (в основном ароматические углеводороды) — в качестве химического сырья и жидкого топлива.

Другим направлением энерготехнологического использования угля является его подземная газификация. Получаемый газ (в зависимости от применяемого дутья — от воздуха до технического кислорода) может использоваться энергетически и в качестве синтез-газа для получения жидких топлив и заменителя природного газа. Широкая гамма смоляных фракций, получаемых попутно в наземном комплексе, направляется на переработку в химическое производство.

Разработана новая технология подземной газификации угольных пластов [1], позволяющая устойчиво получать газ заданного состава (в зависимости от содержания O_2 в дутье и присадки к нему водяного пара). Получаемый синтез-газ ($CO + H_2$) после отмывки от него диоксидом углерода (CO_2) имеет теплоту сгорания до 11-12 МДж/м³.

Основные теплофизические, технологические и конструктивные особенности подземной газификации углей представлены на рис. 1–3.

В последние годы зарубежные нефтяные компании, в частности «Шелл», проявляют повышенный интерес к процессам термического (пиролизного) воздействия на угольные и нефтеносные пласты с целью получения углеводородного сырья [3].

Это свидетельствует о перспективности термической подземной переработки топливных пластов, задача российских ученых и инженеров заключается в сохранении отечественного приоритета.

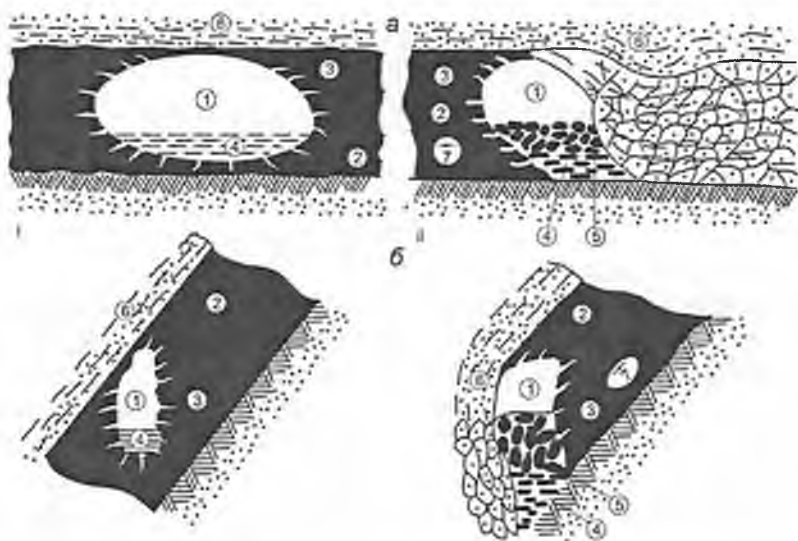


Рис. 1. Предполагаемая схема при подземной газификации горизонтального (а) и наклонного (б) угольных пластов:
 I — начальная стадия реакционного канала; II — канал в стадии газификации;
 1 — реакционный канал; 2 — угольный пласт; 3 — термически подготовленный уголь; 4 — шлак и зола; 5 — куски угля и кокса; 6 — порода кровли; 7 — направление выгазовывания угольного пласта

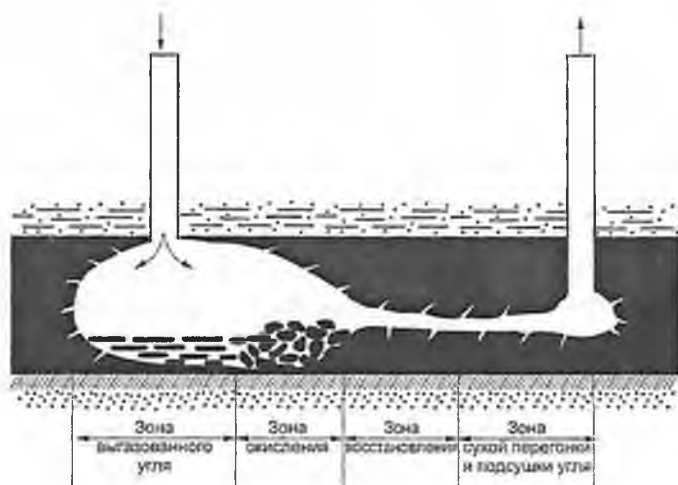


Рис. 2. Принципиальная схема зональности в реакционном канале при ПГУ методом «потока»

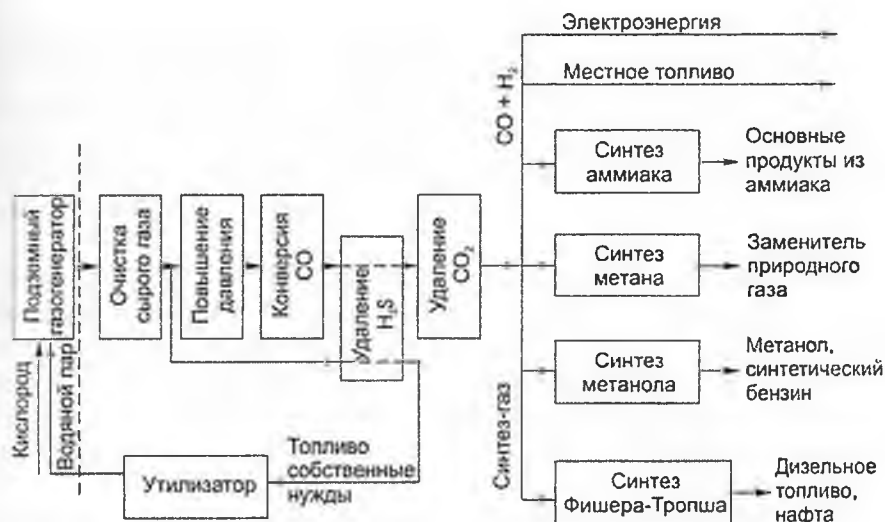


Рис. 3. Комплексное энергохимическое предприятие ПГУ. Варианты переработки и использования газа ПГУ

Угольные (каменноугольные) пласты являются также источником метана. Сорбированный метан (метаноносность каменноугольных пластов достигает 45-50 м³/т), с одной стороны, является причиной взрывов в угольных шахтах, а с другой стороны, ценным углеводородным сырьем. Задача заключается в изыскании эффективных технологий разупрочнения угольного пласта и разрушения крепкой физико-химической сорбционной связи «уголь-метан».

Существующие технологии извлечения угольного метана основаны на применении процесса гидроразрыва через вертикальные скважины или бурении протяженных горизонтальных скважин по угольному пласту.

Эти технологии широко внедрены первоначально в США, а позднее — в Китае, Индии, Австралии и др. странах. В 2005-2006 гг. в США добывали ежегодно 45-50 млрд. м³ угольного метана.

В России же (в Кузбассе, Воркутинском месторождении и Восточном Донбассе), несмотря на доказанные запасы метана около 13 трлн. м³, полезное его использование чрезвычайно невелико. При этом около 2 млрд. м³ угольного метана (в основном с вентиляционной шахтной струей) выбрасывается в атмосферу, нанося ей ущерб в виде парникового эффекта.

Разработаны новые технологии интенсивного извлечения угольного метана, запатентованные блоком российских патентов [1]. Суть их заключается (в одном случае) в осуществлении гидроразрыва угольного пласта пневмогидравлическим воздействием («вода–воздух»). Ударное (знакопеременное) воздействие на щель гидроразрыва обеспечивает ее межскважинную кавитацию и не требует применения пропанта для закрепления щели.

Второй предлагаемый способ основан на розжиге угольного пласта в щели гидроразрыва или буровом горизонтальном канале и продувке горячих продуктов горения (CO_2 , N_2 и H_2O) через угольный массив. Это, с одной стороны, приводит к резкому возрастанию (на несколько порядков) коэффициента газопроницаемости (массива), и с другой стороны, к десорбции (замещению) угольного метана диоксидом углерода и азотом.

Задача заключается в целенаправленной реализации этих технологий интенсивной добычи угольного метана не путем бурения многочисленных добычных скважин, а путем эффективных технических решений разупрочнения угольного массива через ограниченное количество эксплуатационных скважин.

Нефть

Практическая неосвоенность месторождений трудноизвлекаемых тяжелых нефтей и битумов диктует необходимость разработки новых высокоэффективных технологий повышения нефтеотдачи. Известные методы теплового воздействия путем нагнетания в пласт через скважины водяного пара и горячей воды, а также горячих продуктов горения нефти при внутрипластовом движущемся очаге горения оказались малоприменимыми для месторождений высоковязких нефтей и природных битумов [4].

На рис. 4 обобщены теплофизические параметры различных нефтей при их нагреве.

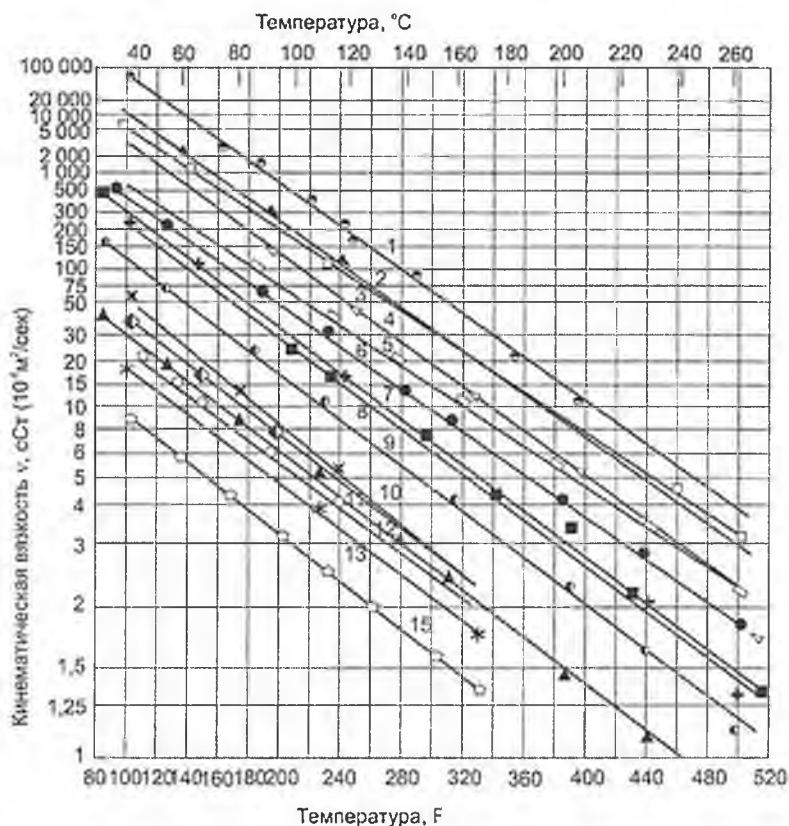


Рис. 4. Влияние температуры на вязкость нефти $\nu_1 > \nu_2 > \nu_3 > \dots > \nu_{15}$

На наш взгляд, гораздо более эффективным техническим решением является создание очага горения в горизонтальном буровом канале [1] (рис. 5). При этом процесс разжижения нефти (путем резкого снижения ее вязкости) осуществляется в две стадии.

Во-первых, горизонтальный буровой канал термически прорабатывается путем перемещения по нему очага горения благодаря чему создается искусственный коллектор повышенной дренирующей способности.

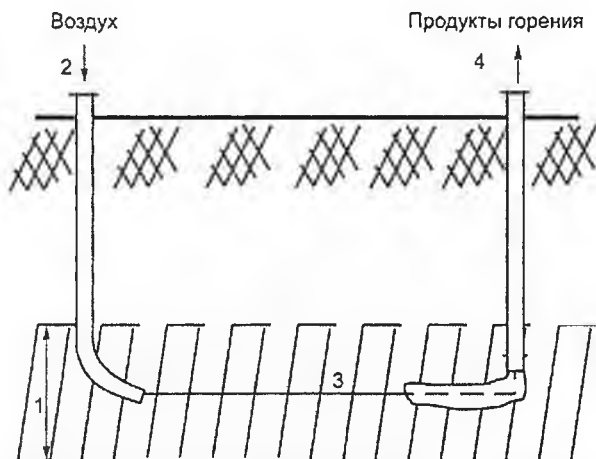


Рис. 5. Принципиальная схема модуля нового термического метода извлечения углеводородного сырья:

1 — углеводородный пласт; 2 — вертикально-горизонтальная скважина; 3 — горизонтальный буровой канал; 4 — вертикальная скважина

Во-вторых, на месторождении высоковязкой нефти бурится серия горизонтальных каналов (например, параллельно расположенных), каждый из них термически прорабатывается, а затем одни из них эксплуатируются для нагнетания воздуха, а через другие (добычные) извлекается нефть искусственно пониженной вязкости. Схематично такой процесс показан на рис. 5.

Обе стадии термического воздействия на нефтеносный пласт аналитически диагностируемы благодаря разработанным математическим моделям.

Газовые гидраты

Природные газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения типа $M \cdot nH_2O$, в которых вокруг газа с молекулярным весом M удерживается n молекул воды через водородные связи. Один объем воды связывает 70-120 объемов газа, при этом газовые гидраты нестабильны, т.к. с изменением температуры и давления идет перестройка кристаллической структуры [5].

Термобарические условия в газогидратном месторождении следующие: начальное пластовое давление 7-8 МПа, температура минус 8...12°C. Для перевода гидратов в газообразное состояние необходимо либо повысить температуру, либо понизить давление.

Предлагается скважинная конструкция с горизонтальными буровыми каналами по высоте газогидратной залежи, через которые путем сжигания части газового гидрата осуществляется прогрев залежи и извлечение газообразной фракции через добычные скважины на поверхность [1] (рис. 6). Естественно, это нетрадиционное решение нуждается в экспериментальной проверке в природных условиях.

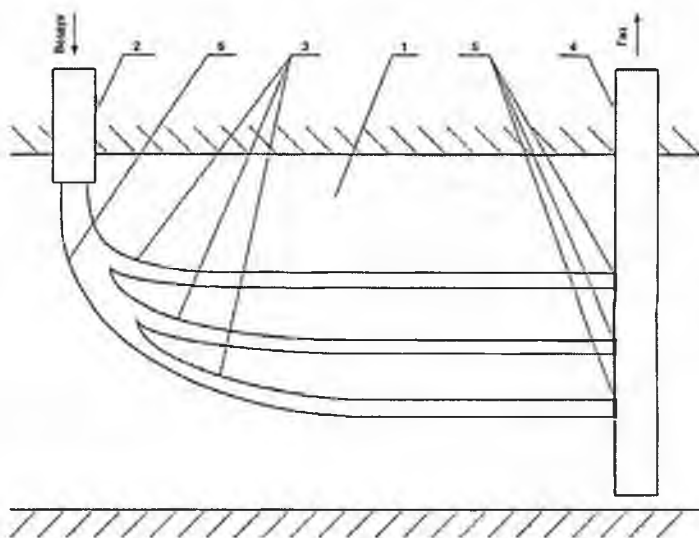


Рис. 6. Принципиальная схема скважинного модуля термической технологии извлечения газовых гидратов:

1 — залежь (пласт) газогидратов; 2 — направленная скважина; 3 — веерные необсаженные горизонтальные окончания; 4 — вертикально-направленная скважина; 5 — торцы; 6 — зона воспламенения газового гидрата

Заключение

Сегодня запасы трудноизвлекаемых источников углеводородного сырья колоссальны. Вовлечение их (хотя бы поэтапно) в топливно-энергетический кругооборот могло бы продлить углеводородную эпоху.

Необходимы новые, нетрадиционные технологии их добычи. В настоящее время разработаны такие технические решения, часть из которых реализована в том или ином виде в природных условиях, а другая часть только осмысленна и подтверждена теплофизическими и конструктивными предложениями [1].

Проблема заключается в необходимости инвестирования этих технических решений (несмотря на наличие определенной степени риска эффективного возврата инвестиций) и понимания того, что широкая практическая отдача возможна лишь через 10-15 лет. Только в этом случае к моменту начала исчерпания традиционных источников углеводородного сырья могут появиться новые его источники.

Литература

1. Крейнин Е.В. Нетрадиционные термические технологии добычи трудноизвлекаемых топлив: уголь, углеводородное сырье. — М.: ООО "ИРЦ Газпром", 2004. — 302 с.
2. Чуханов З.Ф., Хитрин Л.Н. Энерготехнологическое использование топлив. — М.: Изд. АН СССР, 1960 — Вып. 1, 1962 — Вып. 2.
3. Патенты США: № 6725921 ВВ и № 6725928 ВВ, Изобр. стран мира, 2005, Вып. 63, № 8; № 6739394 ВВ, Изобр. стран мира, 2005, Вып. 63, № 10; № 6745837 ВВ, Изобр. стран мира, 2005, Вып. 63, № 11.
4. Бурже Ж., Сурио П., Комбарну М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. — М.: Недра, 1988. — 422 с.
5. Макогон Ю.Ф. и др. Научное открытие СССР № 75 "Свойство природных газов в определенных термодинамических условиях находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи" // Открытия, изобретения, товарные знаки, 1970, № 10.

Эффективные технологии производства водорода в переходный период развития водородной энергетики

А.Я. Столяревский
Центр КОРТЭС

Важной составляющей дальнейшего устойчивого развития цивилизации признана водородная энергетика, концепция которой предусматривает последовательный переход на новый энергоноситель – водород, производимый с помощью атомных и возобновляемых источников энергии.

В США водородная энергетика объявлена одним из приоритетных направлений выдвинутого Президентом США «Национального энергетического плана». На сессии Международного энергетического агентства в 2005 г. министр энергетики США заявил, что через 20 лет весь мир, а развитые страны даже раньше, перейдет на новый вид моторного топлива, например, водород. В течение пяти лет на перевод автотранспорта на водородное топливо США тратят 1,7 млрд. долларов, а Европейский союз выделил 2 млрд. долларов на создание самого водородного топлива и иных возобновляемых видов энергии.

Выдвинутые США и принятые 15 странами мира решения об участии в Международном партнерстве по водородной энергетике становятся основой широкого международного сотрудничества по данной программе.

Созданная в США и России, а также в других странах международного сообщества технологическая база позволяет перейти к решению этой задачи уже в ближайшее время.

Развитие работ по водородной энергетике основывается на трех взаимоувязанных задачах:

- обеспечить экологически чистое производство энергии;
- замнить углеводородное горючее на транспорте и в автономных энергоисточниках;
- производить электроэнергию с высоким КПД в пределе до 75-80 %.

Совокупность этих технологий означает создание мощного многомиллиардного бизнеса по выпуску высокотехнологичного инновационного оборудования и систем нового транспорта и новых энергоустановок.

Центральной проблемой водородной энергетики безусловно является создание коммерчески конкурентных технологий преобразования энергоносителей на базе химических процессов и электрохимических

генераторов – ЭХГ различного назначения, основанных на принципах и технологии топливных элементов нового поколения.

Наиболее напряженной на энергетическом рынке является сфера моторного топлива и обеспечения энергией промышленных технологических процессов. Именно поэтому диверсификации этого сектора уделяется повышенное внимание во всех крупных странах мира. Предшествующий российский опыт (работы по программе Атомводородной энергетики) и нынешние мировые тенденции разработки инновационных проектов ядерных реакторов (Генерация-4, NRC) дают основание утверждать, что решение этой проблемы лежит на пути создания новой технологической платформы использования высокотемпературных газовых реакторов (ВТГР) не только для повышения эффективности генерации электроэнергии, но и для неэлектрического применения атомной энергии, в том числе для производства водорода из воды. Доля этого нового сегмента рынка атомной энергетики не уступает по масштабу электроэнергетическому применению: *может составить, по крайней мере, 50-100 энергокомплексов по 2,5 ГВт (тепл.) к 2050 г. с производством 25-50 млн.т водорода для России и внешнего рынка.*

Уникальная способность ядерных реакторов типа ВТГР вырабатывать тепло с температурой до 950-1000 °С открывает возможности производства водорода из воды и электроэнергии с высокой эффективностью и тем самым создать основу технологически чистой водородной энергетики и обеспечить замещение органического топлива в энергоемких отраслях промышленности.

Переход на крупномасштабные технологии производства водорода из воды потребует значительных затрат на доработку самих технологий, чтобы сделать их конкурентоспособными, а также развития рынка водородного топлива и обеспечивающей этот рынок инфраструктуры.

В ближайшей перспективе основным производственным процессом получения водорода и его производных в промышленных масштабах была и остается конверсия природного газа.

По мере роста затрат на добычу и доставку газа с отдаленных газопромыслов всё большую сравнительную эффективность начинают приобретать технологии, сокращающие расход газа, сжигаемого как топливо, не только в энергетике, но и в других отраслях, а также в самой газовой промышленности.

С этой точки зрения в перспективе начнут формироваться экономические стимулы к созданию комбинированных технологий, в которых значительная часть энергетических процессов будет переводиться с углеводородного топлива на новые более эффективные и безопасные для окружающей среды энергоисточники и, в первую очередь, для крупнотоннажных производств и большой энергетики – на высокотемпературные ядерные реакторы следующего поколения.

Ведущей разработкой высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов для различного применения стал проект модульного реакторного блока ГТ-МГР, разрабатываемый совместными усилиями компаний России, США, Японии.

На базе этого проекта по заказу Концерна «Росэнергоатом» выполнена концептуальная проектная проработка возможности привязки к реактору МГР производства водорода. Такой проект с ядерной энергоустановкой МГР-Т был проработан в сочетании с новым процессом производства водорода путем паровой адиабатической конверсии метана (АКМ), в котором примерно вдвое сокращается расход природного газа и около половины водорода производится из воды.

Принципиальные особенности технологии АКМ в привязке к ВТГР, обеспечивают бескислородное производство водорода и его производных при относительно невысоких капитальных затратах. На базе ядерно-водородного комплекса, состоящего из четырех модульных ВТГР МГР-Т мощностью 600 МВт (тепл.) каждый может быть создано производство примерно 0,5 млн. т водорода с одновременным производством около 5 ГВт·ч электроэнергии в год.

Оценки технико-экономических характеристик коммерческих энергокомплексов с использованием технологии высокотемпературных реакторов показывают экономическую эффективность этой линии развития (табл. 1).

В настоящее время крупнотоннажное производство водорода и водородосодержащих продуктов осуществляется в мире в основном путем паровой конверсии природного газа – метана (ПКМ), и такие технологии получения водорода в ближайшем будущем останутся основными. Вместе с тем рост цен на углеводороды, сырьевые и экологические ограничения процесса паровой конверсии метана стимулируют разработку и применение промышленных процессов с использованием воды в качестве исходного сырья для производства водорода, что потребует подвода тепла при более высоких температурах по сравнению с освоенными ранее.

Таблица 1

Характеристики комплексов производства водорода на базе МГР-Т

Характеристика	МГР-Т с АКМ	МГР-Т с ВТЭ	МГР-Т с ТХЦ
Мощность тепловая, МВт _{тепл.}	600х4=2400	600х4=2400	600х4=2400
Мощность электрическая, МВт	205,5х4=822	205,5х4=822	181,5х4=726
- Производство H ₂ , тыс. т/год	400	216	59
- Э/энергия, кВт·ч/год	5302	-	5168
- Теплоэнергия, Гкал/год	6688	2750	-
Себестоимость производства:			
• Водород, долл. США/т	1000	1330	2170
• Э/энергия, долл. США/МВт·ч	16	-	17

Если попытаться производить водород в необходимых количествах только за счет природного газа, то уже к 2025 году для производства 200 млн. т водорода потребовалось бы сжигать 1200 млрд. куб. м природного газа, то есть примерно половину его сегодняшнего мирового производства, что вызвало бы неприемлемую нагрузку в напряженном балансе газа.

Выход, по нашему мнению, заключается в применении новых ядерных источников - высокотемпературных реакторов для водородной энергетики, что при освоении технологий ПКМ позволит на 500 млрд. куб. м сократить расход газа (соизмеримо с производительностью концерна «Газпром»), а в дальнейшем, переходя на разложение воды, полностью отказаться от углеводородов для выпуска водорода.

Предварительные технико-экономические оценки по производству водорода в перспективных процессах с тепловой и электрической энергией от МГР-Т показывают, что метод паровой конверсии метана конкурентоспособен с обычными технологиями при сегодняшних мировых ценах природного газа и без учета потенциальной составляющей налогов на выбросы CO₂. Разработки ВТГР ведутся на умеренные температуры используемого тепла в процессах (не более 850°C). Увеличение температуры гелия до 1000°C позволяет повысить эффективность процессов производства водорода, однако при этом увеличивается стоимость создания реакторной установки.

В пересчете на ядерные мощности, необходимые для производства прогнозных количеств водорода, в варианте «ВТГР-ПКМ» придется развернуть ядерно-водородные комплексы общей мощностью 1,500 ГВт_{тепл.} (с одновременным потреблением природного или син-

тетического метана в объеме 2,5-3 трлн. м³), а в варианте «ВТГР-получение водорода из воды» (термохимическим ее разложением или высокотемпературным электролизом) ввод необходимых мощностей должен составить ~10,000 ГВт_{тепл.}, что соизмеримо с требуемым ростом ядерных мощностей для производства электроэнергии по сценариям ее интенсивного развития.

По-видимому, будет реализовываться промежуточная стратегия, использующая технологию ВТГР-ПКМ в период, когда стоимость природного газа будет соизмерима со стоимостью ядерного тепла, производимого ВТГР, а затем, при возрастании стоимости природного или синтетического метана до уровня, превышающего стоимость ядерного тепла в 3,5-4 раза, т.е. примерно до стоимости 500-600 долл. США (2003)/10³ м³ метана, начнет становиться конкурентоспособным водород, полученный разложением воды [1-3].

Такое направление развития энергетики ставит вопрос и о новом экономическом и структурном подходе при производстве и потреблении энергии. Энергогенерирующие и сетевые компании будут производить и транспортировать не только электричество, но в их функции может войти производство водорода и других энергоносителей на его основе, транспорт, хранение и распределение этих энергоносителей, децентрализация энергоснабжения, включая дальнейшее хемотермическое теплоснабжение, производство и распределение пресной воды. Такая энергетика сохранит нефть и газ для неэнергетических производств и обезопасит атмосферу от вредных выбросов продуктов сгорания. Важно, что развитие атомно-водородной концепции будет способствовать снижению риска распространения ядерных материалов, благодаря возможности поставок энергетическим рынкам в развивающиеся страны с неустойчивым режимом энергоресурсов в виде водорода и его производных вместо ядерных реакторов и ядерных материалов.

Развитие атомно-водородной энергетики потребует значительных усилий по изучению и разработке многих специальных для этого направления инновационных технологий. Перечислим основные среди них: высокотемпературные реакторы, термохимические и термоэлектрохимические агрегаты для производства водорода из воды, водородный топливный элемент, хемотермические преобразователи, хранение и транспорт водорода. При освоении атомно-водородной энергетики должны быть решены проблемы водородной безопасности на

всех звеньях обращения с водородом: при его производстве, хранении, транспорте, использовании.

Наиболее распространенным в настоящее время является мнение, что в будущем из ископаемых источников для получения водорода останется только уголь. Вопреки этому мнению последние двадцать лет новейшие разработки в области получения водорода были направлены, главным образом, на поиск более эффективных, чем традиционный электролиз, технологий производства водорода из воды, которая в долгосрочной перспективе может оказаться основным источником получения водорода с помощью ядерной и нетрадиционных возобновляемых видов энергии.

Структура потребления водорода в странах с развитой экономикой примерно идентична. Крупнейшие потребители (до 90% общего объема производства) — химическая и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности. Остальные отрасли относятся к мелким потребителям: металлургическая промышленность и обработка металлов, пищевая, электронная, фармацевтическая, стекольная, ракетно-космическая техника, использование в качестве топливного газа и др. В химической промышленности до 80% общего объема потребления водорода расходуется в процессах синтеза аммиака и метанола (чистота продукта менее 99,5%). Более высокие темпы роста производства характерны для водорода, используемого в неосновных областях потребления.

В Западной Европе два основных производителя и поставщика водорода — немецкая фирма «Chemische Werke Huls» и французская «L'Air Liquid». Большое количество водорода производят на местах его потребления, причем это становится характерно и для некрупных потребителей (пищевая промышленность, электроника). Крупным потребителям, не имеющим собственного производства, водород поставляется либо по трубопроводам, либо в жидком виде, в том числе высокочистый (99,995%).

Мировая торговля водородом пока ограничена. Она наиболее активна в Западной Европе, где имеется небольшая, но развитая сеть трубопроводов. В целом, как всегда, спрос определяет предложение. Как правило, на НПЗ имеется избыточный водород, который в той или иной степени используется как топливный газ.

Поскольку водород не является биржевым товаром, говорить о его мировых ценах нельзя, поскольку цены при поставках являются контрактными и зависят от многих условий.

По различным прогнозам (IIASA, IAEA, IEA, EPRI и др.) в XXI веке ожидается резкий рост спроса на водород в связи с переходом различных базовых технологических отраслей на преимущественно интенсивные методы производства качественных продуктов с увеличением глубины переработки нефти, большего выпуска аммиака и метанола, производств облагороженного (например, из сланцев или битуминозных песков) или синтетического (в первую очередь - из угля) жидкого топлива, возрастанием процессов прямого получения качественного железа и др.

Однако наибольший вклад в перспективный рост мирового спроса на водород следует ожидать от автотранспорта и систем рассредоточенного энергоснабжения, в которых водород выступает как энергоноситель, способный накапливаться и транспортироваться подобно природному газу, но не имеющий, в отличие от метана, ограничений по ресурсной базе и не выбрасывающий парниковых газов в атмосферу.

Кроме других потребителей транспорт расходует около половины мировой добычи нефти. В США - даже 65% всей потребляемой нефти.

В Северной Америке потребляют более 560 млн. м³ моторных нефтепродуктов, или 3600 л в год на автомобиль. В Европе - 1350 л/год, ЕС.

Мировое потребление: 637 млн. т бензина и 327 млн. т дизтоплива.

При расходе 0,8 кг H₂/100 км при 15000 км/год требуется 0,12 т H₂/год на 1 а/м.

При общем числе 200 млн. а/м (США, 2000 г.) расход на автотранспорте составит 24 млн. т водорода. При ожидаемой цене отпускаемого от ЯВК водорода 750 долл./т оборот превысит 18 млрд. долл./год.

Для различных сценариев развития мировой экономики и показателей ожидаемого уровня энергоснабжения прогнозные оценки рыночного потенциала изменяются от пренебрежимо малых, с точки зрения глобального энергобаланса, объемов производства водорода (в 1,5 - 2 раза превышающих нынешний уровень потребления этого продукта, равный примерно 6 EJ) до приоритетных стратегий водородной экономики с выходом потребления водорода на 300-400 EJ к 2100 г.

Ниже дается анализ современных тенденций и прогнозных стратегий, позволяющий уточнить в какой-то мере сложившиеся представления.

Динамика изменения доли водородных технологий в энергообеспечении основных энергоемких отраслей ожидается весьма высокой

(ННА, 2000). Агрегированная доля ЭХГ в сценарии В1-Н2 достигает 51% в 2050 г. и растет до 71% в 2100 г.

В первую очередь рост водородных технологий развивается в этом сценарии (В1-Н2) в секторе транспортного потребления, где и происходит основной переход от традиционных технологий, основанных в настоящее время, в большинстве транспортных средств (ТС) на двигателях внутреннего сгорания (ДВС), на водородные ЭХГ.

Потребность в топливных элементах для децентрализованной стационарной энергетики (мощностью 250 кВт — 10 МВт) в ближайшие 10 лет составляет 100 000 МВт. Стоимость киловатта планируется довести с современных 3000—6000 до 1000—1500 долл. к 2015 г. Для транспорта такая стоимость неприемлема, поэтому для перевода автотранспорта на водород рассматриваются и другие технологии, среди которых наиболее перспективной представляется создание гибридных систем (электромотор—аккумулятор—подпитка аккумулятора от высокоэффективного (до 45%) ДВС, работающего на водороде или других водородсодержащих альтернативных видах топлива).

В сценарии В1-Н2, к которому относится приведенный выше график (рис.1), по сравнению со сценарием IIASA В2 /1-2, SRES, 2000, Riahi and Roehrl, 2000/, который можно считать моделью «dynamics-as-usual», пиковые выбросы CO₂ достигают 10,5 Гт углерода (ГтС) в 2040 г. и снижаются до 5,7 ГтС к 2100 г., что лежит ниже уровня 1990 г. (6,2 ГтС), в то время как в сценарии В2 рост эмиссии парниковых газов сдержать не удастся, и выбросы парниковых газов непрерывно растут до уровня 14,2 ГтС в 2100 г.

Принимая как основного перспективного потребителя водорода автотранспорт, ожидаемые потенциальные масштабы его развития в этом секторе могут составить от 200 до 288 Мт в 2050 г., исходя из общей численности транспортных средств (ТС) в этот период, составляющую, по прогнозам, 1600 млн. ед., усредненного по регионам и секторам автотранспорта среднегодового расхода водорода 0,18 т/ТС·год, возможной доли ТС-Н₂, соответственно 70 и 100%. К 2100 г., полагая, что рост числа ТС достигнет предположительно около 2500 млн. ед. (среднеевропейский уровень обеспеченности при численности населения около 10 млрд. чел.) рост производства водорода достигнет 450 млн. т/год.

Прогнозные масштабы неавтомобильного роста потребления метанола составят среднеэнергетический рост, т.е. вырастут в 2,5 раза

к 2050 г. (медиана сценариев SRES), что в пересчете на водород даст оценку роста производства к 2050 г. до 7,5 млн. т H_2 .

При аналогичном по темпам ожидаемом росте производства аммиака его производство к 2050 г. составит 50 млн. т водорода [1-2].

В нефтепереработке и нефтехимии углубление переработки нефти будет противостоять в росте потребления водорода снижению темпов добычи нефти, что в результате, как ожидается, приведет к росту потребления водорода в этом секторе до 27,5 млн. т.

Таким образом, по перечисленным секторам энергопотребления прогнозные потенциальные потребности в водороде суммарно составят на 2050 г. около 373 млн. т H_2 . После 2050 г. в связи с возможным дефицитом углеводородов и ограничением прямого сжигания угля можно ожидать увеличения производства водорода для газификации угля и производства из угля синтетического жидкого топлива (СЖТ) с темпами, обеспечивающими выход к 2100 г. на производство 0,6-1,2 трлн. nm^3 синтетического метана (включая в эту цифру и эквивалентное производство ЖСТ), что потребует производства 90-180 млн. т водорода.

Рост потребления аммиака и метанола в химической промышленности можно ожидать в период 2050-2100 гг. с темпом не превышающим скорость роста общего энергопотребления, которое по сценарию WEC-B увеличится за этот промежуток времени до 34,7 Гтн.э., т.е. примерно в 1,75 раза, что составит на 2100 г. 87,6 млн. т водорода в азотной промышленности и 13 млн. т метанола (без учета возможного автомобильного потребления этого продукта, которое учитывалось в потребностях автотранспорта в водороде).

Потребление водорода в металлургии, как ожидается, будет идти опережающими темпами и может выйти к 2050 г. на 16 млн. т (рост прямого получения железа до 240 млн. т), а к 2100 г. достичь 32 млн. т.

Принимая сценарий стабилизации после 2050 г. потребления водорода в нефтехимии и нефтепереработке на уровне 27,5 млн. т, суммарное производство водорода для нужд перечисленных выше секторов составит к 2100 г. от 700 до 790 млн. т. Ниже представлены сводные показатели изменения структуры и масштабов мирового потребления водорода (табл. 2).

Таблица 2

Масштабы и структура рынка водорода в XXI веке, млн.т

Отрасль потребления	Период		
	2000 г.	2050 г.	2100 г.
Производство аммиака	20	50	87,5
Производство метанола	3	7,5	13
Нефтепереработка и нефтехимия	11	27,5	27,5
Металлургия	3	16	32
Производство синтетического топлива	Н/д	-	180
Топливо для автотранспорта	-	260	450
Другие потребители, вкл. товарный водород	Менее 3	7,5	13
Всего	40	~370	~800

Рост потребления водорода, как ожидается, будет идти почти линейно (рис.1), несмотря на заметные изменения внутренней структуры с увеличением доли таких потребителей как автомобильное топливо (с нуля до 55%) и синтетическое жидкое топливо (с нуля до 25%).

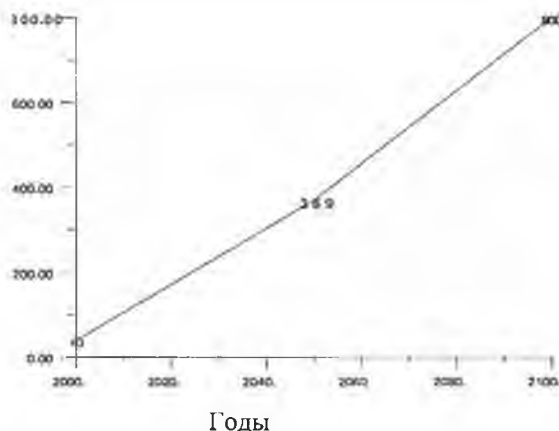


Рис. 1. Динамика роста мирового потребления водорода, млн.т

Такие масштабы потребности в водороде могут быть обеспечены только при использовании для его производства ядерных источников энергии. Переход производства водорода на новые виды технологии будет происходить постепенно с замещением сжигаемого метана ядерным топливом и использованием метана только как сырья по мере возрастания стоимости добычи и транспортировки природного газа.

Технологии производства альтернативного топлива на основе водорода

Водород — самое эффективное и экологически чистое топливо. Мировое производство водорода превышает 550 млрд. м³. По низшей теплоте сгорания единицы массы он в 2,75 раза превосходит бензин, имеет более высокий нижний предел и значительно более широкий интервал воспламенения в смеси с воздухом (от 4 до 75 объемных %), на порядок более высокую скорость распространения ламинарного пламени (примерно 3 м/с), более низкие значения энергии инициирования воспламенения стехиометрической смеси (0,018 мДж) и расстояния гашения (0,6 мм) и более высокие температуры сгорания (для ламинарного пламени в воздухе — 2300 К) и самовоспламенения в воздухе (850 К). Эти уникальные свойства водорода обеспечивают возможность повышения КПД двигателя внутреннего сгорания (ДВС) в 1,5-1,7 раза по сравнению с ДВС на бензине, причем реальный цикл ДВС при работе на водороде существенно ближе к теоретическому, чем на любом углеводородном топливе. В двигателях внутреннего сгорания водород может использоваться, как основное топливо, и в качестве добавки к традиционным углеводородным, инициирующей процесс сгорания бедных углеводородно-воздушных смесей. В последнем случае также достигается повышение топливной экономичности и резкое снижение токсичности выбросов.

Перевод на альтернативное топливо становится важным этапом применения чистого водорода в качестве топлива для автотранспорта — создание водородного электромобиля с топливным элементом и электроприводом. В этом случае КПД двигательной установки на водороде при городском цикле езды (с многочисленными остановками, торможениями и ускорениями) может достигать 50-55%, что почти в 2 раза превышает КПД водородного и в 2-2,5 раза бензинового двигателей внутреннего сгорания и обеспечивает полное отсутствие вредных выбросов.

Сегодня в стоимости топлив на рынке энергоносителей не учитывается ущерб от их использования окружающей среде и здоровью населения. Однако общество вполне реально несет затраты на компенсацию этого ущерба. Очевидно, что в реальной экономике при сравнительном анализе эффективности транспортных систем эти затраты должны включаться в стоимость топлив. При этом должны учитываться вредные воздействия на окружающую среду по всей технологической цепочке — от производства топлива до его конечного по-

требления. Многочисленные исследования, выполненные за рубежом, показывают, что полный ущерб от сжигания нефтяных топлив по высшей теплоте сгорания составляет около 12,5 долл. (1998)/ГДж (примерно 0,5 долл./л бензина). На эту величину социальная стоимость бензина для автотранспорта, учитывающая стоимость компенсации ущерба от его использования, превышает рыночную. При сравнении эффективности использования топлив по их стоимости с учетом ущерба окружающей среде (т.е. по социальной стоимости) изменяются приоритеты топлив. Проведенные в России работы по переводу автотранспорта на альтернативное топливо требуют наряду с решением сложных научно-технических проблем, связанных с разработками двигательных установок, систем топливообеспечения и хранения топлива на борту автомобиля, создания масштабной инфраструктуры. Альтернативное топливо должно быть доступно по цене массовому потребителю и должна быть обеспечена возможность его заправки на автозаправочных станциях.

Активные исследования и разработки в области водородной энергетики и технологии начались в нашей стране в середине 70-х годов. Они проводились по многим направлениям крупными научными коллективами под руководством В.А. Легасова, Н.Д. Кузнецова, А.М. Фрумкина, Р.Е. Лозино-Лозинского, А.А. Туполева, В.П. Глушко, В.П. Бармина, А.Н. Барабошкина, В.П. Белякова, А.Н. Подгорного и других выдающихся ученых и крупных организаторов науки. Разрабатывались новые технологические процессы крупномасштабного производства водорода и водородсодержащих газов из природных топлив, воды и нетрадиционного сырья, методы и средства его хранения, транспортировки и распределения, технологии использования водорода и искусственных топлив на его основе в энергетике (в т.ч. автономной), автотранспорте, авиации, ракетной технике, металлургии, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства. Была обеспечена координация фундаментальных и прикладных исследований по линии Академии наук и ГКНТ. Начиная с середины 70-х гг., систематические исследования проблем использования водородного топлива для автотранспорта выполняли Институт проблем машиностроения АН Украины (Харьков), Научный автомобильный и автотракторный институт (НАМИ, Москва), НПО «Квант» (Москва), Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова (Москва), Институты Сибирского отделения Академии наук и ряд других организаций. Главными задачами этих исследований и разработок являлись снижение токсичности

выбросов и повышение эффективности использования первичных энергоресурсов. Поскольку в крупных городах число автомобилей весьма велико и существует развитая инфраструктура их топливообеспечения, рациональным путем внедрения водородного топлива в автотранспорт было признано создание на базе существующих моделей автомобилей с ДВС, способных работать как на водороде, так и на бензоводородных смесях различного состава. Одновременно с этим разрабатывались двигательные установки для перспективных автомобилей с нулевым выбросом на базе водородно-воздушных топливных элементов и элементы инфраструктуры.

В результате обширных экспериментальных исследований были детально изучены рабочие процессы в двигателях на различных видах альтернативного топлива, водороде и бензоводородных смесях как с внешним, так и с внутренним смесеобразованием. Созданы универсальные системы питания автомобильных двигателей, обеспечивающие их устойчивую работу на природном газе, водороде, бензоводородных смесях и бензине, и эффективные системы хранения на борту. Опытная эксплуатация автомобилей на альтернативном топливе, осуществлявшаяся в стране и за рубежом, показала перспективность перевода городского автотранспорта на водородно-метановые смеси с содержанием водорода от 5 до 10% по весу (20-40% по объему). При этом резко (в 2-4 раза) снижается токсичность выбросов, эксплуатационный расход углеводородного топлива уменьшается на 35-40%, а эксплуатационная экономичность повышается на 20-25%.

Если перевод автотранспорта на природный газ позволяет обеспечить нормы Евро-3 и (с переходом на новые усовершенствованные двигатели) также и Евро-4, то водородно-метановые смеси при доле водорода 20% (смеси типа Hythane) даже на существующих двигателях выполняют нормы Евро-4, а при повышении доли водорода в смеси до 44-48% (смеси типа ВМС) выполняют нормы Евро-5.

С апреля 2006 г, в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 12 октября 2005 г. № 609 «Об утверждении специального технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» введены экологические нормы Евро-2 [4-6].

Специальным техническим регламентом, установлен порядок введения в действие нормативов выбросов в отношении автомобильной техники: экологического класса «Евро-3» - с 01 января 2008 г.; эколо-

гического класса «Евро-4» - с 01 января 2010 г.; экологического класса «Евро-5» - с 01 января 2014 г.

В настоящее время доля газовых автомобилей на сжатом природном газе (КПГ) составляет около 0,6% от общего мирового парка. Ежегодный прирост составляет 30-40%. В США и Японии доля газовых автомобилей в 2010 г. должна превысить 1%. В Европе к 2020 г. планируется довести эту величину до 10%. Уже в настоящее время доля автомобилей, работающих на природном газе, в Италии превышает 1%, а в Аргентине – 7%, и эти показатели постоянно увеличиваются.

В России при умеренной динамике количество газобаллонных автомобилей может достичь в 2010 г. 0,5% от общего парка, а в 2020 г. – 2,5%. В ближайшие годы (2005-2010) парк автомобилей, работающих на природном газе, должен увеличиться на 15-25 тыс. ед./год после 2008 г.

Наиболее высокие темпы увеличения парка автомобилей, использующих природный газ, в абсолютном исчислении отмечаются в современный период в развивающихся странах: Бразилия – 100 тыс. ед./год; Пакистан – 200 тыс. ед./год; Аргентина – 90 тыс. ед./год.

В ближайшие годы интенсивный рост парка автомобилей, работающих на природном газе, предполагается в Западной Европе, где на уровне 2020 г. ожидается 23,5 млн. ед. (10% парка); в Японии в 2010 г. ожидается не менее 1 млн. ед. (1,3% парка); в США в 2010 г. ожидается 1-2 млн. ед. В предположении 30-35% ежегодного роста к 2010 г. парк автомобилей, работающих на природном газе, достигнет 17-23 млн. ед., или около 3% от общего мирового парка.

Резкий скачок цен на нефтяные моторные топлива стал дополнительной важной мотивацией массового перевода на природный газ автотранспорта, развитию сети газозаправки на большинстве автомагистралей и в населенных пунктах.

В России ожидаемое развитие ТЭК через 20-30 лет будет проходить через ряд кризисов, которые неизбежно повлияют на развитие водородного автотранспорта.

Уровни добычи газа при благоприятных условиях могут, по прогнозу, составить в 2010 и в 2020 гг. 655 и 700 млрд. м³ соответственно. В целом прогнозируемая добыча газа на действующих месторождениях составит к 2020 г. около 142 млрд. м³. Свыше 76% добычи газа будет приходиться на новые месторождения. Региональное значение будет

иметь программа освоения мелких, низкодебитных месторождений и залежей, особенно в экономически развитых европейских районах.

Суммарный требуемый объем инвестиций в ТЭК за 2001–2020 гг. оценивается величиной 600 млрд. долл. США, происходит быстрое наращивание инвестиций в газовую промышленность с 4 млрд. долл. США в 2000 г. до 7 млрд. долл. США уже в 2005 г. и до 11 млрд. долл. США в 2020 г. В сочетании с ростом издержек и транспорта газа объективно необходимо резко повысить цены на него в 2,5 раза уже в 2008 г. (в сравнении с 2000 г.) и затем еще в 1,4 раза к 2010 году, как это видно из рис.2.

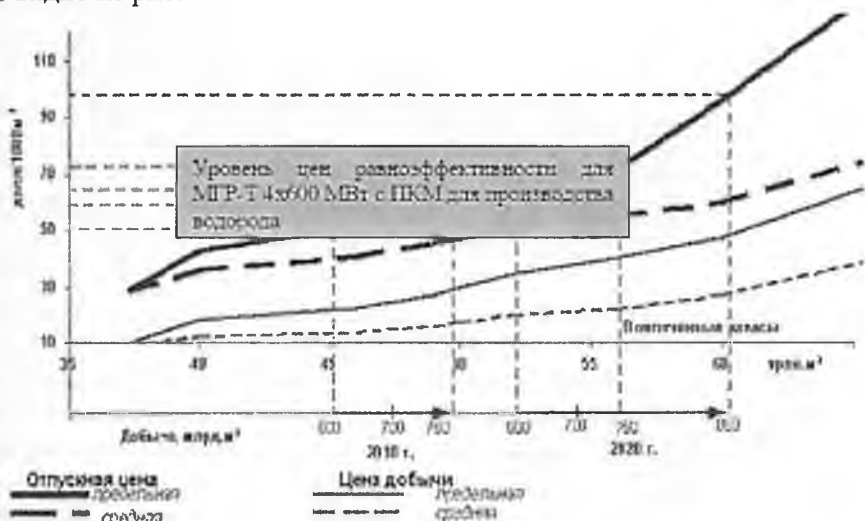


Рис. 2. Инвестиционная цена «нового» природного газа (по данным ИНЭИ РАН)

Повышение тарифов на природный газ, принятое Федеральной службой по тарифам, показано на рис. 3.



Рис. 3. Принятая ФСТ России стратегия повышения цен на природный газ

При характерной структуре затрат на продукцию, производимую в азотной промышленности из природного газа, показанную на рис. 4, рост издержек на выпуск аммиака, метанола, водорода и их производных через 4-5 лет составит 60-70%, что может вывести эти производства за рамки рентабельных.

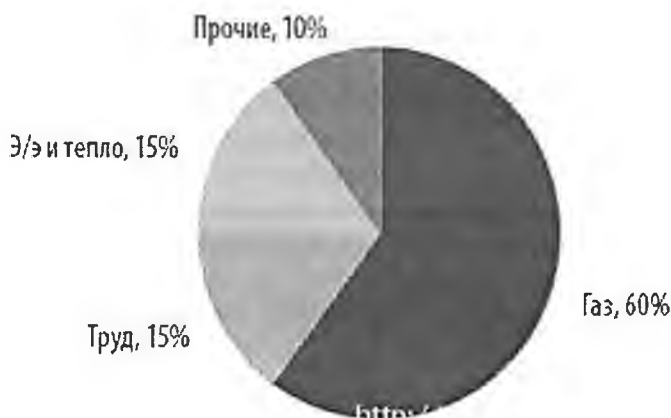


Рис. 4. Характерная структура затрат в азотной промышленности

При таком изменении сравнительной конкурентоспособности в условиях ужесточения экологических требований, требующих перевода транспортных средств на системы с меньшими выбросами, большее значение приобретают факторы сравнительной эффективности.

Если перевод автотранспорта на природный газ позволяет обеспечить нормы Евро-3 и (с переходом на новые усовершенствованные двигатели) также и Евро-4, то водородно-метановые смеси при доле водорода не менее 20% даже на существующих двигателях выполняют нормы Евро-4, а при повышении доли водорода в смеси до 44-48% (смеси типа ВМС) выполняют нормы Евро-5.

Эффективность снижения вредных выбросов при использовании водородно-метановых смесей (ВМС) выше, чем при прямом использовании водорода сравнимого объема. Дело в том, что при переводе, например, 10% автопарка на чистый водород (снижающий выбросы, практически, до 0) общий эффект снижения выбросов всего автопарка равен 10%, то при использовании ВМС с содержанием водорода 10% вес. на всех транспортных средствах этого автопарка общее снижение выбросов всего автопарка составляет 50%, т.е. эффективность применения водорода возрастает в 5 раз [7].

В отличие от водорода, используемого в топливных элементах, где жестко ограничиваются примеси (особенно монооксида углерода) и требуемая чистота достигает 99,9999%, в смесях типа ВМС требования к чистоте не являются столь жесткими, поскольку большая часть примесей является компонентами топлива и сжигается в основном процессе двигателя [8,9].

В отличие от работы двигателя на природном газе использование ВМС позволяет работать на более «бедных» смесях (увеличивая коэффициент избытка воздуха) без потери в эффективности двигателя и полноте сгорания, что позволяет добиться резкого снижения наиболее токсичных выбросов NO_x [10] без одновременного роста выброса углеводородов. Это является следствием обеднения топливовоздушной смеси выше $\alpha = 1,5$, при котором температура цикла уже недостаточна для образования оксидов азота [10].

Этот эффект проявляется при одновременном росте КПД, что улучшает экономичность двигателя и его эксплуатационные характеристики.

Технология производства водородно-метановых смесей

В России в рамках работ по атомно-водородной энергетике разработана и принята Роснаукой и Росатомом технология адиабатической конверсии метана (АКМ [11,12]), позволяющая на базе отработанных промышленных технологий, процессов и катализаторов создать эффективное производство ВМС с содержанием водорода 44-48%, при заправке в существующие газомоторные автомобили выполняющее нормы Евро-5 при высоких эксплуатационных показателях.

По технологии АКМ с применением сторонних высокотемпературных энергоисточников (ядерных, солнечных) из 1000 м³ природного газа производится более 4000 м³ водорода. При работе на природном газе с производством ВМС без сторонних энергоносителей в процессе АКМ выход ВМС с содержанием водорода 48% составляет 1500 м³ на 1000 м³.

Технология АКМ существенно упрощает промышленный процесс, поскольку не требует производства кислорода и происходит при более низких температурах (до 700 °С), не требует энерго- и капиталозатратного электролиза воды и построена на отработанных в крупнотоннажной химии технологических решениях, режимах и катализаторах.

Сырьём для производства ВМС является природный газ; энергоносителем – дымовые газы продуктов сжигания газа. Готовая продукция: водородно-метановая смесь с содержанием водорода 48%, сжатая до давления 70 атм.

Блок подготовки метано-
водородной смеси из
АТНКС

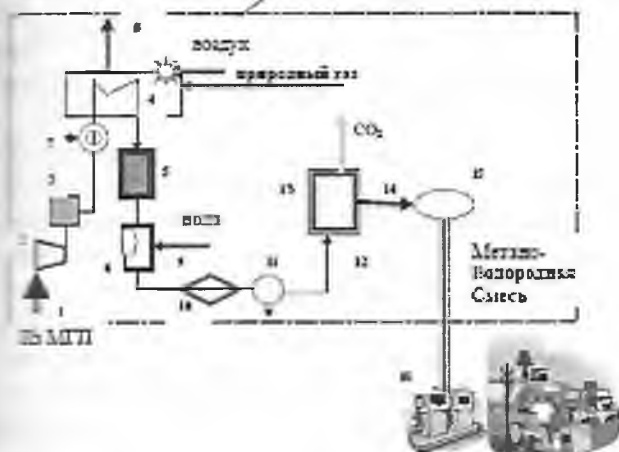


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема установки по умолчанию водородометановой смеси:

1-подвод природного газа из магистрального газопровода; 2-компрессор; 3-блок сероочистки; 4-нагрев ПГС; 5-реактор; 6-парогенератор; 7-узел смещения с водяным паром; 8-дымовые газы; 9-питательная вода; 10-конденсатор; 11-сепаратор влаги; 12-сухой конвертированный газ; 13- блок удаления CO_2 ; 14-продукционная МВС; 15-рессиверы; 16-колодки заправки МВС.

Установка предназначена:

- для очистки технологического природного газа от каталитических ядов, к числу которых относятся соединения серы в аппарате 3;
- производства водородсодержащего газа методом паровой адиабатической конверсии в аппарате 5;
- выделения диоксида углерода из газа в аппарате КБА 13;
- получения товарной продукции (ВМС) 14;
- обеспечения собственного потребления пара и энергии;
- хранения и выдачи продукционной ВМС 15 и 16.

Природный газ 1 на установку поступает из сети с давлением 0,7-7,0 МПа, затем направляется на компрессию 2, где сжимается до давления 8,0 МПа, после чего направляется в блок сероочистки 3.

После аппаратов сероочистки газовая смесь смешивается с перегретым паром и затем парогазовая смесь с температурой 450°C направляется в теплообменник 4, где тепло дымовых газов используется для подогрева парогазовой смеси до 650 °С, а затем поступит на конверсию природного газа в адиабатический реактор 5.

В адиабатическом реакторе 5 на никелевом катализаторе при температуре на выходе 611°C происходит частичная конверсия метана с паром до объемной доли метана не более 40%. На выходе из реактора 5 предусмотрен встроенный котел-утилизатор 6 для получения пара из питательной воды 9.

Конвертированный газ из адиабатического реактора 5 проходит последовательно котел-утилизатор 6, подогреватель питательной деаэрированной воды, где происходит утилизация высокопотенциального тепла конвертированного газа. Охлаждение газа до 170 °С происходит в теплообменниках теплофикационной воды.

Производство ВМС не требует глубокой конверсии метана. В связи с этим схема по сравнению с процессом АКМ для производства водорода или синтез-газа, ранее изложенная в [11,12], упрощается. Учитывая необходимость максимально возможного упрощения процесса и сокращения затрат на оборудование, отмывка CO_2 может быть исключена, перекладывая нагрузку по удалению диоксида углерода на блок КБА.

Расход природного газа в количестве 332 м³/ч включает как сырьё на технологию (302 м³/ч) так и 30 м³/ч природного газа на сжигание в нагревателе 4.

При децентрализованном производстве водорода или в вариантах его получения в виде ВМС непосредственно на АГНКС, необходимо оценить конкурентоспособность водорода, производимого, например, на крупных комплексах (АЭТС с МГР-Т), для чего проведено сравнение для двух основных вариантов:

- Автомобиль с эффективным современным двигателем внутреннего сгорания (ДВС) потребляет природный газ как моторное топливо (запасаемое в компримированном или сжиженном состоянии).

- Автомобиль с электроприводом, питаемым от электрохимического генератора (ЭХГ), потребляет водород (запасаемый в баллонах высокого давления, в виде гидрида или в криогенных баках).

Вариант 1

В соответствии с «Нормами расхода топлив и смазочных материалов на автомобильном транспорте» (Руководящий документ Р 112194-0366-97 утв. перв. зам. министра транспорта РФ А.П. Насоновым 29.04.2003) для автомобилей, работающих на сжатом природном газе (СПГ), нормы определены в нормальных метрах кубических СПГ (из расчета 1л бензина соответствует 1 куб. м СПГ) и составляют для среднего «седана», например, Audi A4: $10 \text{ нм}^3/100 \text{ км}$.

Вариант 2

В альтернативном (водородном) варианте:

из 10 нм^3 природного газа по технологии МГР-Т по процессу АКМ производится более 35 нм^3 водорода (3,1 кг водорода).

При переводе автомобиля того же класса (типа Audi A4) на привод ДВС, питаемый водородом, с достигнутым расходом водорода $0,8 \text{ нм}^3/100 \text{ км}$ при потреблении 3,1 кг водорода пробег составит **390 км**, т.е. увеличится почти в 4 раза.

Вывод

При потреблении одинакового количества природного метана в метанно-водородном варианте эффект в расчёте на потребление углеводородов увеличивается почти в 4 раза по сравнению с вариантом газобаллонных автомобилей, работающих на эффективных ДВС.

Практически пропорционально приведенному выше эффекту увеличивается **товарность** производимого и отпускаемого продукта, т.к. стоимость водорода, отпускаемого для автотранспорта и производимого из природного газа, увеличивает стоимость продукции примерно в 3 раза.

В расчете на 1 млрд. нм^3 исходного природного газа валовая выручка при отпуске топлива в виде водорода по сравнению с газобаллонными автомобилями возрастает с **50-60 млн. до 150-180 млн. долл. США.**

Значительный эффект создает также и улучшение атмосферы в больших городах, поскольку уменьшается как общий объём выброса продуктов сгорания (примерно в 10 раз), так и их состав (в случае водорода выхлоп практически на 100% состоит из водяного пара).

Литература

1. Пономарев-Степной Н.Н., Столяревский А.Я. Атомно-водородная энергетика / / Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».2004. №3(11). С.5-10.
2. Ponomarev-Stepnoy N., Stolyarevsky A. Major aspects of strategy of hydrogen-base power development with nuclear energy sources / / Proc. of International Conference on Fifty Years of Nuclear Power - the Next Fifty Years, 27 June – 2 July 2004, Obninsk, Russian Federation.
3. Столяревский А.Я. Ядерно-технологические комплексы на основе высокотемпературных реакторов. М.:Энергоатомиздат,1988.
4. Состояние и перспектива использования газовых видов топлива на транспорте// Издание Фонда «Мосэкотранс».- М., 2000 г.
5. Пронин Е.Н., Чириков К.Ю. Газовое моторное топливо в России: нормативно-правовая база//Газовая промышленность. Сент. 2001.
6. Ресурсы Интернет (ссылки по тексту)
7. Столяревский А.Я., Чувелев А.В.//В сб.: Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Атомно-водородная энергетика, 1988, №8, с. 244-259.
8. Патент США №5787864, 1998
9. Заявка на патент США № US20060442836, май 2006
10. Раменский А.Ю. и др. Разработка экологически чистого автомобиля для крупных мегаполисов.// В сб. тр. II Междунар. симпозиума по водородной энергетике. М., МЭИ, 2007, с.192-196
11. Столяревский А.Я. Технология получения синтез-газа для водородной энергетики/ / Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология».2005. №2(22). С.26-32.
12. Столяревский А.Я. Бескислородное производство синтез-газа и альтернативных моторных топлив на его основе с использованием адиабатической конверсии природного газа// В сб. тезисов докл. Международной конф. «Альтернативные источники энергии для транспорта и энергетики больших городов».-М.: Изд-во Прима-Пресс, 2005, с.81.

ВОДОРОД КАК ОДИН ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ БУДУЩЕГО

*К.С. Басниев, Е.А. Бадюк, И.В. Выродова,
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина*

Важнейшим условием нормального функционирования экономики является обеспечение бесперебойности снабжения электроэнергией. Основу энергетики в настоящее время составляет органическое топливо в виде нефти, природного газа и угля [1]. Следует подчеркнуть, что основные резервы нефти и газа сосредоточены в труднодоступных арктических регионах мира, а также в зонах больших глубин морей и океанов.

Использование органического топлива для покрытия всё возрастающей потребности в энергии связано с глобальным загрязнением окружающей природной среды, угрозой парникового эффекта и климатического голода для земной цивилизации. Поэтому возникает крайняя необходимость в постепенной замене органического топлива новым универсальным энергоносителем. В этой связи водород рассматривается как один из альтернативных источников энергии будущего.

Основные направления применения водорода

Водород универсален, он является и горючим, и химическим сырьём. Переход транспорта, промышленности и бытовых потребителей на водород не требует коренных изменений в современной технологии использования топлива. Важным является то, что использование водорода не меняет не только водного баланса планеты, но и водного баланса отдельных регионов, где будут расположены крупные системы для разложения воды термохимическим способом или электролизом. При сжигании водород вновь в виде воды возвращается в круговорот природы. Благоприятно складывается ситуация при использовании водорода для получения атомной энергии.

Наиболее перспективными направлениями в водородной технологии являются синтез аммиака и метанола, газообразных и жидких углеводородов, гидрогазификация твёрдых горючих, гидропереработка и очистка жидких горючих, прямое восстановление руд чёрных и цветных металлов, получение чистых и сверхчистых металлов, спекание металлических порошков, производство авиационного, автомобильного и ракетного горючего, горючего для газовых турбин и маг-

нигогазодинамических генераторов электроэнергии (МГД-генераторов) [2].

Важным направлением является использование водорода в топливных элементах (ТЭ). Водород обычно считается наиболее подходящим топливом для использования ТЭ на автомобилях, лёгких грузовиках и автобусах с электрическим приводом. Транспортные средства на ТЭ потребляют мало топлива, сохраняя управляемость и комфорт. Они также могут быть бортовыми источниками электроэнергии. ТЭ таким же образом применимы и на водном транспорте, где также существуют проблемы выбросов и шумов. Жидкий водород является потенциальным топливом даже для самолётов. Независимые исследования рынка ТЭ предсказывают его быстрый рост на транспорте — в среднем на 40-60% за следующее десятилетие [3].

Общее финансирование исследований по ТЭ в Европе оценивается примерно в 50-60 млн. евро в год, что составляет примерно 1/3 от финансирования в США и 1/4 от финансирования в Японии.

В 2007 г. Европарламент принял декларацию о распространении в Евросоюзе водородной энергетики [4]. В этом же году Европейская комиссия приняла Водородную совместную технологическую инициативу (Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative), с помощью которой надеется создать рабочие технологии снабжения водородом и технологии водородных ТЭ, пригодные для коммерческого использования.

В США на работы в области водородной энергетики выделено в общей сложности 1,2 млрд долл., из которых 720 млн предназначено для проведения научных исследований и разработок [5]. Этот проект, рассчитанный на пять лет (2004—2008), получил название «Инициатива в области водородного топлива».

В Исландии прорабатывается возможность полного перевода энергообеспечения наземного транспорта на водородные накопители. Все рыболовецкие суда будут также переведены на водород. Страна планирует построить водородную экономику к 2050 г.

Shell имеет шестилетний опыт по созданию водородных АЗС. В сотрудничестве с различными партнёрами Shell построил первую в США комбинированную АЗС, заправляющую и бензином, и водородом (Вашингтон, округ Колумбия). Shell Hydrogen также реализует аналогичные проекты в Исландии, Японии, Норвегии и Люксембурге.

Начало коммерциализации новых водородных технологий потребовало разработки соответствующих стандартов и кодов безопасности на национальных и международном уровнях [6]. Эта работа выполняется в США, Канаде, Германии, Франции, Японии и других странах.

Становится очевидным, что, несмотря на сохранение в земной коре значительных запасов углеводородов, развитые страны постепенно берут курс на их замещение другими видами топлива, среди которых водород играет не последнюю роль.

Получение водорода

Запасы водорода, связанного в органическом веществе и в воде, практически неисчерпаемы. Разрыв этих связей позволяет производить водород и затем использовать его как топливо. Разработаны многочисленные процессы по разложению воды на составные элементы.

Прямой термоллиз. При нагревании свыше 2500°C вода разлагается на водород и кислород. Столь высокую температуру можно получить, например, с помощью концентраторов солнечной энергии. Проблема здесь состоит в том, чтобы предотвратить рекомбинацию водорода и кислорода.

В настоящее время в мире большая часть производимого в промышленном масштабе водорода получается в процессе паровой конверсии метана. Полученный таким путем водород используется как реагент для очистки нефти и как компонент азотных удобрений, а также для ракетной техники.

Выделение водорода из коксового газа и газов нефтепереработки основано на их сжижении при глубоком охлаждении и удалении из смеси газов, сжижаемых легче, чем водород.

Для извлечения водорода из водородосодержащих газовых смесей используют физические методы выделения и концентрирования водорода.

Процесс низкотемпературной конденсации и фракционирования характеризуется высокой степенью извлечения водорода из газовой смеси и благоприятными экономическими показателями. Адсорбционное выделение осуществляется при помощи молекулярных сит в циклически работающих адсорберах.

Развитие производства водорода за счет аккумуляции солнечной энергии является содержанием ряда крупных международных и национальных проектов Японии, Канады, Германии, Норвегии. В буду-

щем для массового производства водорода считается весьма перспективным использование атомной энергии.

Хранение водорода

Технологии разномасштабного производства водорода достаточно хорошо освоены и имеют практически неограниченную сырьевую базу. Однако низкая плотность газообразного водорода, низкая температура его сжижения, более широкие пределы взрываемости и более высокая температура воспламенения по сравнению с углеводородами в сочетании с негативным воздействием на свойства конструкционных материалов ставят на первый план проблемы разработки эффективных и безопасных систем хранения водорода - именно эти проблемы сдерживают развитие водородной энергетики и технологии в настоящее время.

Подземное хранение водорода необходимо для регулирования суточных, недельных, месячных и сезонных неравномерностей его потребления и производства. Неравномерность потребления газа обусловливается спецификой производства, укладом жизни человека и особенностями климата различных районов страны.

В настоящее время реализованы следующие способы хранения водородного топлива [7]:

- в газовых баллонах, в газгольдерах (сжатый газообразный водород при давлении от 40 до 100 МПа) (рис. 1, а);
- в стационарных и транспортных криогенных контейнерах (жидкий водород под давлением до 20 МПа) (рис. 1, б);
- металлгидриды (абсорбция в объеме материала) (рис. 1, в);
- адсорбционный (цеолиты и родственные соединения, активированный уголь, углеводородные наноматериалы);
- резервуары;
- подземное хранение.

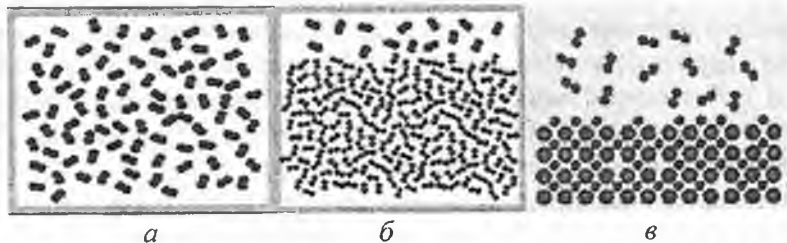


Рис. 1. Взаимодействие на молекулярном уровне при хранении водорода в сжатом газообразном состоянии (а), в жидком виде (б) и при адсорбции в объеме материала (в).

Эффективность применения того или иного метода аккумуляции водорода определяется в результате анализа функционирования всей цепочки от производства до потребления, включая хранение, транспорт и распределение.

Для крупномасштабного хранения газообразного водорода целесообразно использовать подземные хранилища, созданные в истощенных нефтяных или газовых месторождениях, в ловушках пластовых геонапорных систем (по примеру хранения природных газов и жидкостей), подземных емкостях, в солевых отложениях, многолетнемерзлых породах [8]. Естественно эти способы могут эффективно применяться, если соответствующие объекты сооружаются вблизи крупных потребителей водорода.

Хранение водорода в водоносных пластах, отработанных шахтах и естественных пустотах требует проведения дорогостоящих предварительных испытаний на герметичность и значительных затрат, связанных с последующей герметизацией хранилища. Речь идет о герметичности резьбовых соединений, эксплуатационных скважин и других элементов системы обустройства промысла [9]. Для обеспечения требуемой герметичности заколонного пространства необходима разработка соответствующих тампонажных материалов. Возрастают также требования к герметичности крыши хранилища.

Водород, в силу меньшей вязкости и плотности, обладает большей подвижностью, чем природный газ. Поэтому утечки водорода через различные уплотнения или крышку хранилища могут происходить в большей степени.

Опыт эксплуатации химического и нефтеперерабатывающего оборудования, находящегося в контакте с водородосодержащими средами, показал, что при этом может происходить диффундирование водорода в металл [9]. Опасность наводороживания связана с резким снижением прочности и разрушением оборудования, находящегося под высоким давлением. Поэтому промышленное оборудование необходимо изготавливать из соответствующих марок стали.

С целью установления возможных отличий фильтрационных течений водорода от фильтрационных течений природного газа в пористой среде проведены экспериментальные исследования и осуществлено математическое моделирование ряда задач. Результаты опытов показали, что при низких скоростях фильтрация водорода, так же как и природного газа, описывается законом Дарси. С увеличением скорости фильтрации возрастает роль инерционных потерь. В этом случае

процесс фильтрации водорода подчиняется двучленному закону сопротивления.

За счет меньшей вязкости водорода коэффициент фильтрационного сопротивления при линейном члене в уравнении притока снижается почти в два раза по сравнению с азотом. Значение коэффициента проницаемости пористой среды, определенное по результатам опытов по фильтрации водорода, в среднем оказалось на 7 % выше, чем при фильтрации азота.

Результаты опытов показали, что явление проскальзывания газа для исследуемого керна практически исчезает при давлении 10 кгс/см^2 . При давлениях ниже 10 кгс/см^2 коэффициент проницаемости керна увеличивается в большей степени для газа, молекулы которого имеют большую длину свободного пробега, т.е. для гелия. Увеличение коэффициента проницаемости при низких давлениях происходит в результате того, что размер капилляра становится соизмеримым со средней длиной свободного пробега молекул.

Сравнение физических свойств H_2 , CH_4 , CO_2 приведено в табл. 1.

Таблица 1

Физические свойства H_2 , CH_4 , CO_2

Параметр		H_2	CH_4	CO_2
Молекулярные	масса	2,016	16,043	44,011
	объем, 10^{-3} м^3	22,43	22,36	22,26
Плотность, кг/м^3	при $T=273,16 \text{ К}$	0,0899	0,717	1,977
	при $T=293,16 \text{ К}$	0,0837	0,668	1,842
Критические параметры	плотность, г/м^3	33,25	162	304,2
	температура, К	1,325	190,55	7,527
Растворимость в воде	при $T=273 \text{ К}$	0,0215	0,0556	1,713
Температура кипения, К		20	111,86	194,7
Вязкость, $10^7 \text{ Па}\cdot\text{с}$, при $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P_{\text{атм}}$		108,5	110,8	148,6
Теплоемкость при $T=273,16 \text{ К}$, Дж/кг·град	$C_p = \text{const}$	3,3904	0,5172	0,1946
	$C_v = \text{const}$	2,4045	0,39361	0,1946

Параметр	H ₂	CH ₄	CO ₂
Теплопроводность при T=273,16 К, Вт/м·град	0,148	0,026	0,012

Хранение газообразного водорода в выработанных месторождениях нефти и газа будет сопровождаться загрязнением водорода углеводородами и пластовыми водами и, следовательно, необходимостью строительства дорогостоящих установок очистки и осушки водорода, а также значительными его потерями в пласте [10]. Это справедливо и для хранения водорода в водоносных пластах. По оценкам зарубежных авторов, потери водорода при хранении его под давлением в подземных хранилищах, созданных в осадочных пористых породах, составляют около или более 5% в год полного объема хранилища.

Следует иметь в виду, что в циклах закачки возможные утечки водорода за пределы ловушки могут оказаться больше, чем в случае природного газа [9]. В циклах же отбора для хранилища водорода будет присуще снижение активного объема.

Сопоставление показателей работы хранилищ водорода и метана показало, что водород ввиду его меньшей плотности в большей степени растекается по кровле пласта, чем метан. К моменту выхода хранилища на циклическую эксплуатацию отличия в положении границы раздела водород-вода и метан-вода увеличиваются.

На форму границы раздела водорода с водой можно воздействовать за счет размещения эксплуатационно-нагнетательных скважин по площади хранилища.

По оценкам Института технологии газа США, затраты на создание и эксплуатацию подземных хранилищ водорода в выработанных нефтяных и газовых месторождениях в 2,5 раза меньше, чем затраты на создание и эксплуатацию аналогичного хранилища в водоносных горизонтах [11].

В РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина были произведены расчёты показателей промышленной эксплуатации подземного хранилища на примере законсервированного Якшуновского подземного хранилища газа.

Якшуновская площадь расположена в 15 км западнее г. Калуги и непосредственно примыкает к действующему Калужскому газохранилищу с его северо-западной стороны (рис. 2).

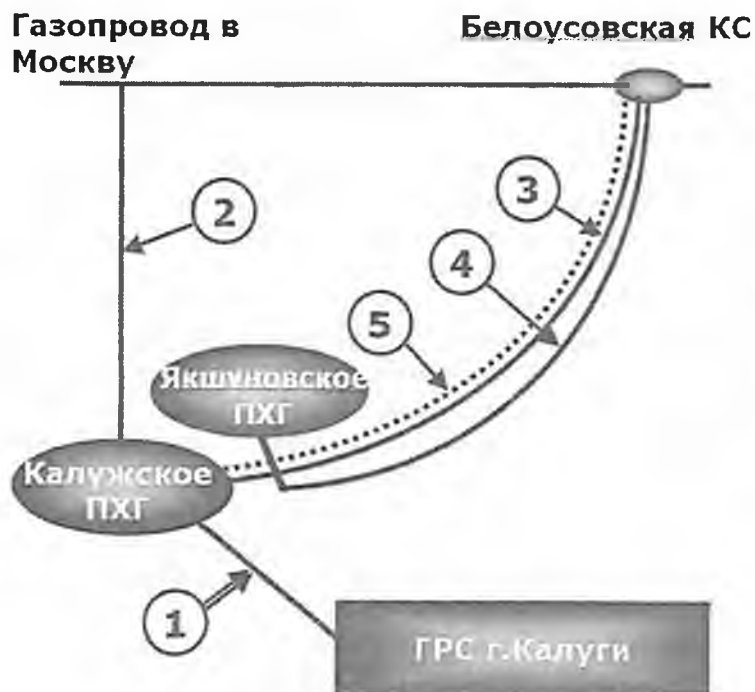
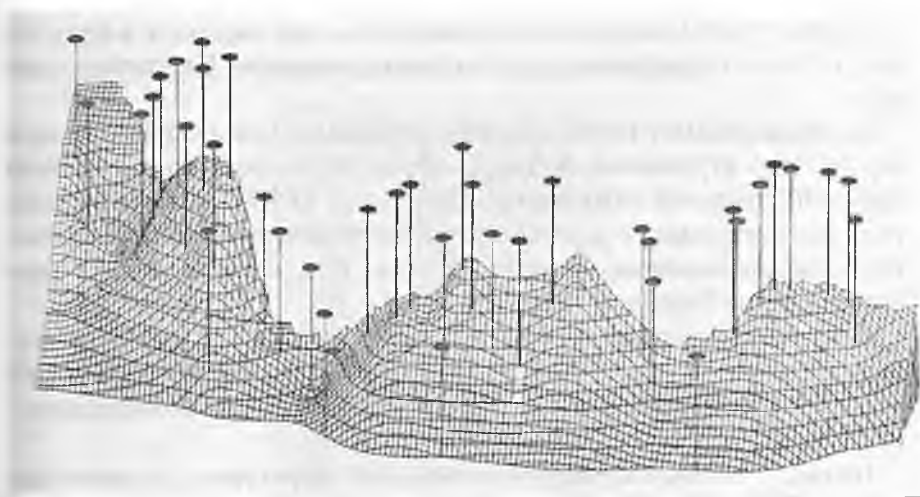


Рис. 2. Возможности подземного хранения водорода в Калужской области

Якшунновское подземное хранилище газа создавалось в водоносной структуре сложного геологического строения, в пределах которой выделено три очага закачки: южный, центральный и северный блоки (рис. 3). Выделен гдовский песчаник как объект создания газохранилища.



● Эксплуатационные скважины ● Наблюдательные скважины — ГВК

Рис. 3. Якшуновское подземное хранилище газа

Результаты проведенных расчетов (рис. 4) показали принципиальную возможность хранения H_2 в законсервированном Якшуновском ЦХГ [8].

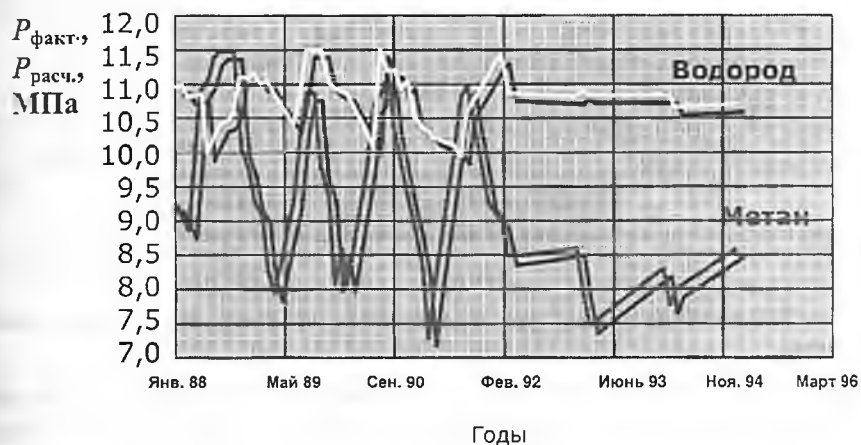


Рис. 4. Сравнение динамики давления в подземной емкости при закачке и отборе водорода и метана

Изучается возможность подземного хранения водорода в Кугутском и Казино-Грачевском газовых месторождениях Ставропольского края.

Потенциальными потребителями водорода в Ставропольском крае могут стать строящаяся под Армавиром радиолокационная станция высокой заводской готовности «Воронеж», АГНКС (автомобильные газонаполнительные станции), крупнейший авиаперевозчик Юга России «Кавминводявиа», Ставропольская ГРЭС – самая мощная электростанция на Северном Кавказе.

Соляные отложения практически непроницаемы и способны выдержать значительные избыточные давления (при глубинах 400-1200 м избыточное давление может достигать 7-20 МПа соответственно) [10].

На рис. 5 показан характер изменения температуры и давления при отборе из подземной емкости с течением времени.

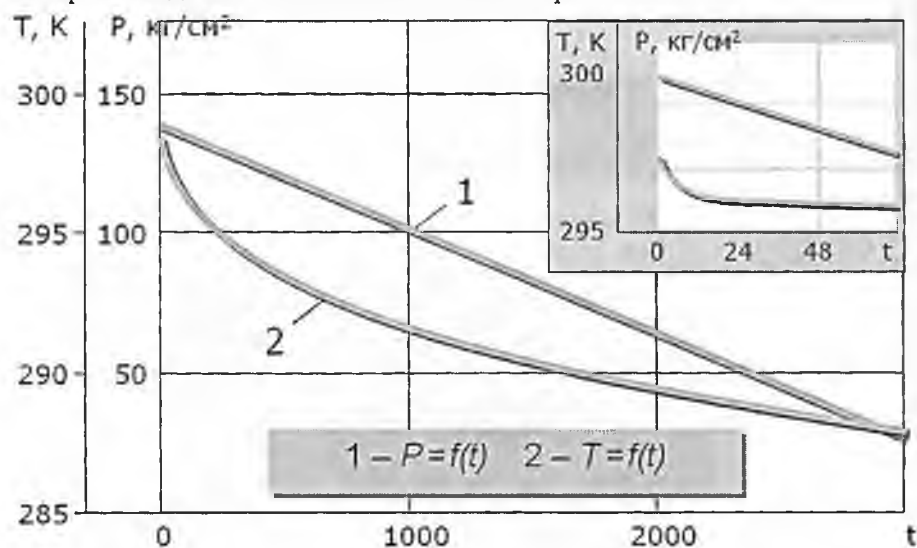


Рис. 5. Изменение температуры и давления водорода при отборе из подземной емкости.

В России разработаны и освоены геотехнологические способы сооружения подземных емкостей в солях через буровые скважины (выщелачивание соли водой, использование мощных подземных взрывов), позволяющие получать устойчивые полости заданных геометрических размеров и формы. Принципиальная возможность хранения газооб-

разного водорода в соляных кавернах, создаваемых путём растворения соли водой через буровые скважины, показана на рис. 6.

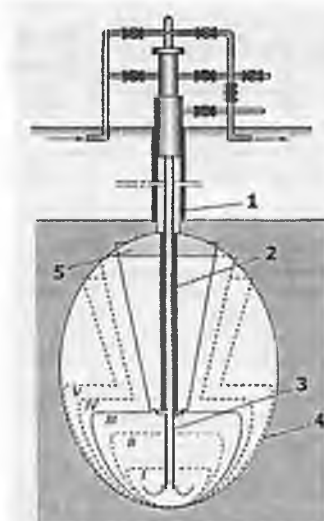


Рис. 6. Принципиальная возможность хранения газообразного водорода в соляных кавернах, создаваемых путём растворения соли водой через буровые скважины. Схема: 1 – обсадная колонна труб; 2 – внешняя колонна труб; 3 – центральная колонна труб; 4 – контур выработки; 5 – нерастворитель

Стоимость сооружения хранилищ в месторождениях каменной соли по зарубежным оценкам в 1,4-1,8 раза превосходит стоимость сооружения хранилища того же объема в выработанных нефтяных и газовых месторождениях, но эксплуатационные затраты при хранении водорода в резервуарах, созданных в каменной соли, существенно ниже [10].

Примеры некоторых подземных хранилищ в каменной соли представлены в табл. 2 [8].

Примеры подземных хранилищ в каменной соли

Наименование или место размещения	Государство	Ед. объема подземного резервуара, тыс.м ³	Интервал заложения, м	Продукт хранения
Яр-Бишкадакское (Башкирия)	РФ	20-75	550-750	Светлые нефтепродукты
Камеры Яр-Бишкадакского рассолопромысла (Башкирия)	РФ	90-140	750-800	Светлые нефтепродукты
Кашкарское 1 (Башкирия)	РФ	50-200	540-750	Сжиженные газы
Кашкарское 2 (Башкирия)	РФ	35-70	540-750	Этилен
Казаякское (Башкирия)	РФ	80-220	410-540	Светлые нефтепродукты
Зиминское	РФ	17-22	1300-1350	Этилен
Оренбургское	РФ	10-60	1050-1470	Гелиевый концентрат
Астраханское	РФ	10-50	690-1160	Газовый конденсат
Площадка № 5	РФ	65	1070-1160	Светлые нефтепродукты
Объект 630	Украина	12-25	390-400	Светлые нефтепродукты
Объект 102	Украина	50-90	520-750	Светлые нефтепродукты
Хранилище природного газа	Армения	50-200	880-1000	Природный газ
Хранилище бутана	Армения	50	850-970	Сжиженный газ

В настоящее время есть опыт эксплуатации подземного хранилища водорода, созданного в каменной соли. В Биллингеме (Англия) на глубине 365 м создано подземное хранилище водорода в каменной соли, состоящее из трех резервуаров вместимостью по водороду 2,2 млн. м³ каждый, с давлением хранения 5 МПа.

Подземные месторождения каменной соли различной формы залегания широко распространены на территории нашей страны. По оценкам специалистов, площадь распространения месторождений достигает нескольких десятков и даже сотен тысяч квадратных километров (например, Подмосковное – 50 тыс. км²). Месторождения каменной

соли встречаются в Якутии, Иркутской области, на Урале и в других районах страны.

Как показал опыт эксплуатации ПХГ в отложениях каменной соли, изменение параметров хранилища в процессе эксплуатации происходит монотонно и достаточно медленно.

Выводы

Водород универсален. Его практически неисчерпаемые запасы, отсутствие вредного воздействия на окружающую среду, позволяют рассматривать его как один из альтернативных источников энергии будущего.

Наиболее перспективными направлениями в водородной технологии являются синтез аммиака и метанола, синтез газообразных и жидких углеводородов, гидрогазификация твёрдых горючих, гидропереработка и очистка жидких горючих, прямое восстановление руд чёрных и цветных металлов, получение чистых и сверхчистых металлов, спекание металлических порошков, производство авиационного, автомобильного и ракетного горючего, горючего для газовых турбин и МГД-генераторов. Важным направлением является использование водорода в топливных элементах.

Для крупномасштабного хранения газообразного водорода целесообразно использовать подземные хранилища, созданные в истощённых нефтяных или газовых месторождениях, в ловушках пластовых водонапорных систем, подземных ёмкостях, в солевых отложениях, многолетнемёрзлых породах вблизи крупных потребителей водорода.

Хранение водорода в водоносных пластах, отработанных шахтах и естественных пустотах требует проведения дорогостоящих предварительных испытаний на герметичность и значительных затрат, связанных с последующей герметизацией хранилища.

Практическая непроницаемость, способность выдерживать значительные избыточные давления и высокие скорости закачки и отбора газа, а также химическая инертность каменной соли к хранимым продуктам делает наиболее перспективным хранение водорода в подземных солевых отложениях при покрытии пиковых потребностей.

Результаты проведённых расчётов показателей циклической эксплуатации подземного хранилища природного газа показали принципиальную возможность хранения H_2 в законсервированном Якшунувском ПХГ.

Литература

1. Дункан Маклеод, вице-президент Shell Hydrogen. Создание глобального водородного бизнеса // Международный форум «Водородные технологии для производства энергии», Москва, 7 февраля 2006 г.
2. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. М.: Ин-т эконом. стратегий, 2007.
3. Гольцова Л. Ф. Донецкий национальный технический университет. Донецк. Украина (Водород шагает по планете).
4. Экология транспорта: усилия европейского автопрома есть, покупательская сознательность появится. <http://www.bulletinonline.org>
5. Корнеев А.В. Перспективы развития водородной энергетики в США.
6. Сегодня и завтра водородной энергетики. Сетевое издание о стратегии. <http://stra.teg.ru/lenta/energy>
7. Справочник.: Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. М.: Химия, 1989 г.
8. Басниев К.С., Булатов Г.Г., Закиров С.Н., Дагужиев Р.Ю. Исследование возможностей создания подземных хранилищ водорода. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, ИПНГ РАН, 2006.
9. Булатов Г.Г. Подземное хранение водорода. Дис. ... канд. наук. М., 1979.
10. Казарян В.А. Подземное хранение газов и жидкостей. Москва, Ижевск: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Институт компьютерных исследований, 2006.

ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА В ВОДОРОД И СИНТЕЗ-ГАЗ

Д.Н. Харитонов., В.З. Мордкович, Э.Б. Митберг

ООО «ЮРД-Центр»,

Ю.К. Байчток, С.В. Суворкин

НИФХИ им. Л.Я. Карпова,

А.И. Ёлишин, А.Н. Заказов

ОАО «АНХК»

Современные нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия испытывают стремительно возрастающую потребность в водороде. Необходимость повышения глубины переработки нефти, снижения содержания ароматических и серосодержащих веществ в конечных нефтепродуктах приводит к увеличению мощностей различных гидрокаталитических процессов, таких как гидрокрекинг, гидродеароматизация, гидрообессеривание и др. Кроме того водород является сырьем для важнейших химических процессов, таких, например, как синтез метанола и аммиака. Для обеспечения водородом предприятиям приходится наращивать мощности по его выделению из существующих водородсодержащих газов, а когда заканчиваются ресурсы водородсодержащих газов, приходится строить новые установки по получения водорода из различных видов сырья, например конверсией природного газа, газификацией нефтяных остатков и т.д. При этом предприятия зачастую «латают дыры», встраивая новые блоки в работающую схему и не проводят комплексной оптимизации своего водородного хозяйства. Между тем оптимизация схемы получения, выделения и распределения водорода и водородсодержащих газов может способствовать, с одной стороны, значительному увеличению объема водорода для нужд предприятия, а с другой стороны, значительной экономии капитальных и эксплуатационных затрат.

В настоящей работе представлен пример разработки оптимальной схемы выделения и распределения водорода и его смесей с монооксидом углерода (синтез-газ) на нефтехимическом предприятии. Данная схема представляет один из перспективных вариантов модернизации водородного хозяйства Ангарской нефтехимической компании.

Целью модернизации являлось обеспечение потребности завода в водороде высокого качества при сохранении мощности существующих процессов синтеза метанола и бутиловых спиртов, для которых необходим синтез-газ различного состава: с соотношением $H_2 : CO$ 4 : 1 и 1 : 1 соответственно.

Сырьем для получения водорода и синтез-газов является конвертированный газ – продукт парокислородной конверсии углеводородных газов нефтепереработки. Количество конвертированного газа ограничено мощностью нефтеперерабатывающих процессов на предприятии.

Количество и состав исходного конвертированного газа, а также требуемые характеристики продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исходного газа и продуктов

Исходный газ (сущой)	Продукты		
	Водород	Синтез-газ 1:1	Синтез-газ 4:1
H_2 – 61,2% (об.) CO – 24,4% (об.) CO_2 – 14% (об.) CH_4 – 0,1% (об.) N_2 – 0,3% (об.)	$H_2 > 98\%$ (об.)	H_2 – 45÷50% (об.) CO – 45÷50% (об.) $CH_4 + N_2 < 6\%$	H_2 – 77÷80% (об.) CO – 18÷21% (об.) $CH_4 + N_2 < 2\%$
20 атм 81 150 $Нм^3/ч$	20 атм > 45 000 $Нм^3/ч$	300 атм 8 000 $Нм^3/ч$	300 атм 15 000 $Нм^3/ч$

В ходе работы была разработана схема процесса получения водорода и синтез-газов (рис. 1).

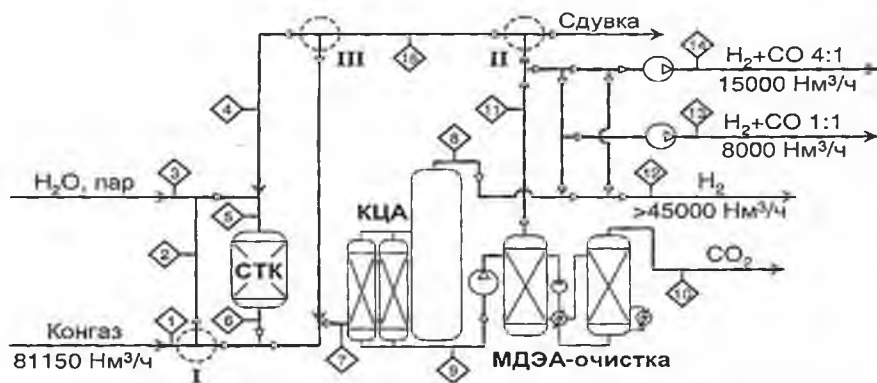


Рис. 1. Схема получения водорода и синтез-газов. I, II, III – точки регулирования потоков: «I» – подача конвертированного газа на СТК, II – подача газа на рецикл; III – подача рециркулируемого газа на СТК.

Основная технологическая цепочка процесса включает следующие стадии. Часть конвертированного газа, поступающего под давлением 20 атм, направляется в блок среднетемпературной конверсии монооксида углерода (СТК) с целью получения дополнительного количества водорода; туда же, при необходимости, подается водяной пар до достижения оптимального соотношения пар : газ = $0.6 \div 0.7$. Далее газ охлаждают и конденсируют влагу, после чего осушенный газ поступает в блок короткоцикловой адсорбции (КЦА), где из него выделяется чистый водород со степенью извлечения приблизительно 85%. Сдувочные газы КЦА сжимаются компрессором до давления 30 атм и подаются в блок жидкостной абсорбционной очистки от CO_2 (МДЭА-очистка). Очищенный от CO_2 газ с остаточным содержанием CO_2 около 1% поступает в блок смешения, где смешивается в необходимых соотношениях с водородом. Полученные смеси H_2 и CO компримируются до давления 300 атм и направляются потребителю.

Расположение жидкостной абсорбционной очистки после блока КЦА, на первый взгляд, противоречит принципам энерготехнологии, т.к. в этом случае приходится заново сжимать сдувочные газы КЦА, выходящие под практически атмосферным давлением. Однако необходимо учесть, что производственные синтез-газы поступают потребителю под давлением 300 атм и, следовательно, компрессия все равно необходима. Установка блока КЦА после блока МДЭА-очистки позволит приблизительно в 1,8 раза снизить суммарную нагрузку на промежуточные ступени компрессоров, сжимающих синтез-газ до давления 30 атм благодаря дополнительному удалению CO_2 из компримируемого газа, однако при этом потребуются работа двух ступеней компрессора вместо одной. Более того, при установке МДЭА-очистки перед КЦА через жидкостную очистку придется пропускать весь объем водорода, что приведет к увеличению аппаратов данного блока приблизительно в 2 раза, тогда как дополнительное количество CO_2 , проходящее через блок КЦА в варианте, представленном на рис. 1, практически не сказывается на размерах адсорберов КЦА.

Назначение реактора СТК (среднетемпературной конверсии монооксида углерода) – получение дополнительного количества водорода путем окисления монооксида углерода водяным паром. В отсутствие блока СТК максимальное количество водорода, которое можно выделить из конвертированного газа, составляет $29\,100 \text{ Нм}^3/\text{ч}$, тогда как максимальная потребность в водороде на предприятии – $45\,000 \text{ Нм}^3/\text{ч}$. Увеличение доли конвертированного газа, подаваемого на СТК (точка

регулирования I на схеме, рис. 1), приводит к увеличению количества получаемого водорода. Однако необходимо отметить, что доля конвертированного газа, подаваемого на СТК, ограничена эффективностью выделения водорода в блоке КЦА. Ограничение связано с тем, что после выделения водорода отношение содержания водорода к содержанию монооксида углерода не должно превышать минимального из соотношений $H_2 : CO$ в продукционных синтез-газах, то есть 1:1. В противном случае становится невозможным производить бедный по водороду синтез-газ.

Максимально возможный поток водорода в отсутствие рецикла (весь газ в точке регулирования II на схеме направляется на сдувку) равняется $42\,700\text{ Нм}^3/\text{ч}$, что также меньше требуемого количества. Возврат газа на рецикл путем регулирования в точке II позволяет выделить дополнительное количество водорода. При этом возможны две точки возврата рециркулируемого газа: в реактор СТК и после реактора СТК. Распределение рециркулируемого газа между этими двумя потоками регулируется в точке III.

Таким образом, схема, представленная на рис. 1, имеет три точки регулирования, позволяющие оптимизировать процесс получения водорода и синтез-газов:

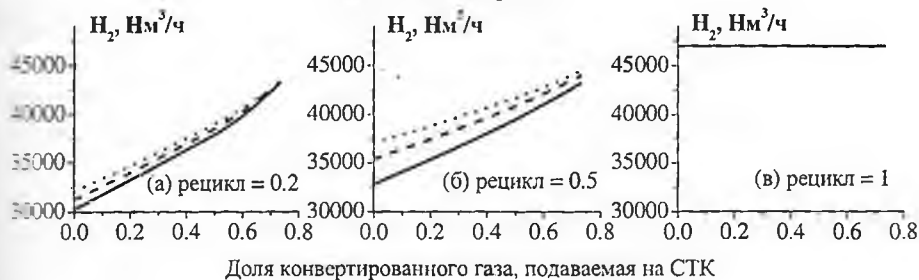
- I – подача части конвертированного газа в реактор СТК;
- II – подача части сдувочного газа на рецикл;
- III – подача части рециркулируемого газа на реактор СТК.

С учетом фиксированных количеств и составов исходного конвертированного газа и двух продукционных синтез-газов, оптимизация процесса сводится к увеличению количества получаемого водорода, а также снижению капитальных и эксплуатационных затрат. Для оценки затрат можно использовать такие показатели, как объем водяного пара, подаваемого в реактор СТК, и объем газа, поступающий в блок МДЭА-очистки от CO_2 . Эти показатели позволят косвенно оценить как размер аппаратов, так и энергетические затраты на компрессию и производство дополнительного количества водяного пара. Оптимальная организация процесса, таким образом, будет определяться максимальным выходом чистого водорода при минимальных объемах пара и очищаемого газа.

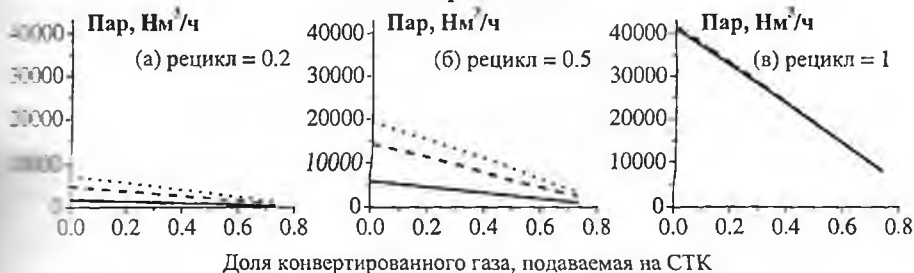
На рис. 2 приведены расчетные зависимости трех показателей эффективности процесса получения водорода и синтез-газов – количество водорода, объем водяного пара и объем газа, подаваемого на МДЭА-очистку – от трех параметров, задаваемых в точках регулиро-

ания I, II, III. На осях абсцисс отложена доля конвертированного газа, подаваемая на СТК, в точке I. Три графика на каждом из рисунков соответствуют трем различным долям газа, подаваемым на рецикл в точке II. Три кривых на каждом из графиков соответствуют трем различным долям рециркулируемого газа, подаваемым на СТК в точке III.

Выход водорода



Расход пара на СТК



Объем газа, поступающего на жидкостную очистку от CO_2

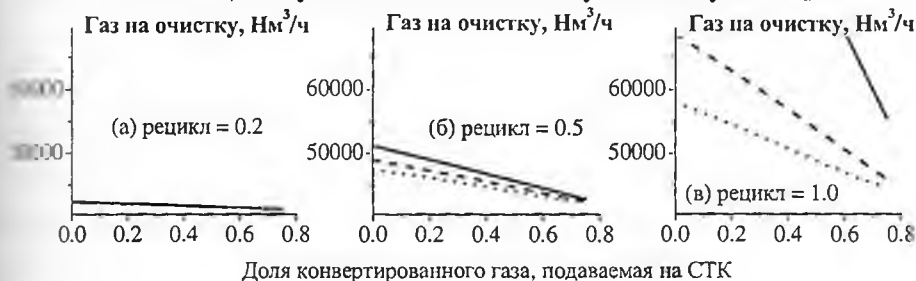


Рис. 2. Зависимости показателей эффективности процесса (выход водорода, расход пара на СТК и объем газа, поступающего на МДЭА-очистку) от доли конвертированного газа, подаваемого на СТК в точке I; графики а, б, в различаются долей газа, подаваемой на рецикл в точке II: а – 0,2, б – 0,5, в – 1,0; кривые различаются долей рециркулируемого газа, подаваемого на СТК в точке III: — 0,2, - - - - 0,6, ····· 1,0.

Приведенные на рис. 2 кривые позволяют сделать вывод, что наиболее эффективным процесс получения водорода и синтез газов будет а) при максимально возможной доле конвертированного газа, подаваемой на СТК (около 0,75);

б) при полном возврате сдвучного газа на рецикл (графики в);

в) при подаче всего рециркулируемого газа на СТК (кривые, обозначенные точками на всех графиках).

При выполнении всех этих условий удастся получить максимальное количество водорода ($47\,000\text{ Нм}^3/\text{ч}$) при минимальных энергетических затратах и минимальном размере оборудования. В табл. 2 приведен материальный баланс процесса при данных оптимальных условиях его реализации.

Таблица 2

Материальный баланс процесса получения водорода и синтез-газа

Поток			Компоненты (об. %)						
№	Название	Нм ³ /ч	H ₂ O	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	
1	Конгаз	влажный	136 290	40,47	36,43	14,57	8,31	0,04	0,18
		сухой	81 137	—	61,20	24,47	13,96	0,06	0,31
2	Конгаз на СТК	98 129	40,47	36,43	14,57	8,31	0,04	0,18	
3	Пар на СТК	8 265	100	—	—	—	—	—	
4	Рецикл на СТК	6 204	0,98	47,96	47,90	1,06	0,35	1,75	
5	Газ на СТК	112 598	42,66	34,40	15,33	7,30	0,05	0,26	
6	Газ после СТК	112 598	31,12	45,93	3,80	18,84	0,05	0,26	
7	Газ на КЦА (осу- шенный, конденсат — 40,7 т/ч)	100 324	0,20	65,40	9,80	24,17	0,07	0,36	
8	H ₂ с КЦА	55 774	—	100	—	—	—	—	
9	Сдвукa КЦА	44 550	0,45	22,09	22,07	54,42	0,16	0,80	
10	Чистый CO ₂	24 028	—	—	—	100	—	—	
11	Очищенный газ	20 522	0,98	47,96	47,90	1,06	0,35	1,75	
12	Чистый H ₂	46 997	—	100	—	—	—	—	
13	Сингаз 1:1	8 035	0,98	48,18	47,70	1,05	0,35	1,74	
14	Сингаз 4:1	15 060	0,41	78,17	20,09	0,45	0,15	0,73	
15	Рецикл	6 204	0,98	47,96	47,90	1,06	0,35	1,75	

Необходимо отметить, что предложенная схема является гибкой и позволяет получать не только указанные продукционные газы в заданных количествах, но и другие смеси водорода и монооксида углерода вместе с чистым водородом. При этом размеры аппаратов остаются практически неизменными, то есть имеется потенциальная возможность изменять ассортимент получаемых газов только путем перераспределения потоков в точках регулирования I, II и III на схеме

1). Так, например, из того же количества конвертированного газа можно получить:

- 15 000 $\text{Нм}^3/\text{ч}$ синтез-газа 1:1, 10 000 $\text{Нм}^3/\text{ч}$ синтез-газа 4:1, при этом также получается 45 000 $\text{Нм}^3/\text{ч}$ водорода;
- максимальное количество синтез-газа 2:1 – 60 000 $\text{Нм}^3/\text{ч}$, при этом также можно выделить 10 000 $\text{Нм}^3/\text{ч}$ чистого водорода;
- максимальное количество водорода – 68 000 $\text{Нм}^3/\text{ч}$, при этом остается 1 800 $\text{Нм}^3/\text{ч}$ сдувки – синтез-газа 2:1.

Таким образом, предложенная технологическая схема получения водорода и синтез-газа позволяет решить задачу выделения максимального количества водорода из ограниченного количества сырьевого газа при сохранении мощности существующих потребителей синтез-газа различного состава. Энерготехнологическая оптимизация данного процесса позволяет путем перераспределения технологических потоков минимизировать как энергетические затраты, так и размеры задействованных технологических аппаратов при сохранении максимального выхода ценного продукта.

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА

Д.Л. Астановский и Л.З. Астановский
ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»

Введение

Водород широко используется в химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности для производства аммиака, метанола, моторных топлив, для процессов гидроочистки, гидрокрекинга и т. д. [1].

Ожидается широкое использование водорода в качестве энергоносителя для стационарных и мобильных энергоустановок, работающих на топливных элементах, в том числе для транспортных средств [2].

Более 90% водорода и синтез-газа (H_2 и CO), производимого и используемого в промышленности, получают методом паровой, паровоздушной, пароуглекислотной или парокислородной каталитической конверсией углеводородного сырья.

Себестоимость водорода зависит от удельных затрат и стоимости сырья, энергии, а также мощности производственной установки. Чем больше мощность установки, тем ниже себестоимость единицы продукции.

Самый дешевый водород получают на крупнотоннажных установках паровой конверсией природного газа.

Себестоимость водорода, получаемого электролизом воды из-за высокого удельного расхода электроэнергии (до 4,8 кВтч на 1 $нм^3$ водорода) примерно на порядок выше себестоимости водорода, получаемого конверсией природного газа.

Основными задачами при совершенствовании действующих и создании новых технологий производства водорода на установках большой и малой единичной мощности являются: сокращение капитальных вложений, уменьшение потребления сырья и энергии, снижение себестоимости получаемого водорода, а также сокращение вредных выбросов в окружающую среду.

Существующие технологии производства водорода

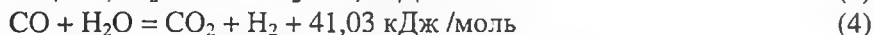
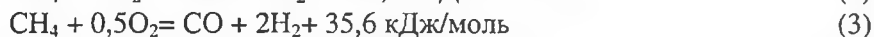
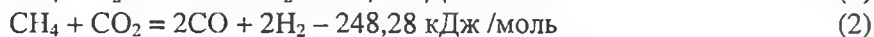
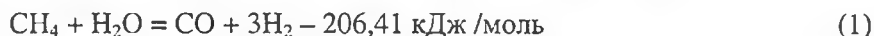
В представленном докладе рассматриваются только способы производства водорода паровой конверсией углеводородного сырья, т.к. по-

лучение водорода другими методами сегодня экономически неконкурентоспособно.

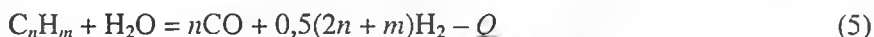
Основной стадией производства водорода является паровая каталитическая конверсия углеводородов. По капитальным затратам и энергопотреблению эта стадия занимает более 70% от всех затрат производства водорода. Поэтому совершенствование процесса паровой конверсии углеводородов является одной из наиболее важных задач повышения эффективности производства водорода в целом.

Традиционно процесс паровой конверсии углеводородов проводят в трубчатых печах или в шахтных реакторах на никелевом катализаторе [1].

Процесс паровой конверсии природного газа проходит по следующим основным реакциям:



Реакция окисления гомологов метана протекает аналогично:



Равновесный состав синтез-газа зависит от температуры, давления и состава исходной смеси.

Процесс паровой конверсии оксида углерода проходит по реакции (4).

Важной задачей является обеспечение оптимальных температурных условий проведения вышеуказанных каталитических процессов.

В трубчатых печах подвод тепла для проведения эндотермической реакции осуществляется дымовыми газами через стенки реакционных труб за счет сжигания топлива в межтрубном пространстве печи, а в шахтных реакторах – за счет сжигания части углеводородного сырья над катализатором путем подачи в реактор кислорода.

Тепло отходящих дымовых газов после трубчатого реактора и конвертированного газа используется для подогрева технологических потоков и получения пара.

С целью повышения экономичности процесса реализован ряд схем, в которых процесс конверсии в трубчатом реакторе осуществляется за счет тепла газа после шахтного реактора [3,4].

Трубчатые печи имеют ограничения по подводу тепла в зону реакции, по давлению и температуре проведения процесса, по производительности, особенно минимальной.

Проведение процесса конверсии в шахтных реакторах вызывает необходимость использования кислорода. В обоих случаях наблюдаются **большие потери давления** реакционной среды в слос катализатора, что вызывает необходимость использования катализаторов больших размеров и сложных геометрических форм [5] (рис.1).



Рис.1. Традиционно используемый катализатор для паровой конверсии природного газа

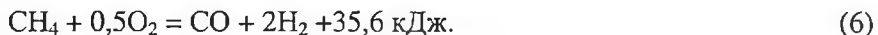
Трубчатые печи и шахтные реакторы громоздки, металлоемки, при их изготовлении расходуется большое количество дорогостоящих жаропрочных сплавов.

При эксплуатации трубчатых печей с отходящими дымовыми газами выбрасывается большое количество вредных веществ (CO и NO_x) в окружающую среду.

Используемые в настоящее время реакторы для проведения паровой конверсии оксида углерода не обеспечивают оптимальных температурных условий проведения процесса, имеют большое гидравлическое сопротивление и металлоемкость.

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

Процесс парциального окисления метана можно описать уравнением



Для гомологов метана соответственно



Процесс окисления проводят или при атмосферном или повышенном давлении.

Этот способ вызывает интерес с точки зрения кажущейся 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 существенных недостатков высокотемпературной конверсии природного газа является образование свободного углерода.

При парциальном окислении метана и его гомологов всегда протекают параллельные и последовательные реакции. При этом, наряду с CO , CO_2 , H_2 , образуется большой спектр различных продуктов, в том числе спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эфиров, воды и др.

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. Вопросы утилизации полученных побочных продуктов недостаточно изучены как с точки зрения технической возможности, экологии, так и экономики процесса.

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

Получение синтез-газа при атмосферном давлении вызывает необходимость дополнительных затрат энергии на компримирование при его последующей переработке в целевой продукт. 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 реактивного двигателя потребует использования кислорода под давлением и довольно сложной очистки полученного газа от компонентов, мешающих его дальнейшей переработке в целевые продукты, и т. д.

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

Традиционно применяемые в технологических схемах производства водорода кожухотрубные теплообменные аппараты также имеют ограничения по давлению, температуре и расходу теплообменных сред, значительное гидравлическое сопротивление, громоздки и металлоемки [1]. Их использование не позволяет обеспечить глубокую рекуперацию и утилизацию тепла, особенно низкопотенциального, технологических и энергетических потоков.

Новые технические решения.

Фирмой ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» разработан и реализован высокоэффективный процесс получения синтез-газа паровой конверсией природного газа с использованием каталитических реакторов [11-14] и теплообменных аппаратов [11,14,15] новой конструкции, который позволяет значительно снизить капитальные вложения, эксплуатационные затраты и сократить вредные выбросы в окружающую среду.

Основными стадиями получения водорода являются очистка углеводородного сырья от соединений серы, паровая каталитическая конверсия углеводородного сырья, паровая каталитическая конверсия оксида углерода и выделение водорода требуемого качества. Усовершенствованием технологии получения водорода является применение каталитических реакторов, адсорберов и теплообменных аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®, обеспечивающих оптимальные температурные условия проведения каталитических процессов паровой каталитической конверсии природного газа и паровой кон-

версии оксида углерода, использование высокоактивных мелкозернистых катализаторов и адсорбентов, глубокая утилизация тепла технологических и энергетических потоков, поддержание и стабилизация адиабатической температуры горения при сжигании топлива в специальных горелках, исключения вредных выбросов окружающую среду.

В каталитическом реакторе новой конструкции в зернистом слое аппарата с радиальным ходом потока среды установлены полые спиралеобразные теплообменные стенки, через которые подводится тепло при эндотермических реакциях и отводится тепло при экзотермических реакциях (рис.2).

Использование реактора конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] обеспечивает проведение каталитического процесса при оптимальных температурных условиях, применение наиболее активного [5] мелкозернистого катализатора при сохранении низкого гидравлического сопротивления зернистого слоя, проведение каталитического процесса практически при любом заданном давлении [11-14]. Это позволяет создавать реакторы на заданную производительность, в том числе минимальную, значительно снизить их габаритные размеры, металлоемкость и расход дорогостоящих материалов и, как следствие, снизить их стоимость.

Кроме выше перечисленных преимуществ, применение каталитического реактора конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] для процесса получения синтез-газа методом паровой каталитической конверсии природного газа исключает использование кислорода, обеспечивает значительную экономию капитальных и эксплуатационных затрат, значительно сокращает вредные выбросы в окружающую среду.

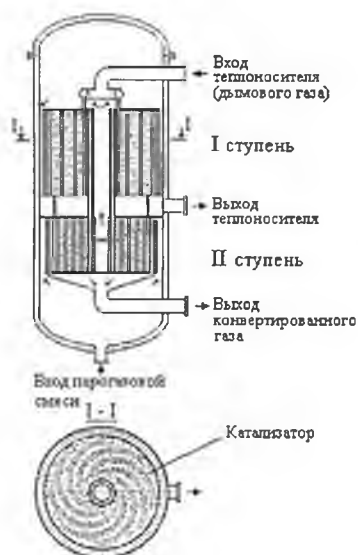


Рис.2.Схема реактора новой конструкции для проведения процесса паровой конверсии природного газа

В реакторе паровой конверсии природного газа используется высокоактивный мелкозернистый катализатор КФИ-10 с размером гранул 1,0-3 мм (рис.3) [16], применение которого позволяет уменьшить объем загрузки катализатора и размеры реактора при сохранении низкого гидравлического сопротивления зернистого слоя.



Рис.3. Катализатор паровой конверсии природного газа КФИ-10

Развитая теплообменная поверхность внутри катализаторного слоя реактора обеспечивает подвод необходимого тепла для проведения технологического процесса.

Вариант схемы технологических потоков в реакторе паровой каталитической конверсии ПГ представлен на рис. 4.

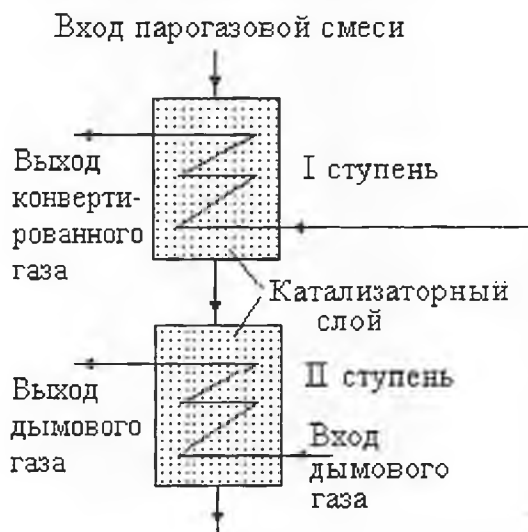


Рис.4. Вариант схемы технологических потоков реактора паровой каталитической конверсии природного газа

Проведение процесса паровой каталитической конверсии оксида углерода в реакторе конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] обеспечивает эффективный отвод тепла из зоны реакции и проведение процесса при оптимальных температурных условиях, низкое гидравлическое сопротивление зернистого слоя и минимальное содержание CO в конвертированном газе на выходе из реактора [11-14] (рис. 5).



Рис. 5. Изотермический реактор для проведения паровой конверсии СО

Теплообменные аппараты конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] используются в производстве водорода для генерации пара, глубокой утилизации тепла технологических и энергетических потоков [11.14.15] (рис.6). Использование теплообменных аппаратов новой конструкции повышают КПД установки до 80%.

Теплообменные аппараты новой конструкции могут эксплуатироваться при больших перепадах давлений и температур теплообменных сред, при низком вакууме и высоком давлении, в широком диапазоне температур и обеспечивают требуемое допустимое гидравлическое сопротивление потоков теплообменных сред. Мощность такого теплообменного аппарата может быть от нескольких ватт в микротеплообменниках (рис.7) до десятков тысяч киловатт.

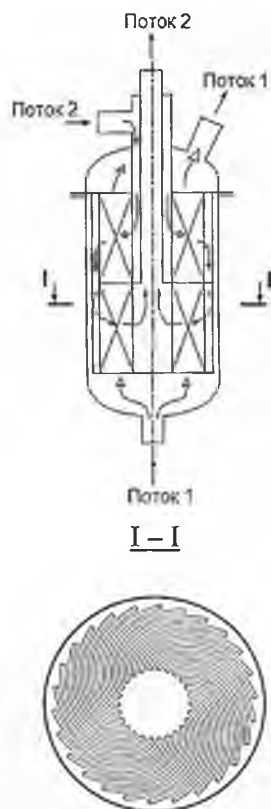


Рис. 6. Схема теплообменного аппарата конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»®



Рис. 7. Микротеплообменник новой конструкции, мощность 720 Вт, $P_{\text{раб}} = 1,0$ МПа

Преимущества теплообменных аппаратов новой конструкции по сравнению с традиционно применяемыми аппаратами:

- возможность проведения процесса теплообмена при температурах от минус 270 до плюс 1100°C, в зависимости от применяемого материала, из которого изготавливается теплообменный аппарат;
- возможность проведения процесса теплообмена при больших перепадах давлений и температур теплообменных сред (до 30 МПа);
- низкое гидравлическое сопротивление. Выполняются требования условий эксплуатации;
- максимальная удельная поверхность теплообмена в единице объема цилиндрического аппарата;
- возможность проведения процесса теплообмена практически неограниченного количества теплообменных сред в одном аппарате;
- компактность конструкции;

Каталитические реакторы и теплообменные аппараты конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] успешно прошли проверку на ряде пилотных (рис. 8) и промышленных (рис. 9 и 10) установок.



Рис. 8. Пилотная установка получения синтез-газа паровой конверсией природного газа



Рис. 9. Реконструкция реактора синтеза аммиака агрегата мощностью 200 000 т/год. Реактор перед загрузкой катализатора



Рис. 10. Теплообменный аппарат ТА-4,2Р-4 конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] для охлаждения сжатого воздуха водой; мощность 215 кВт, $P_{\text{раб}} = 7,0 \text{ МПа}$

В настоящее время ряд машиностроительных заводов РФ по лицензии ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» производят каталитические реакторы и теплообменные аппараты новой конструкции.

В зависимости от требуемой чистоты товарного водорода его выделение из водородсодержащего газа осуществляется или абсорбционным методом с промывкой газа известными растворителями, или с использованием короткоциклового адсорбции (КЦА), или на палладиевых мембранах. Для тонкой очистки от оксида углерода также могут быть использованы процессы метанирования или селективного окисления.

Расход природного газа в качестве сырья и топлива для получения 1 кг водорода по способу «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] даже для установок малой производительности составит не более 3,7 нм³ против 4,8-5 нм³ на установках большой единичной мощности.

Удельный расход воды для производства технологического пара сокращается примерно в 5 раз.

Расход электроэнергии для получения 1 кг водорода высокой чистоты на установках малой мощности составит не более 0,2 кВтч на кг водорода. Практически полностью исключаются вредные выбросы в окружающую среду. Сокращается также количественный выбросходящих дымовых газов.

За счет уменьшения капитальных вложений, отказа от использования кислорода при паровой конверсии природного газа, сокращения потребления сырья и топлива, - значительно снижастся себестоимость получаемого водорода.

Новая технология производства водорода с использованием каталитических реакторов и теплообменных аппаратов конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] позволяет создавать компактные автономные высокоэффективные установки любой заданной мощности.

Получаемый водород или водородсодержащий газ на установках большой единичной мощности, как правило, по трубопроводу направляется на дальнейшую переработку. При этом исключается его хранение и транспортировка на большие расстояния.

Для использования водорода в небольших количествах, например в ракетно-космической технике, в хроматографии, в металлургии, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности, а также в стационарных и мобильных энергетических установках, целесообразно производить водород требуемого качества и в количестве, необходимом для его непосредственного потребления, исключив при этом

стадии его хранения и транспортировки, повышая безопасность использования водорода.

Создание эффективных локальных и мобильных установок производства водорода позволит отказаться от необходимости его хранения и транспортировки, что повысит эффективность и безопасность при его использовании. При этом получаемый водород будет соответствовать требуемому качеству, давлению и в количестве, необходимом для его использования.

Заключение

Выполненные ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» опытно-конструкторские работы и экспериментальные исследования на созданных пилотных установках получения синтез-газа (рис.8) на основе каталитических реакторов и теплообменных аппаратов новой конструкции подтверждают эффективность новой технологии и оборудования для создания компактных установок производства водорода требуемой мощности.

Создание эффективных установок получения водорода в объеме, необходимом для его непосредственного использования, исключает необходимость в высокочрезвычайно затратных стадиях его транспортировки и хранения. Кроме того, обеспечиваются более безопасные условия применения водорода. В качестве сырья для таких установок могут быть использованы как природный газ, так и жидкие углеводороды, такие как керосин, нефть и др.

Преимуществами новой технологии производства водорода являются:

- возможность создания эффективной установки на любую заданную производительность, в том числе минимальную;
- исключение использования кислорода;
- глубокая утилизация тепла газовых и жидкостных потоков;
- компактность;
- практически полное исключение вредных выбросов (CO и NO_x) в окружающую среду.

Снижение стоимости водорода создаст условия для эффективного его использования на транспорте, а также для создания эффективных локальных энергетических установок.

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. Делвин П., Ахмед С. Распределенное производство водорода для использования на транспорте США // Тезисы докладов Международного форума «Водородные технологии для производства энергии», Москва, 6-10 февраля 2006г. М.: АНО «Русдем-Энергоэффект», 2006. – С.34-35.
3. Evans T. Least cost approaches to ammonia plant efficiency, Nitrogen, 232, pp.41-52 (March-April 1998).
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. Астановский Д.Л., Фадеева Т.В., Семенова Т.А. Влияние форм и размеров гранул на активность экструзионного катализатора паровой конверсии природного газа // Хим. пром-сть 1998. №9. С.15.
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., Шепелев 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.Л., 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. ИНХС РАН, М., 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., Лапидуса А.Л. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. - С.92-105.

11. *Astanovsky D.L. and Astanovsky L.Z.* Revolutionary reactor, Nitrogen, 232, pp.33-39 (March-April 1998).
12. *Astanovsky D.L.* / Advanced process for H₂ production by steam conversion of hydrocarbons, National Hydrogen Association, V.3, No. 2, Spring 1998, p.10.
13. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* Реактор новой конструкции для проведения каталитических процессов // Катализ в промышленности. 2004. №3. С.37-43.
14. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* Новые технические решения при производстве синтез-газа и его переработке в целевые продукты. // Тр. Моск. семинара по газохимии 2004-2005 гг.; Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лapidуса. – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2006. - С.138-174.
15. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З.* Использование теплообменных аппаратов новой конструкции в теплоэнергетике // Теплоэнергетика. 2007. №7. С.46-51.
16. *Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Вертелецкий П.В.* Энергосберегающее производство метанола // Катализ в промышленности. 2007. №1. С.22-29.

ОЧИСТКА ВОДОРОДА ОТ СО СЕЛЕКТИВНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ В РЕЖИМЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ru-КАТАЛИЗАТОРА

М.А. Китис, Э.А. Волнина, П.В. Самохин,

Г.И. Лин, А.Я. Розовский

ИНХС РАН

Различные технологии использования водорода — топливные элементы в автомобилях и стационарных установках, процесс — синтеза аммиака, процессы с использованием платиновых мембран требуют очистки H_2 от СО. В связи с этим, в последние десятилетия интенсивно исследуется очистка водорода и водородсодержащих газов, получаемых из углеводородного сырья, от примеси СО.

Судя по литературным данным, наиболее эффективен процесс каталитического окисления СО до CO_2 (в присутствии H_2 — селективное окисление СО).

Исследования селективного окисления СО начинались в конце 60-х годов прошлого века на платиновых катализаторах с целью совершенствования процесса подготовки газа, прежде всего, для синтеза аммиака [1-3]. В настоящее время такие исследования ведутся в связи с проблемой очистки водородсодержащего газа для топливных элементов на основе протон-обменных мембран, платиновые аноды которых отравляются примесью СО.

Источником водорода в случае топливных элементов может служить углеводород, например, метанол, паровым риформингом которого получают газ, содержащий ~55% H_2 , ~1% СО, около 20% H_2O и CO_2 [4]. Как правило, для топливных элементов требуется удаление СО из водородсодержащего газа до уровня 10÷100 ppm, что может быть проведено окислением до CO_2 при вводе в газ небольшого количества воздуха (кислорода).

При использовании топливных элементов на автомобилях требуются достаточно высокие нагрузки. Так, согласно [5], для опытного образца четырехлитрового реактора селективного окисления СО, для обеспечения 20 кВт мощности топливного элемента требуется пропустить через реактор около 300 л/мин влажной смеси, содержащей 69,4% H_2 . Согласно [6] для обеспечения

50 кВт мощности топливного элемента требуется расход $1 \text{ м}^3/\text{мин}$ смеси с 65% H_2 . Соответственно можно рассчитать, что при объёме катализатора $\sim 1\text{л}$ для обеспечения мощности автомобиля $\sim 100 \text{ кВт}$, селективное окисление CO должно быть проведено при объёмной скорости $\sim 90 \text{ тыс. ч}^{-1}$.

С целью получения низкого остаточного содержания CO при высоких нагрузках используют очистку от CO в две (и более) стадии [5,7,8], вводя кислород между стадиями, либо увеличивают соотношение O_2/CO . Однако использование двухстадийного процесса окисления усложняет технологическую схему (необходимы контроль содержания CO и O_2 между стадиями, дополнительный ввод воздуха, увеличенный объём конвертора CO), а увеличение отношения O_2/CO приводит к дополнительному расходованию кислорода на окисление водорода и соответственно к снижению мощности топливного элемента.

Таким образом, актуальной является проблема разработки высокоактивного и селективного катализатора, осуществляющего очистку от CO в одну стадию при высоких объёмных скоростях в присутствии H_2O и CO_2 .

Эффективными в селективном окислении CO являются катализаторы на основе благородных металлов VIII группы.

Остаточное содержание CO, в зависимости от температуры, проходит, как правило, через минимум, что связано с взаимодействием двух по-разному зависящих от температуры свойств катализатора – активности и селективности. В литературе соответствующий диапазон температур, при котором наблюдается требуемое минимальное остаточное содержание CO, получил наименование «температурное окно». Поскольку паровой риформинг метанола обычно проводится при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$, а топливный элемент на основе протоно-обменных мембран работает при $\sim 100^\circ\text{C}$, желательно, чтобы селективное окисление CO проводилось в интервале между этими температурами.

Селективность расходования O_2 на окисление CO обычно рассчитывают по формуле

$$S = 0,5 \cdot C^{\circ}\text{co} \cdot X_{\text{co}} / (C^{\circ}\text{o}_2 \cdot X_{\text{o}_2}), \quad (1)$$

где X_{co} , X_{o_2} – конверсия CO и O_2 , а $C^{\circ}\text{co}$, $C^{\circ}\text{o}_2$ – исходные концентрации CO и O_2 , соответственно.

Принято использовать для характеристики процесса параметр

$$\lambda = C^{\circ}\text{o}_2 / 0,5 \cdot C^{\circ}\text{co} \quad (2)$$

и соответственно объединяя (1) и (2), получим для селективности окисления СО

$$S = X_{\text{CO}} / (\lambda \cdot X_{\text{O}_2}) \quad (3)$$

Как следует из (3), при полной конверсии кислорода селективность не может быть больше 1/λ.

Присутствие в составе водородсодержащего газа СО и СО₂ приводит к потенциальной возможности протекания нежелательных побочных реакций. Речь идет о реакциях метанирования (образование метана из СО и СО₂) и обратной реакции водяного газа (восстановление СО₂ до СО). Расход водорода на реакции метанирования ведет к снижению эффективности топливного элемента, тогда как протекание обратной реакции водяного газа повышает остаточное содержание СО.

Если первые работы по селективному окислению СО относились к платиновым катализаторам, то с начала 90-х годов прошлого века исследования проводились с широким кругом катализаторов. Мы остановимся, прежде всего, на катализаторах с металлами 8 группы. Несмотря на достаточно большое число работ, посвященных этим катализаторам, данные литературы, касающиеся оптимальных условий работы (отношение О₂/СО, объемная скорость, тип металла), противоречивы.

Сопоставление (Ru, Rh, Pt, Pd)/Al₂O₃ катализаторов (содержание металла 0,5% вес.) по активности в селективном окислении СО (использовался газ, состав, об. %: СО - 0,09, О₂ - 0,08, Н₂ - 0,85, ост. N₂, объемная скорость 20 тыс. ч⁻¹) позволило расположить их в ряд: Ru=Rh > Pt > Pd [9]. Такой же ряд по активности выстраивается для Pt, Ru, Pd катализаторов, приготовленных пропиткой сибунита [10]. Однако автор [10] полагает, что Ru-катализатор менее эффективен, чем Pt, поскольку на нем достигается снижение СО только до 500 ppm (газ, состав об. %: 1 СО, 1,5 О₂, 65 Н₂, 10 Н₂O, 20 СО₂, расход 7500 ч⁻¹), тогда как на Pt-катализаторе ~ до 20 ppm. Для катализаторов, приготовленных на цеолитах типа А, авторы [11] также приходят к выводу о предпочтительности платиновых катализаторов и непригодности рутениевых, поскольку на 1% Ru-катализаторе не удалось достичь полной конверсии СО без значительного образования метана.

Температурное окно минимального остаточного содержания СО, как правило, располагается не выше 200°C и для Ru- и для Pt-

катализаторов, хотя данные по положению границ окна противоречивы.

Так, для катализатора $(0,5-1)\%Ru/Al_2O_3$ [12] «температурное окно», в котором остаточное содержание CO падает до 0 *ppm* (газ, состав об. %: 37 H₂, 18 CO₂, 0,5 CO, 5 H₂O, 1 O₂, ост. He) при объёмной скорости 67 тыс. ч⁻¹, наблюдается при температурах ниже ~200°C

По данным [13], температурное окно, в котором остаточное содержание CO после окисления газа, моделирующего риформат метанола, может быть снижено до 0 *ppm*, для Ru/Al_2O_3 соответствует 100-160°C при объёмной скорости 10 тыс. ч⁻¹. Близкие данные приведены в [14-17].

Согласно [15], для селективного окисления CO на Ru сотовом катализаторе предпочтителен диапазон 120-150°C (оптимально 120-130°C). По данным испытаний Ru сотового катализатора в режиме линейного нагрева (10°C/мин, 60 тыс. ч⁻¹, 1%CO) минимальное остаточное содержание CO в сухом газе (< 10 *ppm* в отсутствие метанола и < 13 *ppm* при вводе в исходный газ ~0,7% об. метанола) наблюдается в диапазоне 110-160°C [17]. В [16] на сотовом Ru-катализаторе достигнуто снижение остаточного содержания CO до 30 *ppm* в температурном диапазоне 100-160°C в смеси, состав, об. %: 75 H₂, 18 CO₂, 4 H₂O, 2 N₂, 0,4 CO, 0,6 O₂, при нагрузке 5 тыс. ч⁻¹.

В [18] сопоставлены расчетные и экспериментально определенные значения остаточного содержания CO для газа, состав, об. %: 0,2 CO, 65 H₂, O₂/CO=1,5, 10 H₂O, ост. CO₂. Расчетом показано и экспериментом подтверждено, что полное удаление CO достигается при температуре 120°C, расходе 30 нмл/мин, навеске 5% Ru/Al_2O_3 катализатора с инертном 50 мг (разбавление 1:100), что соответствует достаточно большой нагрузке – 3,6 тыс. л·(г кат.)⁻¹·ч⁻¹ и может быть использовано в двухстадийной схеме очистки.

Разработанный в ГИАП применительно к очистке водорода для синтеза аммиака процесс селективного окисления CO на Pt-катализаторе характеризовался следующими показателями: температура 50-170°C, объёмная скорость 10-20 тыс. ч⁻¹, отношение O₂/CO 0,55, степень окисления CO 93-96% [3]. По данным [13], температурное окно, в котором остаточное содержание CO после окисления газа, моделирующего риформат метанола, может быть снижено до 0 *ppm*, составляет для Pt/Al_2O_3 катализатора 140-160°C при объёмной скорости 10 тыс. ч⁻¹. Это совпадает с данными [19], где остаточное содержание CO для 2% Pt/Al_2O_3 катализатора при расходе

34,3 м³/(кг кат.)/ч составляет < 5 ppm (газ состава, % об.: 0,5 CO, 0,5 O₂, 20 CO₂, 10 H₂O, 65 H₂, ост. He) в интервале 140-155°C.

Рост температуры приводит, как правило, к снижению селективности окисления CO, хотя зависимость селективности от температуры может носить немонотонный характер.

Согласно [20], селективность расходования кислорода при росте температуры с 100 до 150°C падает с ~0,55 до 0,33. (Реакция селективного окисления CO изучена на катализаторах 1%Pt/сибунит при атмосферном давлении, смесь, об. %: 1 CO, 1,5 O₂, 97,5 H₂.) Сходные данные приведены для 2%Pt/Al₂O₃ в [19]: селективность монотонно снижается при росте температуры от 110 до 210°C для различных водородсодержащих смесей с 1% CO и 1% O₂.

В то же время, согласно [21, 22] для Pt/Al₂O₃ катализаторов селективность расходования кислорода проходит через максимум в зависимости от температуры, причем его положение (~0,55, ~250°C, в интервале 150-400°C [22]; ~0,4, ~225°C, в интервале 100-350°C [21]) практически не зависит от содержания Pt в катализаторе и объёмной скорости для смесей с 1% CO, (0,5-1) %O₂, 50% H₂, остальное He [22].

Согласно [12], селективность окисления CO на 0,5%Ru/Al₂O₃ катализаторе в диапазоне 120-180°C практически постоянна (~0,5) и растет при снижении температуры до 90°C (состав газа, об. %: 37 H₂, 18 CO₂, 0,5 CO, 5 H₂O, 1 O₂, ост. He). В то же время, согласно [6], селективность для Ru/Al₂O₃ катализатора проходит через пологий максимум (~ 0,4) при росте температуры с 75 до 300°C (состав газа, об. %: 75 H₂, 1 CO, 1 O₂, ост. He).

Реакции окисления CO и H₂, как и другие реакции окисления, относятся к числу сильно экзотермических реакций. При протекании таких реакций, когда тепловой поток, обусловленный реакцией, начинает превышать тепловой поток, связанный с теплоотводом, может наблюдаться спонтанный переход реакции во внешнедиффузионную область (воспламенение поверхности катализатора, далее в тексте ВПК), что сопровождается самопроизвольным ростом температуры и степени превращения (подробнее теория явления изложена ниже).

В [23, 24] в проточном реакторе, близком к адиабатическому, нами продемонстрирована возможность перехода реакции селективного окисления CO в режим воспламенения поверхности и изучены особенности такого перехода на примере низкопроцентного Pt-Ru катализатора. При этом использована методика, основанная на

мониторинге в режиме текущего времени температур газа в слое катализатора, а также остаточной концентрации CO.

В настоящей работе с использованием данной методики на Ru/ γ -Al₂O₃ катализаторах изучено селективное окисление CO с целью выбора катализатора, осуществляющего очистку от CO в одну стадию при высоких объёмных скоростях в присутствии H₂O и CO₂.

Представлены результаты исследований, иллюстрирующие особенности протекания реакции в режиме воспламенения поверхности катализатора.

Воспламенение поверхности катализатора

Собственно воспламенение газовой смеси в гетерогенном катализе, как правило, не может быть реализовано из-за высокой скорости гетерогенной гибели радикалов и атомов, но может быть реализован процесс, имитирующий воспламенение – спонтанный переход реакции во внешнедиффузионную область.

Этот переход был назван Д.А. Франк-Каменецким *воспламенением поверхности катализатора*, а минимальная температура поверхности катализатора, при которой наблюдается воспламенение, *критической температурой воспламенения* [25].

Физически эффект воспламенения обусловлен тем, что константы, определяющие скорость реакции и пропорциональный ей тепловой поток, экспоненциально растут с температурой, в то время как теплоотвод примерно пропорционален разности температур поступающей в систему газовой смеси и зоны реакции, если теплоотвод через стенки реактора невелик. При достижении критической температуры ее дальнейшее повышение вызывает экспоненциальный рост скорости реакции, что ведет за собой рост температуры, и этот «безудержный» рост продолжается до тех пор, пока лимитирующей стадией не становится доставка реагирующих молекул к поверхности катализатора. В новом, стационарном режиме реакция протекает во внешнедиффузионной области [25, 26, краткое изложение в 27].

Хотя основная часть тепла, выделяемого при протекании реакции, расходуется на нагрев газовой смеси, часть его удаляется через стенки реактора. При этом нагреватель (печь) фактически становится холодильником. Варьируя объёмную скорость, состав смеси,

температуру нагревателя, можно в ограниченных пределах управлять макрокинетическим режимом.

После того как воспламенение поверхности произошло, снижение температуры нагревателя ниже критической температуры воспламенения в некотором интервале температур не приводит к затуханию – сохраняется стационарный режим, соответствующий внешнEDIффузионной области протекания реакции. Однако дальнейшее снижение температуры в конечном счете должно привести к очередному срыву – затуханию поверхности, при котором реакция вновь скачком переходит в кинетическую область.

Соответственно наличие гистерезиса является характерным в ситуации воспламенения – затухания поверхности катализатора.

Хотя в ряде работ по окислению СО на Pd [28], Pt [29, 30], Ru [31], Rh [32], при окислении H_2 на Pt [33] наблюдали ВПК, но поведение катализаторов в переходном и стационарном режимах воспламенения и, прежде всего, распределение температуры по слою катализатора, в этих работах детально не исследовалось. В работах же по селективному окислению СО возможность перехода реакции в режим ВПК и вытекающие отсюда особенности поведения слоя катализатора в этом режиме, как правило, не учитываются.

Методика исследования

Катализаторы

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали промышленные экструдаты $\gamma-Al_2O_3$ (производство Рязанского НПЗ, марка А-64к, удельная поверхность $200\text{ м}^2/\text{г}$), после дробления которых отобрана фракция 0,2-0,315 мм. Носитель перед нанесением активного компонента предварительно прокаливали на воздухе при 500°C в течение 2 ч. После нанесения активного компонента проводили сушку при 120°C в течение 6 ч. После загрузки в реактор (без разбавления инертном) катализатор восстанавливали в токе H_2 (3,5 л/ч) при выбранной температуре: платиновый катализатор – 500°C , рутениевый 1% 400°C , рутениевый 0,1% – 350°C .

Катализатор 1%Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ готовили адсорбционной пропиткой из водного раствора платинохлористоводородной кислоты. Раствор кислоты приливали к носителю, смесь перемешивали в течение ~30 минут и оставляли стоять до обесцвечивания раствора. Затем жидкость сливали, а катализатор сушили. Для приготовления

рутениевых катализаторов в качестве исходной соли брали $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ (производитель ОАО «Аурат», Москва). Использовали два варианта синтеза: нанесение из водного раствора соли и адсорбционной пропиткой из толуольного раствора. По первому варианту носитель заливали водным раствором $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, при перемешивании добавляли аммиачную воду до $\text{pH}=10$, смесь выдерживали 20 часов, после декантации воды сушили. Расчетное содержание рутения в данном катализаторе 1% масс. По второму варианту на основе соли готовили комплекс с триоктиламином (ТОА) по методике [34], который затем наносился на катализатор из толуольного раствора, исходя из расчетного содержания рутения 0,1% масс.

Каталитические установки

Для каталитических исследований использовали две проточные установки.

Одна, на основе КЛ-3д (производство СКБ ИОХ РАН с последующей модернизацией) с металлическим реактором, в котором катализатор, разбавленный инертным материалом, загружали в кольцевой зазор между коаксиально расположенными стальными трубками: вставкой в реактор (диаметр ~11 мм) и термопарным каналом (диаметр ~4 мм). Поступающий сырьевой поток, пройдя слой катализатора, поднимался вверх по кольцевому зазору между вставкой и внутренней стенкой реактора (зазор по радиусу 0,9 мм), что способствовало выравниванию температурного профиля по слою катализатора с инертном. Далее этот реактор именуется изотермическим.

Для исследований поведения катализатора в режиме воспламенения использовали установку с кварцевым реактором, в который катализатор загружали без разбавления инертном. Такой реактор обладал определенной адиабатичностью (пониженный теплоотвод), что позволило наблюдать эффекты разогрева катализатора относительно печи в ходе реакции. Далее этот реактор именуется адиабатическим и основные эксперименты выполнены на установке с этим реактором.

Схема установки с адиабатическим реактором представлена на рис. 1. Кварцевый реактор 1 изготовлен в виде изогнутой трубки для обеспечения нагрева парогазовой смеси при больших расходах (внутренние диаметры трубки ~0,5 см, печи ~50 см) с отводом для

ввода термопар в реакционную зону. Во входной патрубок реактора подавалось сырье. В зону патрубка 2, обогреваемую электроспиралью, помещали насадку для испарения воды – стеклонити (кварцевые нити) 6. Теплоизоляция верха и низа печных отверстий цилиндрической электропечи 3 обеспечивалась керамическими пробками с отверстиями под отводы реактора. В реактор 1 впаива пористая кварцевая перегородка для размещения навески катализатора 5.

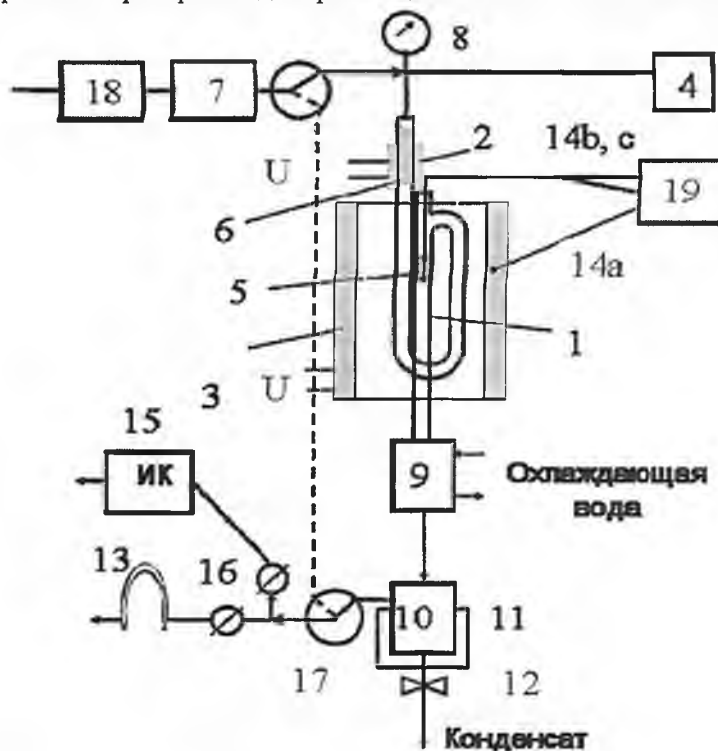


Рис.1. Схема установки для изучения реакции селективного окисления СО в режиме воспламенения поверхности катализатора:
 1 – кварцевый реактор; 2 – испаритель; 3 – печь; 4 – водяной насос; 5 – катализатор; 6 – инерт; 7 – измеритель расхода газа; 8 – манометр; 9 – холодильник; 10 – сепаратор; 11 – холодильник (0°C); 12 – запорный вентиль; 13 – хроматограф; 14 а, b, с – термопары; 15 – ИК-анализатор; 16 и 17 – регулировочные и трехходовые вентили; 18 – регулятор расхода газа; 19 – процессор.

Внутрь слоя катализатора через отвод от реактора, используя шлифовое соединение, вводили две измерительные хромель-копелевые термопары 14 б и с (внешний диаметр чехла термопары из нержавеющей стали – 1 мм). Фиксация термопар осуществлялась на металлическом штуцере, соединенном через ковар с керном шлифа, с помощью резиновой прокладки. Шлифовое соединение герметизировали смазкой «Термолуб 300» и, для предотвращения конденсации влаги в ходе эксперимента, размещали вблизи верхней пробки печи.

Расположение термопар относительно слоя катализатора, как правило: нижняя - на 1-2 мм выше выхода из слоя, верхняя – на 1-2 мм ниже входа в слой. Точность измерения температуры $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Высота слоя при навеске 0,19 - 0,23 г составляла 1,1-1,4 см. Температуру печи задавали и измеряли с помощью задающей термопары 14 а, размещенной вблизи электроспирали в корпусе печи и подсоединенной к одному из каналов процессора 19.

Каналы процессора служили для управления работой печи, а также контроля температуры слоя катализатора на входе и выходе, температуры зоны испарения и приема аналогового сигнала ИК-анализатора.

При использовавшихся температурах печи (до $\sim 250^{\circ}\text{C}$) температурный профиль печи таков, что температура в реакторе в зоне слоя катализатора в отсутствие реакции мало отличалась, как это показано ниже, от температуры задающей термопары печи. Это позволило избежать усложнения экспериментальной схемы и не вводить в реактор дополнительную термопару для определения температуры газа до входа в катализатор.

Расход газовой смеси задавали регулятором расхода 18, измеряли цифровым измерителем 7 (ИРГ-1000, дискретность показаний 1 мл/мин) и приводили к нормальным условиям (760 мм рт. ст., 0°C). Избыточное давление в реакторе фиксировалось манометром 8 и, как правило, не превышало 0,02 МПа.

Конденсация влаги на выходе из реактора проводилась последовательно в холодильнике 9 и сепараторе 10. Конденсат сливался через вентиль 12.

Осушенный (0°C) после реактора газ разделялся на два потока вентилями тонкой регулировки 16 примерно в отношении 1:7 для хроматографического и ИК-анализа. Хроматографический анализ вели на содержание CO , CH_4 , O_2 , (детектор по теплопроводности,

цеолит 13 X). Основной поток направляли на двухканальный ИК-анализатор BINOS 100: содержание CO и CO₂ в осушенной газовой смеси измеряли в режиме *on-line* (канал CO: диапазон от 0 до 9999 *ppm*, дискретность 1 *ppm*, канал CO₂: диапазон от 0 до 25% об., дискретность 0,1% об.). При расходе 300 мл/мин запаздывание отклика ИК-анализатора по каналу CO, относительно отклика термопар ~ 0,5 мин., время от начала отклика анализатора до выхода на стационарный режим ~ 1 мин.

Наличие байпасной газовой линии с двумя трехходовыми вентилями 17 позволяло анализировать, при необходимости, исходный газ.

Перед проведением эксперимента реактор опрессовывали для проверки герметичности и затем разогревали в токе H₂ до температуры опыта, подавали воду в предварительно нагретый испаритель и затем заменяли H₂ на реакционную смесь, переключая потоки с помощью пяти-ходового вентиля Swagelok. После эксперимента реактор продували водородом и оставляли катализатор в среде водорода, запирая реактор с помощью трехходовых вентилей 17.

Погрешность при определении концентрации CO в газе с помощью ИК-анализатора определялась погрешностью составления калибровочных смесей, и при малых содержаниях CO (~20 *ppm* и менее) не превышала 1-2 *ppm*.

Оценка активности и селективности

Конверсию O₂ и CO рассчитывали, используя площадь соответствующих хроматографических пиков (небольшим изменением расхода газа, связанным с превращениями H₂ и CO, пренебрегали). Селективность расходования O₂ на окисление CO рассчитывали по формуле (3).

Составление и анализ газовых смесей.

Исходные газовые смеси готовили по давлению, используя для контроля давления цифровой датчик давления с ценой деления 0,01 атм. Наполняемый баллон предварительно вакуумировали. Использовали H₂ (ТУ 6-20-00209585-26-07), CO₂ (ГОСТ 8050-85), азот марки Б (ТУ-6-21-39-79). CO получали разложением муравьиной кислоты. В качестве окислителя в смесь добавляли кислород. Парогазовые смеси для селективного окисления CO моделировали

состав отходящего газа парового риформинга метанола с добавкой воздуха (состав, об. %: $\text{H}_2 \sim 55$; $\text{CO} \sim 0,8$; $\text{O}_2 \sim 0,8$; CO_2 и $\text{H}_2\text{O} \sim 20$; ост. N_2).

Для калибровки и поверки канала CO ИК-анализатора использовали специально приготовленные на Балашихинском кислородном заводе смеси с содержанием CO от 8 *ppm* до 1% об., остальное гелий или азот.

Экспериментальные данные

Исследование Ru и Pt катализаторов в изотермическом реакторе

Активность и селективность Ru- и Pt-катализаторов (содержание металла 1%) была сначала исследована в установке с изотермическим реактором. Соответствующие данные по конверсии CO и O_2 , селективности расходования O_2 на окисление CO приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, Ru-катализатор активнее и селективнее Pt-катализатора, что согласуется с данными [10, 13, 35, 9]. Так, максимальная конверсия CO достигается, в случае Ru-, при более низких температурах, чем на Pt. Для Ru- с ростом температуры кривая конверсии CO (X_{CO}) идет выше кривой конверсии O_2 (X_{O_2}), тогда как в случае Pt, ниже. Соответственно для Ru селективность в изученном температурном интервале выше 0,5, тогда как для Pt ниже 0,5. При полной конверсии кислорода селективность для обоих металлов стремится к $\sim 0,5$ (при отношении O_2/CO в исходной смеси равном 1 согласно (3) максимально возможное значение селективности при полной конверсии кислорода как раз 0,5).

Таким образом, использование Ru-катализаторов перспективно.

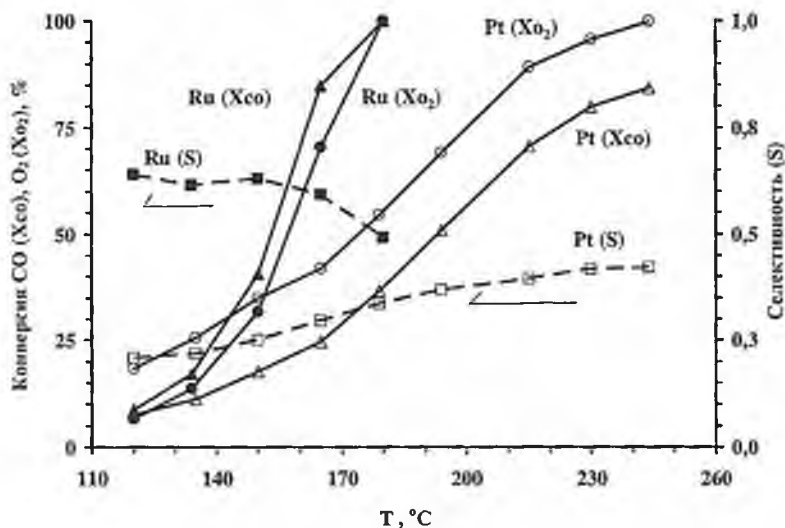


Рис. 2. Сравнение активности и селективности 1% Ru(Pt)/Al₂O₃ катализаторов. Разбавление оксидом алюминия (1:8). Изотермический реактор. Состав газа, об. %: CO – 0,76, O₂ – 0,76, CO₂ – 18; H₂ – 57, H₂O – 20, ост. N₂. Расход 100 л/(г кат.)/ч.

Температурные зависимости в адиабатическом реакторе в отсутствие реакции

На рис.3 приведены записи температур печи и газа в отсутствии реакции. В качестве навески использовали γ -оксид алюминия (высота слоя 1,3 см). Расположение термопар: на рис.3а – в слое навески, на рис. 3б - верхняя термопара на расстоянии 26 мм от входа в слой, нижняя на 3 мм ниже входа в слой. Как видно из представленных данных, после ступенчатого подъема температуры печи примерно через 10 минут устанавливаются стационарные, практически совпадающие значения обеих термопар как в первом, так и во втором случаях.

В то же время, разница между показаниями этих термопар, фиксирующих в данном случае температуру исходного газа, и показаниями задающей термопары печи невелика. Она составляет 2,5°C при температуре печи 110°C и монотонно возрастает до ~7°C при температуре печи 250°C, что вполне приемлемо для наших целей.

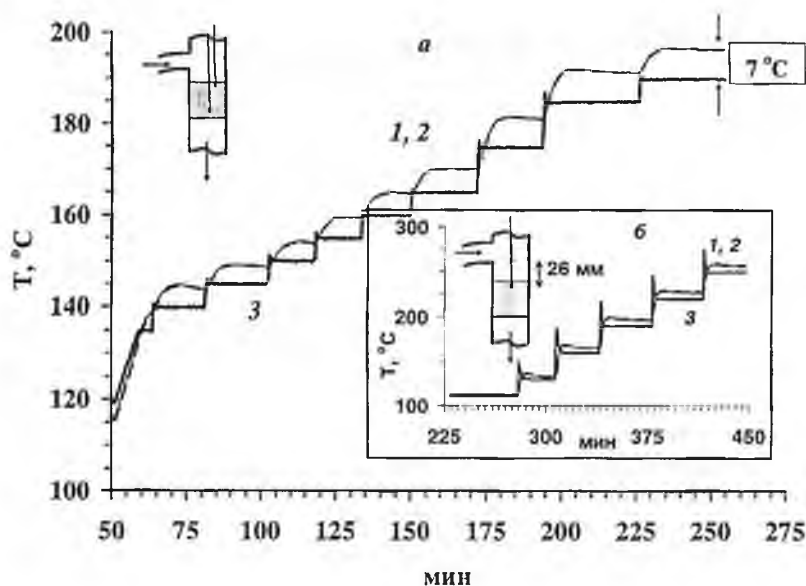
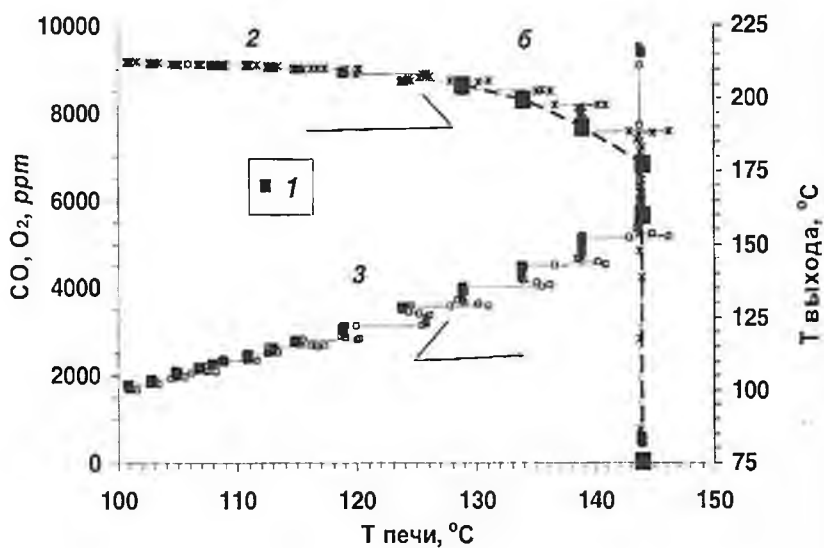
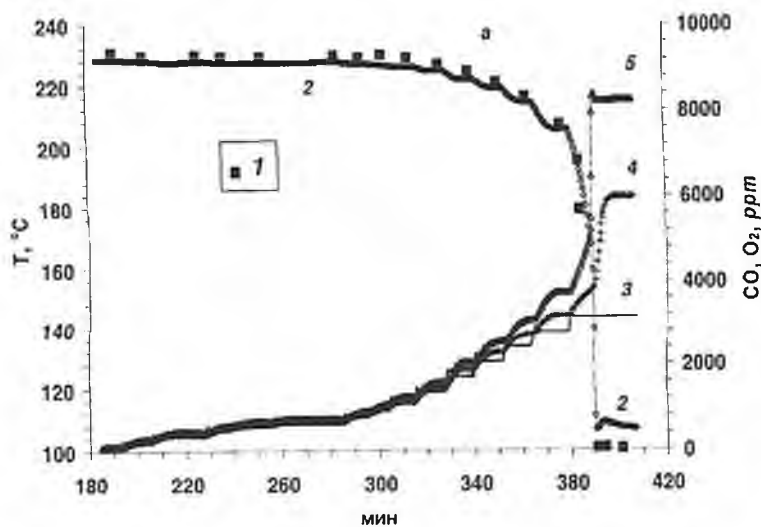


Рис. 3. Температурные зависимости в адиабатическом реакторе в отсутствие реакции (навеска γ - Al_2O_3). Состав газа, об. %: а - CO - 0,83, O_2 - 0,83, H_2 - 34, CO_2 - 16,5, H_2O - 17, ост. N_2 ; б - H_2O - 20, N_2 - 80. Расход: а - 105, б - 115 л/(г кат.)/ч. 1 и 2 – запись температур, измеряемых термопарами в реакторе, 3 – температура задающей термопары печи

Особенности реакции в режиме воспламенения, переходные режимы

В реакторе с пониженным теплоотводом относительно легко реализуются условия перехода сильно экзотермической реакции в микрокинетический режим ВПК. Переход в режим воспламенения обычно происходит скачкообразно при изменении параметров процесса. Его можно наблюдать в нашем случае по резкому увеличению температуры газа в слое катализатора и снижению остаточного содержания O_2 и CO в газовой смеси. Так, на рис. 4 приведены фрагменты записей при ступенчатом нагреве 1% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора (шаг нагрева 5°C , выдержка на каждой ступени 10-20 мин.).

Как видно из представленных графиков, повышение температуры печи вплоть до 139°C сопровождается соответствующим разогревом слоя катализатора и снижением остаточного содержания CO .



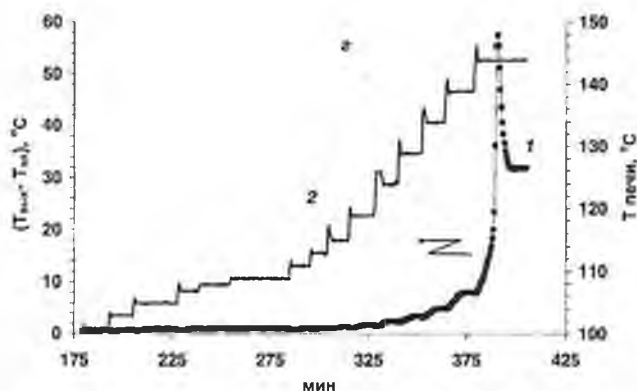
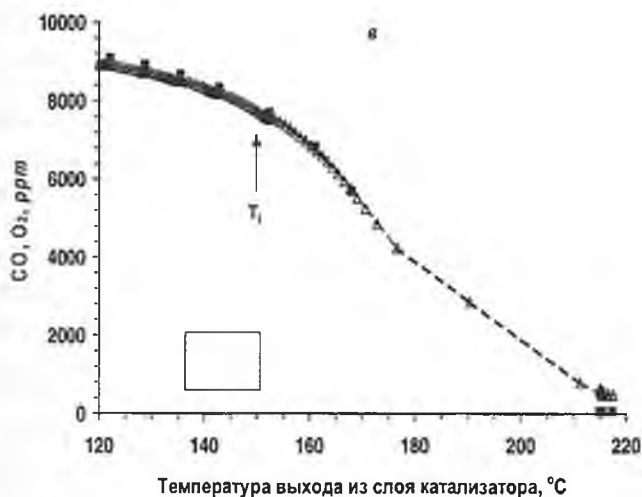


Рис.4. Селективное окисление CO на 1%Ru/Al₂O₃ катализаторе. Фрагмент записи при ступенчатом нагреве печи. Адиабатический реактор. Расход 87 л/(г кат.)·час:

- а* – изменение во времени остаточного содержания O₂ (1) и CO (2), температур печи (3), газа на входе (4) и выходе (5) из слоя катализатора;
- б* – изменение остаточного содержания O₂ (1), CO (2) и температуры выхода из слоя катализатора (3) в зависимости от температуры печи;
- в* – изменение остаточного содержания O₂ (1), CO (2) в зависимости от температуры выхода из слоя катализатора. T_i – критическая температура воспламенения;
- г* – изменение во времени разности температур выхода и входа в слой ($T_{\text{вых}} - T_{\text{вх}}$) (1) при изменении температуры печи (2)

Наконец, после увеличения температуры печи с 139 до 144°C происходит воспламенение поверхности катализатора: наблюдается резкий рост температуры в слое катализатора и резкое падение остаточного содержания как CO (до ~ 490 ppm), так и O₂ (до ~ 40 ppm).

Начиная с ~400 мин. катализатор находится в стационарном состоянии воспламенения. При этом, в условиях воспламенения температура газовой смеси в конце слоя катализатора составила 215°C.

Если параметром выступает температура внешнего нагревателя (печи), на соответствующих кривых при достижении критической температуры воспламенения наблюдается характерный скачок (рис. 4б). В то же время, зависимости остаточного содержания O₂ и CO от температуры газа на выходе из слоя (измерительная термопара в зоне воспламенения или, по крайней мере, вблизи зоны воспламенения) имеют «привычный» монотонный характер (рис. 4в), хотя кривые отражают, как стационарный режим, так и нестационарный. Нестационарный режим соответствует диапазону температур, начиная с критической температуры воспламенения T_i (сокращение i от принятого в англоязычной литературе для воспламенения термина ignition) до температуры, отвечающей новому стационарному состоянию с температурой выхода ~215°C.

Рассмотрим более детально динамику разогрева слоя катализатора в этом опыте (рис. 4з). При ступенчатом подъеме температуры печи со 115 до 139°C разность температур газовой смеси в конце и в начале слоя катализатора монотонно растет с 1°C до 7,8°C, приходя к «насыщению» на каждой ступеньке. Однако очередная ступенька – увеличение температуры печи на 5°C (до 144°C) приводит к воспламенению поверхности катализатора; разность температур газа между выходом из слоя и входом в слой катализатора в момент воспламенения доходит до 57,5°C и затем на стационарном участке устанавливается на уровне 31,8°C.

Наличие острого максимума на кривой динамики разогрева (рис. 4з) заслуживает отдельного комментария. Для сильно экзотермических реакций с положительным порядком реакции при повышении температуры воспламенение поверхности катализатора должно наблюдаться при малых степенях превращения, когда скорость реакции и соответственно тепловыделение максимальны. В этом случае очевидно, что в условиях, предшествующих воспламенению, максимальная температура («горячая точка») будет наблюдаться в

конце слоя катализатора. Очевидно также, что критические условия воспламенения, прежде всего, реализуются в окрестности горячей точки, что сопровождается ростом конверсии и соответственно тепловыделения. Затем в результате продольной передачи дополнительного тепла и вносимого таким образом возмущения режим воспламенения постепенно распространяется по слою до тех пор, пока интенсивности возмущения достаточно, чтобы удовлетворить критическим условиям в данном сечении. Заметим, что скорость этого процесса зависит не только от интенсивности теплоотдачи через стенки реактора, но и от массовой скорости потока газовой смеси через реактор, поскольку дополнительное тепло, переданное в некоторое сечение реактора, частично расходуется на подогрев газа, поступающего в это сечение.

Таким образом, воспламенение поверхности катализатора начинается в конце слоя, и зона воспламенения постепенно расширяется в сторону лобового сечения. По мере распространения зоны воспламенения в сторону лобового сечения конверсия CO и O_2 возрастает, и соответственно в конце слоя их концентрация падает, приводя к снижению скорости реакций окисления и, следовательно, к сокращению тепловыделения в конце слоя катализатора в результате реакций. Горячая точка, таким образом, смещается в сторону лобового сечения слоя.

В стационарном состоянии в окрестности горячей точки почти весь кислород уже прореагировал, и при дальнейшем продвижении газовой смеси вдоль оси реактора она лишь охлаждается за счет теплоотдачи через стенки реактора.

Этими особенностями обусловлена динамика распределения температур вдоль слоя катализатора: в неустановившемся режиме непосредственно после воспламенения наблюдается резкий всплеск разности температур ($T_{\text{выхода}} - T_{\text{входа}}$), завершающийся постепенным снижением ее к значению, характерному для стационарного режима. Переходный период в условиях данного опыта занимает ~ 7 мин.

Вариация расхода и температуры в режиме воспламенения

Режим ВПК позволяет варьировать, в определенных пределах, температуру и нагрузку на катализатор, не выходя за пределы области воспламенения, что может быть весьма полезно при работе с меняющейся нагрузкой.

На рис. 5 приведен фрагмент записи, продолжающей эксперимент, представленный на рис. 4.

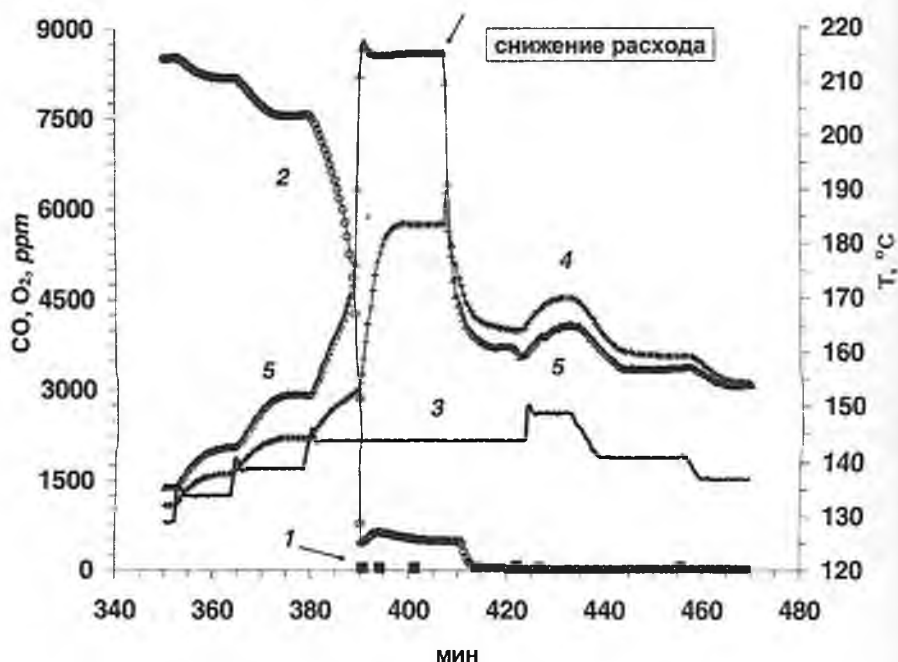


Рис. 5. Изменение во времени остаточного содержания O₂ (1) и CO (2), температур печи (3), газа на входе (4) и выходе (5) из слоя катализатора при вариации расхода и температуры. 1%Ru/Al₂O₃ катализатор. Состав газа как на рис. 4.

Снижение на 407 мин. нагрузки в 5 раз с 87 до 17,5 л/(г·кат.)/час не вывело катализатор из режима воспламенения: остаточные содержания O₂ и CO находятся на низком уровне (~80 и ~20 ppm, соответственно). Характерно, что снижение нагрузки привело к смещению «горячей точки» к входу в слой катализатора: при той же температуре печи теперь вход в слой имеет более высокую температуру, чем выход из слоя (ср. ход кривых 4 и 5). Дополнительное снижение остаточного содержания CO достигнуто при снижении температуры печи (ступени при 149, 141, 137°C), что позволило уменьшить его до ~12 ppm.

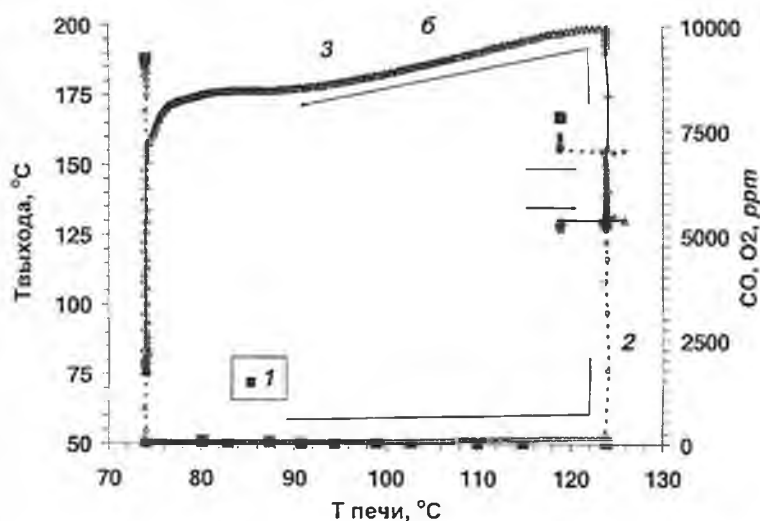
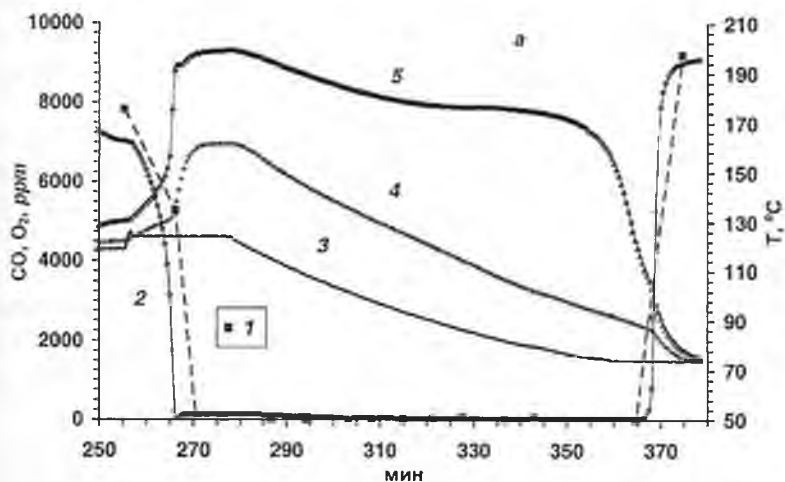


Рис. 6. Переход в режим воспламенения (256-267 мин), работа в режиме воспламенения и затухание (~354-373 мин) поверхности 1%Ru/Al₂O₃ катализатора:

- изменение во времени остаточного содержания O₂ (1) и CO (2), температур печи (3), газа на входе (4) и выходе (5) из слоя катализатора;
 - изменение остаточного содержания O₂ (1), CO (2) и температуры выхода из слоя катализатора (3) в зависимости от температуры печи.
- Состав газа как на рис. 4. Расход 88 л/(г·кат.)·час

Рис. 6 иллюстрирует влияние температуры на работу катализатора в режиме ВПК. Повышение на 5°C температуры печи (рис. 6а, 256 мин.) привело к воспламенению поверхности катализатора: наблюдается резкое снижение остаточного содержания O_2 и CO , разогревается слой катализатора.

На 279 мин. начато медленное охлаждение печи и соответственно катализатора. Температура на входе в слой, в отличие от температуры на выходе из слоя, где находится «горячая точка», снижается симбатно с температурой печи. Затухание поверхности катализатора начинается примерно с 355 мин., когда температура печи достигла 74°C и протекает практически до полного прекращения реакций окисления CO и H_2 , что приводит к резкому росту их остаточного содержания. Как и в случае эксперимента, представленного на рис. 4б, как параметр использована температура печи (рис. 6б).

Вход в режим ВПК отмечен двумя прямыми стрелками, поясняющими начальное изменение остаточного содержания CO , O_2 и температуры на выходе из слоя соответственно при увеличении температуры печи на 5°C . Переходному режиму воспламенения соответствует падение остаточного содержания CO , O_2 и рост температуры на выходе из слоя при фиксированной (124°C) температуре печи. Ломаные стрелки поясняют ход остаточного содержания CO , O_2 и температуры на выходе из слоя при последующем снижении температуры печи. Температурный интервал, в котором при понижении температуры сохраняется стационарный режим воспламенения, составляет в данном случае $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Наконец, при достижении критической температуры затухания поверхности катализатора (температура печи 74°C) остаточное содержание CO и O_2 идет вверх, а температура на выходе из слоя вниз.

Снижение минимального остаточного содержания CO с падением температуры отражает, как отмечено выше, рост селективности Ru -катализатора (см. рис. 2).

Некоторые данные по работе 1% рутениевого катализатора в режиме воспламенения поверхности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Работа 1%Ru/Al₂O₃ катализатора в режиме воспламенения поверхности

Расход, м³/(кг кат)/час	O₂/CO	Температура, °C			Содержание на выходе, ppm	
		Печь	Слой катализатора			
			вход	выход	CO	CH₄
18	1	141	159,5	157,3	12	0
37	1	129	154,9	154,9	14	0
46	1	104	124,4	149	8	0
92	1	104	170,5	166,3	43	0
184	1	109	185,8	197,9	137	260
Увеличение O₂/CO						
108	1,6	119	202,6	208,8	373	360
108	1,6	99	180,6	192,9	194	260
108	1,6	89	170,1	186,4	154	130

Рост нагрузки с 18 до 184 м³/(кг·кат)/час приводит, естественно, к увеличению разогрева слоя катализатора (растет перепад температуры катализатор – печь), что, в свою очередь, требует более низких температур печи для достижения минимального остаточного содержания CO. Повышение отношения O₂/CO с 1 до 1,6 при высокой нагрузке - 108 м³/(кг кат)/час не способствует снижению остаточного содержания CO. Более того, рост нагрузки приводит к росту разогрева катализатора и появлению нежелательного продукта – метана - по реакции гидрирования CO:



(Порог хроматографического определения содержания CH₄ ~ 40 ppm.)

Рост остаточного содержания CO при росте температуры катализатора может быть связан, как с ухудшением селективности расходования кислорода, так и с возможным протеканием другой побочной реакции: обратной реакции водяного газа



Таким образом, катализатор с 1% Ru, на наш взгляд, избыточно активен.

«Запуск» реакции при температуре, превышающей критическую температуру воспламенения

Наиболее простым путем реализации режима ВПК является пуск реакционной смеси в реактор, нагретый до температуры, заметно превышающей критическую температуру воспламенения поверхности катализатора (T_i). Тогда режим ВПК устанавливается сразу после пуска реакционной смеси и чем больше разность температур ($T - T_i$), тем меньше время установления стационарного режима.

Динамика изменений концентрации компонентов и температуры газа в начале и в конце слоя 1%Ru/Al₂O₃ катализатора при ступенчатом понижении температуры печи (выдержка на ступени 10-20 мин.) показана на рис. 7.

В данном опыте реактор был нагрет до температуры 144°C в токе H₂, затем водород заменили на реакционную смесь, что привело к воспламенению поверхности катализатора. Остаточное содержание СО достигло ~ 470 ppm, конверсия O₂ ~ 99,9%. Наибольшая температура газа после установления стационарного режима воспламенения поверхности наблюдалась вблизи лобового сечения и составила 220°C (в конце слоя 197°C).

Далее ступенчато снижали температуру печи («остановки» при 134, 124, 114, 104°C).

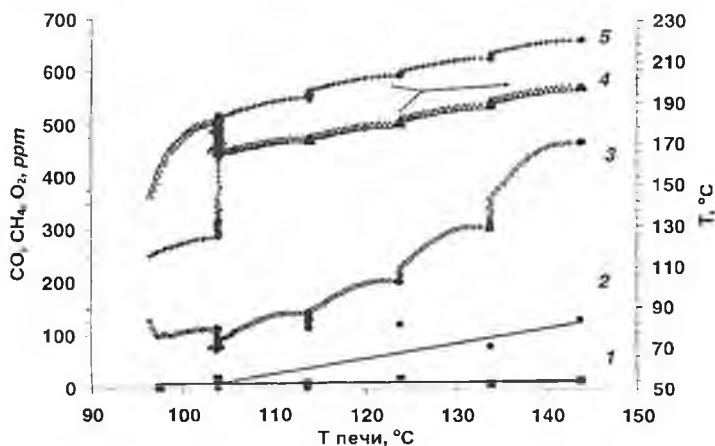


Рис. 7. Селективное окисление СО на 1%Ru/Al₂O₃ катализаторе в режиме воспламенения поверхности катализатора при ступенчатом охлаждении печи: 1, 2, 3 - концентрация O₂, CH₄, СО на выходе из реактора соответственно; 4 и 5 - температура газа на выходе из слоя и входе в слой. Состав газа, как на рис. 4. Расход 87 л/(г·кат.)/час

Снижение температуры печи приводит к уменьшению остаточного содержания CO до ~ 100 ppm. Кислород расходуется практически полностью во всем интервале температур вплоть до затухания поверхности, которое начинается после снижения температуры печи ниже 104°C . Таким образом, понижение температуры в режиме воспламенения в условиях обсуждаемого опыта благоприятно называется на селективности окисления CO , как уже отмечено выше.

Как видно из рис. 7, при температурах газа на выходе из слоя катализатора $>200^\circ\text{C}$, наряду с целевой реакцией окисления протекает, как отмечено выше, побочная реакция образования метана.

Распределение температур по слою катализатора в опыте, результаты которого представлены на рис. 7, отличается от показанного на рис. 4: горячая точка смещена к началу слоя катализатора, так что температура газа в окрестности входного сечения превышает температуру на выходе из слоя вплоть до затухания поверхности катализатора.

Выдержка в течение 70 мин. при 104°C привела к смещению горячей точки в сторону выхода из слоя, а дальнейшее снижение температуры печи – к значительному снижению температуры газа в слое катализатора: начинается затухание поверхности катализатора.

Роль кислорода

Кислород в случае Ru-катализаторов окисления CO играет двойную роль. С одной стороны, выделяющееся в результате реакций окисления CO и H_2 тепло пропорционально количеству прореагировавшего кислорода и при переходе в режим воспламенения наблюдается спонтанный рост конверсии кислорода до практически полного его исчерпания. С другой стороны, как показано ниже, при попадании на восстановленный катализатор кислорода последний частично дезактивирует металлический рутений, причем степень дезактивации зависит от температуры и длительности обработки.

Соответственно, характер явлений, наблюдающихся на Ru катализаторах, можно понять, принимая во внимание комбинацию двух изменяющихся во времени факторов: рост взаимосвязанных конверсии кислорода и разогрева катализатора, с одной стороны, и падение активности катализатора в результате дезактивации, с другой стороны.

Влияние кислорода проиллюстрируем на примере реакции окисления водорода.

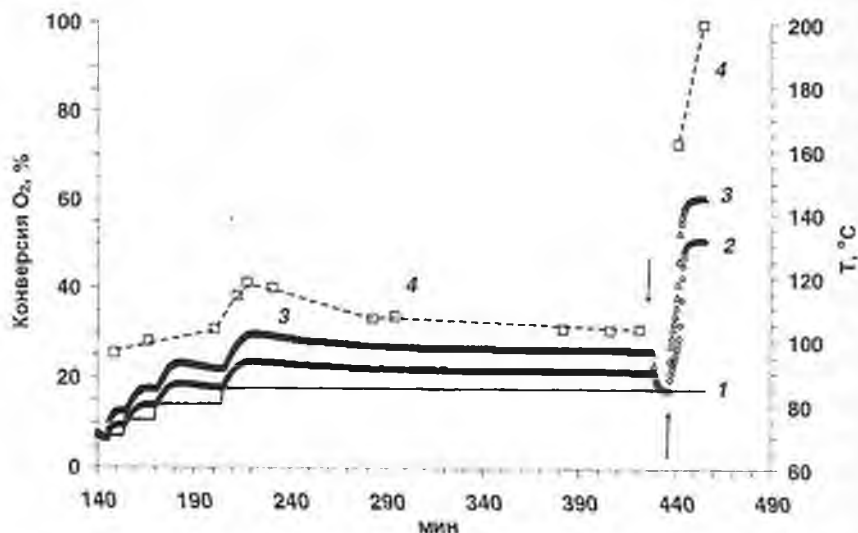


Рис. 8. Окисление H_2 на 1% Ru/Al_2O_3 катализаторе. Стрелками отмечены моменты смены реакционной смеси на H_2 и обратно. 1-3 – температуры печи (1) и газа на входе (2) и выходе (3) из слоя катализатора, 4 – конверсия O_2 . Состав смеси, об. %: O_2 – 0,98; H_2 – 60; ост. N_2 . Расход 54 л/(г кат.)/час

На рис. 8 представлен фрагмент записи эксперимента по окислению H_2 на 1% $Ru/\gamma-Al_2O_3$ катализаторе. Катализатор после 0,5 часовой активации водородом при 130°C, охлаждения до 70°C, смены H_2 последовательно на He и затем смесь, нагревали, поднимая температуру печи на ~ 5°C каждые 15-25 мин. С повышением температуры конверсия кислорода несколько возрастала, составляя 25,6% при 70°C и 41,2% при 85°C (218 мин.). Одновременно наблюдался некоторый рост температур газа в окрестности входного и выходного сечений слоя катализатора. Выдержка при температуре печи 85°C в течение ~200 мин. привела к снижению конверсии кислорода до 31% и соответственно понижению температуры слоя катализатора. Затем на 430 минуте реакционную смесь заменили водородом и выдержали в токе H_2 в течение ~8 мин., после чего снова пустили реакционную смесь. Замена водорода на реакционную смесь при неизменной температуре печи привела к воспламенению поверхности катализатора: наблюдался резкий рост конверсии O_2 (до 142

99,7%) и температуры газа в слое катализатора (см. рис. 8): следовательно, катализатор был в результате длительной выдержки дезактивирован и кратковременная обработка водородом его активировала.

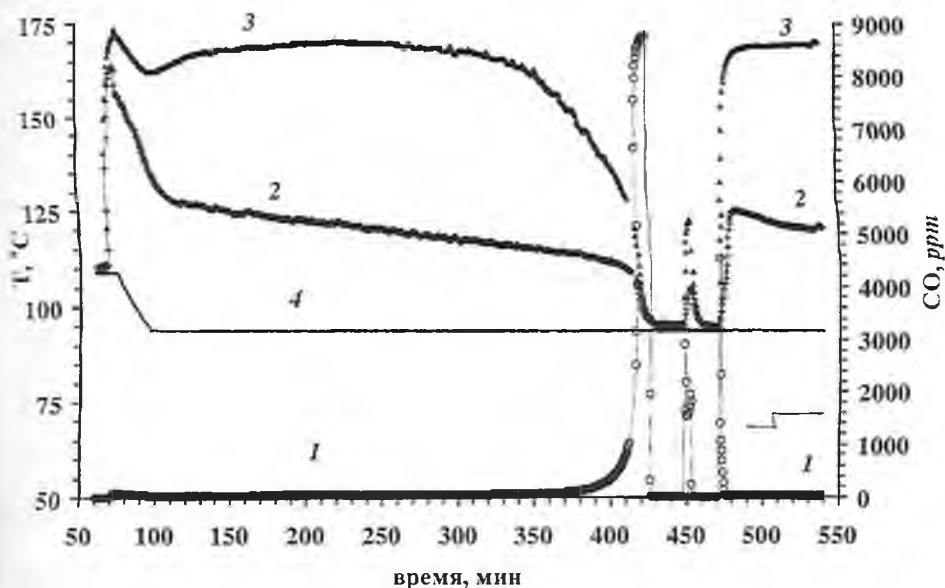


Рис. 9. Воспламенение, затухание и активация 1% Ru/Al₂O₃ катализатора. На 68 мин. замена влажного H₂ на смесь (состав смеси тот же, что на рис.4). С 424 по 446 и с 452 по 469 мин. активация влажным водородом: 1- остаточное содержание CO, 2, 3, 4 - температуры: газа на входе 2, выходе из слоя катализатора 3, печи 4, соответственно. Расход 106 л/(г-кат.)/час

На рис. 9 приведены записи эксперимента по окислению CO и H₂ на 1% Ru/γ-Al₂O₃ катализаторе, также иллюстрирующие дезактивацию катализатора кислородом и активацию водородом. После замены H₂ на рабочую смесь (68 минута) наблюдается воспламенение поверхности. Затем температура печи была снижена от 109°C до 94°C и далее была неизменной (снижение температуры должно способствовать, как это следует из рис. 8, ускорению дезактивации катализатора). В ходе реакции при постоянной температуре печи температура в начале слоя постепенно снижалась. Температура газа в конце слоя сначала несколько возрастает (в соответствии с движением горячей точки), затем также начинает снижаться. Ход обеих кривых

отражает медленную дезактивацию катализатора. После ~ 400 мин работы достигается критическая температура затухания поверхности и наблюдается смена режима: температура в слое катализатора снижается до уровня температуры печи, конверсия CO резко падает. После 20-минутной обработки влажным водородом, начиная с 424 минуты, активность частично восстанавливается, а дополнительная 17-минутная обработка, начиная с 452 мин., приводит, после переключения на поток рабочей смеси, к воспламенению поверхности катализатора при практически полном восстановлении исходной активности как и в случае опыта, представленного на рис. 8.

Из полученных результатов следует, что дезактивация катализатора в реакциях окисления CO и/или водорода обусловлена кислородом, в той или иной форме прочно связанным с активными центрами.

Дезактивация рутениевых катализаторов при окислении CO отмечена в [18, 31, 36, 37]. По данным [36] для катализатора 5%Ru/SiO₂ при 351K в проточном реакторе для смеси O₂/CO/He (содержание CO 0,91% об.) скорость окисления CO до CO₂ медленно изменяется во времени. Авторы пришли к выводу, что поверхность металла покрывается кислородом, причем характер покрытия зависит от соотношения O₂/CO.

В случае нанесенного Ru/MgO катализатора [37] наблюдается падение конверсии CO в ходе двухчасовой выдержки при температурах 100, 110, 121°C для отношений O₂/CO 0,25, 0,5, 2. По мнению авторов, дезактивация связана с окислением рутения до фазы оксида. Изучение окисления CO на Ru/SiO₂ [31] показало, что при температурах до 413K наблюдается медленное падение во времени активности катализатора с одновременным ростом интенсивности ИК-полос поглощения CO, см⁻¹: 2010, 2130, 2060. Полосу 2010 см⁻¹ авторы связывают с линейной формой CO, а полосы 2060 и 2130 см⁻¹ с CO, адсорбированным на окисленном рутении.

Наши данные показывают, что дезактивация рутения кислородом протекает и в присутствии водорода, хотя, возможно, и с меньшей скоростью. Полученные данные согласуются с [18], где для 5%Ru/Al₂O₃ катализатора, разбавленного инертном, отмечена дезактивация катализатора в начальный период работы (катализатор восстановлен при 150°C; активность при 80°C снижается в два раза после 200 мин. работы; состав, об. %: 1 CO, 65 H₂, 1 O₂, 10 H₂O, ост. CO₂).

Таким образом, при температурах катализатора ниже $\sim 200^{\circ}\text{C}$ в условиях селективного окисления CO рутениевый катализатор работает в частично окисленном состоянии.

Направления подбора оптимального катализатора селективного окисления CO

Снизить вклад побочных реакций (4, 5), а также повысить эффективность работы катализатора можно, изменив способ синтеза.

Влияние температуры на минимальное остаточное содержание CO при работе в режиме воспламенения поверхности катализатора, приготовленного вакуумной пропиткой из толуольного раствора металлокомплекса (содержание Ru - 0,1%), иллюстрирует рис. 10.

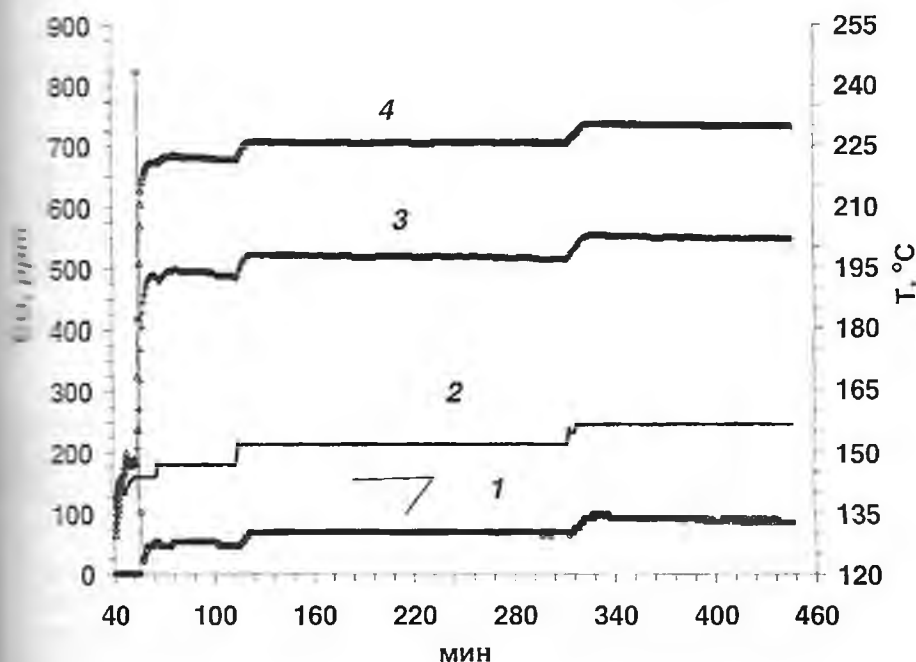


Рис.10. Селективное окисление CO на 0,1% Ru/Al₂O₃ катализаторе:
1 – остаточное содержание CO, 2-4 – температуры: печи (2), газа на входе (3) и выходе (4) из слоя катализатора. Пуск реакционной смеси на 55 мин. Состав газа, как на рис.4. Расход 94 л/(г-кат.)/час

После нагрева катализатора в токе H_2 до $147^\circ C$ (температура печи $144^\circ C$) и подачи воды водород был на 55 минуте замснен на реакционную смесь, что привело к резкому росту температуры катализатора, особенно на выходе из слоя. Содержание CO на выходе из реактора после начального скачка при пуске смеси снижается до ~ 50 ppm. Увеличение температуры печи с 144 до $157^\circ C$ приводит к росту температуры катализатора и, вследствие снижения селективности, к росту остаточного содержания CO до ~ 90 ppm.

Снижение температуры улучшает селективность и позволяет добиться более низкого остаточного содержания CO (рис.11).

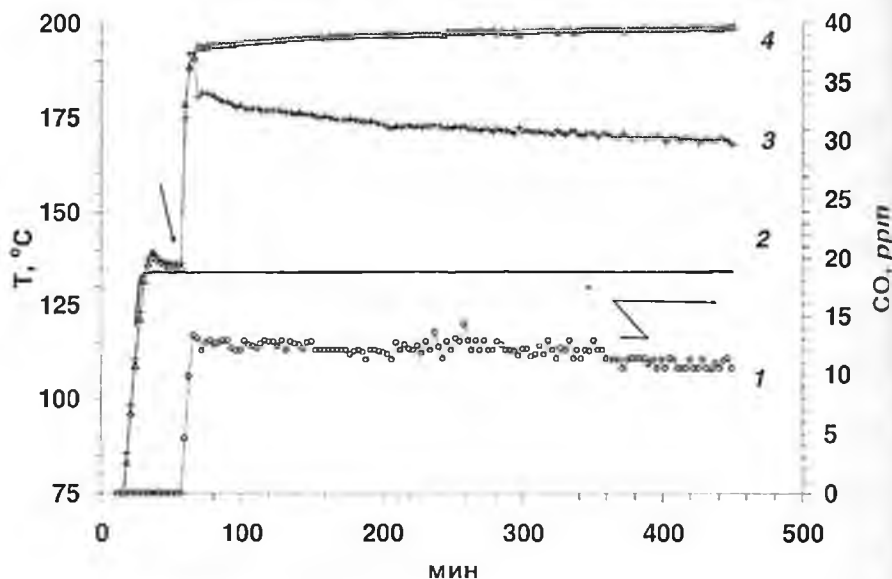


Рис. 11. Динамика изменений остаточного содержания CO (1), температур печи (2) и газа на входе (3) и выходе (4) из слоя катализатора в селективном окислении CO на $0,1\% Ru/Al_2O_3$ катализаторе в режиме воспламенения поверхности. Состав газа, об. %: $CO - 0,77$; $O_2 - 0,77$; $H_2 - 57$; $CO_2 - 18,5$; $H_2O - 21$; ост. N_2 . Расход 90 л/(г-кат.)/час. Замена H_2 на реакционную смесь на 57 минуте

Как видно из рис. 11, после смены потока водорода на поток реакционной смеси (57 мин) и воспламенения поверхности катализатора остаточная концентрация CO не превышает уровня 15 ppm и даже проявляет тенденцию к снижению ($10-11$ ppm в конце пробега), несмотря на большую объемную скорость, присутствие

значительных количеств H_2O и CO_2 и относительно низкое отношение O_2/CO . Метан и кислород при этом хроматографически обнаруживаются (порог определения содержания $\text{O}_2 \sim 20 \text{ ppm}$).

Полученные данные показывают перспективность низкопроцентных Ru катализаторов для селективного окисления CO в условиях высоких нагрузок.

В то же время, ход температурных кривых, а именно медленное снижение во времени температуры газа в окрестности лобового сечения слоя катализатора (с ~ 181 до $\sim 168^\circ\text{C}$) и соответствующий рост температуры на выходе из слоя (см. рис. 11) указывают на то, что горячая точка, находящаяся в слое, смещается во времени в направлении конца слоя катализатора. Фактически это означает, что активность катализатора в ходе эксплуатации медленно снижается. Таким образом, как отмечено выше, мы наблюдаем медленную дезактивацию катализатора, начинающуюся с лобового слоя. Активировать катализатор можно, проводя обработку его водородом.

По-видимому, повышение стабильности работы катализатора может быть достигнуто подбором как условий работы, так и оптимизацией состава активного компонента катализатора. Целесообразно при этом проверку стабильности вести в условиях, близких к реальной работе катализатора в блоке очистки топливного процессора.

Заключение

Любая экзотермическая реакция сопровождается выделением тепла. В стационарном состоянии приход тепла за счет реакции компенсируется отводом тепла (перенос с продуктами, через стенки реактора). Изменение условий проведения реакции (например: подъём температуры, изменение расхода или содержания реагентов) приводит к переходу в новое стационарное состояние. Если такой переход начинается при относительно невысокой конверсии реагента и самопроизвольно протекает до его полной конверсии, можно говорить о переходе реакции в режим воспламенения поверхности катализатора (ВПК). Реакции, для которых это явление наблюдается, обычно называют сильно экзотермическими, хотя, строго говоря, переход в режим воспламенения поверхности зависит не только от количества выделяющегося в ходе реакции тепла, но и от условий теплоотвода.

Методика, примененная в настоящей работе, - использование для контроля температуры в слое катализатора двух тонких термопар -

позволила разобраться в характере перехода в режим ВПК. Режим ВПК устанавливается в зоне, положение которой в слое катализатора зависит от параметров работы катализатора (активности, расхода сырья, температуры внешнего нагревателя, условий теплоотвода). Эта зона («горячая точка») может смещаться по слою катализатора при изменении температуры или расхода входящего сырьевого потока. (Соответственно в случае протекания экзотермической реакции, при контроле температуры катализатора только в одной точке, как это обычно делается, трудно разобраться в характере работы катализатора.) Вход в режим ВПК и выход из него сопровождается гистерезисом конверсии компонентов и температуры катализатора.

Очевидны две интересные, по крайней мере в практическом плане, особенности работы в режиме ВПК. Во-первых, тепло реакции используется для нагрева катализатора (внешний нагреватель играет роль «холодильника» и его температура существенно ниже температуры катализатора в «горячей точке») и, во-вторых, при изменении в определенном диапазоне условий работы каталитическая система «подстраивается» под них, не выходя из режима ВПК.

Кроме того, в случае селективного окисления СО оказалось, что, не выходя из режима ВПК, можно изменять селективность основной реакции. В частности, для Ru-катализаторов после перехода реакции в режим ВПК понижение температуры или расхода позволяет снизить остаточное содержание СО до приемлемых для работы с топливными элементами значений. Причем эффективное удаление СО из газа парового риформинга метанола достигается при достаточно высоких нагрузках ~ 100 л/(г·кат.)/час и невысоком отношении O_2/CO .

Существенным фактором для Ru-катализаторов селективного окисления СО является медленная дезактивация кислородом, заметная при температурах менее $\sim 200^\circ C$. В то же время, катализатор может быть реактивирован водородом, что позволяет использовать его, по крайней мере, с периодической активацией. Отметим также, что если для Ru в селективном окислении СО дезактивирующим агентом выступает кислород, то для Pt, по нашим и литературным данным, СО.

Разработанная методика исследования катализаторов в режиме ВПК позволяет подобрать оптимальный катализатор под конкретные условия проведения реакции селективного окисления СО.

Поскольку режим ВПК может быть реализован и в других экзотермических реакциях, разумеется, с учетом возможного протекания побочных нежелательных реакций, можно полагать, что результаты работы будут полезны при исследовании других экзотермических реакций.

Авторы благодарят РФФИ (грант №06-03-32848) за частичную финансовую поддержку исследований.

Литература

1. *Brown M.L., Green A.W.* Pat. USA 3088919. 1963.
2. *Cohn J.G.E.* Pat. USA 3216783. 1965.
3. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 512 с.
4. *Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Kipnis M.A., Samokhin P.V., Volnina E.A., Belostotsky I.A., Grafova G.M., and Zavalishin I.N.* // Topics Catal. 2007. V. 42–43. P. 437.
5. *Dudfield C.D., Chen R., Adcock P.L.* // J. Power Sources. 2000. V. 86. P. 214.
6. *Han Y.-F., Kahlich M. J., Kinne M., Behm R. J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. 4. P. 389.
7. *Dudfield C.D., Chen R., Adcock P.L.* // J. Power Sources. 2000. V. 85. P. 237.
8. *Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., Розовский А.Я.* // 1 Всероссийская конференция «Химия для автомобильного транспорта». Новосибирск. 27-30 октября 2004. Тезисы докладов, с. 199.
9. *Oh S.H., Sinkevitch R.M.* // J. Catalysis. 1993. V. 142. P. 254.
10. *Снытников И.В.* Каталитическое окисление СО в водородсодержащих смесях. Автореф. дис... канд. хим. наук. Институт катализа СО РАН. Новосибирск, 2004.
11. *Rosso I., Galletti C., Saracco G., Garrone E., Specchia V.* // Appl. Cat. B: Env. 2004. V. 48. P. 195.
12. *Rosso I., Antonini M., Galletti C., Saracco G., Specchia V.* // Topics Catal. 2004. V. 30/31. P. 475.
13. *Kawatsu S.* // J. Power Sources. 1998. V. 71. P. 150.
14. *Echigo M., Tabata T., Appl. Cat. A: Gen.* 2003. V. 251. P. 157.
15. *Shore L., Ruettinger W.F., Ferrauto R.J.* EP1485202. (Международный патент WO03080238). 2003.
16. *Worner A., Friedrich C., Tamme R.* // Appl. Cat. A: Gen. 2003. V. 245. P. 1.

17. Itoh T., Kurabayashi K., Naka T. et al. Pat. USA 6576208. 2003.
18. Han Y.-F., Kinne M., Behm R.J. // Appl. Cat. B: Env. 2004. V. 52. P. 123.
19. Manasilp A., Gulari E. // Appl. Cat. B: Env. 2002. V. 37. P. 17.
20. Снытников П.В., Беляев В.Д., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 1. С. 100.
21. Kahlich M. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. // J. Catalysis. 1997. V.171. P. 93.
22. Kim D.H., Lim M.S. // Appl. Cat. A: Gen. 2002. V. 224. P. 27.
23. Розовский А.Я., Китнис М.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Самохин П.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. №4. С. 654.
24. Розовский А.Я., Китнис М.А., Волнина Э.А., Лин Г.И., Самохин П.В. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. №5. С. 750.
25. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 492 с. (Frank-Kamenetskii D.A., Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. New York. Plenum press. 1969.)
26. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 323 с.
27. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М.: ИКЦ «Академкнига». 2004. 679 с.
28. Bi Y., Lu G. // Appl. Cat. B: Env. 2003. V. 41. P. 279.
29. Arnby Karl, Törncrena Anders, Andersson Bengt, and Skoglundh Magnus. // J. Catalysis. 2004. V. 221. P. 252.
30. Skoglundh M., Thormählen P., Andersson B. // Topics Catal. 2004. V. 30/31. P. 375.
31. Kiss J.T., Gonzalez R.D. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 892.
32. Kiss J.T., Gonzalez R.D. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 898.
33. Janicke M.T., H.Kestenbaum, Hagendorf U., Schuth F., Fichtner M., Schubert K. // J. Catalysis. 2000. V. 191. P. 282.
34. Жилева Н.А., Волнина Э.А., Шуйкина Л.П., Фролов В.М. // Нефтехимия. 2000. Т. 40. №6. С. 422.
35. Han Y.-F., Kahlich M.J., Kinne M., Behm R.J. // Appl. Cat. B: Env. 2004. V. 50. P. 209.
36. Cant N.W., Hicks P.C., Lennon B.S. // J. Catalysis. 1978. V. 54. P. 372.
37. Aßmann J. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 917 with supporting information.

ГАЗОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В СИСТЕМАХ УТИЛИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

С.Е. Чайка, А.М. Шкода, В.С. Арутюнов
ООО «АМТЕК инжиниринг»

Одна из важнейших задач современной энергетики — создание и внедрение в нефтегазовую отрасль технологических процессов, которые позволят сохранить для потомков максимальный объем невозобновляемого энергетического углеводородного сырья: газа, нефти и конденсата. Особенно остро стоит проблема с попутным нефтяным газом (ПНГ), растворенным в нефти и выделяющимся из неё при сепарации. Это ценнейшее углеводородное сырьё, значительная часть которого из-за отсутствия экономически эффективных технологий переработки сжигается на факелах по всей Западной Сибири, в Поволжье и в других нефтедобывающих регионах. Только по официальным данным, в мире ежегодно сжигается более 100 млрд. кубометров попутного нефтяного газа, в том числе в России — 14,5 млрд. кубометров [по американским оценкам, на основе анализа спутниковых данных, в России сжигается 60 млрд. кубометров газа в год [1]].

В результате в России степень извлечения пропан-бутановой фракции значительно ниже, чем в США и других крупных газодобывающих странах, а степень извлечения этана не превышает нескольких процентов. Реально извлекается от потенциала не более 7-8% этана и ~45% пропан-бутанов. При сопоставимом с США уровне добычи природного газа объем производства легких углеводородных фракций в России в 5 раз меньше, чем в США, а при добыче нефти подвергается переработке только 40% попутного газа, остальные 60% (примерно 18 млрд м³) сжигаются [2]. Как химическое сырьё у нас используется только 1,5% попутного нефтяного газа.

Согласно оценкам Международной энергетической ассоциации (IEA), потеря по крайней мере 30 млрд м³ газа в год — более 20% российского экспорта в европейские страны ОЭСР — может быть предотвращена за счет внедрения современных технологий и мер по повышению энергоэффективности для снижения утечек и эмиссии углеводородных газов при их транспортировке и распределении и факельном сжигании на нефтяных месторождениях [1].

Но проблема в том, что если рассматривать ПНГ как товарную продукцию нефтяной компании, то его цена должна соответствовать реальному уровню затрат на добычу, сбор, подготовку и транспорт газа

на газоперерабатывающие предприятия или в магистральный газопровод. Однако экономические расчеты показывают, что учет всех затрат при транспорте ПНГ на удаленные ГПЗ с применением компрессорной технологии выводит его себестоимость на уровень, в несколько раз превышающий его отпускную цену. Поэтому сегодня утилизация ПНГ добывающим компаниям невыгодна.

Другой острой проблемой является поиск путей рациональной утилизации быстро растущих ресурсов низконапорных газов (ННГ). По мере разработки месторождения пластовое давление постепенно снижается, и неизбежно наступает момент, когда без крупных инвестиций в дорогостоящие подготовительные мероприятия добыча газа становится нерентабельной. Понятие «низконапорные газы» до настоящего времени не имеет строгого обоснованного определения. «Газовики» под этим понятием подразумевают природные газы, имеющие низкое давление на устье добывающей газовой скважины, которого уже не хватает для подачи на компрессорную станцию (КС) или установку комплексной подготовки газа (УКПГ). «Нефтяники» подразумевают под ННГ газы концевых ступеней сепарации нефти, не имеющих достаточного запаса энергии для транспорта газа от установки подготовки нефти (УПН) на газоперерабатывающий завод. Но понятие ННГ шире и должно отражать весь комплекс характеристик, а не только «напор», не устраивающий сегодня предприятия ОАО «Газпром». В целом, под категорию низконапорного попадает 15 - 20% извлекаемых отечественных запасов газа. Проблема утилизации ННГ обостряется по мере истощения крупных газовых месторождений. Даже по самым оптимистичным прогнозам, в ближайшее десятилетие объем ННГ в выработанных газовых месторождениях только в Западной Сибири будет исчисляться триллионами кубометров.

Учитывая, что регионы с падающей добычей обладают всей необходимой инфраструктурой, квалифицированным персоналом и социальной сферой, организация переработки ННГ на месте добычи позволит на долгие годы продлить эксплуатацию этих месторождений, организовать производство ценнейших продуктов, решить социальные задачи занятости населения и развития регионов. С точки зрения экономичности утилизация, ННГ имеет бесспорное преимущество перед ПНГ по остаточному давлению и возможности бескомпрессорного транспорта на небольшие расстояния, например от газового месторождения до поселковой теплоэлектростанции.

Представляет также интерес оживление ныне законсервированных разведочных скважин и других забалансных источников газа с целью его переработки. Стоимость газа из таких источников будет определяться в основном необходимыми затратами на обустройство и эксплуатацию, так как дорогостоящее бурение уже осуществлено, а в компримировании газа ещё нет необходимости.

Реальным ключом к решению проблемы утилизации низконапорных и попутных нефтяных газов могут стать газохимические GTL-технологии. Классические процессы получения синтез-газа методом паровой или парокислородной конверсии углеводородных газов и на его основе метанола и синтетических моторных топлив за последние годы доведены до высокой степени совершенства. Но даже при этом, как показывают технико-экономические расчёты, такие производства экономически обоснованы только при производительности по продуктам в сотни тысяч тонн в год. При существующих ценах на сырьё, оборудование и энергоносители и тенденции к непрерывному росту потребности в производимой ими товарной продукции, эта граница лежит в области 250-300 тыс. т. в год.

Представить такое производство на нефтепромысле достаточно сложно. А создать и пустить в эксплуатацию такое производство в России сейчас под силу только немногим крупным компаниям. Сегодня в российском ТЭКе появились независимые нефтегазодобывающие предприятия, являющиеся лидерами отрасли по вводу в эксплуатацию новых месторождений. Как правило, они разрабатывают малые и средние месторождения. За последние годы ими были введены в эксплуатацию около половины новых нефтегазовых месторождений.

Для таких компаний в краткосрочной перспективе выходом может быть приобретение в Европе или США не выработавших ресурс метанольных заводов и перемещение их на свои промыслы. Сегодня экономическая ситуация, прежде всего резко выросшие цены на углеводородное сырьё, вынуждает европейские и американские нефтехимические компании останавливать и продавать действующие заводы по производству метанола из природного газа. В связи с этим появляется возможность дешевого приобретения этих заводов и, после проведения реконструкции и адаптации к условиям конкретного региона России, их повторный пуск. Расчёты показывают, что такая схема окупается значительно быстрее, чем инвестирование в новое строительство.

В долгосрочном плане необходимо создание спектра различных по производительности, принципу действия и оптимальной области применения малотоннажных GTL-установок. Несмотря на наличие ряда отечественных разработок в этой области, пока ни одна из них не доведена до уровня отработанной промышленной технологии. В СССР при преимущественной ориентации на крупные источники нефти и газа в них практически не было потребности. Сегодня в России более половины углеводородного сырья добывается на малых и средних нефтегазовых месторождениях, и потребность в малотоннажных установках по переработке природного и попутного нефтяного газа значительно возросла. Еще более обострили проблему ратификация Россией Киотского протокола и постепенное истощение крупных нефтяных и газовых месторождений. Поэтому малотоннажные установки глубокой переработки углеводородных газов, основанные на GTL-технологиях, являются реальным решением проблемы утилизации низконапорных природных и попутных нефтяных газов.

В настоящее время от нефтегазового месторождения до ближайших потребителей – газоперерабатывающих и нефтехимических заводов - доходит в лучшем случае ПНГ первых ступеней сепарации нефти, газ же конечных ступеней сепарации, в котором содержатся наиболее ценные компоненты (до 40% C_{3+}), сгорает на факелах. При этом горит не только метан - основной компонент углеводородного газа, но и широкая фракция углеводородов: этан, пропан, бутан, пентан, гексан и прочис. В результате извлекается не более 25% компонентов C_3-C_4 от их потенциала в пластовом газе, а в атмосферу выбрасываются сотни тысяч тонн вредных веществ – оксидов углерода, азота, углеводороды, сажа. Зачастую исходные продукты даже менее вредны для окружающей среды, чем продукты их сгорания. Проблема рационального использования ПНГ – важнейшая государственная проблема, причем проблема комплексная: экономическая, техническая, экологическая.

Несмотря на кажущееся обилие вариантов утилизации ПНГ, реально на небольшом удаленном месторождении рассматриваются лишь следующие:

- 1) подготовка газа и подача его с использованием компрессорных станций в магистральный газопровод;
- 2) выработка тепловой и электрической энергии с использованием газопоршневых или газотурбинных агрегатов;

3) комбинированный вариант: выработка тепловой и электроэнергии на месторождении для обеспечения собственных нужд и транспорт излишков газа потребителю.

Варианты строительства на труднодоступном месторождении с небольшими ресурсами установок по сжижению нефтяного газа, установок получения моторных топлив и по производству метанола обычно не рассматриваются ввиду убыточности, хотя заслуживают внимания энергохимические установки, позволяющие параллельно с выработкой тепловой и электрической энергии получать метанол или моторное топливо.

При анализе технико-экономических показателей различных вариантов важно учитывать капитальные вложения, эксплуатационные затраты и другие показатели с учетом всего срока эксплуатации месторождения. Производство электроэнергии один из наиболее эффективных способов утилизации ННГ. Этот вариант позволяет не только хотя бы частично решить проблему утилизации газа, но и вернуть вложенные в проект деньги, получив при этом прибыль за счет сокращения затрат на покупку электроэнергии.

Создание локальных энергогенерирующих мощностей для обеспечения собственных потребностей и повышения экономичности и надежности энергообеспечения стало одним из перспективных направлений развития отечественной энергетики. По оценкам экспертов, в ближайшие 10 лет распределенное производство электроэнергии займет до 20% от всего ее производства. В северных регионах в холодные периоды оно может достигнуть 50%. Ее выработка за счет использования газа в качестве первичного энергоресурса достигнет 28%, опережая темпы роста других традиционных энергоносителей [3]. Однако из-за неразвитости промышленной инфраструктуры основных нефтегазодобывающих регионов их потребность в энергии весьма ограничена и связана, главным образом, непосредственно с промышленными нуждами. Поэтому, оценивая перспективы утилизации ННГ в энергетике, необходимо рассмотреть периоды жизни нефтяного месторождения, которые мало отличаются от периодов жизни газового месторождения (рис. 1).

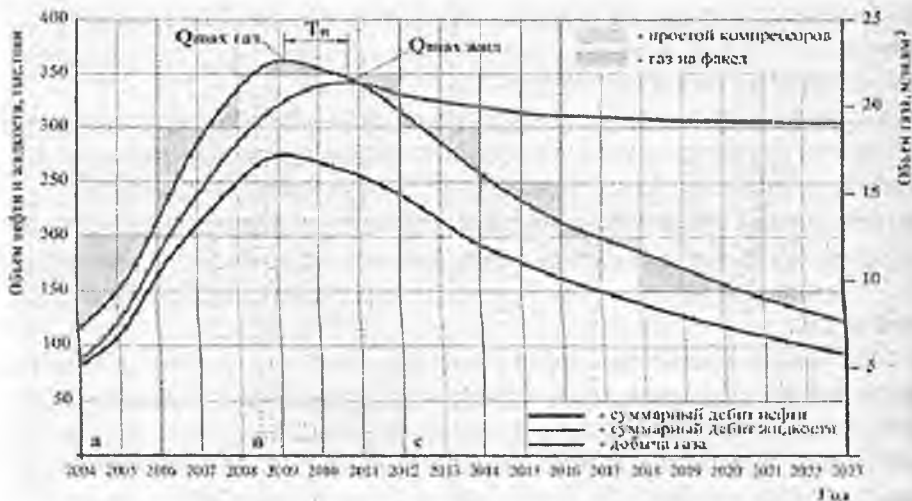


Рис. 1. Динамика промышленной добычи нефти, газа и жидкости

- Первый период (*a-b*) – период развития. Для него характерен резкий рост объемов добычи нефти и газа в связи с вводом и освоением новых скважин. Нефть с небольшим содержанием воды транспортируется на УПН по трубопроводам. Нефтяной газ горит на факелах.
- Период максимальной добычи нефти (*b-c*). Обводненность еще не достигла критических значений, количество и давление газа еще достаточно для обеспечения собственных нужд в теплоэнергетике, выработанной на газотурбинных установках (ГТУ) или газопоршневых теплоэлектроагрегатах (ГПТЭА).
- Период «падающей» добычи характерен ростом обводненности продукции скважин, мощности по подготовке и перскачке жидкости работают на максимальном режиме. Это наиболее «аварийный» период, т.к. повышается коррозионная активность перскачиваемой среды, возникает необходимость в системе поддержания пластового давления. Количества газа уже не хватает для выработки собственной электроэнергии и необходима подпитка из сетей РАО «ЕЭС».

Длительность периодов зависит от многих объективных и субъективных факторов, а само деление на периоды условно. Однако это позволяет выявить подходы к стратегии обустройства и выбору мощности единичного технологического модуля для подготовки и переработки газа. С точки зрения выбора технологического оборудования для обустройства месторождения очевидно, что при такой динамике

нельзя подобрать оборудование на какую-то усредненную производительность на весь период жизни месторождения. Необходим модульный принцип подбора оборудования для обеспечения оптимальных условий эксплуатации в каждом из периодов освоения: наращивание модулей по мере ввода скважин в эксплуатацию и выведение из работы модулей в период падающей добычи.

Под модулем подразумевается технологическая цепочка какого-то звена: «сепаратор-компрессор-колонна»; «емкость-насос-трубопровод» и т.п. Поскольку характеристики турбокомпрессора или колонного оборудования имеют весьма узкий диапазон оптимальных режимов, при выборе оборудования приходится подбирать производительность единичного модуля, стремясь к максимальной его загрузке. Анализ показывает, что при увеличении числа единичных технологических модулей, с одной стороны, повышается коэффициент использования оборудования и соответственно коэффициент утилизации газа (КУГ) а с другой - существенно повышается стоимость оборудования, т.е. задача сводится к поиску компромисса между КУГ и затратами на оборудование. Таким образом, КУГ имеет реальные пределы, выше которых нефтяная компания, являющаяся зачастую самым крупным, а то и единственным плательщиком в бюджет района, терпит убытки, в результате и субъект Федерации и компания оказываются в проигрыше.

При существующих ценах на ПНГ нефтяная компания может иметь прибыль только при строительстве и эксплуатации газовой теплоэлектростанции (ГТЭС), обеспечивающей тепловой и электрической энергией данное месторождение или группу месторождений. Все остальные варианты утилизации ПНГ ввиду несовершенства технологий, дороговизны оборудования и материалов ведут к убыткам. Совершенно иной результат может быть при использовании природного низкопарного газа для обеспечения тепловой и электрической энергией поселков и городов данного региона. Положительный опыт уже есть в Западной Сибири в г. Надым.

При естественном стремлении газовой или нефтяной компании как можно быстрее выйти на максимальную добычу углеводородов и при слабом контроле со стороны государства за темпами отбора сокращается длительность периода максимальной добычи из-за падения пластового давления, подтягивания пластовой воды и т.п., что неизбежно приближает период «низконапорного газа».

Как правило, малые месторождения находятся в собственности небольших компаний, у которых отсутствует перспектива продажи газа и возможности его использования для энергетических целей весьма ограничены. Так как небольшая газотурбинная электростанция мощностью 1,5 МВт потребляет всего 0,4 м³ газа на выработку 1 кВт·ч электроэнергии, затраты газа на производство энергии значительно ниже дебита даже небольшого месторождения. Кроме того, использования ПНГ в качестве топлива для турбин или газодизелей с экологической точки зрения оказывается не самым лучшим, так как при этом вместо вредных веществ четвертого класса опасности производится выброс в атмосферу веществ второго и третьего классов.

Определенные перспективы, а во многих случаях и единственный способ, вовлечения в промышленную эксплуатацию газа малых месторождений, расположенных вдали от магистральных трубопроводов, даёт организация на месте добычи глубокой переработка газа. В качестве первичных продуктов такой переработки в принципе можно рассматривать синтетические углеводороды (СЖУ, продукты Фишера—Тропша) и получаемое на их основе синтетическое моторное топливо, а также метанол, диметиловый эфир (ДМЭ) и этилен. Выбор в каждом конкретном случае определяется наличием потребителей или условий для транспортировки, особенно для ДМЭ и этилена, являющихся при нормальных условиях газами.

В большинстве случаев рассматривается выбор между синтетическим моторным топливом и метанолом. Однако при существующих и перспективных ценах на эти продукты и относительных затратах на их производство получение СЖУ и синтетических моторных топлив в условиях удаленных отечественных промыслов может быть оправдано только в масштабах местного потребления, либо наличием условий для транспортировки СЖУ по существующим нефтепроводам в составе (и по цене) добываемой нефти.

Более перспективным продуктом промысловой конверсии углеводородных газов является метанол - универсальный химический продукт, имеющий широкое практическое применение в качестве сырья для производства большой гаммы нефтехимических продуктов. Что касается ДМЭ, то метанол и ДМЭ легко конвертируются друг в друга, поэтому с точки зрения и производства, и потребления они рассматриваются как практически эквивалентные продукты. Кроме того, имеются промышленные процессы конверсии метанола и в моторное топливо, и в этилен.

Интерес к производству метанола на промыслах связан также с его потреблением для борьбы с образованием кристаллогидратов при добыче и транспортировке углеводородов. Согласно оценкам, затраты на эти цели составляют до 20% от промысловой себестоимости газа и поглощают до 5÷8% от всех капитальных затрат в газодобывающей промышленности. Поэтому проблема производства и транспортировки метанола на промыслы будет обостряться по мере продвижения основных российских месторождений нефти и газа на восток и в запольные регионы, а также в связи с ростом удельного веса мелких газовых месторождений.

Уникальные условия России: удаленность основных нефтегазовых месторождений от транспортных артерий и центров промышленной инфраструктуры, суровый климат, требующий большого количества метанола для предотвращения гидратообразования, высокая стоимость доставки метанола в районы промыслов диктуют необходимость создания ориентированной на районы газо- и нефтедобычи малотоннажной технологии переработки углеводородов в метанол. Потребность в метаноле, только в районе Уренгоя, составляет примерно 100 тыс. т. в год, а по всей стране достигает 300 тысяч тонн в год. Доставка метанола на промыслы Крайнего Севера как минимум удваивает его стоимость, а для некоторых месторождений, в частности Ямала, зачастую вообще отсутствует возможность его доставки.

Концепция создания малотоннажных промысловых установок в принципе отличается от крупнотоннажных процессов и базируется на блочно-модульном исполнении, при котором завод-изготовитель выпускает отдельные модули в виде законченных изделий высокой заводской готовности. Это позволяет свести монтажные работы на месте строительства в основном к монтажу блоков и прокладке внешних коммуникаций. Необходимы также принципиально новые технологические решения, позволяющие сделать процесс получения метанола более простым и рентабельным в условиях малотоннажного производства.

Можно выделить два основных направления в разработке малотоннажных газохимических процессов: двухстадийные технологии на основе предварительной конверсии углеводородов в синтез-газ и одностадийные технологии на основе прямого окисления углеводородных газов. В первом случае усилия сводятся в основном к созданию более компактных и менее энергозатратных процессов получения синтез-газа. Среди разрабатываемых новых отечественных малотоннажных

технологий можно отметить следующие основные подходы к получению синтез-газа:

- традиционные методы получения синтез-газа путем паровой или парокислородной конверсии (ВНИИГАЗ, ООО «ОМЗ-Нефтегазовые проекты», «Мстапроцесс», Центр ЮКОС, ООО «Фастинжиниринг»);
- получение синтез-газа на базе энергохимических технологий с использованием газодизельных двигателей (ИНХС РАН, ИВТАН. «Энергосинтоп»);
- получение синтез-газа на базе ракетных технологий (ИНХС РАН. НПО «Энергомаш», ФГУП «Исследовательский центр им. М.В. Келдыша»);
- использование высокотемпературных ядерных реакторов (Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова, Центр «Кортэс»);
- известны работы по использованию для получения синтез-газа газовых турбин.

Одностадийная технология на основе прямого окисления углеводородных газов в метанол разрабатывается в ИХФ РАН и ИПХФ РАН совместно с ООО «АМТЕК инжиниринг». Кроме того, в ИХФ РАН совместно с ВНИИОС разрабатывается процесс окислительной конденсации метана в этилен.

Работы по созданию генератора синтез-газа (ГСГ) на основе модифицированного газодизеля проводились на протяжении последних лет в ряде организаций. Принципиальная возможность такого метода была показана в пятидесятые годы прошлого века. Исследования проводились как в нашей стране, так и за рубежом. В Институте высоких температур (ИВТАН) была создана опытно-промышленная установка, в которой синтез-газ получают в газодизеле, а затем в каталитических реакторах получают метанол, высокооктановый бензин или диметиловый эфир. Научно-исследовательские работы, выполненные в Экспериментальном комплексе „Новые энергетические технологии” ИВТАН позволили создать базу для разработки промышленной установки, в которой в качестве ГСГ применён модифицированный тепловозный газодизель Д-49 (рис. 2).

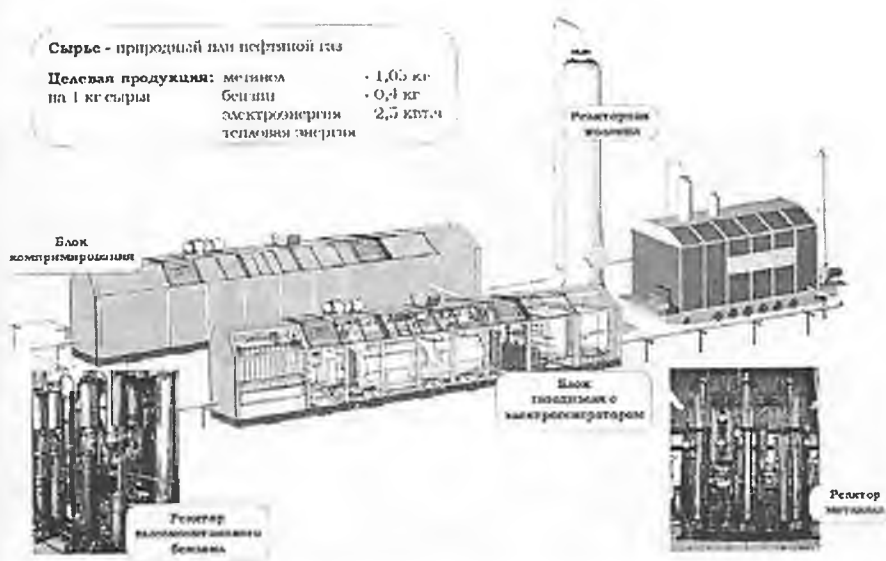


Рис. 2. Блочно-модульная энергетическая установка «Энергосинтоп»

Преимуществами такого ГСГ является его компактность и многофункциональность. Газодизель одновременно является приводом электрогенератора, что делает установку привлекательной в качестве промышленной установки, утилизирующей природный или попутный нефтяной газ и генерирующей тепловую и электрическую энергию. ООО «АМТЕК инжиниринг» совместно с ЗАО «ЭНЕРГОСИНТОП инжиниринг» и рядом проектных и исследовательских организаций является генеральным проектировщиком установки. Для организации промышленного выпуска предстоит решить ряд научных и организационных проблем.

Ведутся теоретические и опытно-исследовательские работы по изучению возможности использования в качестве генератора синтез-газа ракетного двигателя с последующим получением метанола, диметилового эфира и высокооктанового топлива. На экспериментальной установке Приморского НТЦ были получены многообещающие результаты [4]. На наш взгляд, этот метод имеет большие перспективы.

Аналогичные работы ведутся в Исследовательском центре им. М.В. Водяникова. Создана установка на основе трехкомпонентного генератора синтез-газа, использующая опыт создания жидкостных ракетных двигателей (рис. 3). Это позволяет спроектировать весьма перспек-

тивную, на наш взгляд, промышленную малотоннажную установку получения метанола. ООО «АМТЕК инжиниринг» совместно с Центром им М.В.Келдыша ведет предпроектную проработку такой установки.



Рис. 3. Реактор парокислородной конверсии метана ФГУП «Центр им. М.В. Келдыша», выполненный по технологии ЖРД (диаметр 40мм, длина 900мм). Выход водорода с 1 м³ реактора составляет 1600 г/м³·с

Очень привлекателен метод получения метанола прямым гомогенным окислением углеводородов. В качестве окислителя может применяться как кислород, так и воздух. Полученные результаты хорошо согласуются между собой и с результатами кинетического моделирования процесса. Это дает надежду на отсутствие проблем при масштабировании процесса и воспроизводимости результатов при сопоставимых условиях, что было подтверждено при испытаниях пилотной установки на Шибелинском газоконденсатном месторождении. При прямом окислении при давлении не более 7,0 МПа даже при однократном проходе через реактор можно с уверенностью получать метанол с суммарным выходом более 20 кг на 1000 м³ природного газа.

Присутствие даже небольших добавок более тяжелых углеводородов не только значительно снижает температуру и рабочее давление процесса, но и заметно повышает выход целевых продуктов, что является положительным фактором при переработке попутного нефтяного газа, в составе которого в значительных количествах содержатся тяжёлые углеводороды.

Метод прямого окисления компонентов природного или попутного нефтяного газа кислородом воздуха позволяет решить проблемы:

- утилизации низконапорных газов газовых месторождений;
- утилизации попутных нефтяных газов;
- загрязнения атмосферы за счет эмиссии тяжелых углеводородов;
- получения метанола для собственных нужд нефтегазовых компаний.

Технология получения метанола из природного или попутного нефтяного газа путем прямого окисления может быть адаптирована к углеводородам любого состава, не требует большого количества расходных материалов, не использует катализаторы и поэтому нечувствительна к примесям в перерабатываемом газе. На основании проведенных исследований можно сказать, что процесс прямого окисления метана в метанол имеет следующие принципиальные достоинства:

- возможность создания модульных автоматизированных установок, обслуживание которых не требует многочисленного персонала, а слабая зависимость себестоимости продукции от масштабов производства делает возможным их рентабельную эксплуатацию;
- отсутствие дополнительных затрат тепла на превращение углеводородов, что позволяет считать процесс энергосберегающим;
- возможность использования побочных кислородосодержащих продуктов (формальдегида, этанола) как товарных продуктов или для повышения эффективности самого производства, что позволяет сделать его экологически чистым и безотходным;
- большая гибкость относительно состава сырья, позволяющая перерабатывать углеводородные газы различного состава, в том числе попутные нефтяные газы, ШФЛУ и др.;
- газофазный характер процесса, обуславливающий его нечувствительность к примесям соединений, являющихся каталитическими ядами;
- возможность использования для окисления атмосферный воздух;
- отсутствие принципиальных ограничений на дальнейшее совершенствование процесса и повышение мощности единичных агрегатов.

В зависимости от конкретных условий, параметров газа и имеющейся инфраструктуры процесс может быть реализован в различных вариантах, включая каскадное расположение реакторов, рециркуляцию окисляемых газов или комбинацию этих схем.

На базе проведенных исследований и пилотных испытаний процесс ООО «АМТЕК инжиниринг» разработан проект установки по производству метанола (УПМ) из низконапорного или попутного нефтяного газа путем прямого окисления (рис. 4). Установка выполнена в блочно-комплектном исполнении в виде модулей заводского изготов-

ления, перевозимых к месту предполагаемого строительства железнодорожным и автомобильным транспортом.

Главным достоинством установки по производству метанола методом прямого окисления является ее способность перерабатывать «жирный» нефтяной газ. Местом привязки может быть любой комплекс нефтяного или газового месторождения, на котором имеются газопровод высокого давления; инженерные сооружения; система энергообеспечения; газопровод среднего давления (рис. 5).

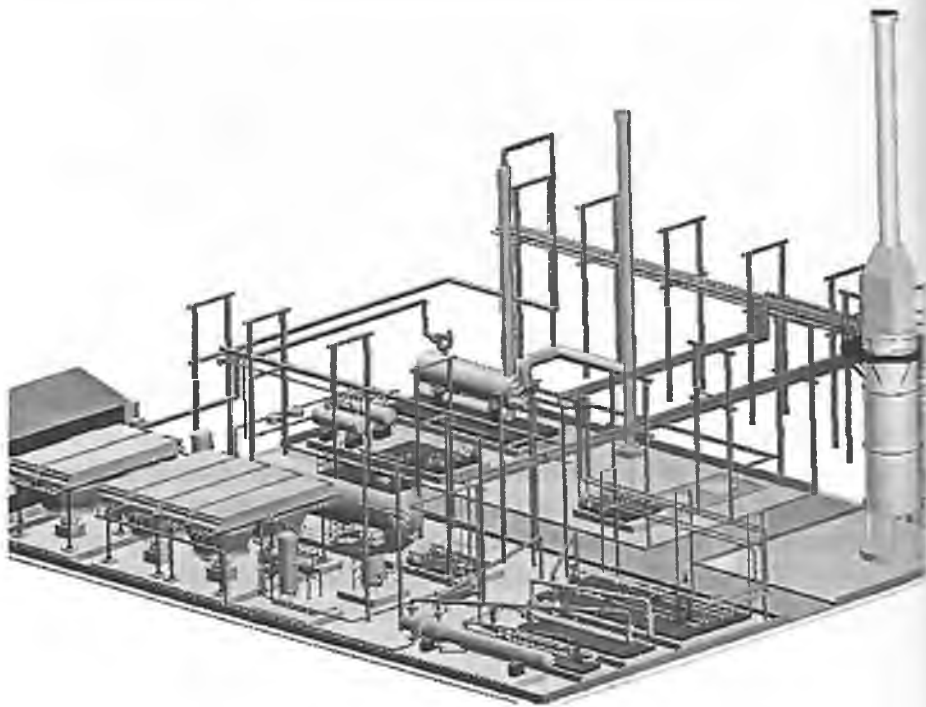


Рис. 4. Проект установки получения метанола прямым окислением метана ООО «АМТЕК инжиниринг»

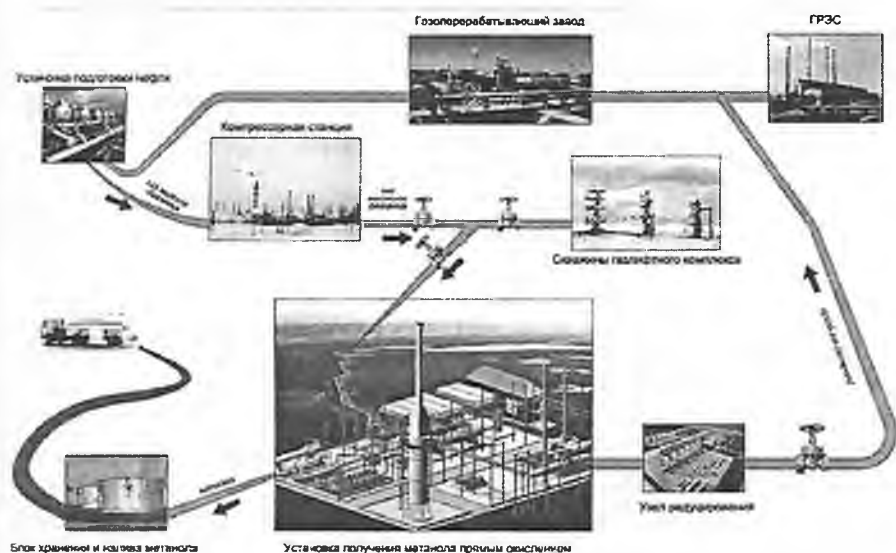


Рис. 5. Схемы подключения установки прямого окисления метана к газопроводам

Таким образом, сегодня реально на роль промышленных малотоннажных установок могут претендовать установки, использующие в качестве генератора синтез-газа газодизели (см. рис. 2), установки с генератором синтез-газа на основе ракетных технологий (см. рис. 3), установки на основе процессов прямого гомогенного окисления углеводородных газов кислородом воздуха (см. рис. 4). В перспективе, список может пополниться установками конверсии углеводородных газов на основе компактных высокотемпературных ядерных реакторов нового поколения.

Литература

1. Oil & Gas J. Aug. 7, 2006.
2. Кисленко Н.Н., Мурин В.И., Гриценко А.И., Алексеев С.З. Новые этапы развития газоперерабатывающей подотрасли. // Газовая промышленность. 2000, №7, с.44-46.
3. Масленников Д. Союз нерушимый. // Газовая промышленность. 2004, №3, с.24-26.
4. Систер В.Г., Богданов В.А., Колбановский Ю.А. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана. // Нефтехимия, 2005, т.45, №6, с.440-446.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Н. Ю. Шовкопяс, Е. В. Королев, М. Х. Сосна, Ю. А. Соколинский
ФГУП НИФХИ им. Л. Я. Карпова, Москва

Введение

Термодинамический метод предназначен для исследования новых производств, связанных с переработкой синтез-газа любого состава, в которых протекают обратимые процессы (в частности, для процессов равновесная степень превращения исходных веществ в которых составляет от 10 до 70%). Основная задача, которая ставится перед предлагаемым методом, заключается в выборе, еще на самых ранних этапах разработки процесса, структуры технологической схемы, при реализации которой удастся снизить капитальные и эксплуатационные затраты, а следовательно, и себестоимость конечной продукции.

Получение целевой продукции из синтез-газа любого состава может осуществляться с использованием либо каскадной, либо циркуляционной схемы. При реализации каждого из этих вариантов может быть достигнута одинаковая степень превращения исходных веществ (следовательно, и одинаковая производительность), поэтому необходимо выбрать тот вариант, при реализации которого себестоимость продукции будет минимальной. Т.е. необходимо провести сравнение эксплуатационных и капитальных затрат каскадной и циркуляционной схем.

Метод базируется исключительно на фундаментальных законах химической термодинамики, и для его реализации необходим лишь минимум кинетических данных, которые могут быть получены в лабораторных условиях, а именно: значения объемных скоростей, при которых достигаются составы реакционной смеси близкие к равновесным; температурные пределы работы катализатора (температура зажигания катализатора и предельно допустимая температура работы катализатора).

Алгоритм проведения анализа технологического процесса по предложенному методу включает в себя следующие этапы.

1. Расчет основных технологических показателей каскадной и циркуляционной схем для одного и того же состава синтез-газа. При этом

в сравниваемых схемах обязательно должна быть достигнута одинаковая степень превращения исходных веществ.

2. Сравнение эксплуатационных затрат циркуляционной и каскадной схемы.
3. Выбор и расчет основного (реакторного) оборудования.
4. Сравнение капитальных затрат каскадной и циркуляционной схемы.
5. Сравнение экономической эффективности циркуляционной и каскадной схемы.

Следует отметить, что полученные с помощью данного метода результаты являются лучшими с экономической и технологической точки зрения. Более высоких показателей из-за влияния других факторов (например, кинетических) достичь в исследуемой технологии будет невозможно. Подтверждение достоверности метода проводилось на примере исследования существующего и хорошо изученного производства – синтеза метанола на низкотемпературном катализаторе.

Поскольку основная ценность метода заключается в том, что с его помощью можно проводить исследование новых и малоизученных процессов, то апробация метода была проведена при изучении нового производства получения диметилового эфира (ДМЭ).

1. Расчет основных технологических показателей каскадной и циркуляционной схем

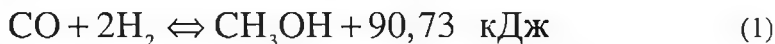
При реализации первого этапа необходимо определить число ступеней каскадной схемы и значение кратности циркуляции, при которых будут достигнуты заданные степень превращения исходных веществ и производительность.

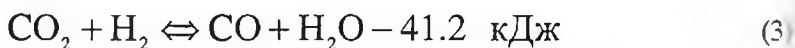
Описание и подтверждение адекватности метода приводится на примере исследования процесса синтеза метанола.

В качестве примера для последующего расчета был выбран синтез-газ с составом №1 (табл. 1).

1.1. Основные реакции процесса синтеза метанола

Основные реакции образования метанола – взаимодействие оксида и диоксида углерода с водородом, а также взаимодействие диоксида углерода с водородом (обратная реакция “водяного газа”):





Все реакции проходят в газовой фазе с участием твердого катализатора.

При дальнейшем анализе предполагалось, что синтез метанола проводится на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе. Условия проведения процесса для такого типа катализатора следующие: максимальная температура синтеза – 270°C; давление синтеза – 9,0 МПа; объемная скорость (т.е. отношение объемного расхода газа к объему катализатора) – 4000 л/час (по свежему газу) [1].

1.2. Расчет равновесного состава реакционной смеси для синтеза метанола

Первоначально, основываясь на законе «действующих масс», необходимо рассчитать значения максимально возможных степеней превращения оксидов углерода, которые могут быть достигнуты при однократном проведении процесса синтеза.

Расчет состава равновесной смеси проводится через начальные концентрации компонентов и степени образования «ключевых компонентов» [1]. В качестве ключевых компонентов принимаются метанол и вода, как присутствующие только в одной из реакций.

В результате с помощью использования численных методов были рассчитаны состав, объемный расход равновесного газа и степени превращения оксидов углерода в метанол за один проход, которые составили: $X_c = 34,02\%$, $Y_c = 17,52\%$.

Поскольку процессы носят обратимый характер, то за один проход невозможно достичь допустимого для промышленности значения степени превращения исходного сырья в продукт (96-98%), следовательно, возникает необходимость многократного проведения процесса синтеза.

Зная значения степеней срабатывания оксидов углерода, можно рассчитать минимальное (предельное) число последовательных стадий синтеза (ступеней каскада), необходимое для полного срабатывания оксидов углерода в метанол [3]:

$$100/X_c = 2,9 \quad (4)$$

Следовательно, для полного срабатывания оксидов углерода в метанол необходимо последовательно провести синтез не менее трех раз, т.е. нужна каскадная схема с тремя реакторами. Но поскольку при проведении синтеза концентрация оксидов углерода снижается, то ре-

альное число ступеней синтеза в каскадной схеме будет превышать предельное значение. Ниже приводится анализ и расчет каскадной схемы синтеза метанола.

1.3. Расчет каскадной схемы

Каскадная схема синтеза метанола (рис. 1) представляет собой совокупность отдельных реакторов синтеза, между которыми проводится промежуточная конденсация и выделение образовавшихся продуктов, что позволяет создать условия для смещения равновесия в сторону образования метанола и воды. При этом для упрощения дальнейших вычислений принимаем, что происходит полная конденсация метанола и воды. После промежуточной конденсации сухой газ поступает в реактор синтеза следующей ступени каскада. После последней ступени каскада продувочный газ направляется на утилизацию.

Для определения числа ступеней каскада необходимо определить степень срабатывания оксидов углерода после каждой ступени каскада, а также состав газа на выходе из каждой ступени с учетом конденсации. После этого проводится расчет равновесных концентраций и степеней превращения оксидов углерода после следующей ступени каскада.

В результате расчетов было установлено, что для синтез-газа состава №1 (табл. 1), при числе ступеней каскадов 13 достигаемая степень превращения оксидов углерода в метанол составляет 92,27%, выход метанола равен 4084,4 кг.

Следующий этап заключается в анализе циркуляционной схемы. Здесь путем подбора кратности циркуляции необходимо достичь одинаковой с каскадной схемой степень превращения оксидов углерода в метанол, т.е. производительность.

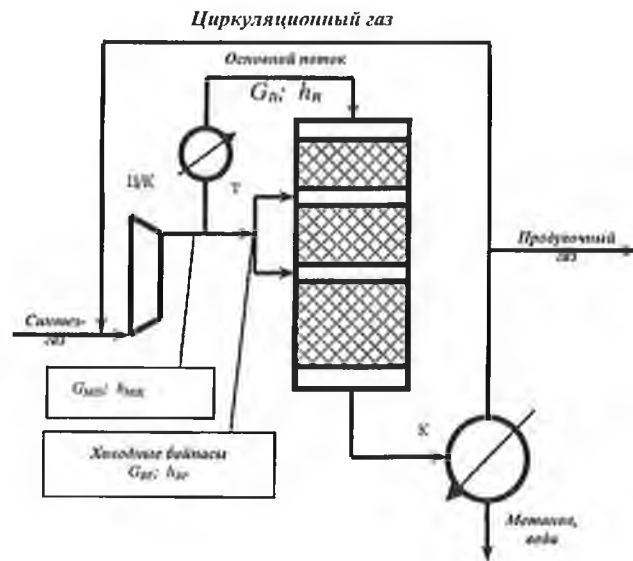


Рис. 1. Каскадная и циркуляционная схемы синтеза метанола

1.4. Описание циркуляционной схемы

Синтез-газ после смешения с циркуляционным газом поступает в циркуляционный компрессор (Ц/К) (см. рис. 1). После циркуляционного компрессора газовая смесь с температурой $\approx 30^\circ\text{C}$ разделяется на два потока: основной поток G_B и поток холодных байпасов G_{BP} . Основной поток поступает в предварительный теплообменник Т, где нагревается до температуры «зажигания» ($\approx 180^\circ\text{C}$) и направляется на первый слой катализатора реактора синтеза. Холодные байпасы поступают в реактор между слоями катализатора с температурой равной температуре смеси свежего и циркуляционного газа. После реактора синтеза метанола газ поступает в блок конденсации образовавшихся продуктов (К). После конденсации и выделения образовавшихся продуктов сухой газ поступает на смешение со свежим синтез-газом, при этом часть газа в виде продувки выводится из системы.

1.5 Расчет циркуляционной схемы

Задавшись кратностью циркуляции K_c , т.е. отношением расхода циркуляционного газа к расходу свежего газа, определим объемный расход циркуляционного газа, а также расход смеси свежего и циркуляционного газов.

Количество и состав равновесного газа на выходе из реактора рассчитывается методом последовательных приближений: первоначально необходимо задаться составом циркуляционного газа и рассчитать состав газовой смеси, поступающей в реактор. После этого рассчитываются составы равновесного, сухого и продувочного газов и их расходы. Расчет повторяют до выполнения условия равенства составов продувочного и циркуляционного газов. Далее проводится расчет степеней превращения оксидов углерода.

Таблица 1

Показатели каскадной и циркуляционной схем для синтез-газа различного состава

Технологические показатели	Состав синтез-газа, % об.			
	Состав №1. CO ₂ - 15.85; CO - 9.984; H ₂ - 72.113; CH ₄ - 0.562; N ₂ - 1.177; Ar - 0.314		Состав №2. CO ₂ - 1.7; CO - 8.5; H ₂ - 19.6; CH ₄ - 1.0; N ₂ - 69.2; Ar - 0	
Вариант организация технологической схемы	Каскад	Цикл	Каскад	Цикл
Число ступеней каскада (кратность циркуляции)	Число ступеней каскада: 13	Кратность циркуляции: 3,3	Число ступеней каскада: 3	Кратность циркуляции: 17,0
Расход свежего газа, м ³ /час (при н.у.)	12000,0	12000,0	12000,0	12000,0
Степень превращения СО и СО ₂ в метанол, %	92,268	92,320	50,569	50,264
Выход метанола, кг	4084,4	4086,8	883,8	878,5
Циркуляционный газ, м ³ /час (при н.у.)	-	39000,0	-	204000,0
Энергия на сжатие газа в циркуляционном компрессоре, кВт	-	191,24	-	1101,51
Объем катализатора, м ³	14,46	3,00	8,458	3,00
Объем катализатора отнесенный к тонне метанола, кг/кг	0,003541	$7,341 \cdot 10^{-4}$	0,009570	0,00341491

В результате расчетов было установлено, что для синтез-газа состава №1 (табл. 1), при числе кратности циркуляции $K_c = 3,3$ степень превращения оксидов углерода в метанол составляет 92,32%, выход метанола равен 4086,8 кг.

Поскольку на выбор варианта организации технологической схемы сильное влияние оказывает состав синтез газа, то также был проведен анализ процесса синтеза метанола для синтез-газа с большим содержанием инертных компонентов (состав синтез-газа №2, табл. 1). В этом случае для достижения степени превращения 50,2% необходимо 3 ступени каскада, или кратность циркуляции 17.

2. Сравнение эксплуатационных затрат циркуляционной и каскадной схем

Сравнение эксплуатационных затрат рассматриваемых вариантов схемах можно провести путем сравнения расхода энергии, затрачиваемой на сжатие газа в компрессорах.

При условии равенства потерь давлений в каскадной и в циркуляционной схемах (при одинаковом расходе свежего газа) в обеих схемах энергия, затрачиваемая на сжатие в компрессорах свежего газа, будет одинакова. Но в циркуляционной схеме еще существуют дополнительные эксплуатационные затраты, связанные с расходом энергии на сжатие циркуляционного газа, именно они и составят разницу эксплуатационных затрат между каскадной и циркуляционной схемами.

Энергия на сжатие газа в циркуляционном компрессоре рассчитывалась по стандартной методике [8], полученный результат приведен в табл. 1.

Между тем на основе разницы эксплуатационных затрат каскадной и циркуляционной схем еще нельзя сделать вывод о том, какая технологическая схема лучше. Для выбора схемы необходимо определение разницы капитальных затрат каскадной и циркуляционной схем. А для определения капитальных затрат в свою очередь необходимо провести выбор и произвести расчет основного технологического оборудования указанных схем.

3. Выбор и расчет реакторного оборудования

При разработке данной методики рассматривался реактор как изотермического типа, так и адиабатического.

Поскольку в реакторе изотермического типа температура постоянна, то перегрева катализатора, или недогрева газового потока до тем-

пературы зажигания в нем нет. Таким образом, задача расчета реактора сводится к расчету равновесного состава газа за один проход при фиксированной температуре и расчету объема загружаемого катализатора.

Наибольший интерес и сложность составляет расчет реактора адиабатического типа, т.к. в реакторе данного типа достаточно сложно обеспечить необходимый температурный режим. Методика расчета реактора адиабатического типа включена в термодинамический метод и представлена ниже.

3.1. Расчет адиабатической температуры

Вначале необходимо рассчитать поток энтальпии газа, выходящего из реактора при температуре, равной температуре синтеза (состав и расход равновесного газа уже известны из предыдущего расчета).

Зная общий расход газовой смеси и ее состав из условия адиабатичности, т.е. равенства потоков энтальпий на входе в реактор и выходе из него, методом последовательных приближений вычисляется адиабатическая температура. Адиабатическая температура - это температура общего потока газовой смеси, поступающего в реактор, при которой выполняется условие адиабатичности.

Если адиабатическая температура больше или равна температуре «зажигания» катализатора, то для ведения процесса достаточно одного слоя катализатора. В противном случае реактор должен состоять из нескольких адиабатических слоев катализатора с подачей холодных байпасов между слоями.

3.2. Расчет количества основного потока газа

Если адиабатическая температура меньше температуры «зажигания» катализатора, необходимо рассчитать расход основного потока, поступающего на первый слой катализатора G_B и расход общего потока холодных байпасов, подаваемых между слоями G_{Bp} .

Вначале составляются уравнения материального и теплового баланса для входных потоков. При этом необходимо, чтобы основной поток, направляемый на первый слой катализатора, подавался с температурой равной температуре «зажигания» катализатора. Холодные байпасы поступают между полками катализатора с температурой равной температуре смеси свежего и циркуляционного газа на выходе из циркуляционного компрессора ($\approx 30^\circ\text{C}$). Энтальпия смеси циркуляционного и свежего газа рассчитывается при адиабатической температуре.

Уравнение материального баланса:

$$G_B + G_{BP} = G_{MIX} \quad (5)$$

Уравнение теплового баланса:

$$G_{MIX} \cdot h_{MIX} = G_B \cdot h_B + G_{BP} \cdot h_{BP} \quad (6)$$

Из (5) и (6) получаем выражение для массового расхода основного потока газа:

$$G_B = G_{MIX} \cdot \frac{h_{MIX} - h_{BP}}{h_B - h_{BP}} \quad (7)$$

3.3. Расчет объема катализатора, числа его слоев и распределения

Расчет общего объема загружаемого в реактор катализатора проводится через объемную скорость по свежему газу и расход синтез-газа.

Из условий достижения термодинамического равновесия и адиабатичности процесса необходимо определить состав, количество и температуру газа на выходе из первого слоя катализатора. Расчет проводится методом последовательных приближений следующим образом. Зная количество, состав и температуру основного потока газа, рассчитывают поток энтальпии газа, поступающего на первый слой катализатора. Задаваясь температурой газа на выходе из слоя, проводят расчет состава и расхода равновесной газовой смеси на выходе из первого слоя. Далее рассчитывается поток энтальпии на выходе из слоя катализатора. Если нет соблюдения условия адиабатичности, то первоначальное значение температуры на выходе из слоя должно быть изменено и расчет повторяется. Соблюдение условия адиабатичности означает окончание расчета.

В результате расчета, как правило, возникает ситуация, при которой температура равновесного газа на выходе из слоя катализатора превышает предельно допустимую для данного катализатора температуру. Таким образом, в расчет необходимо ввести поправку на отклонение состава реакционного газа от равновесного состава – коэффициент активности катализатора K_{ACT} . Эта поправка по своему физическому смыслу характеризует, насколько объем катализатора, загружаемого на полку, меньше того объема, при котором возможно достижение равновесия.

Значения для степеней образования ключевых компонентов можно выразить через степени превращения оксидов углерода в метанол и концентрации компонентов в газе, поступающем на слой катализатора.

ра. Тогда с учетом K_{ACT} для первого слоя катализатора значения для степеней образования метанола и воды примут вид:

$$Y_m = X_c \cdot ([CO]_{MIX} + [CO_2]_{MIX}) \cdot K_{ACT} \quad (8)$$

$$Y_w = Y_c \cdot [CO_2]_{MIX} \cdot K_{ACT} \quad (9)$$

Задавшись первоначальным значением коэффициента активности, проводим расчет новых значений расхода и концентраций компонентов в газе на выходе из первого слоя катализатора с поправкой на отклонение от равновесия. Далее проводится расчет потока энтальпии на выходе из первого слоя для нового состава и при температуре равной предельно допустимой температуре работы катализатора. Расчет необходимо повторять до выполнения условия адиабатичности. Поскольку общий объем катализатора известен, то, зная значение коэффициента активности, определяем объем катализатора, загружаемого на первую полку.

Далее проводится расчет количества холодного байпаса, подаваемого после первого слоя катализатора. Расход холодного байпаса необходимо подобрать таким образом, чтобы температура смеси газа после слоя и холодного байпаса, которая поступает на следующий слой катализатора, не была ниже температуры «зажигания» катализатора.

Например, если при смешении всего холодного байпаса с реакционным газом после первого слоя температура окажется ниже температуры «зажигания», то после первого слоя надо ввести только часть общего потока холодного байпаса и в реакторе необходимо предусмотреть еще один слой. Расчет повторяют до тех пор, пока не будет полностью израсходован поток холодного байпаса и весь объем катализатора.

В табл. 2 приведены результаты расчета распределения объема катализатора синтеза метанола по слоям для газа состава №1 (см. табл. 1). Из полученных результатов видно, что при кратности циркуляции равной 5,5 достаточно двух слоев катализатора, что также подтверждается литературными данными [2].

Поскольку при длительной эксплуатации катализатора происходит потеря его активности, появляется необходимость добавления в реактор синтеза дополнительных слоев катализатора, что позволяет эксплуатировать реактор без перезагрузки катализатора более продолжительное время. Подключение к работе дополнительных слоев катализатора происходит по мере потери его активности.

Таблица 2

Распределение катализатора по слоям реактора в зависимости от кратности циркуляции в процессах синтеза метанола и ДМЭ

Синтез метанола									
№ слоя	Кратность циркуляции								
	1	1,5	2	2,5	3	4	5	5,5	6
	Объем катализатора, м ³								
1	0,65	0,89	0,89	0,89	1,39	1,43	1,47	1,49	3
2	0,73	1,01	1,03	1,04	1,61	1,57	1,53	1,51	–
3	0,80	1,10	1,08	1,07	–	–	–	–	–
4	0,82	–	–	–	–	–	–	–	–
Синтез ДМЭ									
№ слоя	Кратность циркуляции								
	3	3,5	4	5	6	7	8	9	10
	Объем катализатора, м ³								
1	0,49	0,74	1,35	1,48	1,49	1,46	3,0	3,0	3,0
2	0,49	0,75	1,65	1,52	1,51	1,54	–	–	–
3	0,49	0,75	–	–	–	–	–	–	–
4	0,49	0,76	–	–	–	–	–	–	–
5	0,49	–	–	–	–	–	–	–	–
6	0,55	–	–	–	–	–	–	–	–
Σ	3								

4. Сравнение капитальных затрат каскадной и циркуляционной схем

Параметром, по которому можно судить о капитальных затратах, может являться объем катализатора, а также удельный объем катализатора, приходящийся на единицу продукции. Объем катализатора определяет металлоемкость аппаратуры.

Следует отметить, что в ступень каскада входит не только реакторное оборудование и поэтому капитальные затраты для каскадной схемы, которые и так выше капитальных затрат циркуляционной схемы, будут еще выше. Полученные в результате расчета абсолютные и удельные объемы катализатора в каскадной схеме приведены в табл. 1. Для циркуляционной схемы общий объем катализатора находится из заданной объемной скорости.

5. Сравнение экономической эффективности циркуляционной и каскадной схем

Оценив разницы в эксплуатационных и разницы в капитальных затратах каскадной и циркуляционной схем можно сказать, какая схема лучше для данного состава газа. Результаты проведенного расчета приведены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что для синтез-газа с составом №1 лучше использовать циркуляционную схему, т.к. при этом (по сравнению с каскадной схемой) расход катализатора уменьшится в 4,8 раза.

Для синтез-газа, содержащего большое количество инертных компонентов, ситуация кардинально противоположна. Несмотря на то, что катализатора для каскадной схемы нужно всего лишь в 2,8 раза больше, затраты на циркуляцию газа оказываются весьма значительными (энергия сжатия газа в компрессоре 1101,5 кВт). Таким образом, предпочтительным становится использование каскадной схемы.

Т.е. для одного и того же процесса происходит как бы соревнование между капитальными затратами каскадной и эксплуатационными затратами циркуляционной схемы; и от того, насколько и какие из них меньше и зависит конечный выбор технологической схемы.

Нужно отметить, что без детального расчета по приведенной выше методике не всегда можно выбрать оптимальную технологическую схему. Например, в случае синтеза метанола, состав синтез-газа может лежать между двумя крайностями – между газом идеальным для про-

мышленного синтеза и газом с большим содержанием инертных, и вывод о целесообразности той или иной технологической схемы может дать только термодинамический метод.

6. Анализ производства диметилового эфира с помощью термодинамического метода

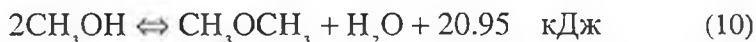
Наибольшая ценность представленного термодинамического метода заключается в возможности его применения для исследования новых технологических процессов.

Одним из таких процессов является синтез диметилового эфира. Некоторое время назад перед авторами этой статьи была поставлена практическая задача - разработка технологии синтеза диметилового эфира, подойти к решению этой задачи позволил термодинамический метод.

Диметиловый эфир представляет собой экологически чистое топливо, альтернативное дизельному. Сегодня в мире разрабатываются технологии крупнотоннажного производства ДМЭ по низкой себестоимости и строятся крупные промышленные установки по его получению. Разработанный метод позволяет провести анализ технологической схемы и определить основные технологические параметры процесса получения ДМЭ.

Один из возможных путей получения ДМЭ – синтез на бифункциональном катализаторе, который представляет собой смесь катализаторов синтеза и дегидратации метанола. Поскольку в бифункциональном катализаторе есть метанолсинтезирующая компонента, температура синтеза ДМЭ не должна превышать предельно допустимую температуру работы катализатора синтеза метанола.

Основные реакции образования диметилового эфира на бифункциональном катализаторе – те же, что и в случае синтеза метанола (1-3), добавляется лишь реакция дегидратации метанола (получения ДМЭ), также проходящая в газовой фазе на твердом катализаторе:



Основываясь на законе «действующих масс», рассчитаем значения двух параметров - максимально возможную суммарную степень превращения суммы оксидов углерода X_{cd} и степень превращения суммы оксидов углерода в ДМЭ Y_{dme} и степень превращения суммы оксидов

углерода в метанол Y_{met} , которые могут быть достигнуты при однократном проведении процесса синтеза ДМЭ. Расчет состава равновесной смеси проводится, как и в случае синтеза метанола, через начальные концентрации компонентов и степени образования «ключевых компонентов» [1]. В качестве ключевых компонентов принимаются метанол, вода и ДМЭ. При помощи численных методов были получены следующие значения степеней превращения оксидов углерода за один проход: $X_{cd} = 72,72\%$; $Y_{dme} = 55,18\%$; $Y_{met} = 17,54\%$. Необходимо также учитывать высокую летучесть диметилового эфира, и при расчете конденсации на выходе из колонны считать, что вода и метанол конденсируется полностью, а ДМЭ – не полностью (в расчете принималось, что ДМЭ конденсируется на 25%).

Минимальное значение кратности циркуляции по [3,4] составит:

$$\frac{100}{Y_{dme}} = 1,81 \quad (12)$$

Поскольку исследование процесса проводились для синтез-газа состава № 1 (см. табл. 1), то, основываясь на результатах исследования процесса синтеза метанола, остановимся на варианте с циркуляцией синтез-газа.

На рис. 2 представлена зависимость степеней превращения оксидов углерода от кратности циркуляции в синтезе ДМЭ.

Из полученных результатов видно, что при значениях кратности циркуляции 2 суммарная степень превращения оксидов углерода составляет 89,17%. Степень превращения оксидов углерода в ДМЭ при этом составляет 63,43%. Увеличение кратности циркуляции более значения 3-4 с точки зрения термодинамики не дает значительного прироста по степени превращения и выходу продукта, но может привести к ощутимому росту энергетических затрат.

В табл. 2 приводятся результаты расчета распределения объема бифункционального катализатора по слоям. Из полученных данных можно заключить, что описанный выше термодинамический метод дает возможность исследовать процесс синтеза ДМЭ на бифункциональном катализаторе и получить основные параметры технологической схемы и их зависимость от кратности циркуляции. Следующим этапом исследования процесса синтеза ДМЭ может являться оценка целесообразности применения каскадной или циркуляционной схем для разных составов газов.

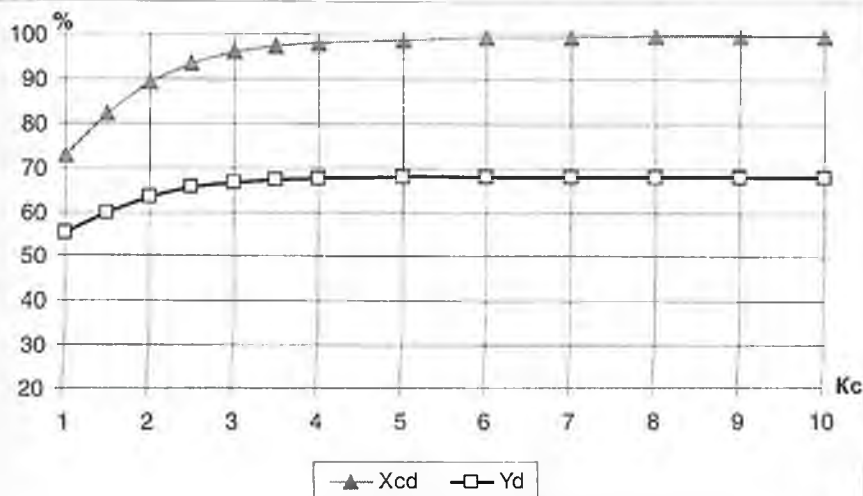


Рис. 2. Зависимость степеней превращения оксидов углерода от кратности циркуляции в синтезе диметилового эфира на бифункциональном катализаторе

Выводы

Предлагаемый термодинамический метод при наличии минимального количества исходных данных позволяет:

1. Для каскадной схемы рассчитать число ступеней каскада для достижения необходимых степеней превращения исходных веществ.
2. Для циркуляционной схемы рассчитать необходимое значение кратности циркуляции и технологические параметры основных потоков (расход, состав).
3. Для реактора синтеза, используемого в циркуляционной схеме, рассчитать необходимое число адиабатических слоев катализатора и определить распределение катализатора по этим слоям.
4. Проводить сравнение экономической эффективности циркуляционной и каскадной схем для переработки синтез-газа одного и того же состава в целевой продукт на самых ранних этапах разработки технологического процесса.

Применение термодинамического метода к исследованию нового процесса синтеза ДМЭ на бифункциональном катализаторе позволяет получить основные технологические параметры исследуемой схемы, их зависимость от кратности циркуляции, а также дает возможность оценить экономическую эффективность технологии получения ДМЭ.

Проведенные в ходе проверки адекватности и апробации метода исследования показали, что экономическая эффективность использования каскадной или циркуляционной схемы сильно зависят от состава синтез-газа. При этом в случае каскадной схемы основной вклад в себестоимость продукции будут вносить капитальные затраты, напрямую зависящие от числа ступеней. В случае циркуляционной схемы – эксплуатационные затраты, зависящие от объема рециркулирующего газа, т.е. кратности циркуляции. Таким образом, для определенного состава синтез-газа может быть экономически выгодной либо циркуляционная, либо каскадная схема.

Список условных обозначений

G_B – массовый расход основного потока, кг/с

G_{BP} – суммарный массовый расход холодных байпасов, кг/с

G_{MIX} – массовый расход смеси циркуляционного и свежего газа, кг/с

h_B – энтальпия основного потока газа, кДж/кг

h_{BP} – энтальпия холодного байпаса, кДж/кг

h_{MIX} – энтальпия газовой смеси, кДж/кг

K_{ACT} – коэффициент активности катализатора

K_C – кратность циркуляции

X_C – степень превращения суммы оксидов углерода в метанол

X_{cd} – степень превращения суммы оксидов углерода для синтеза ДМЭ

$[X_i]_{MIX}$ – объемные доли компонентов в смеси циркуляционного и синтез-газа

Y_C – степень превращения диоксида углерода в воду

Y_{dmc} – степень превращения суммы оксидов углерода в ДМЭ

Y_m – степень образования метанола

Y_{met} – степень превращения суммы оксидов углерода в метанол

Y_w – степень образования воды

Литература

1. Караваяв М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Справочник азотчика / Под ред. Мельникова Е.Я. М.: Химия, 1967. 492 с.
3. Нагиев М.Ф. Теоретические основы рециркуляционных процессов в химии. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 332 с.
4. Нагиев М.Ф. Теория рециркуляции и повышения оптимальности химических процессов: новые технологические принципы, модели-

- рование и оптимизация химических производств, осуществляемых в системах с обратной связью. М.: Наука, 1970. 390 с.
5. Ляхин Д.В., Какичев А.П., Морозов Л.Н., Зупник Г.В., Дубяков Т.В. Промышленные испытания катализатора прямого синтеза диметилового эфира из СО-содержащего газа на метанольном производстве //Хим. промышленность, 2000. №10. С. 485–491.
6. Архангельский А.Я. Присмы программирования в Delphi. Версии 5–7. М.: ЗАО «Изд. БИНОМ», 2003.
7. Erena, J., Garona, R., Arandes, J. M., Aguayo, A.T., Bilbao, J. Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al₂O₃/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. //Catal. Today 2005. №107-108. P. 467
8. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Книга 1/Под ред. Айништейна В.Г. М.: Логос. Высшая школа, 2002. 888 с.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ОСНОВЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ

В.С.Арутюнов, В.В.Иленкин, В.И.Савченко, С.Е.Чайка, А.М.Шкода
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
Институт проблем химической физики РАН
ООО «АМТЕК инжиниринг»

Попытки реализации промышленных процессов на основе газофазного парциального окисления углеводородов начались почти одновременно с появлением первых данных о возможности получения прямым окислением при определенных условиях высокого выхода оксигенатов и других продуктов. Первая полупромышленная установка компании *Cities Service Company* (Tallant, Oklahoma) была сооружена уже в 1926 г. (Walker, Malakoff, 1946), всего несколько лет спустя после зарождения нефтехимической промышленности, но была малоэффективна, т.к. выпускала слишком много малоценных побочных продуктов.

Затем фирмой *Celanese Corporation* были построены три завода в Bishop (Texas), Pampa (Texas) и Edmonton (Canada). В то время это был наиболее дешевый метод производства трех базовых кислородсодержащих нефтехимических продуктов: метанола, формальдегида и ацетальдегида (Meyer, 1956). По оценкам, на эти процессы к 1941 г. приходилось 1/4 - 1/3 всего производства метанола и формальдегида в США (Weiss, 1941).

Таким образом, к середине прошлого века процессы парциального окисления пропана, бутана и их смесей, выделяемых из попутного нефтяного газа и газов стабилизации и переработки нефти, получили в США широкое распространение и стали одним из традиционных нефтехимических производств. Первоначально процесс окисления осуществляли воздухом, но в 1949 г. впервые был применен кислород. Основными продуктами окисления нефтяного газа являлись формальдегид, метанол, ацетальдегид, уксусная кислота, ацетон, а также смесь жидких оксигенатов, используемая в качестве растворителя или сырья для производства других продуктов. К сожалению, сообщений, дающих отчетливое представление о работе крупных установок фирм *Celanese*, *McCarthy*, *Warren* и *Cities Service Oil Co*, эксплуатировавшихся в США, практически нет, а методы, разработанные этими фир-

мами в исследовательских лабораториях, сохранялись в секрете (Азингер, 1959).

В общих чертах применявшиеся технологические схемы газозного окисления нефтяного газа были аналогичны процессу окисления метана. Нефтяной газ смешивали с окислителем и рециркулируемым газом, нагревали смесь до 355-370°C при давлении 7,0-10,5 атм и направляли в реактор из малоуглеродистой стали. В реакторе за счет тепла реакции температура поднимается до 425-455°C, что считалось оптимальной температурой для получения кислородсодержащих продуктов. Из реактора газовая смесь поступала на охлаждение и далее в систему разделения и очистки. Степень превращения нефтяного газа за проход составляла примерно 20-25%. Оптимальный режим газозного окисления достигался при минимальном времени контакта 0,25-2,0 с и максимальной конверсии кислорода. Хотя в ряде процессов использовали гетерогенные катализаторы, они не нашли широкого применения в газозфазном окислении нефтяных газов (Ситтиг, 1970). Примерный состав жидкофазных продуктов окисления C_2 - C_4 углеводородов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Примерный состав продуктов газозфазного окисления C_2 - C_4 углеводородов (в мольных % от превращенного исходного углеводорода) (Паушкин и др., 1973)

	Этан	Пропан	n-бутан	Изобутан
Метанол	15-60	25-50	8-25	5-25
Формальдегид	5-20	10-15	5-12	5-10
Ацетальдегид	1-6	10-20	2-10	2-4
Этанол	1-8	2-4	-	-
Ацетон	-	3-7	1-6	15-35
Гликоли	-	-	5-15	1-10
Другие кислородсодержащие продукты	1-4	3-6	7-25	3-27

Быстрое развитие в США технологии прямого окисления нефтяных газов (пропан-бутановой фракции) в 1930-50-х годах было связано с развитием нефтяной отрасли, приведшим к росту объема этих газов, для которых в то время еще не сформировался рынок сбыта и не были разработаны технологические процессы, использующие их в качестве сырья. Поэтому остро стояла проблема их утилизации как альтернатива факельному сжиганию. Во-вторых, в предвоенное, а особенно, в военное время промышленность остро нуждалась в соответствующих

химических продуктах, многие современные методы производства которых еще не были разработаны или внедрены. Последующий закат данной технологии в конце 1950-х годов связан, прежде всего, с быстрым развитием рынка пропана и бутана, широко используемого в настоящее время в быту и как сырье для многих технологических процессов. Второй причиной, способствовавшей этому, были серьезные трудности, связанные с выделением индивидуальных компонентов из той широкой гаммы продуктов, которая образуется при неселективном газофазном окислении относительно сложных углеводородов.

Разработка технологии парциального окисления базировалась в то время исключительно на эмпирических данных при отсутствии серьезных фундаментальных исследований механизма самого процесса, что было серьезным препятствием для его оптимизации. Возрождение технологических процессов прямого окисления в современных условиях возможно лишь на принципиально новой основе: использовании менее дефицитных или бросовых источников углеводородного сырья (природный и попутный газ удаленных месторождений, газы дестанизации); получении менее сложных для выделения продуктов (метанол-сырец для ингибирования гидратообразования или производства олефинов и моторного топлива, топливные спиртовые смеси); разработке новых эффективных методов получения дефицитных продуктов, например, окисей олефинов. Определенный экономический стимул возрождению этого технологического направления может дать его потенциальная роль в решении экологических и ресурсных проблем газовой отрасли и энергетики.

В отличие от США, где процессы прямого окисления метана не получили широкого распространения, в Германии были разработаны два промышленных процесса производства формальдегида из метана. Окисление метана молекулярным кислородом осуществляли в присутствии 1-2% оксидов азота или с применением гетерогенных катализаторов (94% Cu и 6% Sn). В 1942 г. на основе процесса фирмы *Gutehoffnungshutte* был построен в Румынии (Копша-Мика) первый завод промышленного масштаба по получению формальдегида прямым окислением природного газа. Процесс проводили при 400-600°C с 10-кратной циркуляцией газа и применением оксидов азота (1-2%) в качестве гомогенного катализатора. Полезное использование метана (в пересчете на свежий газ) составляло около 8%. Около 30% метана окислялось до CO, CO₂ и H₂O, остальное – непревращенный метан. В результате на одну молекулу формальдегида образуется не менее 7-8

молекул воды. Концентрация формальдегида в реакционных газах составляла 0,16-24%. После абсорбции водой получались растворы, содержащие 5-7% формальдегида (Анисонян и др., 1957; Паушкин и др., 1973).

Газофазный процесс окисления метана в формальдегид, промотируемого NO_2 , в 60-70-х годах разрабатывался в Лаборатории окисления углеводородов ИХФ РАН под руководством А.Б.Налбандяна, но не был доведен до стадии промышленной реализации. В основу процесса было положено ускоряющее действие тетрабората калия на реакцию окисления метана и тормозящее действие насадки на процесс окисления формальдегида в CO_2 . На опытной базе ВНИИгаза была сооружена установка производительностью 150-180 нм^3 газозвушной смеси в час. Эксперименты проводились как в проточном, так и в циркуляционном режиме (Анисонян и др., 1957; Паушкин и др., 1973).

С середины 50-х годов промышленное использование прямого окисления углеводородных газов в оксигенаты практически прекратилось. Можно выделить следующие основные причины, приведшие к отказу от данной технологии.

- Пропан-бутановая фракция, служившая основным сырьем для установок прямого окисления в США и Канаде, из побочного продукта газодобычи превратилась в массовое бытовое топливо и дефицитное сырье для нефтехимической промышленности, что фактически лишило установки прямого окисления дешевого сырья, для переработки которого они были разработаны.
- Процесс парциального окисления сухого природного газа так и не был освоен промышленностью. Для окисления метана требовались значительно более жесткие условия, а выход продуктов был много ниже.
- Не существовало ясного понимания механизма процесса. В основе реализуемых технологий лежали разрозненные и противоречивые эмпирические данные, для систематизации и оптимизации которых необходимы были большие усилия и серьезные затраты.
- Низкая селективность по отдельным продуктам приводила к образованию большого набора веществ, разделение которых на индивидуальные компоненты требовало слишком больших усилий. Для быстро растущего производства химических продуктов в послесвоенный период это было неприемлемо.
- Быстро набирал силу конкурирующий процесс получения метанола и других химических продуктов на основе предварительной кон-

версии природного газа в синтез-газ. Несмотря на технологическую сложность, в условиях легкого доступа к огромным газовым ресурсам он обеспечивал селективное и дешевое производство многих базовых химических продуктов.

Тем не менее научные исследования в области парциального окисления углеводородов в оксигенаты практически никогда не прекращались, в том числе и в Советском Союзе, хотя и велись не таким широким фронтом, как в области получения синтез-газа и синтезов на его основе. Свои опытные установки имели ведущие отраслевые организации: ГИАП, ВНИИГАЗ, УКРНИИГАЗ и др.

По мере разработки теории и проведения экспериментальных исследований предлагались и патентовались новые варианты технологических процессов на основе парциального окисления углеводородных газов (Арутюнов, Крылов, 1998). Сейчас процесс парциального окисления метана достаточно хорошо изучен, установлены его основные закономерности, преимущества и недостатки по сравнению с традиционным методом через синтез-газ. Это позволяет выявить наиболее перспективные с экономической и технологической точек зрения «ниши», где его использование может дать ощутимые преимущества, и предлагать оптимальные варианты и условия проведения процесса.

Наиболее простым и привлекательным является вариант проточной организации процесса с использованием в качестве окислителя воздуха. Такая схема особенно привлекательна для малогабаритных установок, обеспечивающих собственные потребности газодобывающих предприятий в метаноле-ингибиторе гидратообразования, для которых расход метанола на ингибирование гидратообразования достигает 1-2 кг на 1000 м³ добываемого газа (Бухгалтер, 1986). В среднем установка комплексной подготовки газа (УКПГ) расходует около 4-5 тыс. т метанола в год, и ее комплектация собственным производством метанола-сырца дала бы значительный экономический эффект. Благодаря высокому тепловому эффекту реакции рекуперация тепла отходящих газов не только достаточна для обеспечения нагрева свежего реакционного газа, но и обеспечивает получение необходимого количества пара для подогрева поступающих на ректификацию жидких продуктов, а также может обеспечить потребность в тепле всего добывающего комплекса.

В настоящее время определены оптимальные условия проведения процесса: температура газовой смеси на входе в реактор ~450°C, давление 7-10 МПа, начальная концентрация кислорода 3-4%, при кото-

рой реагирующая смесь разогревается на 120-160°C. В этих условиях можно ожидать за один проход через реактор выхода метанола на уровне 17-20 кг на 1000 м³ пропущенного газа. Примерный состав жидкого оксидата (вес. %): метанол 38-42, формальдегид 4-8, этанол 0,5-1, кислоты 0,2-0,5, остальное - вода. Степень конверсии метана практически равна начальной концентрации кислорода, а в отходящий газ, помимо ~1% CO, 0,2% CO₂ и небольшого количества водорода дополнительно попадает лишь азот, в соответствии с объемом подаваемого кислорода воздуха. Этот газ может быть использован в качестве топливного для собственных нужд, что является оптимальным вариантом. Он также может быть возвращен обратно в газопровод, если позволяют условия по калорийности и содержанию азота. В последнем случае, поскольку цель состоит только в получении определенного количества метанола, а газ возвращается, нет смысла форсировать процесс окисления, и можно ограничиться степенью окисления газа 3-5% и менее. Если давление входящего газа не менее 5 МПа, можно отказаться от его дополнительного компримирования, требующего дорогого компрессорного оборудования и серьезных энергозатрат, проводя процесс при давлении входящего газа. Использование одной ректификационной колонны позволяет получать в качестве продукта метанол-сырец согласно ТУ на этот продукт (например, ТУ 113-05-323-77) с концентрацией метанола не менее 91% и концентрацией воды не более 9%, пригодный для использования в качестве ингибитора (Бухгалтер, 1986). В качестве побочного продукта в кубовом остатке получают слабый раствор формалина (8-12%), который имеет многочисленные области применения, в т.ч. на промыслах. Например, он может использоваться в качестве отвердителя фенолформальдегидных смол для обработки добывающих скважин против их обводнения, а также как бактерицид для подавления жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий, ухудшающих коллекторные свойства пласта.

Если отходящий газ не может быть возвращен в газопровод, а его энергосодержание существенно превышает имеющиеся потребности, может быть увеличена степень конверсии газа. Наиболее простой способ – увеличение числа последовательных реакторов (каскадная схема). Однако это капиталоемкий вариант, т.к. каждый каскад должен содержать полный комплект теплообменного и сепарационного оборудования для выделения жидкого оксидата. Кроме того, из-за увеличения объема реакционного газа за счет добавляемого азота, объем

которого примерно в четыре раза превышает объем конвертируемого метана, реакторы последующих каскадов будут иметь большие размеры при меньшей производительности по метанолу.

Более перспективна дробная подача кислорода в несколько точек вдоль реактора. Это позволяет не только обеспечить высокую скорость процесса и сократить размеры реактора, но и повысить выход метанола при такой же концентрации кислорода. Другим важным условием, необходимым для получения высокой селективности образования метанола при относительно высокой конверсии метана, является ограничение разогрева реагирующей смеси температурой 550-570°C. Помимо быстрого снижения выхода оксигенатов с ростом температуры выше этих значений, при $T > 600^\circ\text{C}$ наблюдается заметное сажеобразование, приводящее к загрязнению жидких продуктов окисления. Это заставляет ограничивать начальную концентрацию кислорода и соответственно степень конверсии природного газа за проход через реактор 4-5%. Одним из вариантов решения проблемы является проведение окисления в секционированном реакторе с дробной подачей окислителя и снятием избыточного тепла между секциями за счет генерации пара (Патент RU 2200731).

Изменением параметров подаваемого пара (рис. 1) можно надежно и плавно регулировать температуру процесса окисления в заданных пределах. Для увеличения общей степени конверсии природного газа целесообразно частично рециркулировать отходящий газ. В целом такая технология при использовании, например, трехсекционного реактора с подачей в каждую секцию 3-4% кислорода и снятием избыточного тепла между секциями позволяет практически без снижения селективности получить общую конверсию 9-12% за проход.

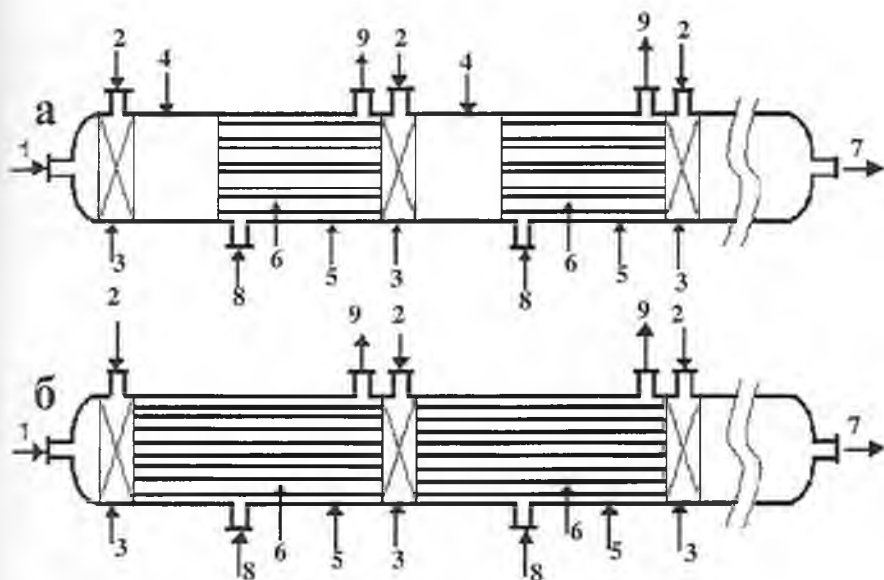


Рис. 1. Реактор-генератор парциального окисления природного газа:
 а) ступенчатое, б) непрерывное снятие тепла (Патент RU 2200731, 20.03.2003).
 1 – входной патрубок подачи газа; 2 – входные патрубки подачи воздуха; 3 – смешительные секции; 4 – реакционные секции; 5 – теплообменные секции; 6 – межтрубное пространство парогенератора; 7 – выход реакционной смеси; 8 – патрубки для подачи конденсата; 9 – патрубки для отвода пара.

В том случае, если для получения метанола отбирается небольшая часть магистрального газа, окисление проводится при давлении входящего газа без дополнительного компримирования, а отходящий газ сбрасывается обратно в трубопровод, объем проходящего через реактор газа не имеет принципиального значения. В этом случае может быть применен более простой способ охлаждения реакционной смеси за счет дополнительной подачи в реактор холодного газа (рис. 2). Каждая секция реактора помимо смесителя имеет зону реакции и зону охлаждения. В начале каждой зоны охлаждения установлен кольцевой коллектор для подачи и формирования цилиндрического пристеночного слоя холодного газа. Постепенное перемешивание холодного газа с нагретой реакционной смесью ограничивает разогрев последней. Кроме того, вытеснение реакции холодным газом из пристеночного слоя реактора позволяет снизить негативное влияние металлической поверхности реактора на процесс окисления, в частности, снизить скорость гетерогенных процессов глубокого окисления, приводящих в

основном к образованию оксидов углерода и воды, и тем самым повысить селективность процесса. Одновременно снижается возможность коррозии стенок реактора и их температура, что позволяет снизить требования к материалу реактора.

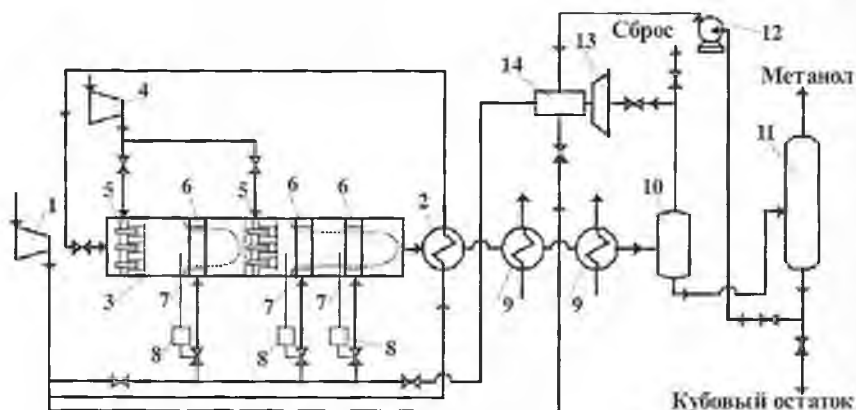


Рис. 2. Технологическая схема проточного процесса получения метанола парциальным окислением природного газа на основе секционного реактора с регулированием температуры за счет дополнительного ввода в реактор холодного газа

Для многих случаев привлекателен циркуляционный процесс парциального окисления углеводородных газов. Однако рециркуляция газов при парциальном окислении связана со значительными трудностями. Во-первых, необходимо применять кислород с содержанием O_2 более 90%. Это приводит к увеличению капзатрат в среднем на 40%, а также технологической сложности всего производства и ужесточению требований к его обслуживанию и квалификации персонала.

Серьезной проблемой является очистка циркуляционного газа от основных газофазных продуктов реакции — оксидов углерода. Хотя присутствие в реакционной смеси до 5% CO и H_2 практически не влияет на выход метанола (Арутюнов, Крылов, 1998), и есть данные, что даже более высокие концентрации CO , вплоть до 12%, не снижают выход метанола, для реализации циклического процесса необходима эффективная очистка от оксида углерода. Это требование сильно усложняет процесс. Поскольку при парциальном окислении в оксигенаты на CO приходится почти 50% селективности по углероду, появление более эффективных способов извлечения CO как одного из про-

дуктов процесса имело бы огромное значение для развития технологии.

Блок-схема циркуляционного процесса окисления природного газа в трехсекционном реакторе приведена на рис. 3. Получаемый пар используется для обогрева ректификационных колонн, а его избыток может быть реализован для внешнего потребителя. Сбрасываемые газы могут быть использованы для производства энергии.

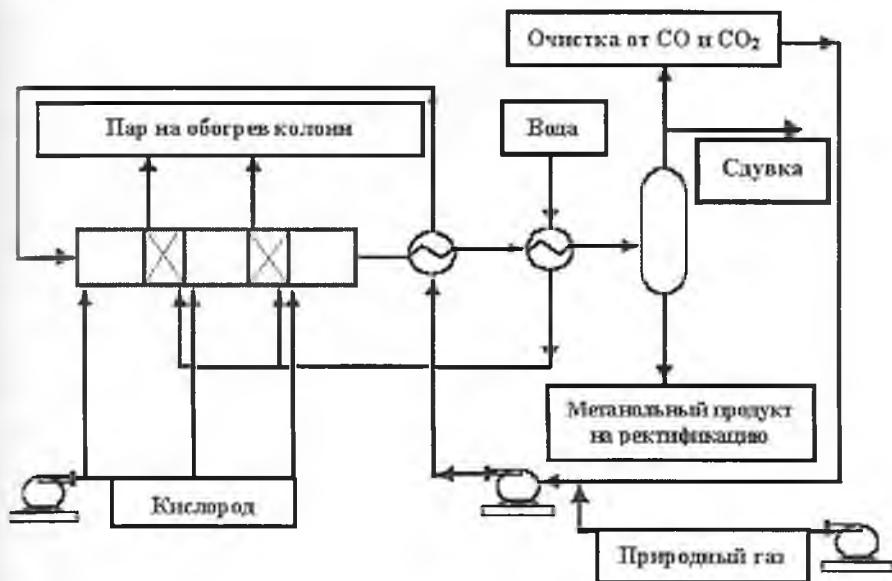


Рис. 3. Схема циркуляционного процесса получения метанола

Предложены различные комбинации циклического и проточного методов (полурецикл). При этом на рециркуляцию направляют лишь часть отходящих газов, а проблема накопления продуктов решается за счет большого объема подаваемых на сдвук сбросных газов.

Можно достаточно четко обрисовать те области, в которых технология прямого окисления имеет хорошие перспективы или вообще является единственным реальным решением проблемы (рис. 4).



Рис. 4. Перспективные технологии на базе прямого окисления природного и попутного газа

Предупреждение гидратообразования при добыче и транспортировке природного газа.

Малотоннажное производство метанола в промышленных условиях для использования его в качестве ингибитора гидратообразования - одна из наиболее очевидных и перспективных областей применения ПОММ. Борьба с гидратообразованием является одной из серьезнейших проблем газовой отрасли. На эти цели приходится до 20% всех затрат на добычу и транспортировку природного газа. Множество труднодоступных и удаленных друг от друга добывающих предприятий потребляют всего по несколько тысяч тонн метанола в год. Доставка метанола на них сопряжена с большими расходами, и себестоимость малотоннажного производства на уровне существующих процессов уже обеспечивает ощутимые экономические преимущества. Но

еще более важен фактор надежности поставок. В качестве ингибитора пригоден метанол-сырец.

Борьба с гидратообразованием включает и способы его введения в скважины и транспортируемый газ. На рис. 5 представлен способ антигидратной обработки транспортируемого газа, при котором одновременно выделяют жидкий метанол. Часть транспортируемого газа из магистрали 1 через рекуперативный теплообменник 2 подается в секционированный реактор 3, куда одновременно поступает воздух или кислород из компрессора 4 и происходит обычный процесс парциального окисления со степенью конверсии газа 5-6%. Выходящий частично окисленный газ разделяется на два потока. Один поток охлаждается в теплообменниках 2 и 5 и поступает на одну из периодически действующих адсорбционных колонн 6, где из него извлекается вода, побочные органические продукты реакции (формальдегид и кислоты) и избыточная часть метанола, после чего этот поток, содержащий требуемое количество метанола, возвращается в магистраль. Второй горячий поток газа используется для десорбции адсорбированных из первого потока продуктов с последующим его охлаждением в теплообменнике 7 и выделением метанола по стандартной методике с использованием сепаратора 8 и ректификационной колонны 9. Полученный метанол может использоваться для введения в скважины или газовую магистраль. Газ сепарации может быть рециркулирован на стадию окисления либо использован для выработки энергии. Для снижения концентрации азота в возвращаемом в магистраль и рециркулируемом газе может быть предусмотрено выделение из них в сепараторах 10 части азота в виде низкокалорийного азотсодержащего газа, используемого на топливные нужды.

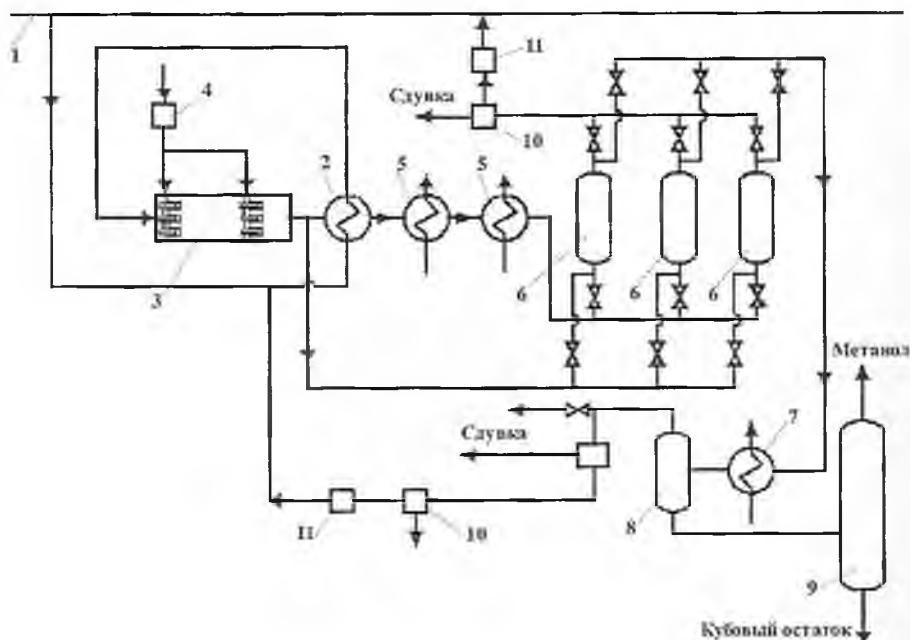


Рис. 5. Схема получения метанола с его одновременным вводом в магистраль: 1 – газовая магистраль; 2 – рекуперативный теплообменник; 3 – реактор; 4 – воздушный компрессор; 5 – теплообменники; 6 – адсорбционные колонны; 7 – теплообменник; 8 – сепаратор; 9 – ректификационная колонна; 10 – сепараторы азотсодержащего газа; 11 – блоки отделения оксидов углерода.

Очистка природных газов от соединений серы

К важнейшим процессам газодобычи относится осушка газа и его очистка от соединений серы и диоксида углерода. Разработано большое количество промышленных процессов на основе различных абсорбентов, в т.ч. процессы *Ректизол* (*Rectisol*, лицензиары – фирмы *Linde AG*, *Lurgi GmbH*) и *Ифпексол* (лицензиар – Французский институт нефти (IFP)), предназначенные для извлечения кислых газов: сероводорода, сероокиси углерода и диоксида углерода метанолом при температуре ниже 0°C . Процесс позволяет получать очищенный газ. доля серы в котором составляет не более 10^{-6} , а диоксида углерода еще меньше. Основные достоинства процесса – использование дешевого и легкодоступного растворителя, простота технологического оформле-

ния и низкие энергозатраты. На 1992 г. эксплуатировалось более 70 установок *Ректизол* (Справочник современных процессов..., 1992).

Применение процесса в промышленных условиях становится особенно привлекательным, если абсорбент производится непосредственно на месте из добываемого газа на оборудовании, входящем в состав установки для его очистки (рис. 6). Первая часть схемы - получение метанола методом прямого окисления. Очищенный природный газ поступает в блок компримирования и подогрева 1 и далее в реакторный блок 2, куда одновременно поступает воздух или кислород из блока компримирования окислителя 3. В блоке сепарации 4 происходит выделение жидких продуктов, поступающих далее на ректификацию в блок 5. Метанол поступает в емкость для сбора 6, а кубовый остаток - в емкость 7. Отсепарированный газ возвращается в основной газовый поток. Из емкости 6 или напрямую полученный метанол под давлением 6 МПа поступает в аммиачный или пропановый холодильник 8, где охлаждается до -15°C . Охлажденный метанол подается на орошение в абсорбционную колонну 9, куда снизу противотоком из источника 10 поступает сырой природный газ. Обогащенный сероводородом метанол после теплообмена с тощим метанолом регенерируют в колонне 11. Сероводородную фракцию направляют на установку Клауса 12, а очищенный метанол насосом 13 возвращают в процесс. Очищенный углеводородный газ поступает потребителю 14 и на процесс получения метанола. Содержание метанола в очищенном газе может быть отрегулировано таким образом, чтобы предотвратить возможность гидратообразования при его дальнейшей транспортировке. Применение такой комбинированной технологии позволяет осуществить сразу три важных операции: эффективно и экономично чистить газ от кислых компонентов, вводить в него необходимое для дальнейшей транспортировки количество метанола и получать метанол для ингибирования гидратообразования в других участках газотранспортной системы.

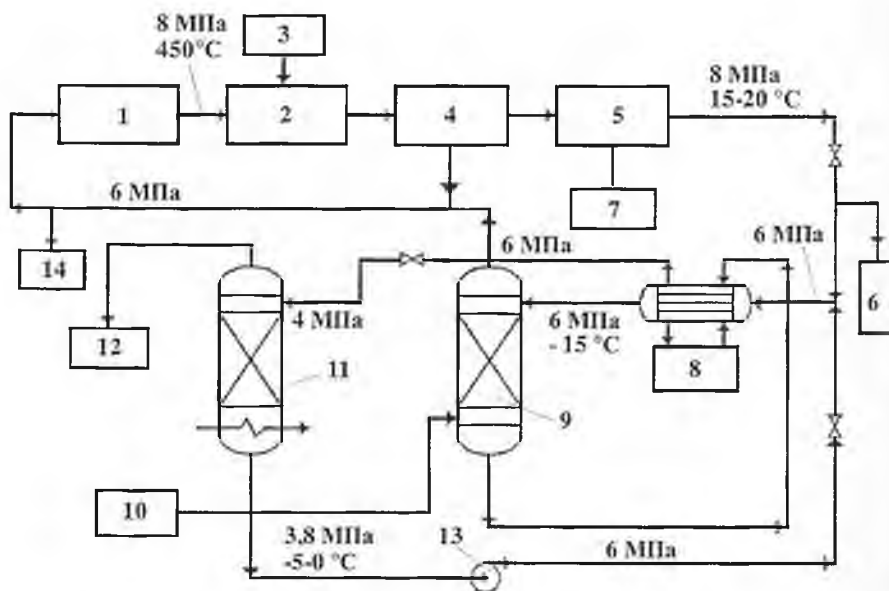


Рис. 6. Технологическая схема процесса очистки природного газа от кислых компонентов с одновременным получением метанола-абсорбента методом ИПОМ: 1 - блок компримирования и подогрева газа; 2 - реакторный блок; 3 - блок компримирования окислителя; 4 - блок сепарации; 5 - блок ректификации; 6 - емкость для сбора метанола; 7 - емкость для сбора кубового остатка; 8 - аммиачный холодильник; 9 - абсорбционная колонна; 10 - источник сырого газа; 11 - колонна регенерации; 12 - установка утилизации сероводорода; 13 - насос; 14 - потребитель очищенного газа.

Переработка газов деэтанализации газофракционирующих установок

Практически весь добываемый природный газ подвергается переработке для выделения высших углеводородов для предотвращения их конденсации в холодных узлах газотранспортной системы. Согласно ОСТ 51.40-93 на природные газы, поставляемые в магистральные газопроводы, точка росы газа по углеводородам не должна превышать 0°C, а в зимний период в регионах с холодным климатом быть ниже -10°C. Это достигается предварительным извлечением части этана, а также пропана, бутана и высших углеводородов, являющихся ценнейшим сырьем и высококалорийным экологически чистым бытовым и моторным топливом.

Получаемые продукты газофракционирования можно отнести к четырем основным группам: очищенный природный газ, сжиженные газы (пропан-бутановая фракция), жидкие продукты (газовый конден-

сат, ШФЛУ) и газы деэтанализации. Три первые фракции являются высоколиквидными и относительно легко транспортируемыми товарными продуктами. Но последняя фракция, в которую уходит большая часть содержавшегося в природном газе этана, а также часть метана и пропана, в условиях российских газодобывающих регионов практически не может быть реализована иначе, как местное топливо, а во многих случаях просто сжигается на факелах. Единственный альтернативный способ утилизации газов деэтанализации в условиях российских добывающих регионов – их переработка в метанол методом прямого окисления. На рис. 7 представлена совмещенная схема процесса НТР и парциального окисления.

Рис. 7. Принципиальная схема совмещенного процесса НТР и парциального Окисления:

Исходный газ, пройдя теплообменник 10, где охлаждается потоком сухого газа, поступает на разделение в деметанизатор 3. Снизу колонны отбирается углеводородный конденсат, который поступает на дальнейшую переработку, а сверху колонны выходит сухой газ. Температура низа колонны поддерживается возвратным конденсатом, подогретым в ребойлере 8, теплоносителем является реакционная смесь, идущая на сепарацию. Газ сверху колонны, пройдя рефлюксную ёмкость, где конденсируется часть газа, подаётся в колонну как орошение, охлаждает исходный газ в теплообменнике 10, разделяется на 2 потока. Значительная часть газа идёт потребителю, а остальная после компрессора 1 и теплообменника 10 поступает в камеру смешения реактора парциального окисления 6. Туда же подается компримированный воздух. Реакционная смесь, пройдя теплообменники 10 и подогрев газ, идущий на окисление, а затем парогенератор 9, после охлаждения в теплообменнике 11 поступает в сепаратор 4. Пар из парогенератора делится на два потока: первый подается в паровую турбину, вращающую компрессор, а второй идёт для подогрева куба колонны 5. Сверху сепаратора 4 отбирается газ, который может использоваться как топливо на местной энергоустановке. Жидкие продукты реакции после нейтрализатора 7 направляются в колонну 5. Сверху колонны отбирают метанол-сырец, а снизу – раствор формалина.

Производство формальдегида из этансодержащих газов

Перспективным направлением переработки этановой фракции газифракционирующих установок может стать промышленное производство такого дефицитного продукта, как формалин. Формалин (водный раствор формальдегида примерно 37%-й концентрации, содержащий также 5-15% метанола в качестве ингибитора полимеризации) широко используется в органическом синтезе, производстве синтетических смол и пластмасс, для синтеза лекарственных препаратов, как дешевый и доступный антисептик. В настоящее время на производство формальдегида окислительным дегидрированием расходуется более 20% мирового производства метанола.

Исследования показали перспективность использования этансодержащих газов в качестве сырья для получения ценных химических продуктов, в первую очередь формальдегида, методом прямого гомогенного окисления. При относительно низких давлениях, менее 3 атм, при общем высоком выходе оксигенатов и суммарной концент-

спиртов 45%, концентрация формальдегида в жидких продуктах достигает $\approx 30\%$. Это очень высокий показатель, позволяющий рассматривать прямое газофазное окисление этансодержащих газов как эффективный одностадийный метод получения формальдегида. Разработана технологическая схема процесса, (Патент RU2283829).

Производство уксусной кислоты

Уксусная кислота — крупнотоннажный химический продукт, используемый для производства ацетатов, красителей, инсектицидов, лекарственных препаратов и др., являлась одним из основных целевых продуктов первого поколения промышленных установок парциально-го окисления нефтяных газов. Хотя сейчас основными методами получения уксусной кислоты являются жидкофазные процессы окисления *n*-бутана и *n*-парафинов C_5-C_8 (более 50%), а также ацетальдегида (более 40%) и карбонилирование метанола (около 5%), продолжают исследования возможности ее получения в процессах окисления легких алканов.

Фирмой «Kanmet» (Канада) предложен метод получения уксусной кислоты на базе процесса прямого окисления метана (Mac Farlan, Lin, 2001). Метан окисляется в газовой фазе в метанол, который выделяется и карбонируется на нанесенном катализаторе монооксидом углерода, образовавшимся в реакционных газах процесса окисления



За основу технологии был принят процесс прямого окисления, описанный в (Арутюнов, Басевич, Веденеев, 1996) с конверсией метана — один проход через реактор 6-12%, полным расходом кислорода, температурой выше $400^\circ C$ и рабочим давлением ~ 7 МПа. Полученный водяной пар используется в технологических целях. Метанол при этом давлении и $T = 200-250^\circ C$ карбонируется в CH_3COOH и CH_3COOCH_3 на катализаторе Pd/C в присутствии CH_3I . Каталитическая активность сохранялась в течение 600 час., что указывает на возможность того, что карбонилирование протекает в газовой фазе. По расчётам авторов, стоимость 1 кг CH_3COOH , полученного по такому методу, будет заметно ниже, чем при обычном способе.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие (Владимиров А.И., Латидус А.Л.).....	5
Макрокинетика и турбулентные трубчатые реакторы для быстрых химических процессов (Берлин Ал.Ал., ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).	7
Формирование гелиевого центра мирового значения в Восточной Сибири и Республике Саха (Якутия) (Конторович А.Э., Научный совет РАН по геологии и разработке нефтяных и газовых месторождений; Удун В.Н., ОАО «НПО «Гелиймаш»).	22
Нетрадиционные углеводородные источники – резервы природного газа (Крейнин Е.В., ОАО «ПРОМГАЗ»).	50
Эффективные технологии производства водорода в переходный период развития водородной энергетики (А.Я.Столяревский, Центр КОРТЭС).	59
Водород как один из альтернативных источников энергии будущего (Басниев К.С., Бадюк Е.А., Выродова И.В., РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина).	81
Энерготехнологическая оптимизация процесса переработки углеводородного газа в водород и синтез-газ (Харитонов Д.Н., Мордкович В.З., Митберг Э., ООО «ЮРД-Центр»; Байчток Ю.К., Сусаркин С.В., НИФХИ им. Л.Я. Карпова; Ёлиин А.И., Заказов А.Н., ОАО «АНХК»).	95
Энергосберегающее производство водорода (Астановский Д.Л., Астановский Л.З., ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»).	102
Очистка водорода от СО селективным окислением в режиме воспламенения поверхности Ru-катализатора (Кипнис М.А., Волкина Э.А., Самохин П.В., Лин Г.И., <u>Розовский А.Я.</u> , ИНХС РАН).	118
Газохимические технологии в системах утилизации природных газов. (Чайка С. Е. Шкода А.М., Арутюнов В.С., ООО «АМТЕК инжиниринг»).	151
Использование термодинамического метода при разработке новых технологических процессов переработки природного газа (Шовкопляс Н.Ю., Королев Е.В., Сосна М.Х., Соколинский Ю.А., ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова).	166

*Энергохимическое производство метанола на ТЭЦ.
Снижение выброса оксидов азота энергоустановками на
природном газе*

Для тепловых электростанций и газоперекачивающих компрессорных станций, работающих на природном газе, главным фактором поражения экосистем являются оксиды азота. В дымовых газах энергетических агрегатов с расходом газа 35–80 тыс. м³/ч их концентрация достигает 700–1500 мг/м³ (Друскин, 1992). Основным кинетическим механизмом образования оксидов азота при горении углеводородных топлив является термический (механизм Зельдовича), описываемый реакциями



и имеющий сильную температурную зависимость. Образование «термического» NO резко уменьшается при температурах горения ниже 1800К, поэтому снижение температуры горения – один из наиболее действенных методов снижения концентрации NO_x в дымовых газах. Одним из распространенных методов снижения выхода оксидов азота, широко применяемым в топочной технике, является рециркуляция продуктов сгорания в зону горения. Подмешивание 20% рециркулирующих газов в дутьевой воздух позволяет вдвое снизить выход NO (Друскин, 1992).

В качестве эффективной альтернативы рециркуляции дымовых газов для снижения эмиссии NO_x любыми типами энергоустановок, работающих на природном газе, может быть использовано комбинирование энергоустановки с процессом прямого окисления в единое энергохимическое производство. Энергохимическое производство, сочетающее метод прямого окисления природного газа в метанол с производством электроэнергии из отходящих газов химического процесса позволяет значительно упростить состав оборудования и фактически обойти главные недостатки процесса, обусловленные низкой степенью конверсии газа за проход и невысокой селективностью образования метанола. Использование в качестве окислителя атмосферного воздуха вместо дорогостоящего кислорода обеспечивает хорошую экономику процесса. Одновременно ТЭЦ получает возможность снизить эмиссию NO_x без дополнительных капитальных и операционных затрат на эти цели. Подача на сжигание в горелочные устройства отходящего газа процесса прямого окисления, содержащего, помимо ме-

тана, небольшую примесь других горючих газов (CO и H_2) и примерно 30% азота, входившего в состав поступающего на окисление воздуха, позволяет снизить эмиссию NO_x за счет снижения температуры горения разбавленного азотом топлива.

Термодинамический расчет влияния разбавления природного газа азотом на равновесную концентрацию оксидов азота приведен на рис. 9.

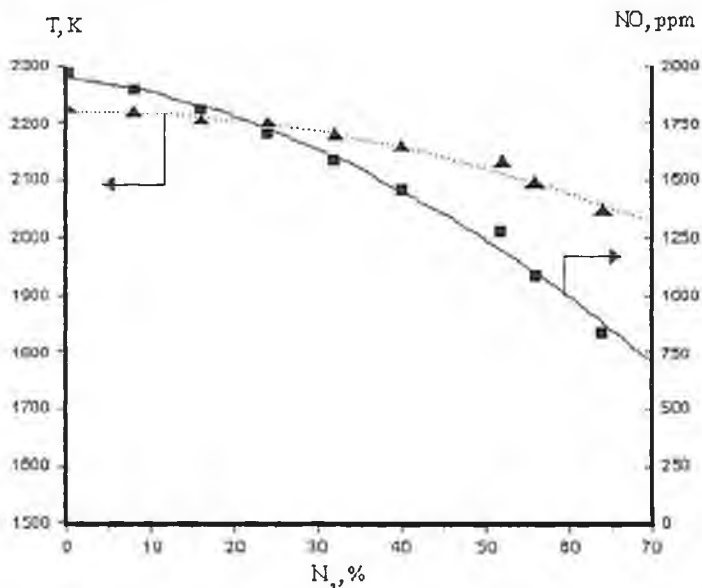


Рис. 9. Расчетная зависимость от концентрации азота конечной температуры T (▲) и концентрации NO (■) в продуктах адиабатического сгорания стехиометрической смеси воздуха и частично окисленного природного газа (Арутюнов и др., 2002)

Для стехиометрической смеси 30%-е разбавление метана азотом приводит к снижению концентрации NO примерно на 20%, а 60%-е разбавление — к снижению более чем на 50%. Таким образом, разбавление природного газа азотом путем его парциальной окислительной конверсии в метанол позволяет существенно снизить уровень эмиссии NO_x . Снижению эмиссии NO_x способствует также то, что фактически имеет место ступенчатое сжигание топлива с получением части высокопотенциального пара на стадии парциального окисления топлива.

Для более глубокого снижения эмиссии NO_x , до уровня всего в несколько процентов от начальной концентрации, может быть использо-

содержащий примерно 40% метанола и 5% формальдегида получаемый непосредственно в процессе первичный жидкий оксидат, вводимый в газопоток при температуре от 320 до 820°C. Показано (Zamansky et al., 1996), что введение в дымовые газы в этом температурном интервале метанола и ряда других соединений приводит к окислению оксида азота в диоксид азота, который затем может улавливаться в скрубберах. Протекание процесса определяется в основном реакциями (5-7):



Исследования показали наличие четкого «температурного окна» процесса в районе 850 К, в котором возможно снижение концентрации NO всего до нескольких процентов от первоначального уровня (рис. 10). Количество метанола, необходимое для эффективного снижения концентрации NO, примерно равно содержанию NO в дымовых газах, т.е. должно составлять около 0,1% от объема дымовых газов.

Особенно выгодно энергохимическое производство метанола на ТЭЦ, получающей природный газ непосредственно из магистрали с давлением 5,5-6,5 МПа. В этом случае из процесса может быть исключен дорогостоящий компрессор природного газа, а также энергозатраты на компримирование.

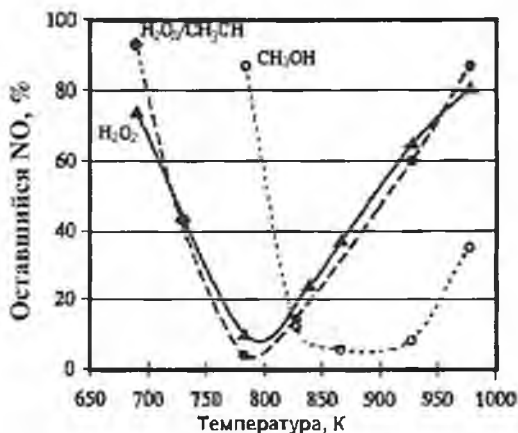


Рис. 10. Температурные окна восстановления NO введением H₂O₂, CH₃OH и их смеси 1:1. [NO] = 200 ppm, добавка/[NO] = 1,5. [O₂] = 3,8% (Zamansky et al., 1996)

[illegible]

206

С учетом использования отходящего газа для энергетики и возможности утилизации вырабатываемого в процессе пара непосредственно в системе ТЭС, эффективность полезного использования углерода в таком энергохимическом процессе будет близка к 100%-й. За счет полного использования тепла реакции и теплотворной способности отходящих газов фактически снимаются обе главных проблемы метода прямого окисления, связанные с невысокой селективностью образования метанола и низкой конверсией газа за проход. А остающиеся преимущества - одностадийный характер процесса и относительно низкие капитальные и операционные затраты - делают энергохимический метод получения метанола более конкурентным по сравнению с существующими методами.

Стоит отметить, что метанол по своим свойствам представляет собой эквивалент нефтяного дистиллятного топлива. В настоящее время имеются заверения основных производителей газовых турбин о возможности использования в них в качестве топлива метанола. На метаноле могут работать практически любые котельные установки. Главное преимущество метанола по сравнению с дистиллятным топливом - отсутствие в нем серы. Поэтому одним из дополнительных преимуществ энергохимического производства для ТЭЦ является возможность использования производимого метанола в качестве резервного экологически чистого жидкого топлива. Тем самым может быть снижена или полностью исключена необходимость поставок резервного нефтяного топлива, например, мазута.

Энергохимическое производство метанола может быть организовано на десятках электростанций, работающих на природном газе. По технико-экономическим оценкам, себестоимость получаемого метанола и удельные капитальные затраты будут ниже тех величин, которые характеризуют современные заводы. Без дополнительных затрат на эти цели будут улучшены экологические показатели ТЭЦ и повышена надежность их обеспечения резервным топливом. Получаемый на нескольких ТЭЦ метанол-сырец и даже первичный метанольный продукт могут служить сырьем для последующей переработки на отдельном химическом производстве.

Окислительный предриформинг жирных газов

В настоящее время химическая переработка природного газа осуществляется путем его предварительной конверсии в синтез-газ в основном методом парового каталитического риформинга. Этот процесс

Макрокинетический анализ показал, что быстрые химические процессы в промышленных объемных реакторах смешения (емкостные аппараты с мощным перемешиванием, а также внутренними и внешними устройствами для циркуляции хладагента) протекают локально и нестационарно. В топахимическом аспекте зона реакции напоминает «факел», аналогичный наблюдаемому при реакции горения с градиентами температур, скоростей процесса, концентраций реагентов и т.д.

Таким образом, быстрые процессы, идущие в традиционных реакторах смешения или вытеснения, нестационарны, протекают в неизотермических условиях и плохо управляемы. Нет полного эффективного использования реакционного объема, возможности изменять температуру в реакторе по ходу процесса и т.д., а при полимеризации ввиду неизотермичности уменьшается ММ и уширяется ММР образующихся полимерных продуктов по сравнению с ожидаемыми.

Следует отметить, что при промышленном осуществлении быстрых химических реакций и массообменных физических процессов могут возникать дополнительные сложности при перемешивании жидких потоков, в первую очередь отличающихся плотностью и вязкостью, а также с требованиями безопасности при эксплуатации аппаратов с подвижными внутренними узлами при работе с высокотоксичными и взрывоопасными веществами.

При проведении быстрых химических жидкофазных реакций решения требуют, по меньшей мере, три проблемы: 1) необходимость весьма быстрого смешения двух и более реагентов (в идеальном варианте должно выполняться условие $\tau_{см} \ll \tau_x$, где $\tau_{см}$ и τ_x - характерные времена смешения и химической реакции соответственно); 2) время пребывания реагентов в зоне реакции $\tau_{пр}$ не должно быть значительно больше τ_x из-за наличия более медленных побочных реакций; 3) необходимость съема большого количества тепла реакции, выделяющегося в существенно малом объеме зоны реакции.

Многие проблемы оказалось возможным разрешить при создании в зоне реакции достаточно высокой турбулентности. Нами вначале были разработаны новые, не входящие в существующую классификацию аппаратов химической технологии реакторы - проточные трубчатые турбулентные аппараты (ТТА) цилиндрической конструкции - первое поколение малогабаритных высокопроизводительных трубчатых аппаратов, в которых высокий уровень турбулентности, а следовательно и характеристик смешения, создается исключительно за счет большой

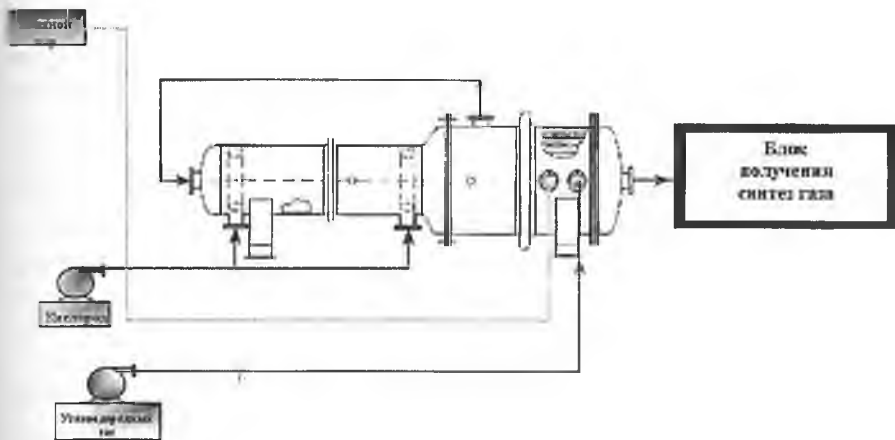


Рис. 12. Концептуальная схема узла окислительной конверсии C_2-C_4 углеводородов (окислительного преформинга)

Процесс может представлять практический интерес для переработки в синтез-газ жирных природных газов методом их паровой каталитической конверсии без стадии предварительной очистки от C_{2+} углеводородов, позволяя одновременно снизить затраты энергии на разогрев паро-углеводородной смеси. Кроме того, процесс может быть использован для окислительной очистки углеводородных газов от тяжелых алканов, после чего отходящие газы с низким содержанием C_{2+} углеводородов могут быть направлены для выработки электроэнергии в стандартные энергоустановки.

Некоторые перспективы технологии парциального окисления

В настоящее время технология парциального окисления углеводородных газов в оксигенаты не существует как промышленная технология. Именно с этим связаны основные проблемы ее дальнейшего развития. Многие технологические, инженерные и научные проблемы не решены потому, что пока нет спроса на соответствующие решения. Для сравнения, в разработку различных аспектов получения синтез-газа и процессов на его основе за последние годы ведущими нефтегазовыми компаниями вложены миллиарды долларов, в этой области трудятся десятки тысяч высококлассных специалистов. Неудивительно, что современные методы получения синтез-газа являют собой

пример наиболее технологически совершенных химических процессов.

Можно не сомневаться, что как только начнет набирать силу новая волна промышленного применения технологии парциального окисления, большинство технических проблем, сдерживающих или ограничивающих возможности данной технологии, будут успешно решены. А в ренессансе этой технологии нет сомнений, т.к. слишком велика потребность в простых малотоннажных технологиях переработки углеводородных газов, и в этом отношении у метода ПОММ пока нет реальных экономически и технологически приемлемых альтернатив.

Литература

1. *Азингер Ф.* Химия и технология парафиновых углеводородов. М.: Гос-топтехиздат, 1959. 623 с.
2. *Анисонян А.А., Гудков С.Ф., Епиколопан Н.С., Клейменов Н.А., Маркевич А.М., Налбандян А.Б., Сидоров А.П.* Газовая пром. 1957. №6.
3. *Арутюнов В.С., Басевич В.Я., Веденеев В.И.* Успехи химии. 1996. Т 65. №3. С.211.
4. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М. Наука, 1998.
5. *Бухгалтер Э.Б.* Метанол и его использование в газовой промышленности. М.: Недра, 1986. -238 с.
6. *Друскин Л.И.* Эффективное использование природного газа в промышленных установках. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1992.
7. *Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П.* Технология нефтехимического синтеза. Часть I. М.: Химия, 1973. - 446 с.
8. *Савченко В.И., Диденко Л.П., Шеверденкин Е.В., Рудаков В.М., Арутюнов В.С.* Хим. физ. 2005. Т.24. №9. С.76.
9. *Ситтиг М.* Процессы окисления углеводородного сырья. М.: Химия. 1970. -300 с.
10. Справочник современных процессов переработки газов 1992 г. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1992. №9. С.76.
11. *Mac Farlan A., Lin D.* In Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Girdwood, Alaska, 2001.
12. *Walker J.C., Malakoff H.L.* Oil & Gas J. 1946. V.45. No33. P.59.
13. *Weiss J.M.* Chemical Industries. Sept. 1941. XLIX, 3, P.348.
14. *Zamansky V.M., Loc Ho, Maly P.M., Seeker W.R.* 26-th Symposium (International) on Combustion/Combustion Institute, 1996. P.2125.

их охлаждения. Этот подход основан на изучении границ устойчивости при малых флуктуациях температуры.

Для изучения стабильности гомогенных реакторов при конечных возмущениях параметров используется метод функций Ляпунова (например, [3–7]). Следует отметить, что единого алгоритма построения функций Ляпунова не существует, и что в каждой конкретной задаче используются эвристические соображения для оценки критерия стабильности.

В случае хорошо изученной химической кинетики и адекватной математической модели процессов тепло- и массопереноса на основе обработки результатов численного моделирования могут быть установлены области параметров, обеспечивающих стабильность работы реального реактора (например, [8]).

В настоящее время основной метод оценки устойчивости работы неизотермических реакторов базируется на исследовании устойчивости по отношению к малым флуктуациям параметров [9, 10]. В случае гетерогенных систем, в рамках гипотезы взаимопроникающих континуумов [11], осуществляется переход к гомогенному приближению. Это дает возможность, при изучении стабильности дисперсных систем использовать хорошо развитый для гомогенных сред математический аппарат. Для гетерогенных систем, когда тепловыделяющими элементами являются частицы, гомогенное приближение существенно искажает интенсивность теплового взаимодействия жидкого флюида с дисперсной фазой. С целью корректного учета тепло- и массопереноса между сплошной и дисперсной фазами для объектов различных масштабов привлекается исследование взаимосвязанных задач на собственные значения [12, 13].

В данной работе изучается термическая стабильность реактора синтеза Фишера – Тропша с неподвижным слоем катализатора, находящегося в цилиндрическом корпусе, с поверхности которого тепло отводится кипящей под давлением водой в рубашке реактора. Создана лабораторная установка с компьютерной регистрацией температуры в 12 точках внутри реактора и водяной рубашке, а также давления воды и синтез-газа как на входе, так и выходе реактора. Подача синтез-газа осуществляется через масс-флоу контроллеры, работающие до 50 атм. Это обуславливает возможность проведения синтеза для больших конверсий и (или) нагрузках на катализатор при полном снятии тепла с внешней стенки реактора. Таким образом, обеспечивается проведение синтеза в стационарных условиях в широком диапазоне экспери-

ментальных условий и получение истинной картины работы катализатора, не осложненной отсутствием эффективного теплоотвода от внешней границы реактора.

Потеря тепловой стабильности реактора Фишера – Тропша приводит к резкому ухудшению состава продуктов синтеза (увеличивается доля метана) и к нарушению безопасности эксплуатации реактора. Существуют некоторые работы, теоретически рассматривающие эти проблемы. Например, исследуется [14] устойчивость реактора Фишера – Тропша барботажного типа в приближении гомогенной среды на основе теории бифуркаций системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Перспективы использования процесса Фишера–Тропша связаны как с использованием природного газа, угля, биоисточников углерода, так и с возможным способом утилизации нефтяного газа, содержание которого в поднимаемой нефти достигает 40–80 м³/т нефти. Жирный нефтяной газ содержит большое количество высокомолекулярных углеводородов в газообразном состоянии, из которых может быть получен синтез-газ – смесь CO и H₂ с последующим синтезом из этого газа жидких органических продуктов [15], представляющих коммерческую ценность. В настоящее время наиболее перспективным является использование кобальтсодержащих катализаторов, селективно образующих углеводороды.

В настоящей работе рассматриваются пористые частицы катализатора; учитываются диффузионное торможение компонентов синтез-газа внутри пор частиц, тепловые эффекты процесса синтеза, тепло- и массообмен между поверхностью частиц и образующимся жидким флюидом, который течёт в слое катализатора и состоит из газообразных, а также жидких продуктов синтеза. Учитывается также процесс отвода тепла с поверхности стенок цилиндрического реактора. Подход, предложенный в данной работе, позволяет при моделировании процессов тепло- и массопереноса в реакторе (макроуровень) детально учесть процессы, реализующиеся внутри непосредственно пористой частицы (микроуровень).

Потеря тепловой устойчивости реактора может произойти по двум сценариям.

Во-первых, каталитическая частица может потерять тепловую стабильность, что связано с преобладанием тепловыделения в объеме частицы над интенсивностью отвода тепла в слое. В этом случае неконтролируемый разогрев частиц приведет к потере тепловой устой-

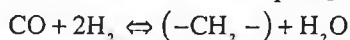
чивости всего реактора. Следует отметить, что процессы диффузионного торможения в порах частиц способствуют снижению скорости химических реакций и интенсивности тепловыделения.

Во-вторых, для реактора большого диаметра суммарная мощность тепловыделения в сечении может превзойти максимальную мощность, отводимую от стенок реактора в систему охлаждения. В этом случае первоначально произойдет разогрев продуктов синтеза в объеме реактора, который вызовет рост температуры частиц, усиление тепловыделения в их объеме и далее – тепловой взрыв всей системы.

Из общих условий стабильности в предельных случаях, полученных в настоящей работе, следуют критерии, позволяющие оценивать оба сценария потери устойчивости. Изучается также зависимость границ устойчивости от константы роста углеводородной цепи синтезируемых продуктов. Совместная тепловая устойчивость реакторов и каталитических частиц (гранул катализаторов), в порах которых проходят экзотермические реакции, в предложенной постановке исследована впервые.

УРАВНЕНИЯ ТЕПЛО - И МАССОПЕРЕНОСА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ

Используется простейшая схема образования продуктов синтеза на кобальтовых катализаторах [16]:



Рост углеводородной цепи осуществляется при полимеризации углеводородных радикалов $(-\text{CH}_2 -)$. Распределение продуктов синтеза по числу атомов углерода в молекуле зависит от константы роста углеводородной цепи α , значение которой определяется физико-химическими свойствами катализатора и давлением в реакторе [16, 17].

Рассматривается пористая частица, в объем которой из слоя поступает синтез-газ. Уравнения баланса концентрации компонентов синтез-газа в сферической частице имеют вид

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{CO}}^{(i)} \frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial r} \right) - C_{\text{CO}} \omega_{\text{FT}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{H}_2}^{(i)} \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial r} \right) - 2C_{\text{CO}} \omega_{\text{FT}} \quad (2)$$

Здесь C_{CO} , C_{H_2} – молярные концентрации оксида углерода и водорода, моль/м³; ω_{FT} – скорость расходования синтез-газа на единицу массы катализатора, моль/(кг·с); $C_{\text{кат}}$ – массовая концентрация кобальтового катализатора в объеме частицы, кг/м³; $D_{\text{CO}}^{(i)}$, $D_{\text{H}_2}^{(i)}$ – коэффициенты молекулярной диффузии компонентов синтез-газа внутри частицы; r – радиальная координата; t – время.

На внешней поверхности каталитической частицы диаметра d_p задаются условия диффузионного обмена с компонентами синтез-газа в слое между частицами

$$-D_{\text{CO}}^{(i)} \frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial r} = Sh_{\text{CO}} \frac{D_{\text{CO}}^{(g)}}{d_p} (C_{\text{CO}} - C_{\text{CO}}^{(g)}) \quad \text{при} \quad r = \frac{d_p}{2}, \quad (3)$$

$$-D_{\text{H}_2}^{(i)} \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial r} = Sh_{\text{H}_2} \frac{D_{\text{H}_2}^{(g)}}{d_p} (C_{\text{H}_2} - C_{\text{H}_2}^{(g)}) \quad \text{при} \quad r = \frac{d_p}{2}, \quad (4)$$

где $C_{\text{CO}}^{(g)}$, $C_{\text{H}_2}^{(g)}$ – концентрации компонентов синтез-газа в слое; $D_{\text{CO}}^{(g)}$, $D_{\text{H}_2}^{(g)}$ – коэффициенты диффузии водорода и оксида углерода; Sh_{CO} , Sh_{H_2} – критерии Шервуда.

В центре частицы концентрации удовлетворяют условиям симметрии

$$\frac{\partial C_{\text{CO}}}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C_{\text{H}_2}}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0. \quad (5)$$

Уравнение для температуры частицы катализатора T_p , с учетом объемного тепловыделения в результате синтеза, имеет вид

$$\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + \Delta W_{\text{FT}}, \quad \Delta W_{\text{FT}} = C_{\text{кат}} \omega_{\text{FT}} \Delta H_{\text{FT}}. \quad (6)$$

в котором ρ_p , c_p , λ_p – плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности пористой частицы; ΔW_{FT} – мощность тепловыделений в единице объема, Вт/м³; ΔH_{FT} – тепловой эффект реакций синтеза, Дж/моль.

Плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности пористой частицы являются эффективными параметрами, зависящими не только от теплофизических свойств собственно массивного материала частицы и ее порозности, но и от состава газообразных и жидких продуктов синтеза внутри частицы. В дальнейшем ρ_p , c_p , λ_p рассчитываются исходя из предположения, что внутри частицы находится только синтез-газ. На поверхности частицы реализуется конвективный теплообмен с окружающим жидким флюидом, имеющим температуру T_f :

$$-\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} = \alpha_p (T_p - T_f) \quad \text{при } r = \frac{d_p}{2}, \quad (7)$$

где $\alpha_p = \text{Nu}_p \lambda_f / d_p$ – коэффициент теплоотдачи частицы, омываемой жидким флюидом; λ_f – коэффициент теплопроводности жидкого флюида; Nu_p – число Нуссельта частицы.

В центре частицы задается условие симметрии

$$\frac{\partial T_p}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r = 0. \quad (8)$$

Скорость синтеза представляется простой эмпирической формулой [16], учитывающей парциальные давления СО и Н₂.

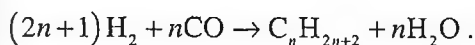
$$\omega_{\text{FT}} = \frac{k_{\text{FT}} P_{\text{H}_2}^\delta P_{\text{CO}}^\beta}{1 + a P_{\text{CO}}}, \quad k_{\text{FT}} = A_{\text{FT}} e^{-\frac{E_{\text{FT}}}{RT}}, \quad P_{\text{CO}} = P X_{\text{CO}}, \quad P_{\text{H}_2} = P X_{\text{H}_2}, \quad (9)$$

где P – давление в реакторе; P_{CO} , P_{H_2} – парциальные давления; X_{CO} , X_{H_2} – молярные концентрации; E_{FT} , A_{FT} – энергия активации и предэкспоненциальный множитель в аппроксимации Аррениуса для скорости химической реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Константы A_{FT} , E_{FT} , a , δ , β в (9) подбираются с учетом данных [16] и результатов экспериментов, проведенных в Объединённом центре исследований и разработок [18].

Более сложное выражение для описания химической кинетики синтеза на кобальтовых катализаторах предложено в [17].

Тепловой эффект реакций синтеза ΔH_{FT} в (6) рассчитывается исходя из условия образования парафиновых углеводородов



Мольное распределение продуктов синтеза зависит от числа атомов углерода n и описывается формулой Флори [14]

$$\varphi(n) = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}$$

Система уравнений баланса концентраций компонентов синтез-газа и температуры частиц (1) – (9) используется для анализа условий стабильности и численного моделирования нестационарного теплового поведения частиц.

УРАВНЕНИЯ ТЕПЛООБМЕНА В СЛОЕ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА

Уравнение для температуры жидкого флюида в слое тепловыделяющих частиц записываем без учета конвективного переноса тепла в аксиальном направлении. Это является допустимым приближением, так как вследствие невысокой скорости реакций синтеза расход синтез-газа мал, и интенсивность конвекции тепла в аксиальном направлении реактора ниже, чем перенос тепла за счет теплопроводности в сечении реактора:

$$\rho_f c_f \varepsilon \frac{\partial T_f}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_f \varepsilon \frac{\partial T_f}{\partial r} \right) + \varepsilon A_p \alpha_p (T_p - T_f), \quad (10)$$

где ρ_f , c_f , λ_f – плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности жидкого флюида в слое; A_p – удельная поверхность частиц в единице объема слоя катализатора, m^2/m^3 .

Плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности жидкого флюида зависят от состава жидких и газообразных продуктов в реакторе, которые в свою очередь определяются константой роста цепи α . Объемная концентрация межфазной поверхности A_p связана с площадью поверхности частиц s_p и объемом частиц v_p :

$$A_p = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{s_p}{v_p},$$

где ε – порозность слоя.

Для частиц сферической формы имеем:

$$A_p = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{6}{d_p}. \quad (11)$$

На поверхности цилиндрического реактора диаметром D_r задается условие конвективного теплоотвода в водяную рубашку

$$-\lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial r} = \alpha_r (T_f - T_o) \quad \text{при} \quad r = D_r/2, \quad (12)$$

где α_r – коэффициент теплоотдачи от стенки реактора к водяной рубашке; T_o – температура охлаждающей воды.

В центре реактора выполняется условие симметрии

$$\frac{\partial T_f}{\partial r} = 0 \quad \text{при} \quad r = 0. \quad (13)$$

Система уравнений (10)–(13) служит для исследования термической устойчивости реактора с тепловыделяющими частицами. С целью получения критериев, обеспечивающих стабильную работу системы, необходимо перейти к безразмерной форме уравнений тепло- и массопереноса частиц и реактора.

БЕЗРАЗМЕРНАЯ ФОРМА УРАВНЕНИЙ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

Для приведения уравнений (1)–(13) к безразмерному виду вводим безразмерную температуру частицы и флюида:

$$\theta_p = \frac{T_p - T_o}{T_p^* - T_o}, \quad \theta_f = \frac{T_f - T_o}{T_p^* - T_o},$$

где T_p^* – начальная температура частиц.

Пространственным масштабом для уравнения температуры в реакторе (10) служит радиус реактора $D_r/2$:

$$r^* = \frac{2r}{D_r}.$$

Безразмерное время связано с масштабом реактора и коэффициентом температуропроводности жидкого флюида a_f

$$\tau = \frac{ta_f}{(D_r/2)^2}, \quad a_f = \frac{\lambda_f}{\rho_f c_f}.$$

В безразмерных переменных уравнение для температуры флюида (10) и граничные условия (12), (13) принимают вид

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial \tau} = \Delta^* \theta_f + A_p^* (\theta_p - \theta_f), \quad \Delta^* \theta_f = \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial \theta_f}{\partial r^*} \right) \quad (14)$$

$$-\frac{\partial \theta_f}{\partial r^*} = Bi_r \theta_f \text{ при } r^* = 1, \quad \frac{\partial \theta_f}{\partial r^*} = 0 \text{ при } r^* = 0, \quad (15)$$

в котором $A_p^* = \alpha_p A_p (D_r/2)^2 / \lambda_f$ – безразмерный коэффициент, описывающий тепловое взаимодействие между частицами и флюидом в слое; $Bi_r = \alpha_r (D_r/2) / \lambda_f$ – критерий Био, характеризующий теплоотдачу с поверхности реактора в систему охлаждения; Δ^* – оператор Лапласа в цилиндрической системе координат.

При приведении к безразмерному виду уравнения для температуры каталитических частиц (6) пространственным масштабом является радиус частицы

$$r^{**} = \frac{2r}{d_p}$$

В результате перехода к безразмерным переменным получаем нестационарное уравнение и систему граничных условий для температуры частицы

$$\frac{\partial \theta_p}{\partial \tau} = \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{a_p}{a_f} \right) (\Delta^{**} \theta_p + W_{fr}^*) \Delta^{**} \theta_p = \frac{1}{r^{**2}} \frac{\partial}{\partial r^{**}} \left(r^{**2} \frac{\partial \theta_p}{\partial r^{**}} \right), \quad (16)$$

$$\frac{\partial \theta_p}{\partial r^{**}} = 0 \text{ при } r^{**} = 0,$$

$$-\frac{\partial \theta_p}{\partial r^{**}} = Bi_p (\theta_p - \theta_f) \text{ при } r^{**} = 1, \quad (17)$$

где $a_p = \lambda_p / (\rho_p c_p)$ – коэффициент температуропроводности частицы;

$Bi_p = \alpha_p (d_p/2)/\lambda_p$ – критерий Био (теплоотдача между частицей и флюидом); Δ^{**} – оператор Лапласа в сферической системе координат.

Безразмерная мощность тепловыделений в (16) равна

$$W_{FT}^* = \frac{\Delta H_{FT} C_{cat} \omega_{FT} (d_p/2)^2}{\lambda_p (T_p^* - T_s)} \quad (18)$$

Безразмерный критерий (18) пропорционален отношению суммарной мощности тепловыделений в объеме частицы к потоку тепла, снимаемого с поверхности частицы за счет теплопроводности.

Безразмерные концентрации оксида углерода и водорода определяются как

$$\varphi_{CO} = \frac{C_{CO}^{(g)} - C_{CO}}{C_{CO}^{(g)}}, \quad \varphi_{H_2} = \frac{C_{H_2}^{(g)} - C_{H_2}}{C_{H_2}^{(g)}}.$$

Уравнения массопереноса компонентов синтез-газа (1), (2) и граничные условия (3) – (5) в безразмерных переменных имеют вид

$$\frac{\partial \varphi_{CO}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{CO}^{(s)}}{a_f} \right) (\chi_{CO} \Delta^{**} \varphi_{CO} + \Omega_{CO}^*) \quad (19)$$

$$\frac{\partial \varphi_{H_2}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{H_2}^{(s)}}{a_f} \right) (\chi_{H_2} \Delta^{**} \varphi_{H_2} + 2\Omega_{H_2}^*) \quad (20)$$

$$\chi_{CO} \frac{\partial \varphi_{CO}}{\partial r^{**}} + Sh_{CO} \varphi_{CO} = 0, \quad \chi_{H_2} \frac{\partial \varphi_{H_2}}{\partial r^{**}} + Sh_{H_2} \varphi_{H_2} = 0 \quad \text{при } r^{**} = 1 \quad (21)$$

$$\frac{\partial \varphi_{CO}}{\partial r^{**}} = 0, \quad \frac{\partial \varphi_{H_2}}{\partial r^{**}} = 0 \quad \text{при } r^{**} = 0. \quad (22)$$

Здесь $\chi_{CO} = D_{CO}^{(i)}/D_{CO}^{(s)}$, $\chi_{H_2} = D_{H_2}^{(i)}/D_{H_2}^{(s)}$ – отношение коэффициентов диффузии газовых компонентов внутри пористой частицы и в слес.

Безразмерные скорости расходования синтез-газа в (19), (20) равны

$$\Omega_{CO}^* = \frac{C_{cat} \omega_{FT} (d_p/2)^2}{D_{CO}^{(s)} C_{CO}^{(g)}}, \quad \Omega_{H_2}^* = \frac{C_{cat} \omega_{FT} (d_p/2)^2}{D_{H_2}^{(s)} C_{H_2}^{(g)}} \quad (23)$$

Безразмерные критерии (23) пропорциональны отношению суммарной скорости расходования компонента синтез-газа внутри пористой

частицы к потоку массы, подводимой к поверхности частицы в результате диффузии.

УРАВНЕНИЯ ДЛЯ МАЛЫХ ФЛУКТУАЦИЙ

Уравнения и граничные условия (14)–(23) описывают нестационарные процессы тепло- и массопереноса в реакторе. С целью изучения устойчивости реактора по отношению к малым изменениям температур флюида и частицы, а также концентраций синтез-газа внутри частицы записываем систему уравнений для флуктуаций

$$\frac{\partial \delta \theta_f}{\partial \tau} = \Delta^* \delta \theta_f + A_p^* (\delta \theta_p - \delta \theta_f), \quad (24)$$

$$\frac{\partial \delta \theta_p}{\partial \tau} = \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{a_p}{a_f} \right) (\Delta^{**} \delta \theta_p + \delta W_{\text{FT}}^*), \quad (25)$$

$$\frac{\partial \delta \varphi_{\text{CO}}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{CO}}^{(s)}}{a_f} \right) (\chi_{\text{CO}} \Delta^{**} \delta \varphi_{\text{CO}} + \delta \Omega_{\text{CO}}^*), \quad (26)$$

$$\frac{\partial \delta \varphi_{\text{H}_2}}{\partial \tau} = \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{\text{H}_2}^{(s)}}{a_f} \right) (\chi_{\text{H}_2} \Delta^{**} \delta \varphi_{\text{H}_2} + 2 \delta \Omega_{\text{H}_2}^*). \quad (27)$$

Вариации мощности тепловыделений δW_{FT}^* и скорости расходования компонентов синтез-газа $\delta \Omega_{\text{CO}}^*$, $\delta \Omega_{\text{H}_2}^*$ рассчитываются в линейном приближении по флуктуациям параметров (формулы (A3)–(A5) в Приложении А).

С целью упрощения граничного условия (17) на поверхности частицы вводим относительную флуктуацию температуры частиц и флюида $\delta \theta_{pf} = \delta \theta_p - \delta \theta_f$. Учитывая, что пространственный масштаб изменения флуктуации температуры флюида существенно больше, чем пространственный масштаб изменения температуры внутри частицы, переписываем уравнение (25) и граничное условие на поверхности частицы (17) для $\delta \theta_{pf}$:

$$\frac{\partial \delta \theta_{pf}}{\partial \tau} = -\frac{\partial \delta \theta_f}{\partial \tau} + \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{a_p}{a_f} \right) (\Delta^{**} \delta \theta_{pf} + \delta W_{\text{FT}}^*), \quad (28)$$

$$\frac{\partial \delta \theta_{pf}}{\partial r^{**}} + Bi_p \delta \theta_{pf} = 0 \quad \text{при } r^{**} = 1.$$

При росте температуры частицы концентрация синтез-газа в частице снижается, поэтому решение уравнений (24)–(28) ищем в виде

$$\begin{aligned} \delta \theta_{pf} &= \delta \theta_{pf}^{\circ} e^{\gamma r}, \quad \delta \theta_f = \delta \theta_f^{\circ} e^{\gamma r}, \\ \delta \varphi_{co} &= \delta \varphi_{co}^{\circ} e^{\gamma r}, \quad \delta \varphi_{H_2} = \delta \varphi_{H_2}^{\circ} e^{\gamma r} \end{aligned} \quad (29)$$

Здесь величины с верхним индексом $^{\circ}$ представляют начальные флуктуации. В результате подстановки (29) в систему уравнений (24)–(28) с учетом результатов решения задач на собственные значения (Приложение Б), получаем систему однородных линейных уравнений связывающую начальные значения флуктуаций

$$\begin{aligned} &\left\{ \gamma + \left(\frac{D_r}{d_r} \right)^2 \left(\frac{a_r}{a_f} \right) \left[\sigma_r^2 - w_{rT}^* \frac{T_r^* - T_r}{T_r^*} \frac{E_{rT}}{RT_r^*} \right] \right\} \delta \theta_{pf}^{\circ} + \\ &+ \left\{ \gamma - \left(\frac{D_r}{d_r} \right)^2 \left(\frac{a_r}{a_f} \right) w_{rT}^* \frac{T_r^* - T_r}{T_r^*} \frac{E_{rT}}{RT_r^*} \right\} \delta \theta_f^{\circ} + \\ &+ \left(\frac{D_r}{d_r} \right)^2 \left(\frac{a_r}{a_f} \right) w_{rT}^* s_{co} \delta \varphi_{co}^{\circ} + \left(\frac{D_r}{d_r} \right)^2 \left(\frac{a_r}{a_f} \right) w_{rT}^* s_{H_2} \delta \varphi_{H_2}^{\circ} = 0, \end{aligned} \quad (30)$$

$$-A_p^* \delta \theta_{pf}^{\circ} + (\gamma + \sigma_r^2) \delta \theta_f^{\circ} = 0, \quad (31)$$

$$\begin{aligned} &\left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{co}^{(s)}}{a_f} \right) \omega_{co}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{rT}}{RT_p^*} \delta \theta_{pf}^{\circ} + \\ &\left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{co}^{(s)}}{a_f} \right) \omega_{co}^* \frac{T_p^* - T_r}{T_p^*} \frac{E_{rT}}{RT_p^*} \delta \theta_f^{\circ} - \\ &- \left\{ \gamma + \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{co}^{(s)}}{a_f} \right) (\chi_{co} \sigma_{co}^2 + \omega_{co}^* s_{co}) \right\} \delta \varphi_{co}^{\circ} - \\ &- \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{co}^{(s)}}{a_f} \right) \omega_{co}^* s_{H_2} \delta \varphi_{H_2}^{\circ} = 0, \end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
& 2 \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{H_2}^{(s)}}{a_f} \right) \omega_{H_2}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*} \delta \theta_{rf}^* + \\
& + 2 \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{H_2}^{(s)}}{a_f} \right) \omega_{H_2}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*} \delta \theta_f^* + \\
& - \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{H_2}^{(s)}}{a_f} \right) \omega_{H_2}^* s_{CO} \delta \varphi_{CO}^* - \\
& - \left\{ \gamma + \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 \left(\frac{D_{CO}^{(s)}}{a_f} \right) (\chi_{H_2} \sigma_{H_2}^2 + \omega_{H_2}^* s_{H_2}) \right\} \delta \varphi_{H_2}^* = 0, \quad (33)
\end{aligned}$$

где σ_p^2 , σ_r^2 , σ_{CO}^2 , $\sigma_{H_2}^2$ — квадраты собственных значений (Приложение Б).

Условие существования нетривиальных решений системы (30)–(33) заключается в равенстве нулю детерминанта системы. Начальные флуктуации температуры будут затухать во времени при $\gamma < 0$.

АНАЛИЗ КРИТЕРИЕВ УСТОЙЧИВОСТИ

Расчет детерминанта системы (30)–(33) может быть проведен только численным путем. Однако существует ряд предельных ситуаций, когда получаются простые выражения для границ тепловой устойчивости.

Случай одиночной частицы без учета диффузионного сопротивления имеет место при выполнении следующих условий: $\varepsilon \rightarrow 1$, $\delta \theta_f^* = 0$,

$s_{CO} = s_{H_2} = 0$, $\omega_{CO}^* = \omega_{H_2}^* = 0$. В результате из уравнения (30) получаем

$$\left[\gamma + \left(\sigma_p^2 - w_{FT}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*} \right) \right] \delta \theta_p^* = 0 \quad (34)$$

Условие отрицательности показателя γ в (34) накладывает ограничения на мощность тепловыделений

$$w_{FT}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*} \leq \sigma_p^2. \quad (35)$$

Из (35) и анализа решения задачи на собственные значения (Приложение Б) следует, что при правой части неравенства (35), большей предельного значения $\sigma_p^2 \approx 9.35$, независимо от величины теплоотдачи с поверхности частицы температура частицы будет монотонно расти во времени.

Учет диффузионного торможения для одиночной частицы также приводит к простому выражению для границы тепловой устойчивости. Лимитирующим фактором является диффузия СО, имеющего коэффициент молекулярной диффузии меньше, чем у H_2 . Из уравнений (30) и (32) при выполнении условий $\varepsilon \rightarrow 1$, $\delta\theta_f^* = 0$, $s_{H_2} = 0$, $\omega_{H_2}^* = 0$ находим неравенство, обеспечивающее затухание начальных флуктуаций

$$w_{FT}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*} \leq \sigma_p^2 \left(1 + \omega_{CO}^* \frac{s_{CO}}{\chi_{CO} \sigma_{CO}^2} \right). \quad (36)$$

Из сравнения (35) и (36) видно, что учет диффузионного торможения повышает тепловую стабильность каталитической частицы.

Перейдем к анализу устойчивости реактора. Критерий устойчивости реактора без учета диффузионного торможения внутри частицы следует из уравнений (30) и (31) при выполнении условий

$$s_{CO} = s_{H_2} = 0 \text{ и } \omega_{CO}^* = \omega_{H_2}^* = 0$$

$$Q_{FT}^* \leq \frac{\sigma_r^2 \sigma_r^2}{\sigma_r^2 + A_p^*}, \quad Q_{FT}^* = w_{FT}^* \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*}. \quad (37)$$

Для частиц сферической формы имеем

$$A_p^* = \frac{3}{2} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \left(\frac{D_r}{d_p} \right)^2 Nu_p. \quad (38)$$

При $\varepsilon \rightarrow 1$ из (37) и (38) следует случай одиночной частицы без диффузионного торможения (35). Для достаточно широкого реактора $D_r \gg d_p$ получаем $A_p^* \gg \sigma_r^2$ и из (37) следует ограничение на мощность тепловыделений

$$\left(\frac{3}{2} \frac{\lambda_f}{\lambda_p} \frac{Nu_p}{\sigma_p^2} \right) \left[\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\Delta H_{FT} C_{cat} \omega_{FT}^* (D_r/2)^2}{\lambda_f (T_p^* - T_o)} \right] \left(\frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{FT}}{RT_p^*} \right) \leq \sigma_r^2. \quad (39)$$

В выражении (39) можно выделить сомножители, имеющие ясный физический смысл. Первый сомножитель в круглых скобках слева представляет отношение тепловых потоков внутри частицы и во флюиде, параметр σ_c^* учитывает теплоотдачу при обтекании частицы. Второй сомножитель в квадратных скобках слева пропорционален отношению мощности тепловыделений в сечении реактора к тепловому потоку, снимаемому за счет теплопроводности с периметра реактора. Третий сомножитель в круглых скобках слева пропорционален производной по температуре от уравнения Аррениуса для скорости химической реакции (9). Критерий (39) обобщает полученные ранее в гомогенном приближении выражения [1, 2] для критической мощности тепловыделений. Для дисперсных систем (39) учитывает индивидуальные параметры частиц и особенности распределения температуры внутри частиц.

В случае, если левая часть в (39) становится больше $\sigma_c^* \approx 5.45$ (Приложение Б), то тепловой взрыв произойдет при любой величине теплоотдачи в систему охлаждения.

На рис. 1 показана область стабильных значений приведенных тепловыделений Q_{FT}^* для реактора. Если величина Q_{FT}^* лежит выше области, ограниченной куполом, то температура реактора будет неконтролируемой.

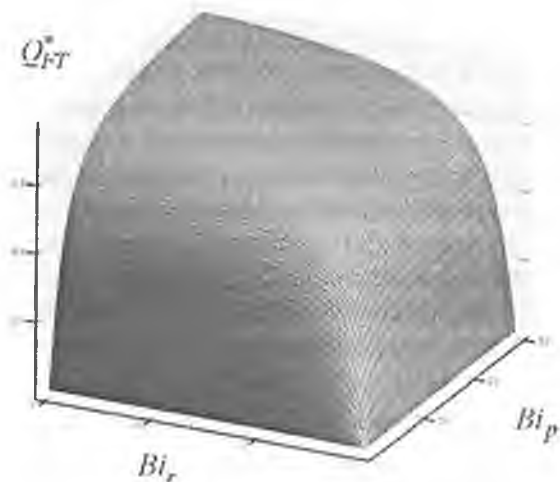


Рис. 1. Область устойчивых значений приведенного тепловыделения в реакторе как функция от значений параметров Био для частиц и реактора

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

С целью проверки эффективности полученных критериев стабильности (35) и (36) были проведены расчеты нестационарного поведения каталитической гранулы в реакторе синтеза Фишера – Тропша. В настоящей работе мы ограничимся только сравнением полученных критериев (35) и (36) с результатами численных исследований устойчивости одиночной частицы в условиях реактора и проиллюстрируем влияние диффузионного торможения на тепловую устойчивость частиц. В связи с этим в последующем изложении под температурой T подразумевается температура реактора. В дальнейшем будут проанализированы результаты численного моделирования нестационарного поведения реактора с учетом процессов тепло- и массопереноса внутри слоя частиц и с учетом отвода тепла в кипящую водяную рубашку, а также результаты сопоставления с оценками стабильности по формулам (36) и (39).

Величина теплового эффекта реакций синтеза существенно зависит от константы продолжения цепи (параметра Шульца–Флори). На рис.

2 показано распределение массовой концентрации продуктов синтеза $\varphi_m(n)$, полученной из распределения Флори, от числа атомов углерода в молекуле n .

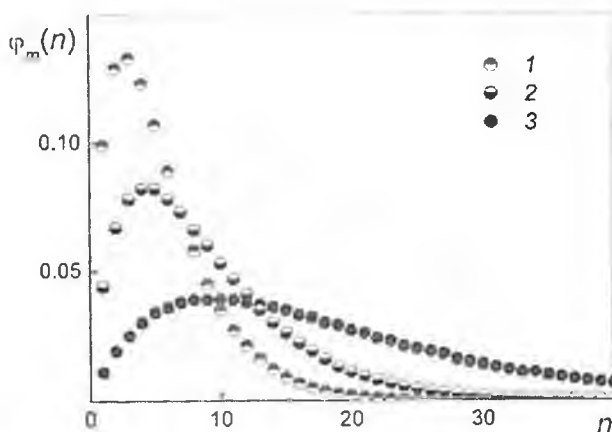


Рис. 2. Массовое распределение продуктов синтеза в зависимости от величины константы продолжения цепи: 1 - $\alpha = 0.7$, 2 - 0.8, 3 - 0.9.

С ростом параметра α максимум распределения массовой концентрации продуктов синтеза сдвигается в область более тяжелых углеводородов, что приводит к росту тепловых эффектов. Были разработаны методики расчета теплофизических свойств тяжелых парафиновых углеводородов с числом атомов углерода выше 20. Методы расчета вязкости, теплопроводности, диффузии [19] требуют данных о термодинамических критических параметрах тяжелых углеводородов. Критические параметры определялись на основе аппроксимаций, рекомендованных в литературе [20]. Кривые фазового равновесия жидкость-пар рассчитывались по корреляции Ли-Кеслера [21]. Состав газообразных и жидких продуктов находился в зависимости от константы продолжения цепи, температуры и давления в реакторе. Теплофизические свойства жидкого флюида рассчитывались в гомогенном приближении. На основе одномерной стационарной модели реактора определялись константы, входящие в выражение для скорости синтеза η .

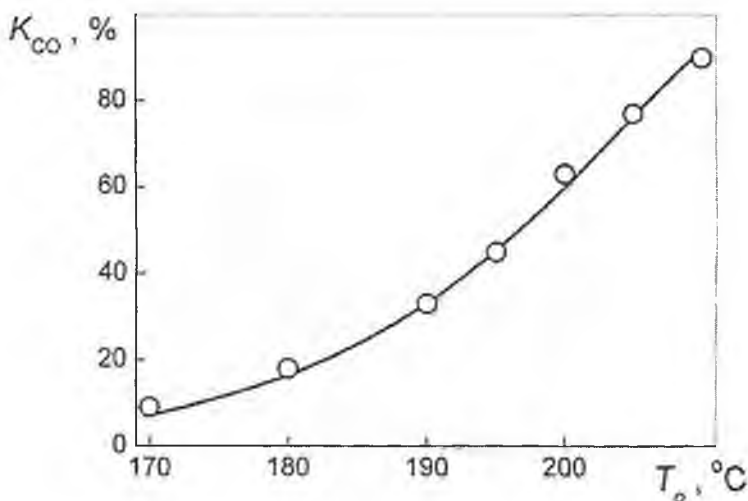


Рис. 3. Степень конверсии СО в зависимости от температуры реактора. Линия – расчет по (9), точки – экспериментальные данные ЮРД центра [18] ($P = 2$ МПа, число обратных часов реактора 1000 ч^{-1})

На рис. 3 представлено сопоставление расчётных и экспериментальных значений степени конверсии оксида углерода K_{CO} от температуры проведения реакции. Эти и дальнейшие расчеты проведены для условий синтеза в реакторе Объединённого центра исследований и разработок (ЮРД-центра) [18] при давлении синтез-газа 2 МПа. Пористость частицы катализатора с составом 20%Со/носитель принималась равной 0.4. Коэффициент теплопроводности пористой частицы рассчитывался по формуле Максвелла. Пористость слоя каталитических частиц равнялась 0,6.

На основе системы уравнений и граничных условий (1)–(9) моделировались нестационарные процессы тепло- и массопереноса внутри пористой каталитической частицы ($\chi_{CO} = \chi_{H_2} = 0,05$). Расчет проводился для временного интервала $t_e = 50 \text{ с}$, начальная температура частиц была на 10°C выше, чем у флюида.

На рис. 4 показан пример изменения во времени распределения температуры и концентрации СО внутри частицы. В этом случае температура частицы возвращается к стационарному распределению.

Видно, что повышение температуры частицы вызывает снижение концентрации CO , что объясняется увеличением скорости реакций синтеза и диффузионным торможением внутри пористой частицы.

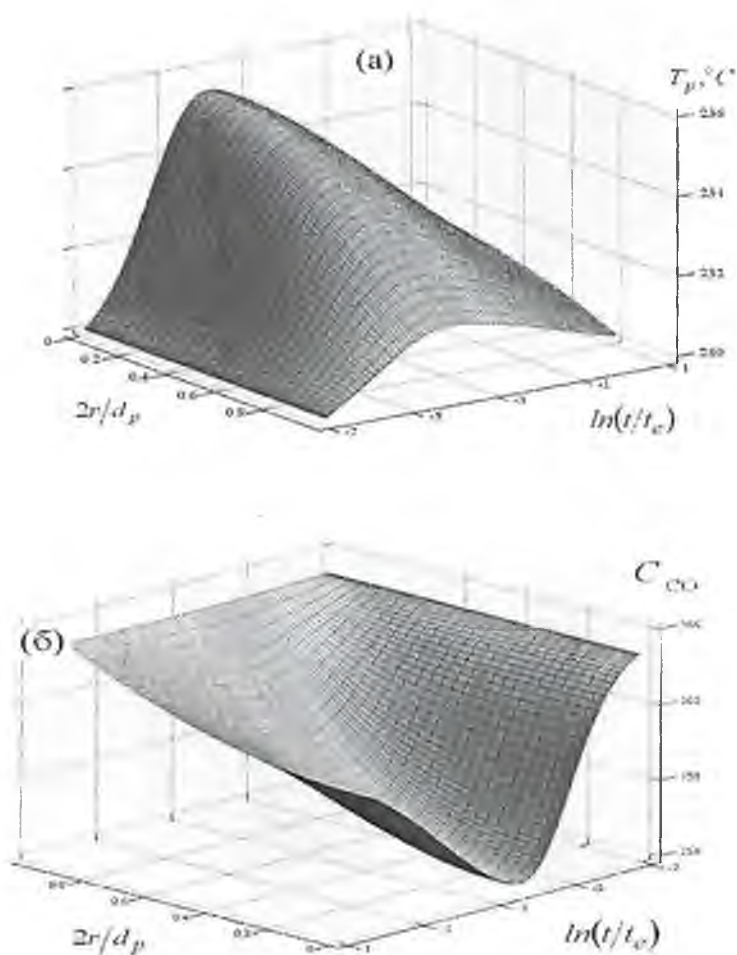


Рис. 4. Устойчивое поведение температуры при $\alpha = 0,8$: а – распределение температуры частицы во времени и по радиусу; б – распределение концентрации оксида углерода во времени и по радиусу частицы $d_p = 2 \text{ мм}$, $T_a = 220 \text{ }^\circ\text{C}$

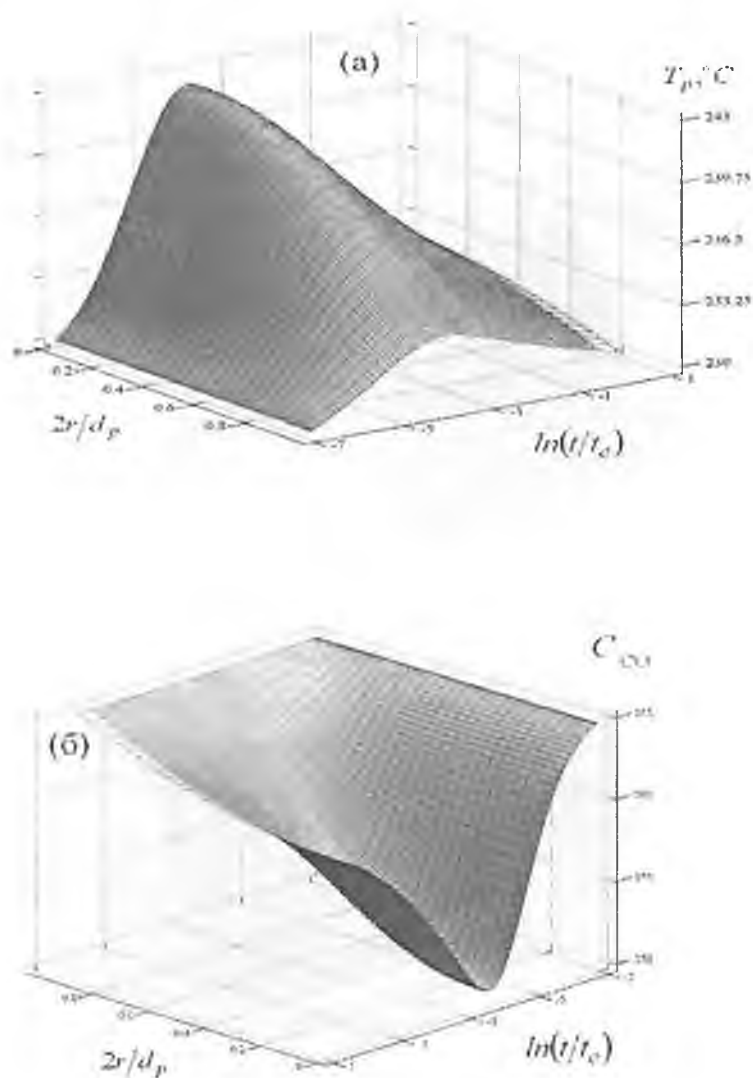


Рис.5. Устойчивое поведение температуры при $\alpha = 0,9$: *a* – распределение температуры частицы во времени и по радиусу; *б* – распределение концентрации оксида углерода во времени и по радиусу частицы $d_p = 2$ мм, $T_{\infty} = 220$ $^{\circ}\text{C}$,

Рост мощности тепловыделений, связанной с увеличением константы продолжения цепи приводит к большему разогреву частицы (рис. 5) и к более заметному снижению концентрации синтез-газа внутри частицы.

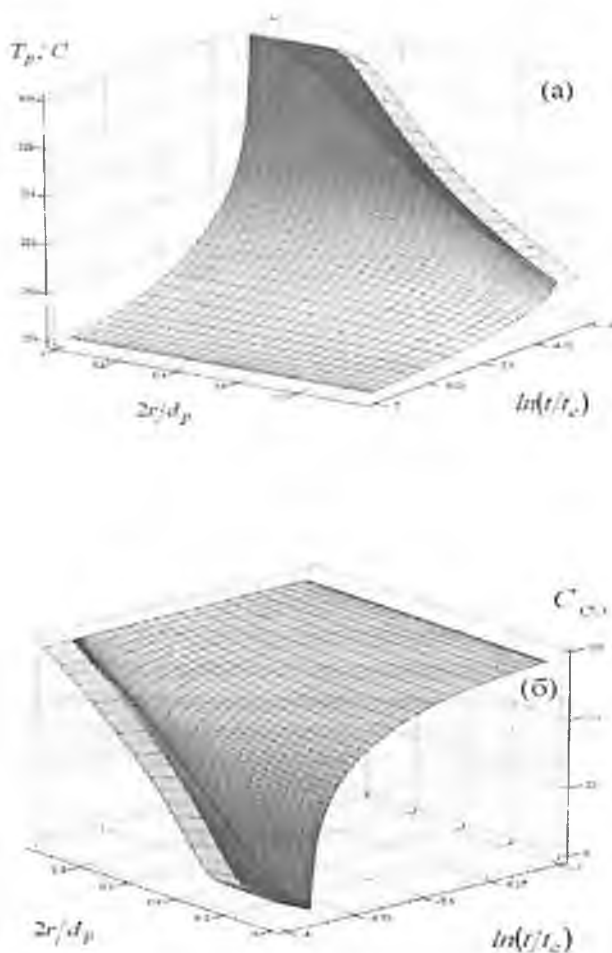


Рис. 6. Неустойчивое поведение температуры: а – распределение температуры частицы во времени и по радиусу; б – распределение концентрации оксида углерода во времени и по радиусу частицы $d_p = 2$ мм, $T_u = 240$ °С,

Пример теплового взрыва частицы катализатора иллюстрируется на рис. 6. В данном случае увеличение температуры реактора приводит к неконтролируемому росту температуры. Концентрация синтез-газа внутри частицы падает до нуля.

Как следует из 18, безразмерная мощность тепловыделений увеличивается с ростом размера каталитических частиц. На рис. 7 показаны рассчитанные по (35), (36) с учетом формул Приложения А предельные диаметры частиц катализатора, при превышении которых наступает тепловой взрыв.

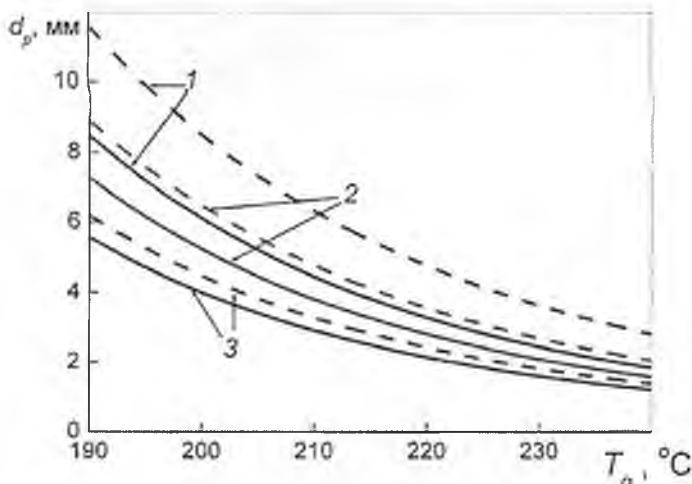


Рис. 7. Зависимость критического размера частиц катализатора от температуры реактора при различных значениях параметра продолжения цепи. Сплошные кривые – без учета диффузионного торможения, штриховые – с учетом диффузионного торможения: 1 – $\alpha = 0,7$; 2 – $0,8$; 3 – $0,9$.

Видно, что увеличение температуры синтеза вызывает снижение критического размера частиц. Размер частиц уменьшается также при увеличении доли более тяжелых продуктов синтеза. Диффузионное торможение внутри пористой частицы приводит к стабилизации теплового режима и увеличению критического размера частиц.

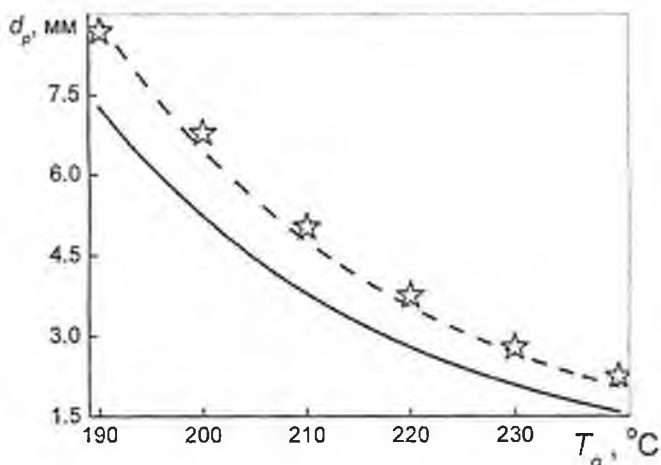


Рис. 8. Сопоставление оценок критического диаметра каталитических частиц (кривые) с результатами численного эксперимента (точки). Сплошные кривые – без учета диффузионного торможения, штриховые – с учетом диффузионного торможения

Результаты сопоставления оценок критического диаметра частиц, рассчитанных по (35) и (36) с данными численного моделирования, когда частица теряет тепловую устойчивость, показаны на рис. 8.

Видно, что оценки критериев тепловой стабильности для одиночной частицы с учетом диффузионного сопротивления удовлетворительно согласуются с результатами численных экспериментов и могут использоваться при проектировании и эксплуатации реакторов Фишера–Тропша с фиксированным слоем катализатора.

Проведённое на основании вышеприведённых уравнений численное моделирование протекания процесса Фишера–Тропша (рис.9) показало очень хорошую корреляцию с экспериментальными данными, что является указанием на правильность представленной модели.

Нам удалось экспериментально наблюдать в виде осциллирующего процесса (по давлению синтез-газа и, соответственно, скоростям реакции) режим, реализующийся при малом температурном возмущении системы. Автотермический процесс каталитического превращения сорбированного и находящегося в порах гранулы синтез-газа в жидкие и газообразные углеводороды приводит к небольшому росту температуры (рис.10).

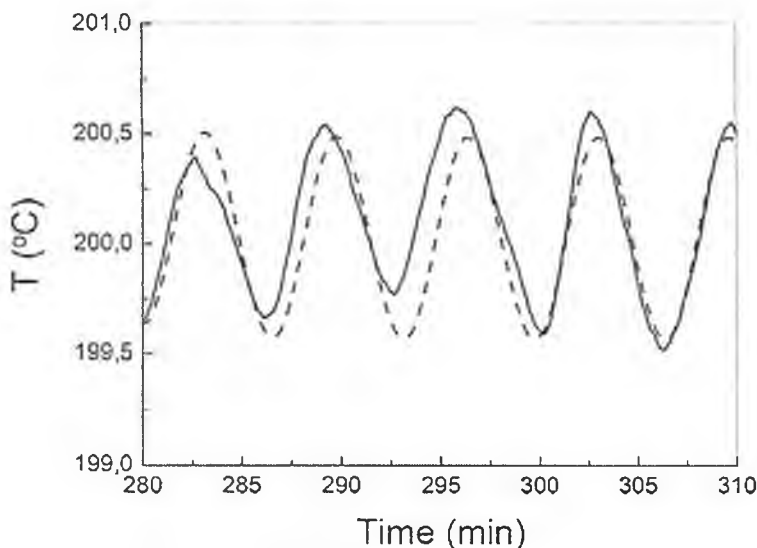


Рис. 9. Осциляция температуры в реакторе Фишера–Тропша по результатам численного моделирования (пунктирная линия) и эксперимента (сплошная)

При этом потребление синтез-газа возрастает настолько, что давление в системе незначительно снижается по сравнению с давлением, задаваемым регулятором. Это сопровождается истощением внутри гранулы реагентов, которые диффузионно-контролируемо поступают к реакционным центрам. Снижение суммарного тепловыделения в реакции возвращает систему в исходное состояние и, после установления адсорбционного равновесия, – к новому циклу. Таким образом, наблюдается антибатный по температуре и давлению колебательный процесс. Следует отметить абсолютное совпадение (рис.10) положения максимумов температуры в слое катализатора и минимумов давления синтез-газа. Если бы падение-возрастание давления было вызвано режимом функционирования масс-флоу контроллера, то такого совпадения не было бы или наблюдались бы симбатные изменения. Это однозначно подтверждает обусловленность колебаний давления изменением суммарной скорости диффузионно-контролируемого процесса и температурной осцилляцией.

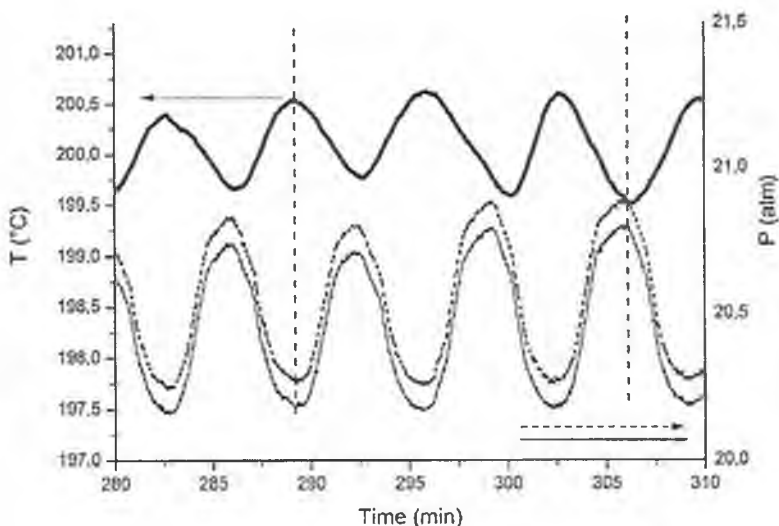


Рис. 10. Антибатная осцилляция (экспериментальные данные) давления и температуры в реакторе Фишера-Тропша. Кривые изменения давления относятся к синтез-газу на входе в реактор (верхняя пунктирная линия) и выходе из него (нижняя сплошная линия)

ЛАБОРАТОРНЫЙ СТЕНД С РЕАКТОРОМ ФИШЕРА – ТРОПША И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Развитие в «Объединённом центре исследований и разработок» работ по проведению синтеза Фишера-Тропша привело к ясному пониманию того, что для адекватного исследования и эксплуатации разрабатываемых катализаторов необходимо преодоление так называемого «конверсионного барьера». В общем случае [23], повышение температуры синтеза способствует сдвигу селективности процесса Фишера-Тропша в сторону образования полностью гидрированных углеводородов с короткими цепями. Это соответствует ожидаемому из термодинамических соображений. Следует отметить, что селективность по метану растёт существенно быстрее, чем для остальных продуктов. Интегрально конверсионный барьер выразится в неконтролируемом росте температуры внутри реактора и резком ухудшении селективно-

сти процесса по образованию жидких углеводородов, нежелательном увеличении количества метана и диоксида углерода.

Анализ экспериментальных и литературных данных показывает, что, в конечном итоге, «проблема конверсионного барьера» – это проблема эффективного теплоотвода как внутри реактора, так и с его внешней поверхности, а не специфических физико-химических свойств каталитической композиции.

Для промышленных реакторов [24, 25, 26] с неподвижным слоем катализатора проблемы теплосъёма решаются различными путями за счёт конструктивных особенностей, уменьшения диаметра и увеличения длины реакционной трубки, организации газовых потоков, рецикла жидких продуктов, разбавления синтез-газа инертном (азотом), испарением при орошении жидким флюидом, например пентаном [27]. Существует три основных типа реактора синтеза Фишера–Тропша – с фиксированным слоем катализатора, сларри-реактор и реактор с псевдооживленным катализатором в газовом или циркулирующем жидкостном потоке. Вместе с тем, весьма перспективным может оказаться использование мембранного реактора [28, 29] и недавно предложенных [30] gas lift recycle reactor и monolithic reactors.

Нами, без реализации на данном этапе исследований интенсификации теплопереноса внутри реактора, решалась более простая технологически, но критичная для всего остального, проблема внешнего теплоотвода и регулирования нагрева реактора для поддержания постоянной температуры проведения реакции.

Известно, что наиболее распространёнными вариантами внешнего принудительного теплоотвода являются:

- съём избыточного тепла высокотемпературным жидким носителем при его протокe в рубашке реактора при атмосферном давлении;
- увеличение конвективного переноса при обребрении излучающей поверхности;
- теплоотвод взвешенным в газовом потоке слоем твёрдого носителя;
- Съём тепла перегретым паром при повышенном давлении;
- Съём тепла за счёт его расходования в процессе фазового перехода.

Наиболее привлекательным для сильно экзотермичного процесса синтеза Фишера–Тропша является достаточно просто осуществляемый и позволяющий увеличить съём тепла в несколько десятков раз процесс фазового превращения перегретой воды. Находящаяся под

определённым давлением вода при превышении равновесной для этого состояния температуры вскипает. Расходуемая на процесс кипения энергия уносится в токе теплоносителя или образующегося пара, одновременно перемешивая выделяющимися пузырьками слой жидкости и обеспечивая равномерность теплосъёма. Снижение температуры за счёт кипения воды обеспечивает прекращение вскипания и реализацию обратной связи, обеспечивая автоподдержание требуемого режима при сохранении заданного в системе давления.

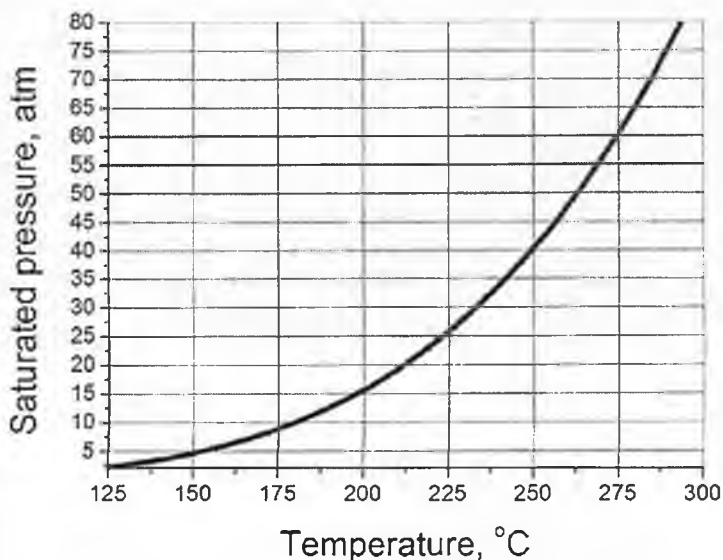


Рис. 11. Значения равновесных давлений паров воды в зависимости от температуры

На рис.11 показаны данные по равновесным значениям давления паров воды в зависимости от температуры, рассчитанные по уравнению Lee-Kessler. Видно, что изменение давления в системе до 80 атм обеспечивает регулирование в области значений 125-300°C, находящихся в диапазоне температур проведения синтеза Фишера-Тропша. Выделяющееся в процессе химических превращений тепло снимается при его расходовании на испарение жидкости (воды). На рис.12 представлен общий вид сконструированного и изготовленного стенда на две параллельные установки синтеза Фишера-Тропша.

Новые газовые проекты

Проект	Страна	Ожидаемый объем поставок (40 м³ контейнеров)	Ожидаемые года реализации
DARWIN	Австралия	150-200	2008-2009
CIMAREX	США	150-200	2009-2010
NORTH FIELD-2	Катар	500	2009-2010
SKIKDA-1	Алжир	300	2005-2007
SKIKDA-2	Алжир	300	2011
ARZEW-2	Алжир	600	2010
ARZEW-3	Алжир	600	2014
ARZEW-4	Алжир	600	2018
ARZEW-5	Алжир	600	2020
КОВЫКТА	Россия	250-2800	2010-2030
Все проекты		от 4050 до 6700	2008-2030



Текущее мировое потребление гелия в 2007 г – 6700÷7000 контейнеров

торе осуществляется термопарами, сигнал которых через усилитель подаётся на аналого-цифровой преобразователь и далее программно обрабатывается компьютером. Специально разработанная программа (рис.13) позволяет, кроме фиксации температуры и давления в режиме реального времени с записью на компьютер, управлять работой реле через цифро-аналоговый преобразователь с регистрацией всех технологических параметров.

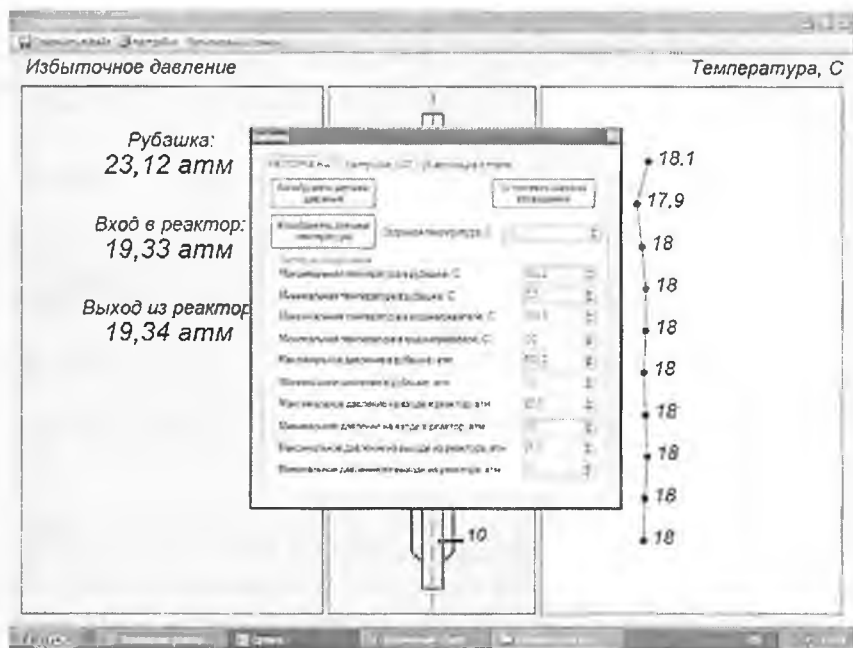


Рис. 13. Интерфейс программы управления реактором, нагревателем и регистрации экспериментальных данных

Найденные параметры регулирования обеспечивают стабильность работы реактора в диапазоне меньше, чем $0,5^{\circ}\text{C}$. Такой высочайший уровень поддержания температурного режима реакции сохраняется вплоть до 99,9% конверсии CO и нагрузках по синтез-газу до 4000ч^{-1} .

Исследования каталитической активности стандартного и оптимизированного по геометрии и физико-химическим свойствам кобальтового катализатора синтеза Фишера-Тропша на разработанном стенде в оптимальных условиях показало (табл.1), что при правильной организации процесса в целом возможна резкая интенсификация показателей

и достижение экстраординарно высокой производительности по жидким углеводородам C_{5+} – вплоть до $450 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}$.

Таблица 1

Каталитические параметры процесса Фишера-Тропша для реактора с неподвижным слоем катализатора

Параметр	Обычный реактор с фиксированным слоем	Обычный реактор с фиксированным слоем и оптимизир. гранулами	Реактор с оптимизир. фиксированным слоем и оптимизир. гранулами
Давление (МПа)	2	2	2
Температура (T_{max}) реакции ($^{\circ}\text{C}$), соответствующая оптимальному сочетанию активности и селективности	230	260	230
Конверсия CO (%)	79	78	71
Максимальная производительность по жидким углеводородам ($\text{кг/м}^3 \cdot \text{ч}$)	95	320	450

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована устойчивость к малым флуктуациям температуры и концентрации реактора с тепловыделяющими каталитическими частицами. Полученные критерии стабильности отражают процессы тепло- и массопереноса внутри пористых частиц в условиях экзотермических реакций, а также теплоотдачу с внешней поверхности реактора в систему охлаждения. Результаты численного моделирования нестационарного теплообмена отдельной гранулы в условиях реактора удовлетворительно согласуются с оценками критериев устойчивости. Создан лабораторный реактор с охлаждением за счёт фазового перехода «вода-пар», обеспечивающего эффективный отвод тепла от стенок реактора; его эксплуатация позволяет прогнозировать работу элемента промышленного реактора. Данные численного моделирования процесса коррелируют с экспериментальными эффектами и позволяют оптимизировать синтез Фишера-Тропша с получением производительности по жидким углеводородам вплоть до $450 \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

В этом разделе собраны формулы для вычисления вариаций скорости расходования реагентов и мощности тепловыделений. Вариация скорости расходования реагентов (9) в приближении линейном по флуктуациям параметров равна

$$\delta\omega_{\text{FT}} = -C_{\text{CO}}^{(s)} \frac{\partial\omega_{\text{FT}}}{\partial C_{\text{CO}}} \delta\varphi_{\text{CO}} - C_{\text{H}_2}^{(s)} \frac{\partial\omega_{\text{FT}}}{\partial C_{\text{H}_2}} \delta\varphi_{\text{H}_2} + (T_p^* - T_o) \frac{\partial\omega_{\text{FT}}}{\partial T} \delta\theta_p. \quad (\text{A1})$$

В результате подстановки в (A1) формул (9), получаем

$$\delta\omega_{\text{FT}} = \omega_{\text{FT}}^* \left(-s_{\text{CO}} \delta\varphi_{\text{CO}} - s_{\text{H}_2} \delta\varphi_{\text{H}_2} + \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{\text{FT}}}{RT_p^*} \delta\theta_p \right). \quad (\text{A2})$$

Здесь ω_{FT}^* — скорость химической реакции, вычисленная по формулам (9) для первоначальной температуры частиц T_p^* . Коэффициенты s_{CO} и s_{H_2} в (A2) равны

$$s_{\text{CO}} = \left(\beta - \frac{aP_{\text{CO}}}{1 + aP_{\text{CO}}} \right) (1 - X_{\text{CO}}), \quad s_{\text{H}_2} = \delta (1 - X_{\text{H}_2}).$$

Вариации безразмерных параметров δW_{FT}^* , $\delta\Omega_{\text{CO}}^*$, $\delta\Omega_{\text{H}_2}^*$ в уравнениях (24) и (25) имеют вид

$$\delta W_{\text{FT}}^* = w_{\text{FT}}^* \left(-s_{\text{CO}} \delta\varphi_{\text{CO}} - s_{\text{H}_2} \delta\varphi_{\text{H}_2} + \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{\text{FT}}}{RT_p^*} \delta\theta_p \right), \quad (\text{A3})$$

$$w_{\text{FT}}^* = \frac{\Delta H_{\text{FT}} C_{\text{cat}} \omega_{\text{FT}}^* (d_p/2)^2}{\lambda_p (T_p^* - T_o)},$$

$$\delta\Omega_{\text{CO}}^* = \omega_{\text{CO}}^* \left(-s_{\text{CO}} \delta\varphi_{\text{CO}} - s_{\text{H}_2} \delta\varphi_{\text{H}_2} + \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{\text{FT}}}{RT_p^*} \delta\theta_p \right), \quad (\text{A4})$$

$$\omega_{\text{CO}}^* = \frac{C_{\text{cat}} \omega_{\text{FT}}^* (d_p/2)^2}{D_{\text{CO}}^{(s)} C_{\text{CO}}^{(s)}},$$

$$\delta\Omega_{\text{H}_2}^* = \omega_{\text{H}_2}^* \left(-s_{\text{CO}} \delta\varphi_{\text{CO}} - s_{\text{H}_2} \delta\varphi_{\text{H}_2} + \frac{T_p^* - T_o}{T_p^*} \frac{E_{\text{FT}}}{RT_p^*} \delta\theta_p \right), \quad (\text{A5})$$

$$\omega_{H_2}^* = \frac{C_{cat} \omega_{FT}^0 (d_p/2)^2}{D_{H_2}^{(g)} C_{H_2}^{(g)}}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

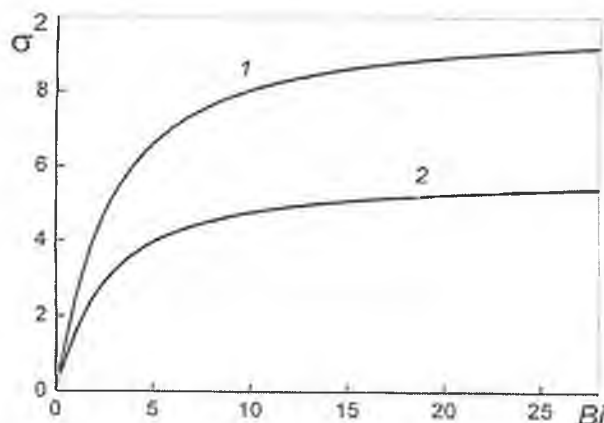


Рис. 14. Зависимость квадрата первого собственного значения от параметра Био: 1 – частица, 2 – реактор

В этом приложении представлены результаты решения задач на собственные значения для цилиндра и сферы в условиях конвективного теплообмена. Для флуктуаций температуры в реакторе и в частице имеем задачу на собственные значения (см., например, [22])

$$\Delta \theta + \sigma^2 \theta = 0, \quad \left. \frac{d\theta}{dr} \right|_{r=0} = 0, \quad \left(\frac{d\theta}{dr} + Bi\theta \right) \Big|_{r=1} = 0$$

Здесь оператор Δ – оператор Лапласа в цилиндрической или сферической системах координат.

В работе построен простой устойчивый численный алгоритм для расчета любого числа корней характеристических уравнений задачи на собственные значения. Термическая стабильность определяется первыми (минимальными) собственными значениями σ^2 . На рис. 14 показаны зависимости квадратов первых собственных значений от параметров Био реактора и частицы. Численно установлено, что для

больших параметров Био величины σ_r^2 и σ_p^2 стремятся к предельным значениям $\sigma_r^2 \approx 5.45$, $\sigma_p^2 \approx 9.35$. Отметим, что собственное значение σ_p соответствует распределению температуры в объеме частицы, а собственное значение σ_r – распределению температуры в сечении реактора.

Авторы выражают благодарность всем сотрудникам Лаборатории новых материалов Объединённого центра исследований и разработок, принимавшим участие в реализации испытательного стенда синтеза Фишера–Тропша и в проведении каталитических экспериментов.

Литература

1. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
3. Warden R. B., Aris R., Amundson N. R. An Analysis of Chemical Reactor Stability and Control—VIII: The Direct Method of Lyapunov. Introduction and Applications to Simple Reactions in Stirred Vessels// Chemical Engineering Science. 1964. V. 19. N. 3. P. 149–172.
4. Strozzi F., Alo's M.A., Zaldi'var J.M. A Method for Assessing Thermal Stability of Batch Reactors by Sensitivity Calculation Based on Lyapunov Exponents: Experimental Verification // Chemical Engineering Science. 1994. V. 49. N 24. Pt. 2. P. 5549–5561.
5. Dubljevic S., Kazantzis N. A new Lyapunov Design Approach for Nonlinear Systems Based on Zubov's method// Automatica . 2002. V. 38 P. 1999–2007.
6. Özkan L., Kothare M.V. Stability Analysis of A Multi-Model Predictive Control Algorithm with Application to Control of Chemical Reactors // Journal of Process Control. 2006 V. 16. N 2. P. 81–90.
7. Himmelsbach W., Houlton D., Ortlieb D., Lovallo M. New Advances in Agitation Technology for Exothermic Reactions in Very Large Reactors // Chemical Engineering Science. 2006. V. 61. N 9. P. 3044–3052.
8. Monti F. Rate & Temperature Diagrams for Preventing Decomposition or Side Reactions in Liquid-Liquid Semibatch Reactors // Chemical Engineering Science. 2006. V. 61. N 10. P. 3068–3078.

9. Pao V. Asymptotic Stability of Reaction-Diffusion Systems in Chemical Reactor and Combustion Theory// Journal of Mathematical Analysis and Applications. 1981. V. 82. N 2. P. 503–526.
10. Drake J.A., Radke C. J., Newman J. Transient Linear Stability of a Simons-Process Gas-Liquid Electrochemical Flow Reactor Using Numerical Simulations //Chemical Engineering Science. 2001. V. 56. N 20. P. 5815–5834.
11. Рахматулин Х.А. Основы газодинамики взаимопроникающих движений сжимаемой среды // ПММ. 1956. Т. 20. № 2. С. 184–195.
12. Efendiev M., Hebermehl G., Lasser R. Generalized Necessary Scaling Condition and Stability of Chemical Reactors with Several Educts. Preprint No. 699, Weierstraß Institut für Angewandte Analysis und Stochastik. Berlin 2001. 16p.
13. Chakraborty S., Balakotaiah V. Multi-Mode Low-Dimensional Models for Non-Isothermal Homogeneous and Catalytic Reactors // Chemical Engineering Science. 2004. V. 59. N. 17. P. 3695–3724.
14. Song H.-S., Ramkrishna D., Trinh S., Espinoza R.L. Wright H., Multiplicity and Sensitivity Analysis of Fischer-Tropsch Bubble Column Slurry Reactors: Plug-Flow Gas and Well-Mixed Slurry Model // Chemical Engineering Science. 2003. V. 58. N 12. P. 2759–2766.
15. Сторч Г., Голамбек Н., Андерсон Р. Синтез углеводов из окиси углерода и водорода. М.: Издательство, 1954.
16. Iglesia, E., Reyes, S. C., Soled, S. L. Reaction-Transport Selectivity Models and the Design of Fischer-Tropsch Catalysts. Chapter 7 in Computer Aided Design of Catalysts (Becker R.E., Pereira C.J., Eds.) Marcel Dekker. New York. 1993. P. 199–257.
17. Kirillov V. A., Khanaev V. M., Meshcheryakov D., Fadeev S.I., Luk'yanova R. G. Numerical Analysis of Fischer-Tropsch processes in reactors with a slurried catalyst bed // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 1999. V. 33. P. 270–278.
18. Крылова А.Ю., Митберг Э.Б., Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Михайлова Я.В., Свидерский С.А. Синтез углеводов из СО и Н₂ как способ утилизации природного и попутного газов// Всерос. научная конф. «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (левинтеровские чтения) Самара 2006. с.73-74
19. Рид Р. Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Справочное пособие. Л.: Химия, 1982. 592 с.
20. Soave G.S. Estimation of the critical constants of heavy hydrocarbons for

- their treatment by the Soave–Redlich–Kwong equation of state // *Fluid Phase Equilibria*. 1998. V. 143. P. 29–35.
21. Lee B.I, Kesler M.G. A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States // *AIChE Journal*. 1975. V. 21. N3. P. 510–536.
 22. Арсенин В.Я. Методы математической физики и специальные функции. М.: Наука, 1974. 432с.
 23. Dry M.E. , *Catalysis Today* 71 (2002) 227–241
 24. Burtron H. Davis, *Catalysis Today* 71 (2002) 249–300
 25. Dawid J. Duvenhage*, Terry Shingles Synthol reactor technology development, *Catalysis Today* 71 (2002) 301–305
 26. Wenping Ma1, Yunjie Ding2, Victor H. Carreto Vázquez, Dragomir B. Buku ,*Applied Catalysis A: General* 268 (2004) 99–106
 27. T.M. Stark, Pentane energy transfer medium in gas conversion, US Patent 5 409 960 (25 April 1995).
 28. Roland Dittmeyer*, Karel Svajda, and Martin Reif A review of catalytic membrane layers for gas/liquid reactions *Topics in Catalysis*, Vol. 29, Nos. 1–2, May 2004
 29. U.S. Department of Energy, Small Business Innovation Research Program, Novel membrane reactor for Fischer-Tropsch synthesis
 30. Ronald M. de Deugd, Freek Kapteijn, Jacob A. Moulijn ,Trends in Fischer–Tropsch reactor technology —opportunities for structured reactors ,*Topics in Catalysis* Vol. 26, N. 1–4, December 2003

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ C_2 - C_4 КИСЛОРОДОМ, ХИМИЧЕСКИ ЗАПАСАЕМЫМ НА КАТАЛИЗАТОРЕ.

В.В. Синельников, Н.С. Телегина, Г.Н. Баева, А.Ю. Стахеев
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Введение

Окислительное превращение низших парафинов углеводородного сырья в ценные продукты является одной из самых актуальных исследовательских задач благодаря возможности создания новых более дешевых и экологически чистых процессов. Процесс окислительного дегидрирования (ОДГ) пропана представляет значительный интерес для реализации в промышленности в качестве альтернативы используемым в настоящее время методам получения пропилена. Однако существует ряд проблем, ограничивающих широкое применение данного процесса. С одной стороны, пропан – воздушная смесь – взрывоопасна в широком интервале концентраций. С другой – селективность процесса значительно снижается при высоких конверсиях пропана вследствие дополнительного доокисления целевых продуктов реакции до CO_2 и H_2O кислородом газовой фазы. В связи с этим, наряду с разработкой более селективных и активных катализаторов, большой интерес представляет проведение реакций каталитического окисления в циклическом (периодическом) окислительно-восстановительном режиме, т.е. при поочередной подаче реагентов на катализатор [1]. Данный подход позволяет осуществлять окисление углеводородов кислородом, предварительно запасенным на катализаторе, в отсутствие O_2 в газовой фазе, что может значительно увеличить селективность процесса [2]. Также поочередная подача кислорода и пропана устраняет образование взрывоопасной смеси.

Перспективными, с точки зрения проведения в периодическом режиме, являются такие процессы, как конверсия метана в синтез-газ, окислительная конденсация метана с образованием более тяжёлых углеводородов [3], окислительное дегидрирование этана или пропана до этилена, пропилена соответственно [4], а также окисление бутана до малеинового ангидрида [5].

Однако при проведении реакции в циклическом режиме производительность ОДГ пропана становится функцией количества запасенного кислорода и активности катализатора. Первая проблема может быть решена путем введения в состав катализатора компонента, обладаю-

щего высокой емкостью по кислороду. Увеличение скорости реакции может быть достигнуто в результате введения в состав катализатора активного дегидрирующего компонента, например Pt.

Перспективными соединениями в качестве компонентов, запасующих кислород, могут быть использованы оксиды различных типов металлов. Классическим представителем оксидов, используемых в качестве компонента, способного запастись кислородом, является CeO_2 . В связи с этим, оксид церия широко применяется в катализаторах тройного действия для очистки выхлопных газов в качестве кислородного буфера[6]. Следует, однако, отметить, что емкость по кислороду других оксидов редкоземельных металлов малоисследованна. Поэтому в данной работе была предпринята попытка оценить эту величину для оксидов La, Pr и Nd.

Другим интересным классом оксидов являются оксиды металлов II группы вследствие их способности образовывать пероксиды [7, 8]. Это связано с тем, что пероксидные структуры могут являться хорошим источником кислорода для процессов селективного окисления [9].

Третья группа компонентов, потенциально способных запастись кислородом, включает оксиды переходных металлов (Fe_2O_3 и TiO_2). Эти оксиды способны запастись кислородом, изменяя валентное состояние металлов (т.е. $\text{TiO}_2 \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3$, или $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{FeO}$ переходы).

Целью настоящей работы является исследование процесса окислительного дегидрирования алканов (на примере пропана) в режиме переменной подачи углеводорода и кислорода на катализатор.

Основными этапами исследования являлись:

- 1) определение емкости катализаторов по кислороду с использованием реакции окисления монооксида углерода – нахождение систем с максимальным количеством запасенного кислорода, способного обратимо вступать в реакцию с углеводородами;
- 2) изучение динамики образования продуктов реакции на разных стадиях процесса;
- 3) изучение каталитических свойств систем в ОДГ пропана в зависимости от природы запасующего кислород компонента.

Экспериментальная часть

Приготовление катализаторов

Были исследованы каталитические системы следующего состава: 1%Pt/15% M_xO_y /Al₂O₃, где M_xO_y – CeO₂, La₂O₃, Pr₆O₁₁, Nd₂O₃, BaO, SrO, ZnO, Fe₂O₃, TiO₂, а также катализатор сравнения 1%Pt/Al₂O₃.

Катализаторы состава 1%Pt/15% M_xO_y /Al₂O₃ (где M = Ce, La, Pr, Nd, Ba, Sr, Zn, Fe) готовили совместной пропиткой по влагоемкости оксида алюминия (Марка Sasol, $S_{БЭТ}$ = 184 м²/г) водным раствором, содержащим $M_x(NO_3)_y$ и H₂PtCl₆.

Систему состава 1%Pt/15%TiO₂/Al₂O₃, готовили в две стадии:

- 1) пропитка Al₂O₃ раствором C₁₂H₂₈O₄Ti в изопропиловом спирте. Высушенные образцы прокаливали в токе воздуха при 600°C в течение 2 час.;
- 2) пропитка полученного на первой стадии TiO₂/Al₂O₃ водным раствором H₂PtCl₆;

Катализатор состава 1%Pt/Al₂O₃ готовили пропиткой Al₂O₃ ($S_{БЭТ}$ = 184 м²/г) водным раствором H₂PtCl₆.

Все катализаторы сушили при комнатной температуре на воздухе. Затем образцы прокаливали в токе воздуха при 600°C в течение 2 час. скорость подъема температуры – 0,5°C/мин. Далее прокаленные образцы восстанавливали в токе H₂ при 400°C в течение 2 час., скорость подъема температуры 2°C/мин.

Исследование каталитических свойств образцов

Исследование каталитических свойств образцов в циклическом режиме подачи реагентов проводили на проточной каталитической установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Периодическое изменение состава смеси на входе в реактор осуществляли при помощи электромагнитных клапанов 1-3, управляемых с компьютера 4, путем добавления в основной поток азота потоков воздуха, пропана или азота. Для того чтобы избежать скачков давления в системе при открывании клапанов, была использована система из двух клапанов на каждой из газовых линий. Объемная скорость на всех стадиях процесса составляла 12 000 ч⁻¹.

Кварцевый реактор 7 (внутренний диаметр – 7 мм) с образцом катализатора 9 помещали в печь 6. Управление температурным режимом в печи и контроль температуры в слое катализатора осуществлялись контроллером температуры 11 при помощи задающей 5 и контролирующей 10 термопар. Материал термопар – хромель-алюмель. Для бо-

лес равномерного распределения температуры по высоте реактора на слой катализатора помещался слой кварцевых гранул 8. Концентрацию CO_2 и CO на выходе из реактора определяли с помощью газоанализаторов 12 и 13, оснащенных ИК-датчиками. Общее количество углеводородов ($\Sigma \text{C}_x\text{H}_y$) в газовой смеси измерялось газоанализатором 14, оборудованным пламенно-ионизационным детектором (рис. 1). Точный состав смеси углеводородов определялся хроматографически 15. Разделение анализируемой пробы проводили на набивной колонке ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) длиной 2 м. при температуре 100°C , что позволяло разделить смесь следующих компонентов: CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 и C_3H_8 . Для того чтобы усреднить состав газовой смеси и нивелировать скачки концентраций, вызванные изменением состава смеси на входе в реактор, отбор пробы на анализ осуществляли из емкости 16. Время пребывания газовой смеси в емкости составляло ~ 15 мин.

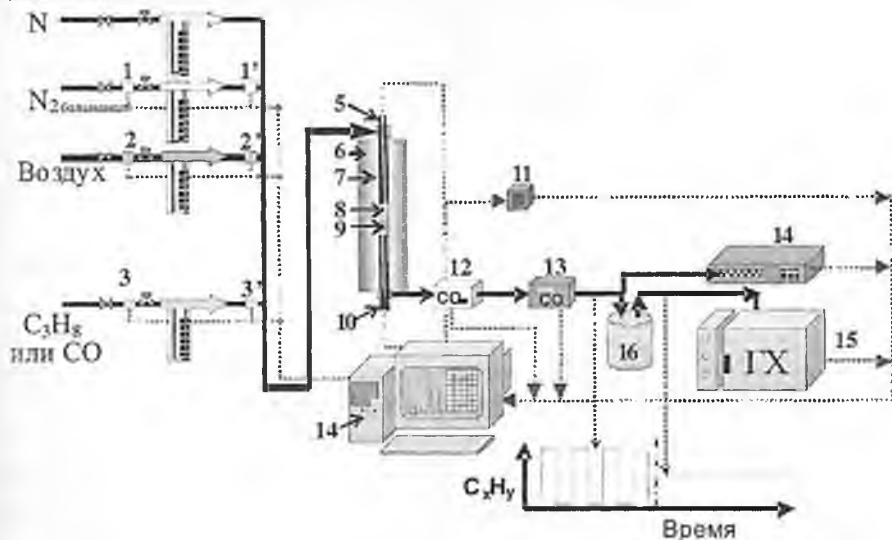


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки исследования каталитических свойств образцов в циклическом режиме:

1-1'; 2-2'; 3-3' – электромагнитные клапаны; 4 – персональный компьютер; 5 – управляющая термопара; 6 – печь; 7 – кварцевый реактор; 8 – кварцевый слой; 9 – слой катализатора; 10 – контролирующая термопара; 11 – контроллер температуры; 12 – газоанализатор по CO_2 ; 13 – газоанализатор по CO ; 14 – газоанализатор по углеводородам; 15 – ГХ; 16 – усредняющая емкость

Один окислительно-восстановительный цикл состоял из следующих стадий (рис. 2):

- 1) обработка катализатора в токе воздуха в течение 40 с. На этой стадии происходило накопление кислорода на катализаторе;
- 2) подача 20-секундного импульса N_2 с целью удаления кислорода из газовой фазы и слабосвязанного кислорода с поверхности катализатора;
- 3) подача 20-секундного импульса газовой смеси, содержащей 17% C_3H_8 в N_2 ;
- 4) подача 20-секундного импульса N_2 для удаления продуктов реакции предыдущей стадии.

Далее цикл повторялся.

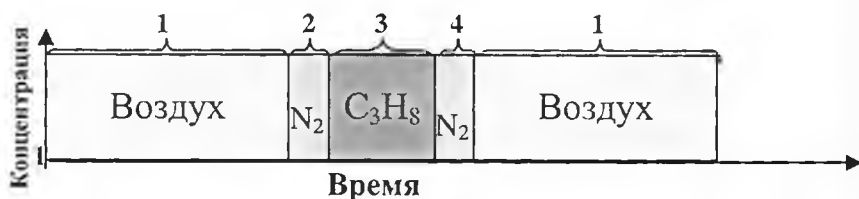


Рис. 2. Принципиальная схема осуществления одного окислительно-восстановительного цикла

Расчет основных параметров процесса был основан на материальном балансе по углероду.

Изучение динамики образования продуктов реакции

На данной стадии исследований была предпринята попытка исследовать динамику процесса окислительного дегидрирования пропана в условиях попеременной подачи реагентов. Процесс был исследован на примере катализаторов $1\%Pt/Al_2O_3$ и $1\%Pt/15\%ZnO/Al_2O_3$ при $500^\circ C$. Измерение концентраций пропана и продуктов реакции в режиме on-line осуществлялось с помощью ИК-газоанализатора GASMET DX 4000.

Один окислительно-восстановительный цикл состоял из четырех стадий: 1) стадия запасаания кислорода – 200 сек.; 2) стадия продувки – 50 сек.; 3) стадия окисления пропана запасенным кислородом – 400 сек.; 4) стадия продувки – 50 сек. Далее цикл повторялся.

Сравнительное исследование емкости по кислороду катализаторов с использованием реакции окисления монооксида углерода

Методика сравнительного исследования емкости по кислороду катализаторов с использованием реакции окисления монооксида углерода была следующей:

- 1) обработка образца в токе воздуха в течение 100 сек. при температуре исследования. На этой стадии происходило накопление кислорода на катализаторе;
- 2) подача 60-секундного импульса N_2 при температуре исследования с целью удаления кислорода из газовой фазы и слабосвязанного кислорода с поверхности катализатора;
- 3) подача импульса газовой смеси, содержащей 3000 ppm CO в N_2 , в течение 1000 сек.;
- 4) подача 60-секундного импульса N_2 для удаления продуктов реакции предыдущей стадии.

Изменение состава смеси на входе в реактор осуществляли при помощи электромагнитных клапанов 1 – 3, путем добавления в основной поток азота потоков монооксида углерода, воздуха или азота.

Образец помещали в кварцевый реактор с внутренним диаметром – 7 мм. Концентрацию CO и CO_2 на выходе из реактора определяли с помощью газоанализаторов 12 и 13, оснащенных ИК-датчиками.

Количество запасенного кислорода определялось в соответствии со стехиометрией уравнения реакции окисления монооксида углерода по количеству CO, вступающего в реакцию с химически связанным кислородом катализатора в отсутствие кислорода в газовой фазе ($CO + O_{ox} = CO_2$).

Поскольку использованные в работе газоанализаторы позволяли определить концентрацию и CO и CO_2 , количество запасенного кислорода определялось как по количеству вступившего в реакцию монооксида углерода, так и по количеству образовавшегося в результате реакции диоксида углерода. Результаты обоих методов хорошо совпадали.

Результаты и их обсуждение

Сравнительное исследование емкости по кислороду катализаторов с использованием реакции окисления монооксида углерода

Измерение емкости по кислороду систем $1\%Pt/15\%M_xO_y/Al_2O_3$ (где M_xO_y – CeO_2 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , BaO , SrO , ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2) и $1\%Pt/Al_2O_3$ проводили при 300, 350 и 400°C.

Представляет существенный интерес проведение анализа динамики окисления CO запасенным на катализаторе кислородом. Типичные экспериментальные данные представлены для систем, содержащих оксиды редкоземельных металлов (рис.3). Хорошо видно, что при *восстановлении катализатора монооксидом углерода в изотермическом режиме* можно выделить быструю (примерно первые 250 сек.) и более медленную (вплоть до 1 часа) стадии образования диоксида углерода. Можно предположить, что резкое замедление скорости образования CO_2 (скорости восстановления образца) может быть связано с тем, что после восстановления поверхности, протекающего с большой скоростью, процесс начинает лимитироваться диффузией кислорода из объема оксида на поверхность. Подобные эффекты наблюдались, например, в работе В.Ю. Бычкова, М.Ю. Синева и др. при восстановлении Pt/MoO_3 [10].

Продолжительность стадии интенсивного образования CO_2 в значительной мере определяется природой запасящего кислород компонента.



Рис.3 Динамика образования CO_2 на примере систем состава $\text{Pt}/\text{оксид РЗЭ}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Системы, содержащие оксиды металлов II группы

Наибольшая способность к запасанию кислорода наблюдалась для $\text{Pt/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Емкость по кислороду этой системы примерно в 2 раза выше по сравнению с катализаторами, содержащими BaO и SrO .

Подъем температуры от 300 до 400°C приводит к некоторому увеличению емкости по кислороду для всех трёх катализаторов, изучавшихся в этой серии (табл. 1). Однако наиболее заметен рост для катализатора, содержащего цинк (от 80 мкмоль $\text{O}_2/\text{г Кт}$ при 300°C до 100 мкмоль $\text{O}_2/\text{г Кт}$ при 400°C). Для этого катализатора возрастание температуры от 300 до 400°C приводит к увеличению концентрации диоксида углерода на стадии его интенсивного образования и уширению пика выхода CO_2 . Следует отметить, что кроме этого для катализатора, содержащего цинк, повышение температуры ведет к росту концентрации CO_2 в «хвостовой» части кривой профиля концентрации титрования монооксида углерода.

Таблица 1

Емкость по кислороду систем, состава 1%Pt/15% $\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$

Катализатор	Количество запасенного кислорода, мкмоль $\text{O}_2/\text{г Кт}$		
	300°C	350°C	400°C
1%Pt/15% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	137	137	147
1%Pt/15% $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{Al}_2\text{O}_3$	49	53	58
1%Pt/15% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	55	60	60
1%Pt/15% $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	56	59	65
1%Pt/15% $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	39	40	41
1%Pt/15% $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	36	35	34
1%Pt/15% $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	80	94	100
1%Pt/15% $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	61	68	72
1%Pt/15% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	279	302	320

Системы, содержащие оксиды редкоземельных металлов

При исследовании систем, содержащих оксиды редкоземельных металлов (La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , CeO_2), можно также выделить область интенсивного образования CO_2 (300 – 800 сек), за которой следует длинный «хвост» значительно более низкой эмиссии диоксида углерода. Наибольшая емкость по кислороду была установлена на системе, содержащей оксид церия. Для $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ стадия интенсивного образования CO_2 заметно продолжительнее, чем на других исследованных системах с оксидами РЗЭ. Емкость по кислороду, рассчитанная для $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, превышает 137 мкмоль $\text{O}_2/\text{г Кт}$, в то время как величины емкости по кислороду для катализаторов $\text{Pt/La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/Nd}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Pr}_6\text{O}_{11}/\text{Al}_2\text{O}_3$ значительно ниже (< 65 мкмоль $\text{O}_2/\text{г Кт}$, см. табл. 1).

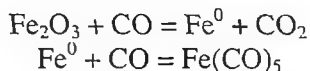
Повышение температуры реакции от 300 до 350 и 400°C не приводит к заметным изменениям профилей выхода CO_2 . Емкости по кислороду при различных температурах реакции также имеют близкие значения.

Системы, содержащие оксиды переходных металлов

При исследовании систем, содержащих оксиды переходных металлов, наиболее интересные данные были получены для катализатора $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Образование диоксида углерода на катализаторе $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ остается постоянным в течение всего времени импульса подачи монооксида углерода. Важно, что концентрация CO_2 на выходе очень близка концентрации CO на входе. Это означает, что монооксида углерода полностью конвертируется в диоксид.

В противоположность данным, представленным выше, «режим медленной реакции» для данной системы не наблюдался. Можно предположить, что диффузия кислорода из объема к поверхности не ограничивает окисление монооксида углерода. Одной из возможных причин отсутствия диффузионных ограничений может являться образование летучих комплексов пентакарбонила железа в результате следующих реакций:



Комплексы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ покидают поверхность Fe_2O_3 и освобождают более глубокие слои оксида для взаимодействия с новыми порциями монооксида углерода.

В результате измеренная емкость по кислороду для $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ очень высока (см. табл. 1) и превосходит соответствующее значение для катализатора $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в 2-2,5 раза. Однако необходимо учитывать, что наблюдаемые высокие значения емкости по кислороду могут быть результатом образования карбониллов металлов. Этот процесс может привести к необратимым изменениям структуры катализатора.

Для $\text{Pt/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ емкость по кислороду значительно ниже (60-70 мкмоль O_2 /г Кт) и только слегка увеличивается с ростом температуры реакции. Можно предположить, что в исследованном интервале температур взаимодействие CO с кислородом решетки TiO_2 незначительно. Возможно, требуется проведение процесса при более высоких температурах.

В таблице приведены результаты сравнительного исследования емкости катализаторов по кислороду. На основании полученных данных наибольший интерес для дальнейших исследований представляют системы, содержащие CeO_2 , ZnO , TiO_2 и Fe_2O_3 в качестве запасующих кислород компонентов.

Исследование каталитических свойств образцов при поочередной подаче реагентов

Исследование динамики образования продуктов

Исследование динамики образования продуктов реакции окислительной конверсии пропана в периодическом режиме проводили путем сравнения свойств $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. Такое сопоставление позволило определить влияние запасующего кислород компонента на образование продуктов реакции.

Изменение выхода продуктов реакций в течение импульса пропана показано на рис. 4 - 6.

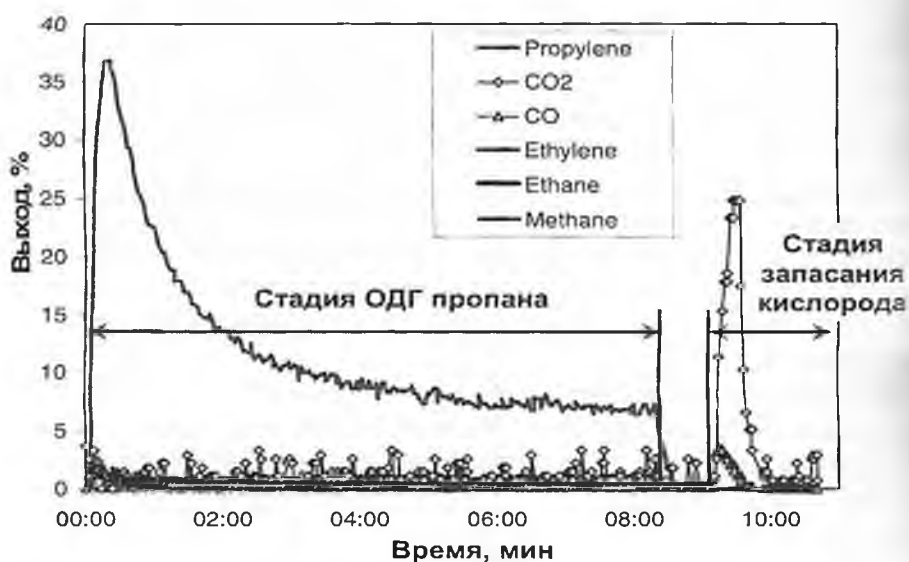


Рис. 4. Динамика образования продуктов реакции на 1%Pt/Al₂O₃ при 500°C

В течение первых ~30-60 сек. подачи пропана наблюдается интенсивное образование пропилена. Одновременно с этим происходит образование CO и C1-C2 углеводородов. Однако при дальнейшей подаче пропана на катализатор концентрация пропилена уменьшается и приближается к постоянному значению (~7% выход в случае Pt/ZnO/Al₂O₃, см. рис. 4) примерно через 120-240 сек. Концентрации остальных продуктов при этом также снижаются. При подаче импульса воздуха на стадии запасаения кислорода следующего окислительно-восстановительного цикла наблюдается образование оксидов углерода в результате взаимодействия кислорода воздуха с продуктами уплотнения, образующимися на катализаторе во время импульса пропана.

При сравнении динамики образования продуктов на системе Pt/Al₂O₃ и Pt/ZnO/Al₂O₃ наблюдается ряд различий.

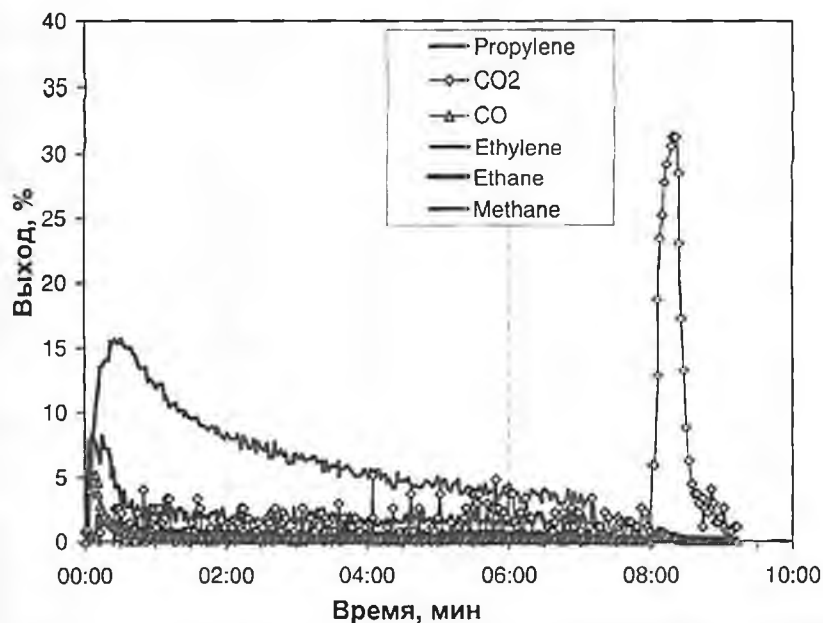


Рис. 5. Динамика образования продуктов реакции на 1%Pt/Al₂O₃ при 500°C

Хорошо видно, что введение запасящего кислород компонента кардинально меняет картину образования продуктов. На Pt/ZnO/Al₂O₃ интенсивность образования пропилена значительно выше, чем на системе без ZnO. Максимальный выход пропилена на Pt/ZnO/Al₂O₃ достигает 37%, тогда как на Pt/Al₂O₃ – 15%. Более того, на катализаторе без запасящего кислород компонента значительно выше выходы C₁-C₂ углеводородов, которые, вероятнее всего, образуются в результате крекинга пропана в условиях недостатка кислорода в реакционной системе. И, наконец, выход оксидов углерода (а, следовательно, и выход продуктов уплотнения) во время импульса воздуха, следующего за импульсом пропана, на Pt/Al₂O₃ значительно выше, чем на системе с запасящим кислород компонентом.

Полученные данные позволяют предположить, что на стадии окислительной конверсии углеводорода образование продуктов окислительного дегидрирования пропана, в результате реакции с запасным кислородом катализатора, происходит в течение 30 - 60 сек.

После завершения стадии окислительного дегидрирования основное количество пропилена образуется в результате неокислительного прямого дегидрирования углеводорода (рис. 6).

Окислительное дегидрирование пропана на данной стадии значительно лимитируется диффузией кислорода из решетки катализатора. Также на этой стадии происходит интенсивное образование углеродистых отложений на поверхности катализатора (коксообразование), которые окисляются с образованием CO и CO₂ на последующей стадии окислительной обработки воздухом.

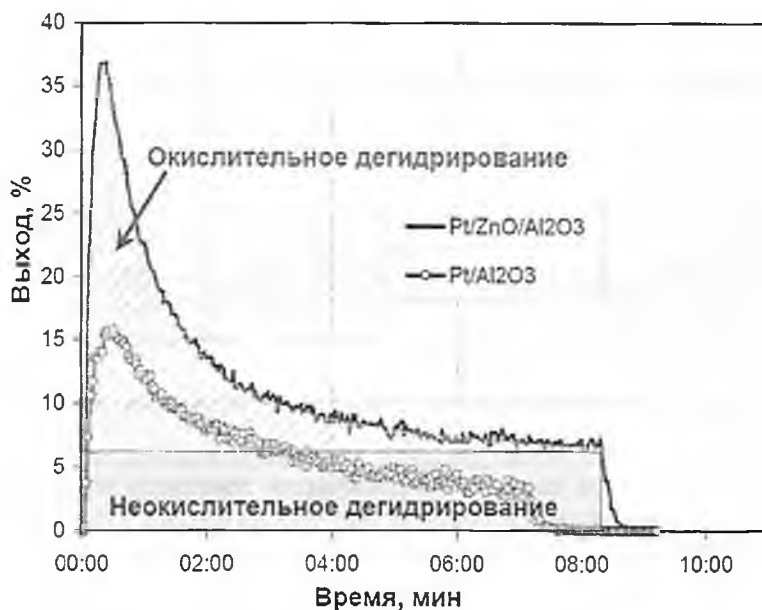


Рис. 6. Сравнение динамики образования пропилена на 1%Pt/15%ZnO/Al₂O₃ и 1%Pt/Al₂O₃

Сравнительное исследование каталитических свойств систем в режиме попеременной подачи реагентов

На основе проведенных исследований емкости по кислороду каталитических систем было установлено, что при расположении систем в ряд с учетом их способности запасать кислород, катализаторы, содержащие CeO₂, ZnO, TiO₂ и Fe₂O₃, могут рассматриваться как наиболее перспективные. Было проведено окислительное дегидрирование пропана на отобранных катализаторах в условиях периодической подачи

реагентов с детальным анализом продуктов, образующихся при окислении пропана. Также для сравнения были взяты данные по частичному окислению пропана на катализаторе $1\%Pt/Al_2O_3$.

На рис. 7 приведены результаты сравнительного исследования каталитических свойств образцов. Данные представлены в виде зависимости выхода пропилена от конверсии пропана. Диагональ, проведенная в данных координатах, соответствует 100%-й селективности образования пропилена.

Было обнаружено, что CeO_2 -содержащий катализатор демонстрирует самую высокую конверсию пропана по сравнению с другими исследованными катализаторами. Конверсия пропана на Pt/Al_2O_3 также весьма высока. На системах, содержащих оксиды Ti, Zn и Fe, различия в конверсии пропана были относительно незначительны.

Селективность по пропилену в значительной мере определяется природой запасяющего кислород компонента.



Рис. 7. Зависимость выхода пропилена от конверсии пропана

$Pt/CeO_2/Al_2O_3$ и Pt/Al_2O_3 катализаторы демонстрируют селективность меньше 20%, тогда как селективность по пропилену на катализаторах, содержащих оксиды Ti, Zn и Fe, достигает значительно более высоких значений: 40% на $Pt/TiO_2/Al_2O_3$ и 70% на $Pt/Fe_2O_3/Al_2O_3$ и $Pt/ZnO/Al_2O_3$ катализаторах.

Системы $Pt/Fe_2O_3/Al_2O_3$ и $Pt/ZnO/Al_2O_3$ демонстрируют более предпочтительный выход пропилена (~15-20% при 450-500°C) по-

сравнению с $\text{Pt/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Вследствие этого, производительность по пропилену на $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ выше в 3-4 раза по сравнению с $\text{Pt/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и может достигать $\sim 250 \text{ г C}_3\text{H}_6/\text{кг кат} \cdot \text{час}$ (см. рис. 7).

Для того чтобы объяснить столь сильные различия в полученных характеристиках, был проведен детальный анализ продуктов реакции. На рис. 8 приведено распределение продуктов реакции окисления пропана на исследованных катализаторах при поочередной подаче реагентов.

Основными продуктами реакции на $\text{Pt/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ являются оксиды углерода, что и обуславливает самую низкую селективность по пропилену этого катализатора и выход пропилена при самой большой конверсии пропана. Вероятнее всего кислород, запасаемый на оксиде церия, имеет слишком высокую подвижность (реакционную способность) и неселективен в реакции окислительного дегидрирования пропана.

Хорошо видно, что высокая конверсия пропана на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обусловлена значительным выходом продуктов уплотнения, которые доминируют среди продуктов реакции на данной системе.

Пропилен является основным продуктом реакции на $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt/ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Среди побочных продуктов на данных системах преобладают продукты уплотнения.

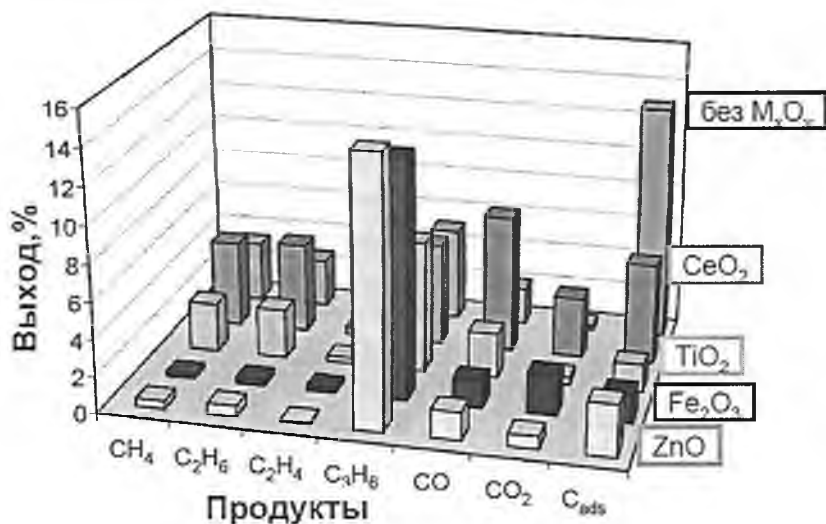


Рис. 8. Влияние природы запасующего кислород компонента на каталитические свойства систем

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что природа запасающего кислород компонента в значительной мере определяет состав образующихся продуктов при окислении пропана в режиме поочередной подачи реагентов. Наиболее высокие выходы пропилена получены на катализаторах, содержащих оксиды Zn и Fe, в качестве запасающих кислород компонентов. А главным фактором, ограничивающим селективность на данных системах, является образование продуктов уплотнения.

Возможные причины закоксовывания катализатора и подходы для решения этой проблемы

Анализ литературных данных показывает, что наиболее вероятны два пути закоксовывания катализаторов: образование углеродных отложений на металле и олигомеризация пропилена на кислотных центрах. Первая причина может быть устранена путем модифицирования дегидрирующего компонента (Pt), а вторая – подавлением кислотности носителя.

Влияние сплавообразования на каталитические свойства систем

В данной работе предпринята попытка модифицировать Pt путем сплавообразования с Sn. Были приготовлены образцы Pt-Sn/ZnO/Al₂O₃, содержащие 1%Pt и 1%Sn; 3%Sn или 7%Sn.

Образование Pt-Sn сплава было проверено при помощи ИК-спектров адсорбированного СО (рис. 9). Сужение полос поглощения СО и их смещение в сторону более низких длин волн примерно на 1-5 см подтверждает образование сплава. Более того, на образование сплава указывает уменьшение смещения частоты за счет уменьшения диполь-дипольного взаимодействия при уменьшении покрытия адсорбированного СО при вакуумировании.

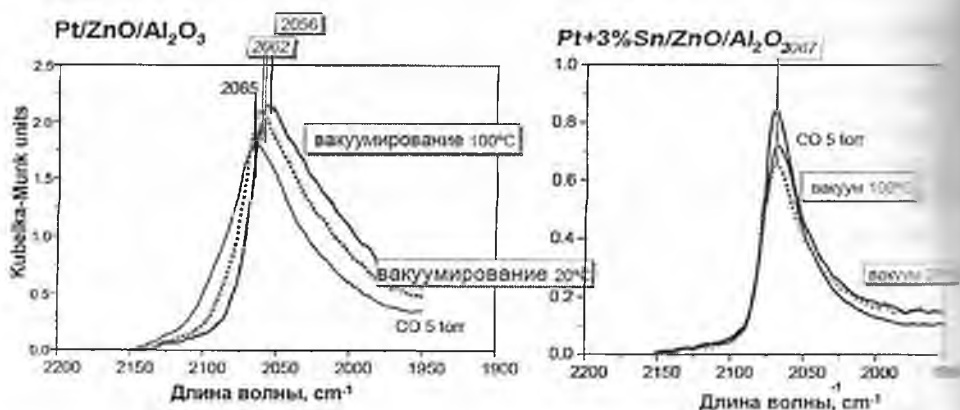


Рис. 9. ИК-спектры адсорбированного СО на $\text{Pt-Sn/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/ZnO/Al}_2\text{O}_3$

Результаты исследования каталитических свойств $\text{Pt/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ и полученных $\text{Pt-Sn/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов представлены на рис. 10.

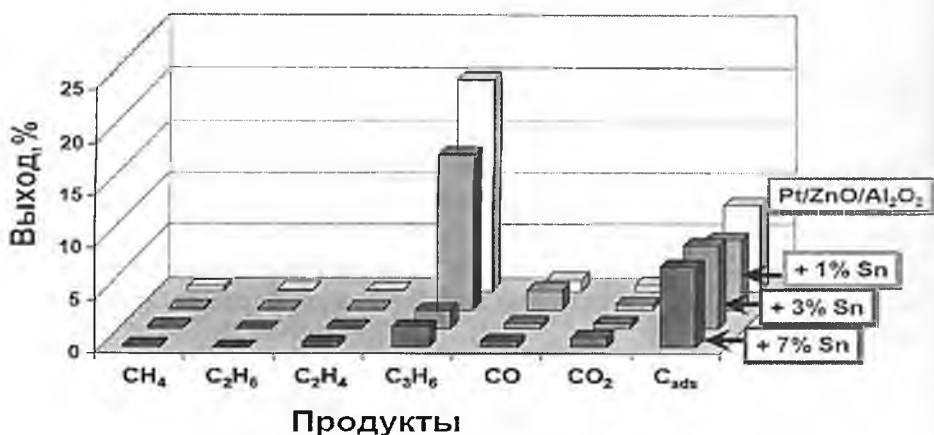


Рис. 10. Влияние сплавообразования на каталитические свойства систем

Полученные данные указывают на то, что введение 1% Sn в состав 1%Pt/15%ZnO/Al₂O₃ не приводит к заметному изменению селективности по пропилену и слегка снижает общую активность катализатора. Дальнейшее увеличение содержания Sn в катализаторе приводит к радикальному снижению селективности и активности катализатора. Селективность по пропилену снижается до 17% на катализаторах, со-

держащих 3 и 7%Sn. Анализ распределения продуктов указывает на то, что модификация дегидрирующего компонента оловом не привела к уменьшению образования продуктов уплотнения, но значительно снизила выход пропилена.

Таким образом, можно заключить, что образование сплава Pt-Sn приводит к падению активности катализатора и, следовательно, снижению выхода пропилена в результате модификации активных центров платины.

Более того, следует отметить, что падение активности катализатора на привело к подавлению образования продуктов уплотнения.

Влияние кислотности носителя на каталитические свойства Pt/15%ZnO/Al₂O₃

На рис. 11 представлены результаты исследования влияния кислотности носителя на каталитические свойства системы и выход продуктов уплотнения.

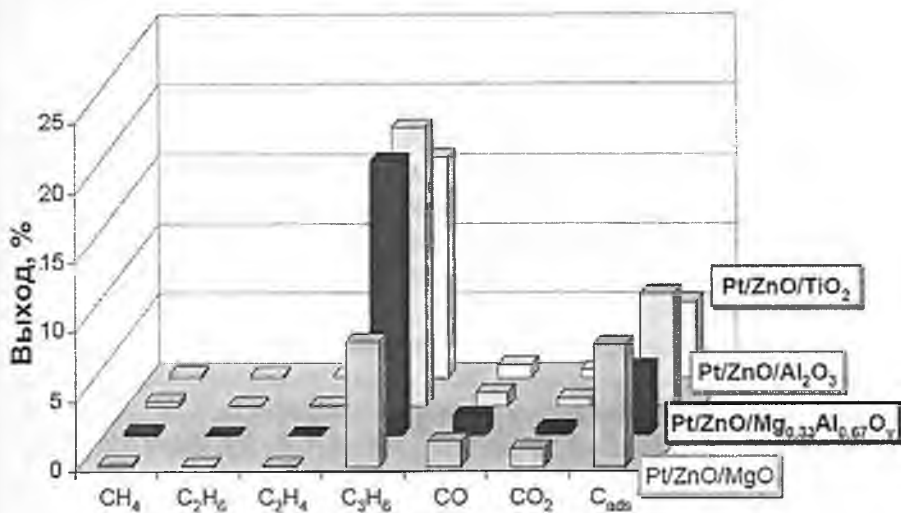


Рис. 11. Влияние кислотности носителя на каталитические свойства Pt/15%ZnO/Al₂O₃

Хорошо видно, что природа носителя оказывает существенное влияние на свойства катализатора. Однако стоит отметить, что четкой корреляции между кислотностью носителя и коксообразованием в этой серии катализаторов не наблюдается. Наиболее интересные результаты были получены на Pt/ZnO/Mg_{0.33}Al_{0.67}O_y. На данном катали-

заторе достигается наиболее высокий выход пропилена при наименьшем выходе продуктов уплотнения.

Выводы

На основании результатов проведенной работы можно сделать несколько основных выводов.

1. Природа компонента, запасавшего кислород, в значительной степени определяет состав образующихся продуктов окислительной конверсии пропана в циклическом режиме.
2. Наиболее высокие выходы пропилена (до 24-25 %) получены на катализаторах, содержащих оксиды Zn, Fe в качестве запасавшего кислород компонента. Производительность лабораторного процесса (без оптимизации) составляет ~ 250 г пропилена на килограмм катализатора в час.
3. Выявлены факторы, ограничивающие селективность процесса в результате коксообразования на стадии окислительной конверсии пропана.

Литература

1. *Cavani F., Trifiro F.* // Catal. Today. 1999. V.51. P.561.
2. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984. 520с. (*Satterfield Ch. Heterogeneous catalysis in practice. NY.: McGraw-Hill Book Company, 1980. 500с.*)
3. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361с.
4. *Ballarini N., Cavani F., Ferrari M., Catani R., Cornaro U.* // J. Catal. 2003. V.213. P.95.
5. *Contractor R.M., Bergna H.E., Horowitz H.S., Blackstone C.M., Malone B., Torardi C.C., Griffiths B., Chowdhry U., Sleight A.W.* // Catal. Today. 1987. V.1 (1-2). P.49.
6. *Kaspar J., Fornasiero P., Hickey N.* // Catal. Today. 2003. V.77. P.419.
7. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 480с.
8. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. 656с.
9. *Вольнов И.И.* Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 135с.
10. *Бычков В.Ю., Синев М.Ю., Корчак В.Н., Антекаръ Е.Л., Крылов О.В.* // Кинетика и катализ, 1986, т.27, вып.5, с.1190.

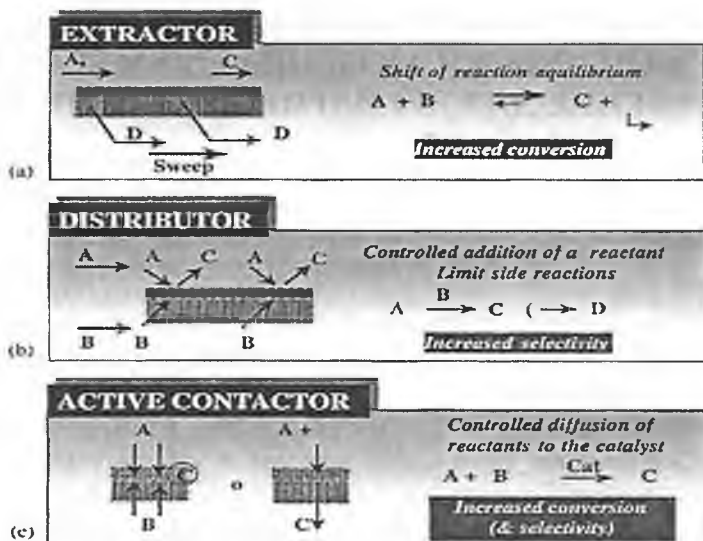


Рис. 1. Основные функции мембраны в мембранном реакторе

Мембрана в мембранном реакторе может играть роль[1]:

- 1) *экстрактора*, удаляющего один или несколько продуктов реакции из реакционной смеси и смещающий равновесие химического процесса (рис.1 а);
- 2) *дистрибьютора (распределителя)*, контролирующего подачу реагента (-ов) в зону реакции (рис.1 б);
- 3) *активного контактора*, контролирующего диффузию реагента (-ов) к катализатору и позволяющего управлять процессом в слое (зоне) катализатора (рис.1 с).

При проведении реакции в присутствии катализатора реактор называют *мембранным каталитическим реактором (МКР)*. Катализатор в нем может быть размещен как в потоке реагента, или пермеата, так и в обоих потоках одновременно. Мембрана для мембранного реактора может быть как *инертной* по отношению к исходным веществам и продуктам реакции, так и *оказывать каталитическое воздействие* на ход химического процесса. Мембрану, содержащую катализатор, называют *каталитически активной (КАМ)*, или мембранным катализатором.

В равновесной реакции неокислительного дегидрирования мембранный реактор обеспечивает разделение продуктов реакции и реагентов и вывод продуктов из реакционной зоны. Снижение концен-

трации продуктов в реакционной зоне путем выведения их через мембрану увеличивает выход пропилена и водорода.

К основным достоинствам мембранных реакторов относят:

- *отсутствие фазовых превращений* при разделении, которое ставит мембранные реакторы в ряд энергосберегающих устройств;
- *совмещение функций* реактора и сепаратора в одном устройстве, которое позволяет сэкономить на капитальных затратах за счет уменьшения числа аппаратов.

В литературе сегодня можно найти многочисленные экспериментальные доказательства того, что применение мембран позволяет добиться степеней превращения, превосходящих равновесные значения в несколько раз.

Первые опыты в мембранных реакторах были проведены с непористыми палладиевыми и платиновыми мембранами или их сплавами. К их достоинствам относят практически 100%-ю селективность по водороду. К недостаткам - низкую проницаемость, высокую цену, нестойкость при нагревании в смесях углеводородов. Они быстро утрачивали свои механические свойства. При создании следующего поколения мембран - пористых, но обладающих достаточно высокой производительностью и селективностью, одновременно искали замену благородным металлам.

Решение этих задач стало возможно благодаря развитию методов получения материалов с частицами нанометрового диапазона. Применение этих методов и новых материалов в технологии мембран привело в последние 10–15 лет к бурному развитию направления мембранной технологии, связанного с мембранными реакторами.

Современные неорганические мембраны для мембранных реакторов можно отнести к классу композиционных материалов. Конструкции современных мембран из неорганических материалов включают, как правило, несколько слоев, каждый из которых имеет свое назначение. *Подложка* с крупными порами обеспечивает механическую прочность и транспорт выделенных на мембране продуктов. *Селективный слой* мембраны выполняет функцию полупроницаемой (селективной, разделительной) перегородки. Кроме этих слоев на мембране может находиться *катализатор*.

Каталитически активные мембраны можно классифицировать по расположению катализатора на мембране [2]. Катализатор может распределяться либо на всей внутренней поверхности мембраны (или ее части), либо быть локализованным в виде самостоятельного слоя [3].

Безусловным достоинством мембранного реактора с такой мембраной является уменьшение диффузионного сопротивления транспорту реагентов и продуктов реакции от катализатора к разделительной поверхности мембран и наоборот. В МКР с катализатором, размещенным в виде слоя неподвижных или движущихся частиц, это сопротивление будет выше. В случаях, когда катализатор распределен по селективному слою мембраны или сформирован из материала катализатора, оказываются совмещенными функции катализатора и разделительной перегородки в одном и том же пространстве. Именно для такой конструкции мембран можно ожидать различные синергические эффекты. Кроме того, например для реакций неокислительного дегидрирования такие мембраны позволяют существенно снизить отрицательное влияние концентрационной поляризации мембраны [5], которая возникает при адсорбции водорода на ней.

Принципиально возможно создание на мембране нескольких каталитически активных слоев. В этом случае мембрана может использоваться для одновременного осуществления двух реакций в одном реакторе. Целью такого совмещения, например, может быть использование тепла экзотермической реакции для осуществления эндотермической реакции [6].

В большинстве публикуемых работ совмещение двух функций в одном пространстве мембраны достигается нанесением прекурсора (предшественника) катализатора *на уже сформированную пористую структуру методом пропитки* различными растворами и последующим удалением растворителя. К очевидным недостаткам такого способа получения каталитически активных мембран относят ограничения, связанные с низкой концентрацией катализатора в такой мембране.

Селективный слой может быть сформирован из материала катализатора путем контролируемого синтеза пористой структуры. Различие в этих двух подходах примерно такое же, как при получении нанесенных и объемных катализаторов. Но во втором случае можно создать более высокую концентрацию катализатора как на мембране, так и в реакторе соответственно.

В настоящей работе получение каталитически активных мембран осуществлялось *методом контролируемого синтеза пористой структуры селективного слоя мембран* из прекурсора катализатора, в качестве которого мы выбрали молибден.

Выбор молибдена был обусловлен следующими причинами.

1. Известно, что карбиды молибдена являются катализаторами реакции неокислительного дегидрирования пропана и могут быть получены из металлического молибдена, его оксидов и нитридов [7].
2. Соединения молибдена могут выполнять роль активатора в процессе спилловера водорода, положительное влияние которого в мембранных процессах показано экспериментально [8].
3. Молибден имеет летучие соединения, в частности гексакарбонил молибдена ГKM), разлагающийся при относительно невысоких температурах.

Методы получения мембран делят на *физические и химические*. Суть физических методов состоит в том, что вещество предварительно испаряется, а затем конденсируется на поверхности подложки, образуя селективный слой мембраны. Чаще в работах используются *методы химического осаждения*, когда твердая фаза образуется в результате химической реакции. Наибольшее распространение получили *химическое осаждение из растворов (золь-гель метод, химическое и электрохимическое осаждение) и из газовой фазы*.

Для приготовления каталитически активных мембран дегидрирования пропана в настоящей работе в качестве подложек использовали керамические и углеродные микрофилтрационные мембраны, производимые в Российской Федерации. Селективный слой каталитически активных мембран формировали из прекурсора катализатора, применяя химическое осаждение из газовой фазы (в зарубежной терминологии - *Chemical Vapor Deposition (CVD)*).

Применение метода химического осаждения из газовой фазы для получения каталитических мембран путем контролируемого синтеза пористой структуры из прекурсора катализатора и их применение для неокислительного дегидрирования пропана в каталитическом мембранном реакторе является основной целью настоящей работы.

1. Получение каталитически активных мембран методом химического осаждения из газовой фазы

1.1. Химическое осаждение из газовой фазы

Развитие промышленного применения МР и МКР в заметной мере сдерживается отсутствием простой и надежной технологии недорогих и эффективных мембран. Требования к свойствам мембраны (термическая и химическая устойчивость, механическая прочность, инерт-

ность или каталитическая активность в происходящих в реакторах химических превращениях) и их конструкции (пористая структура, положение селективного слоя, слоя или слоев катализаторов) определяются условиями протекания целевой химической реакции или реакций. При неокислительном дегидрировании пропана мембрана выполняет функции экстрактора (см. рис.1 а). В общем случае, она должна «выпускать» продукты реакции (пропилен и водород) из реакционной зоны и «задерживать» в ней исходные вещества (пропан).

Основным принципом получения композиционных мембран для процессов разделения газов является уменьшение размеров пор в любом пористом материале (подложке) путем нанесения на его внешнюю или внутреннюю поверхность нерастворимого материала, взаимодействующего с материалом подложки.

Химическое осаждение из газовой фазы - это гетерогенная реакция газообразного (парообразного) вещества или веществ на нагретой поверхности твердого вещества, протекающая с образованием твердого продукта (осадка) на ней.

Основными достоинствами химического осаждения из газовой фазы, принято считать:

- относительную технологическую простоту осуществления процесса;
- хорошую адгезию наносимого слоя к подложке, благодаря чему отпадает необходимость в специальной подготовке поверхности осаждения;
- возможность получения слоя осадка заданной плотности, толщины, ориентации, состава, т.е. осадков с контролируемыми свойствами;
- возможность получения однородных по толщине осадков на подложках сложной формы [9];
- получение тугоплавких веществ при низких температурах;
- высокую производительность благодаря высоким скоростям осаждения;
- возможность регулировать пористую структуру осадка и формировать поры перпендикулярно к поверхности осаждения;

Сущность процессов, происходящих при химическом осаждении из газовой фазы, заключается в следующем. При взаимодействии паров термически нестойкого соединения с поверхностью подложки, нагретой до определенной температуры (выше температуры начала разложения), на ней протекает топочимическая реакция с образованием твердой фазы. Образование твердого продукта одновременно может

происходить также и в газовой фазе. Твердый продукт, образовавшийся в газовой фазе, практически не участвует в формировании осадка на поверхности подложки.

Образование твердой фазы на подложке может происходить как на ее внешней поверхности, так и на внутренней (т.е. на стенках пор). Особенно интенсивно это происходит в устьях пор, то есть в местах, где поры выходят на внешнюю поверхность. По прошествии некоторого времени от начала реакции, попадание паров в поры подложки прекращается из-за существенного уменьшения их диаметра в устьях, и формирование осадка продолжается уже, в основном, на внешней поверхности подложки. Образующийся на пористой подложке слой может выполнять разделительные функции, то есть быть селективным слоем мембраны. Варьируя условия формирования осадка, можно изменять его структуру и характеристики образующегося селективного слоя композиционной мембраны.

1.2. Выбор условий формирования селективного слоя мембран

Осаждение из газовой фазы имеет давнее промышленное применение для создания защитных покрытий, увеличения плотности пористых материалов и снижения их проницаемости для газов и жидкостей [10,11]. В зависимости, от конкретных условий процесса оно может осуществляться как под вакуумом, так и под атмосферным или избыточным давлением в реакторе с нагретыми или холодными стенками. Выбор давления и температуры процесса определяется свойствами вещества, взаимодействующего с нагретой подложкой, а также конструкцией реактора.

1.2.1. Газовая среда

Газовая среда, из которой формируется осадок на подложке, может состоять не только из паров исходного вещества, но и содержать компоненты, не участвующие непосредственно в процессе образования селективного слоя (продукты разложения исходного вещества, газ-носитель и т.д.). Считается, что осаждение только из паров более выгодно, так как при этом концентрация исходного вещества выше. Однако образование большого количества газообразных продуктов (как при использовании карбониллов) может приводить к неоднородности образующегося осадка по толщине и, часто по физическим свойствам, из-за неоднородного распределения концентрации паров по объему реактора. При использовании металлоорганических и металлоком-

плексных соединений в зависимости от состава газовой среды образующиеся осадки могут состоять из металла или его оксидов, карбидов или нитридов. Катализаторы, полученные из них, могут весьма существенно различаться. В настоящей работе использовали инертный газ-носитель – азот. В качестве исходного соединения использовали *гексакарбонил молибдена* (ГКМ), при разложении которого в инертной атмосфере образуется металлический молибден.

1.2.2. Пористая подложка

Выбор пористой подложки для формирования селективного слоя каталитически активной мембраны был обусловлен ее доступностью и дешевизной. В работе, в основном, использовались *керамические* и *углеродные* микрофльтрационные мембраны. Рассматривая эти подложки как носители для катализатора, мы предполагали, что они по-разному могут вести себя в реакции дегидрирования пропана. Известно, что керамические материалы могут проявлять себя как катализаторы реакций крекинга углеводородов. Углеродные материалы, в этом смысле, более инертны.

Керамические микрофльтрационные мембраны представляют собой трубчатые элементы диаметром около 8мм, которые состоят из двух разных по размерам пор и толщине слоев. Основной слой толщиной около 1 мм, играющий роль опоры и обеспечивающий механическую прочность, состоит из частиц корунда со средним размером около 20 мкм с размером пор около 2мкм. Внешний слой толщиной 40-100 мкм, состоящий из частиц со средним размером около 2 мкм является селективным слоем микрофльтрационной мембраны. Открытая пористость керамической мембраны около 43%. Средний диаметр пор в этом слое около 0,3 мкм.

Углеродные мембраны имели диаметр около 10 мм, открытую пористость около 35%, диаметр пор около 0,5 мкм. Их пористая структура не имеет подразделения на слои, различающиеся по размеру пор.

1.2.3. Температура процесса

Температурный диапазон процесса химического осаждения из газовой фазы определяется свойствами соединения, из которого образуется осадок твердой фазы на поверхности пористой подложки. Интенсивное разложение гексакарбонила молибдена начинается при температурах выше 155°C.

Однородность покрытия подложки осадком зависит от однородности ее нагрева и от постоянства концентрации паробразного вещества в объеме реактора.

Температура процесса является важнейшим параметром, который определяет скорость химической реакции, позволяет изменять морфологию осадка и регулировать величину поверхности пористого тела (глубину осаждения), на которой происходит его формирование. В зависимости от температуры поверхности изменяются размеры и форма образующихся частиц.

При относительно невысоких температурах поверхности формирование осадка может начинаться и некоторое время протекать на внутренней поверхности пор. По мере зарастания пор и уменьшения их диаметра осаждение внутри пор сокращается и, в некоторый момент, начинается преимущественное формирование осадка на внешней поверхности пористой подложки. При высоких значениях температуры формирование осадка может практически сразу начитаться на внешней поверхности пористой подложки. Выбирая тот или иной температурный режим, можно осуществлять осаждение как на внутренней, так и внешней поверхности пористой подложки. Эти возможности метода химического осаждения делают его привлекательным как для получения композиционных мембран, так и для получения катализаторов, в том числе *мембранных*.

Осаждение молибдена из паров ГKM в настоящей работе осуществляли в интервале температур от 200 до 400°C.

1.2.4. Линейная скорость газовой среды

Линейная скорость газа в CVD-реакторе, работающем при атмосферном давлении, является одной из важнейших характеристик процесса осаждения из газовой фазы, определяющих как качество получаемого покрытия, так и его экономические показатели. Увеличение температуры подложки в CVD-реакторе сопровождается ростом температуры газовой фазы (в том числе и паров ГKM), и приводит к уменьшению действительной концентрации исходного вещества и скорости накопления осадка на поверхности подложки. Также отрицательно на скорости накопления осадка отражается образование оксида углерода вблизи поверхности осаждения и, особенно, в крупных поверхностных порах. Необходимость увеличивать линейную скорость газа диктуется следующими соображениями. Для того чтобы добиться однородности формируемого слоя по толщине на всей поверхности

подложки, необходимо обеспечивать, помимо постоянства температуры подложки (температуры осаждения), и постоянство концентрации ГKM над ней. В проточном реакторе постоянство концентрации невозможно в принципе, а вот минимизировать ее изменение можно, уменьшив время пребывания и степень превращения вещества в реакционной зоне. Увеличение линейной скорости пропорционально уменьшит время пребывания. Кроме того, оно позволит турбулизовать газовую среду и интенсифицировать перемешивание, тепло- и массообмен, одновременно увеличив скорость и однородность осадка на поверхности подложки. Единственным недостатком такого решения является увеличение потерь сырья с отходящими газами, которые можно существенно снизить, снабдив реактор газовым циркуляционным контуром.

1.2.5. Тип CVD-реактора

Реакторы для осуществления CVD-процесса делят на реакторы с «горячими» (нагретыми) и с «холодными» (охлаждаемыми) стенками (рис.2). Стенки считают «горячими» или «холодными» относительно температуры подложки. В реакторах с «горячими» стенками, как правило, подложка, на которой идет осаждение из газовой фазы, нагревается за счет теплопередачи от стенок реактора. При нагревании реактора с помощью печей сопротивления неизбежен нагрев реагентов до той же температуры.

В реакторе с «холодными» стенками подложка нагревается с помощью специального нагревателя. Тепловой поток от нагревателя направлен, в основном, на подложку так, чтобы уменьшить нагревание газовой среды.

Однородность распределения слоя молибдена на поверхности подложки оценивали, используя величину электрического сопротивления, которое измеряли на каждом сантиметре произвольно выбранных образующих. При постоянстве длины и физических свойств проводника значение его электрического сопротивления будет пропорционально его сечению, а в нашем случае - толщине слоя молибдена на поверхности подложки. Уменьшение сопротивления обратно пропорционально увеличению толщины слоя, а постоянство его значений - адекватно однородности толщины.

Данные сканирующей электронной микроскопии позволяли визуально обнаруживать непокрытые осадком участки подложки, которые рассматривались как дефекты селективного слоя.

Эксплуатация в одинаковых лабораторных условиях обоих реакторов (с «горячими» и с «холодными» стенками) при одинаковых температурах осаждения и расходах реагента показала следующее.

1. Реактор с «горячими» стенками (рис.2,а) принципиально не позволяет создать устройство, в котором можно в одну стадию получать однородное по толщине покрытие. Из-за значительного разложения ГКМ в газовой фазе толщина осадка уменьшалась по длине подложки (электрическое сопротивление слоя молибдена возрастало по длине подложки на два порядка). Для того, чтобы обеспечить однородное по толщине покрытие необходимо четное число раз менять положение подложки в реакторе на протяжении всего времени формирования слоя. В реакторе с «горячими» стенками скорость осаждения была в несколько раз ниже, чем в реакторе с «холодными» стенками. Для того чтобы сформировать слой толщиной 5-6 мкм в реакторе с «горячими» стенками, нам требовалось более 30 час.
2. В реакторе с «холодными» стенками (рис.2,б) скорость формирования слоя при тех же условиях примерно в два-три раза выше по сравнению с реактором с «горячими» стенками. Такой же по толщине слой удавалось сформировать за 10-15 час. Неоднородность слоя по толщине хотя и уменьшилась, но сохранилась. При этом проявилась неоднородность по окружности трубчатой пористой подложки при горизонтальном расположении реактора.
3. На мембранах, полученных при определенных условиях в обоих реакторах, можно было наблюдать участки поверхности, не покрытые слоем осадка. Как правило, это были углубления на внешней поверхности (каверны) с размерами в несколько десятков микрон. Присутствие таких участков существенно снижает разделительные свойства мембран или вообще делает их непригодными к применению. Образование таких дефектов объяснялось недостаточным перемешиванием газовой среды и накоплением в кавернах газообразных продуктов разложения ГКМ.

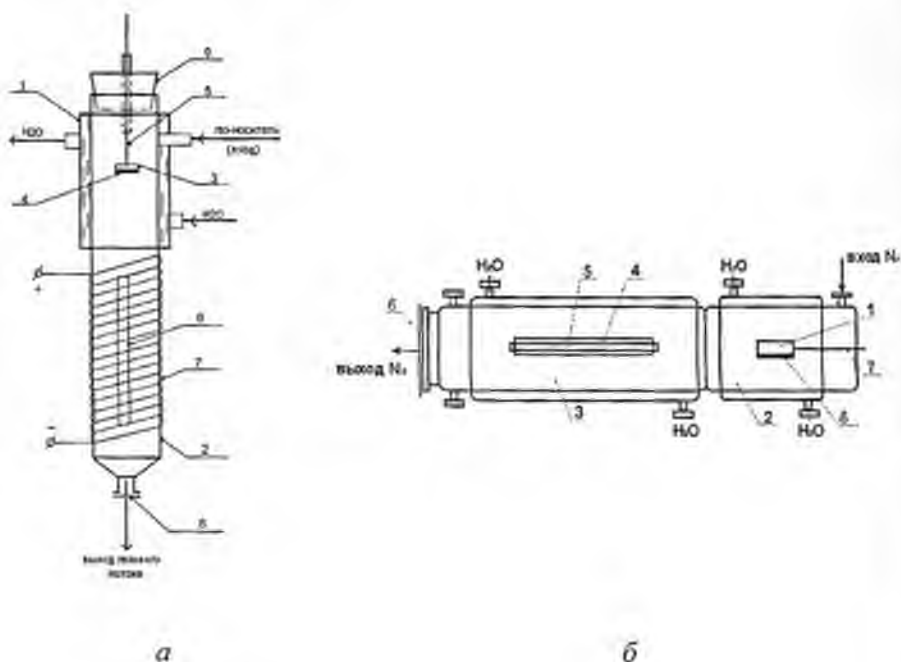


Рис. 2. Схемы CVD-реакторов.

а - реактор с «горячими» стенками:

1 – сублиматор, 2 – реакционная камера, 3 – чашечка с $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 4 – нагреватель чашечки, 5 – термопара, 6 – пористая керамическая мембрана, 7 – печь сопротивления, 8 – обратный клапан, 9 – крышка;

б - реактор с «холодными» стенками:

1 – чашечка с $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 2 – сублиматор, 3 – реакционная камера с водяным холодильником, 4 – подложка, 5 – электронагреватель мембраны, 6 – обратный клапан, 7 – термопара

Эти результаты позволили нам сделать вывод о том, что выбранные нами условия химического осаждения из газовой фазы не позволяют получать каталитически активные мембраны с однородным и бездефектным селективным слоем. Поскольку скорость формирования селективного слоя в реакторе с «холодными» стенками была выше, то его конструкция и была принята для дальнейшего усовершенствования метода. Чтобы интенсифицировать процесс формирования осадка, увеличить линейную скорость газовой среды этот реактор снабдили циркуляционным контуром (рис.3).

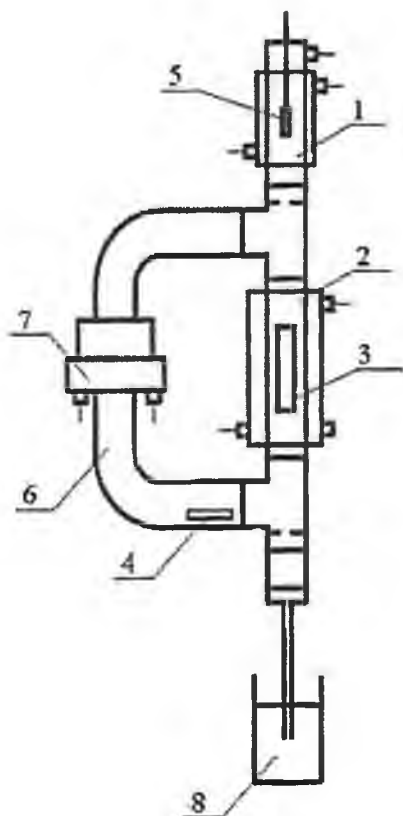


Рис. 3. Схема CVD-реактора: 1 - сублиматор, 2 - CVD-реактор с водяной рубашкой, 3 - мембрана, 4, 5 - контейнеры, 6 - гофрированные отводы, 7 - циркуляционный вентилятор и пластинчатый теплообменник (скомпонованные в одном корпусе), 8 - гидрозатвор

Необходимую концентрацию паров ГKM в циркуляционном контуре создавали, возгоняя ГKM непосредственно в нем. Для поддержания постоянной концентрации ГKM в реакционной зоне его потери восполняли, подавая его пары из сублиматора с помощью азота (газ-носитель). Температуру подложки варьировали в эксперименте в интервале 200 – 400°С. Распределение температуры по длине подложки оценивали до начала эксперимента для вновь устанавливаемого нагревателя. Как правило, среднее отклонение не превышало 10°.

Создание циркуляционного газового контура в CVD-реакторе позволило:

1. Увеличить линейную скорость газового потока на два порядка (с 0,02 до 1,5 м/с) (рис.3) и во столько же раз **уменьшить время пребывания паров $\text{Mo}(\text{CO})_6$** в реакционной зоне (табл. 1), **турбулизовать газовую среду** в реакторе, а также на **порядок сократить расход исходного реагента** (табл. 2).

Из представленных в табл. 1 данных видно, что, увеличив линейную скорость газа, действительно удалось существенно увеличить число Рейнольдса. При температуре 250°С течение газа приближалось к турбулентной области уже при скорости 0,4 м/с, а при 400°С даже 1,5 м/с оказалось недостаточно, чтобы перейти к турбулентному режиму течения.

Таблица 1

Время пребывания паров в CVD-реакторе.

$$L_{\text{реакт}}=0,3 \text{ м}, d_{\text{реакт}}=0,03 \text{ м}$$

$w, \text{ м/с}$	$1,7 \times 10^{-3}$		0,4		1,0		1,5	
$\tau, \text{ с}$	17,6		0,8		0,3		0,2	
$t, ^\circ\text{C}$	250	400	250	400	250	400	250	400
Re	64	17	1500	400	3760	1000	5600	1500

Очевидно, чем выше температура формирования слоя на поверхности пористой подложки, тем более высокую линейную скорость газовой среды необходимо поддерживать в CVD-реакторе.

Таблица 2

Влияние типа реактора на расходование гексакарбонила молибдена при температуре осаждения 250°C

Тип реактора	$m(\text{Mo}(\text{CO})_6)$, г	Толщина слоя, мкм	$t_{\text{ос.}}$, ч	$m(\text{Mo})$, г	$m(\text{Mo}(\text{CO})_6) / m(\text{Mo})$, г/г
Реактор с «горячими» стенками	30	5-6	30	0,35	85,7
Реактор с «холодными» стенками и циркуляционным контуром	2,3	5-6	3	0,35	6,6

Как видно из таблицы, создание циркуляционного газового контура для CVD-реактора позволило одновременно сократить время осаждения с расход гексакарбонила молибдена на порядок.

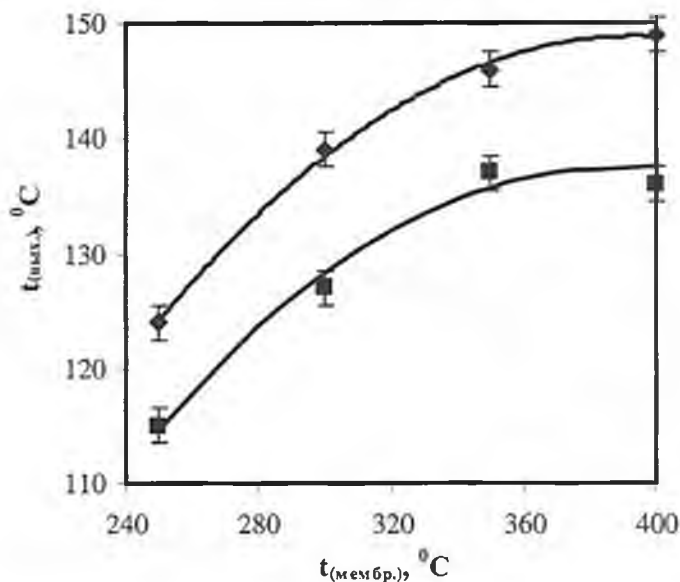


Рис. 4. Зависимость температуры газовой среды на выходе из CVD-реактора с «холодными» стенками и циркуляционным контуром от температуры поверхности мембраны для разных линейных скоростей газа: $\blacklozenge$ - 0,02 м/с, $\blacksquare$ - 1,5 м/с

2. Снизить максимальную температуру газовой среды в CVD-реакторе до значений, не превышающих температуру начала разложения гексакарбонила молибдена (155°C). В наших экспериментах конечная температура газовой среды на выходе из CVD-реактора (максимальная температура газовой среды в CVD-реакторе) не превышала 150°C при всех температурах подложки, находящихся в интервале от 250 до 400°C (рис. 4). Благодаря этому удалось минимизировать нерациональное расходование сырья (ГКМ).

3. Увеличить скорость накопления осадка на подложке

Из зависимости, представленной на рис. 5, видно, что изменение линейной скорости газового потока приводит к увеличению часового прироста массы молибдена. В пределах погрешности измерений на поверхности как керамической, так и углеродной подложек скорость процесса возросла в одинаковой степени. То есть химическая природа пористой подложки не влияет на скорость образования твердого осадка на ней.

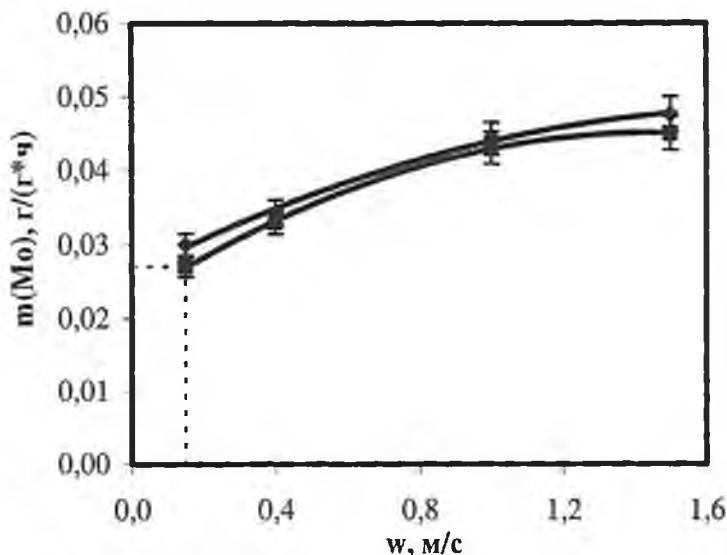


Рис. 5. Зависимость часового прироста массы молибдена на поверхности подложки от линейной скорости газа: $\diamond$ - углеродная подложка, $\blacksquare$ - керамическая подложка. Пунктир — линейная скорость газа в реакторе без циркуляционного контура. $t_{\text{мембр.}} = 250^{\circ}\text{C}$

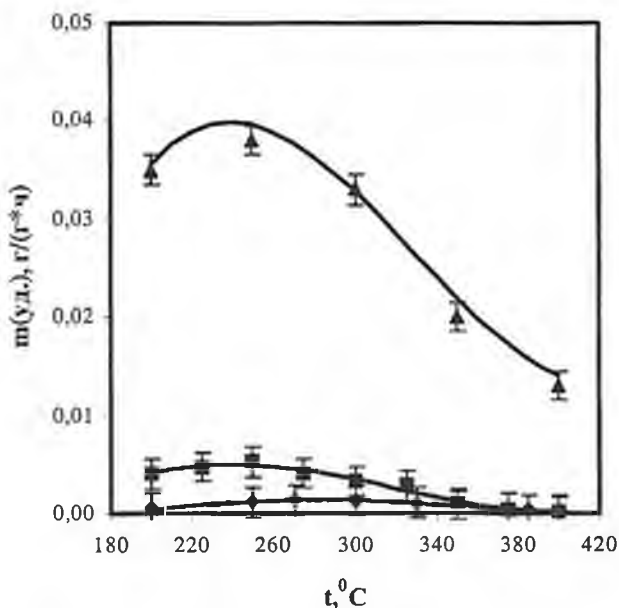


Рис. 6. Часовой прирост массы молибдена от температуры подложки для различных конструкций реакторов: ♦ – CVD-реактор с «горячими» стенками [21], ■ – CVD-реактор с «холодными» стенками [7], ▲ – CVD-реактор с «холодными» стенками и циркуляционным контуром. ♦, ■ – $[\text{Mo}(\text{CO})_6]=2$ мг/л, $w = 0,0017$ м/с, ▲ – $[\text{Mo}(\text{CO})_6]=0,3$ г/л, $w = 0,4$ м/с, $t_{\text{мембр.}}=250^\circ\text{C}$

На рис. 6 представлена зависимость прироста массы молибдена от температуры подложки в реакторах с «горячими» и «холодными» стенками и в реакторе с циркуляционным контуром. Видно, что в интервале температур 200–400°C наблюдается экстремум накопления молибдена на поверхности подложки. Причем вне зависимости от конструкции реактора максимальный прирост массы молибдена на подложке наблюдается при температуре около 250°C.

Увеличение часового прироста массы осадка на поверхности пористой подложки в реакторе с «холодными» стенками примерно в 4,5 раза выше, чем в реакторе с «горячими» стенками при прочих равных условиях. В реакторе с циркуляционным контуром часовой прирост массы осадка вырос почти на порядок по сравнению с реактором с «горячими» стенками благодаря возможности увеличения концентрации $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и уменьшению степени его разложения в газовой фазе и на стенках реактора. Такое увеличение скорости накопления осадка

сделало возможным использование более высоких температур для создания слоя благодаря существенному сокращению продолжительности осаждения.

Вместе с тем, как можно видеть из данных, представленных в табл. 2, на порядок сократился расход сырья (гексакарбонила молибдена).

4. *Повысить однородность осаждаемого слоя.* В табл. 3 представлено распределение значений электрического сопротивления слоя молибдена по длине, полученное для трех произвольно выбранных из поверхности мембран образующих. Видно, что уже при линейной скорости 0,4 м/с наблюдаемые изменения электрического сопротивления происходят в пределах одного порядка (десятых долей Ом). Это свидетельствует о достаточно равномерном осаждении молибдена по окружности. Из этих результатов также видно, что изменение осредненных значений по длине подложки также происходит в пределах одного порядка.

Таблица 3

Сопротивление слоя молибдена по окружности мембран R , Ом/см
 $t_{\text{мембр.}} = 250^\circ\text{C}$, $[\text{Mo}] = 15\%$ (масс.), $w = 0,4$ м/с

Молибден-керамическая мембрана								
L , см	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,7	2,3	1,9	1,6	2,4	2	1,8	3,5
2	2,1	1,5	1,8	2,2	1,9	2,4	2,4	3,4
3	1,9	2,2	1,7	1,6	2,3	2,5	2,1	3,6
Молибден-углеродная мембрана								
1	2,9	3,2	2,6	2,5	2,8	2,7	2,6	2,9
2	2,7	2,5	3,1	2,6	2,4	2,6	2,5	3,1
3	2,8	2,4	2,7	2,7	2,9	2,8	3,0	2,4

В табл. 4 представлено распределение значений сопротивления (осредненных по окружности) по длине различных типов мембран.

Таблица 4

Сопротивление слоя молибдена по длине мембран. $t_{\text{мембр.}} = 250^\circ\text{C}$,
 $[\text{Mo}] = 15\% (\text{масс.})$, $w = 0,4 \text{ м/с}$

Молибден-керамическая мембрана								
<i>L</i> , см	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>R</i> , Ом/см	1,9	2	1,8	1,8	2,2	2,3	2,1	3,5
Молибден-углеродная мембрана								
<i>L</i> , см	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>R</i> , Ом/см	2,8	2,7	2,8	2,6	2,7	2,7	2,7	2,8

Таким образом, показана принципиальная возможность равномерного нанесения слоя при турбулизации газовой среды в CVD-реакторе.

Одним из важнейших результатов, полученных в настоящей работе, является то, что удалось создать в CVD-реакторе такие условия, когда осаждаемый материал отлагается на стенках и дне крупных пор – каверн (рис.7, б–г). Хорошо видны частицы молибдена на стенках каверн, что позволяет сделать вывод о том, что на них идет образование осадка, и каверна может быть перекрыта полностью. Однако число и размеры дефектов (каверн) растут с увеличением температуры подложки. Очевидно, что продолжительность «залечивания» дефектов поверхности с увеличением температуры подложки должна возрасти. То есть, увеличение температуры осаждения отрицательно сказывается на эффективности «залечивания» каверн.

Кроме того, на фотографиях можно видеть, что образующийся слой может растрескиваться. Это явление может быть следствием различия коэффициентов термического расширения материала слоя и подложки.

Тем не менее есть основания предполагать, что, воздействуя на морфологию осаждаемых частиц изменением температуры и соответственно изменяя продолжительность осаждения, можно и «залечивать» крупные дефекты поверхности пористых подложек – каверны, и, изменяя размеры осаждаемых частиц, уменьшать размеры образующихся в слое пор.

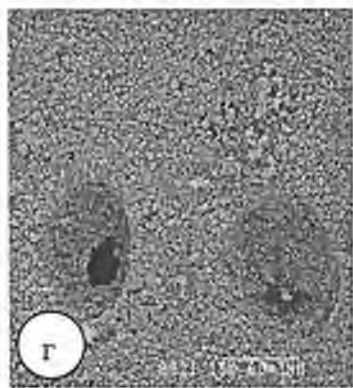
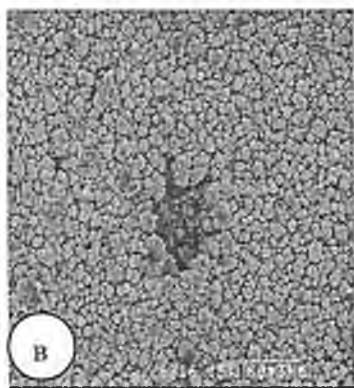
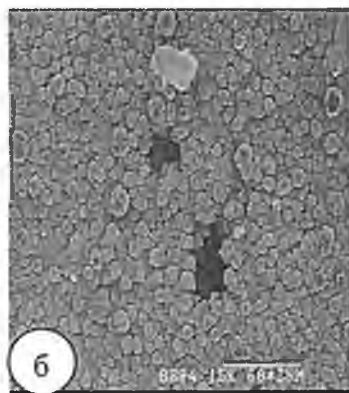
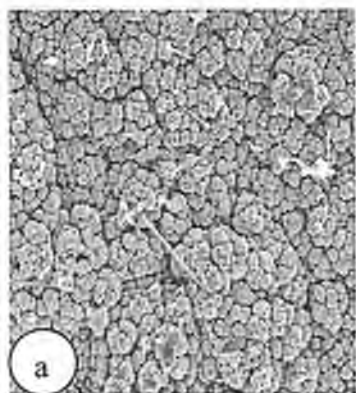


Рис. 7. Микрофотографии поверхности керамических мембран:
 $a - 250^{\circ}\text{C}$, $b - 300^{\circ}\text{C}$, $в - 350^{\circ}\text{C}$, $г - 400^{\circ}\text{C}$; $w=0,4$ м/с, $[\text{Mo}]=5,3\%$ (масс.)

5. Сократить продолжительность осаждения. Зависимость удельного прироста массы молибдена на поверхности керамической и углеродной подложек для разных типов реакторов от времени (рис. 8) имеет линейный характер, что свидетельствует о протекании процесса с постоянной скоростью во всем диапазоне времен. Сопоставление значений прироста массы молибдена на керамической и углеродной подложках (при одинаковых рабочих условиях и времени осаждения) показало совпадение их в пределах ошибки эксперимента. Представ-

ленная зависимость получена при температуре мембраны 250°C. По этим данным можно оценить время, необходимое для формирования слоя молибдена заданной массы.

Учитывая влияние температуры подложки на скорость накопления молибдена, можно ожидать, что увеличение температуры подложки потребует увеличения продолжительности осаждения, при формировании осадка такой же толщины. Однако в любом случае, время формирования слоя на поверхности пористой подложки по методу химического осаждения из газовой фазы будет существенно меньше, чем при использовании методов, основанных на осаждении из растворов. Как правило, удаление растворителя (только в процессе сушки) занимает несколько часов, а иногда - и суток.

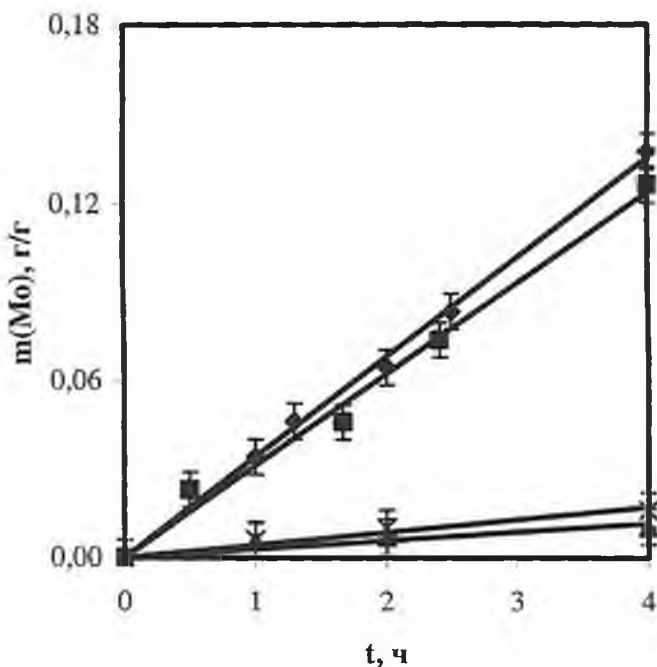


Рис. 8. Прирост массы молибдена от времени осаждения:

× - углеродная подложка, ♦ - углеродная подложка,
 ▲ - керамическая подложка (CVD-реактор с «холодными» стенками, $w=0,016$ м/с),
 ■ - керамическая подложка (CVD-реактор с «холодными» стенками и циркуляционным контуром, $w=0,4$ м/с); $t_{\text{мемб.р.}}=250^\circ\text{C}$

2. Свойства каталитически активных мембран

В настоящем разделе приводятся далеко не все свойства полученных мембран, а только те, которые иллюстрируют их разделительные и каталитические возможности.

2.1. Проницаемость и термическая стабильность мембран

Одна из важнейших характеристик мембраны - стабильность ее разделительных свойств. Наиболее часто причиной нарушения стабильности свойств является воздействие температуры, приводящее к структурным изменениям. Термическую стабильность мембран оценивали по изменению проницаемости гелия через мембраны до и после выдерживания их при различных температурах. Для того чтобы исключить влияние температуры на проницаемость газов и сократить продолжительность эксперимента, измерения проницаемости проводили при одной и той же температуре 80⁰С. Из данных, представленных на рис. 9, видно, что хотя начальная проницаемость молибден-углеродной мембраны несколько выше, чем молибден-керамической, она оказывается более устойчивой к воздействию температуры. При определении проницаемости полученной молибден-углеродной мембраны оказалось, что слой Мо, нанесенный на углеродную подложку, обладает большей термической стойкостью, чем слой на керамической подложке. Изменение проницаемости в исследованном диапазоне температур прокаливания для Мо-углеродной мембраны составило всего 3 %, а для Мо-керамической - 10 %.

Таким образом, полученные мембраны пригодны для использования при температурах реакции дегидрирования пропана 580 – 650 °С. Их разделительная способность при этом не будет существенно изменяться

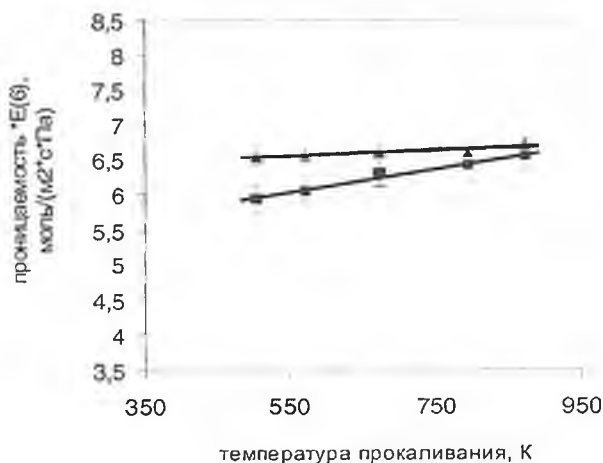


Рис. 9. Зависимость проницаемости по гелию для мембран от температур прокаливания с изотермическими выдержками по 30 мин. Проницаемость измерялась при температуре 353 К. Скорость нагрева 2 К/мин: 1 - Мо-углеродная мембрана; 2 - Мо-керамическая мембрана

2.2. Фактор разделения

Разделительную способность мембран можно оценивать теоретическим, идеальным и действительным факторами разделения. Этот показатель - одна из важнейших характеристик каталитических мембран, предназначенных для мембранных реакторов. Теоретический фактор разделения для кнудсеновской диффузии рассчитывался по уравнению

$$\alpha^{Kn}_{i,j} = \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}, \quad (1)$$

где $M_{i,j}$ - молекулярные массы разделяемых компонентов, (г/моль). (Числа Кнудсена для исследованных нами мембран во всех случаях были намного больше единицы.)

Идеальный фактор разделения (уравнение 2) показывает отношение проницаемостей соответствующих компонентов смеси при их транспорте через мембрану, подчиняющемся закону Кнудсена

$$\alpha_{\text{ид}}^0 = \frac{\lambda_i}{\lambda_j}, \quad (2)$$

где λ - коэффициент проницаемости по индивидуальному газу (метан или водород) выраженный в моль·м/(м²·С·Па).

Действительный фактор α_d , определяемый по уравнению (3) рассчитывается по составам потоков (пермеата и ретанта), образующихся как при разделении модельной бинарной смеси на мембране, так и смеси продуктов, образующихся в результате дегидрирования пропана:

$$\alpha_d = \frac{y_{p,i}[(1 - y_{r,i}) - P_r(1 - y_{p,i})]}{(1 - y_{p,i})[y_r - P_r y_p]}, \quad (3)$$

где $y_{r,p}$ - концентрация ретанта или пермеата, фиксированная по хроматографу на выходе из мембранного аппарата (мольн. доли).

P_r - относительное давление, равное $P_r = P_2/P_1$

P_1, P_2 - давления в напорном и дренажных каналах (Па)

Индексы: r - ретант, p - пермеат (2)

Однако действительный фактор разделения не всегда может быть определен экспериментально независимым способом. Например, его трудно бывает определить для компонентов реакционной смеси в условиях ее протекания. В результате дегидрирования пропана образуется многокомпонентная смесь. В нашем эксперименте параллельно реакции дегидрирования протекал крекинг пропана с образованием метана и этилена. Из всех веществ, находящихся в реакционной смеси, наименьшие молярные массы имеют метан и водород, и поэтому они наименее полно разделяются на пористой мембране. Поэтому для оценки разделительной способности полученных мембран мы определяли фактор разделения именно для этой пары.

Для мембран, полученных в различных условиях, действительный фактор разделения определили для бинарной смеси метан (50%(об.)) - водород во всем температурном диапазоне протекания реакции дегидрирования. Интересно отметить, что значения действительного фактора разделения, полученные при разделении метан-водородной смеси на молибден-керамической и молибден-углеродной мембранах при температурах разделения 580°C и 650°C, практически совпадают (табл. 5) с рассчитанными по составам реакционной смеси в пермеате и ретанте при дегидрировании пропана. Из этого следует, что компо-

ненты реакционной смеси переносятся через мембрану, в первом приближении не оказывая, влияния друг на друга.

Поэтому можно предполагать, что рассчитанные нами факторы разделения по составам ретанта и пермеата при дегидрировании пропана в мембранном реакторе, объективно отражают происходящие в нем процессы разделения продуктов и реагентов. Можно отметить, что

Таблица 5

**Факторы разделения для смеси метан (50 %)-водород. $\tau = 2$ с,
степень отбора 0,3**

Мембрана $t_{\text{мемб}}, ^\circ\text{C}$, w , м/с, [Mo], %(масс.))	Молибден-керамическая мембрана		Молибден-углеродная мембрана	
	580 $^\circ\text{C}$	650 $^\circ\text{C}$	580 $^\circ\text{C}$	650 $^\circ\text{C}$
250 $^\circ\text{C}$, 0,4 м/с, 5%(масс.)	3,0	4,7	3,0	5,0
400 $^\circ\text{C}$, 0,4 м/с, 5%(масс.)	3,9	5,1	4,4	5,3
250 $^\circ\text{C}$, 0,4 м/с, 15%(масс.)	3,3	4,5	4,1	5,4

увеличение температуры осаждения молибдена на подложке хотя и увеличивает фактор разделения смеси метан-водород, но не очень значительно.

Из рис. 10 видно, что значения реального фактора разделения для бинарной смеси метан-водород оказались ниже значений идеального фактора разделения.

Максимальное значение фактора разделения для бинарной смеси метан-водород для Мо-керамической мембраны составило 4,8 при температуре порядка 940 К, что почти в два раза превышает значение фактора разделения для кнудсеновской диффузии. Такое явление можно объяснить возникновением активированной диффузии водорода через Мо (например, эффектом спилловсера водорода, который был обнаружен в работах [12, 13]).

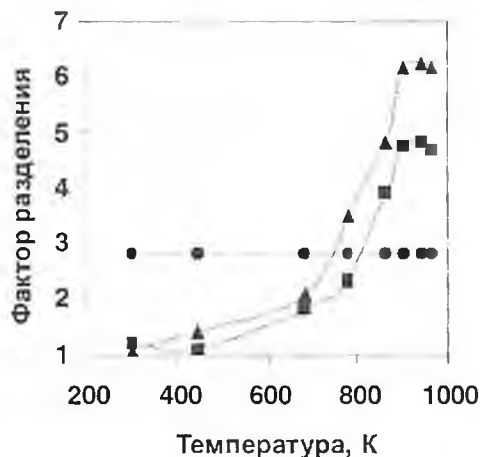


Рис. 10. Зависимость факторов разделения на молибден-керамической мембране от температуры.

● – расчетный фактор разделения для кнудсеновской диффузии; ▲ – идеальный, рассчитанный по проницаемости индивидуальных газов (метан, водород); ■ – для модельной смеси метан-водород (50 об. %).

2.3 Каталитическая активность материала мембран

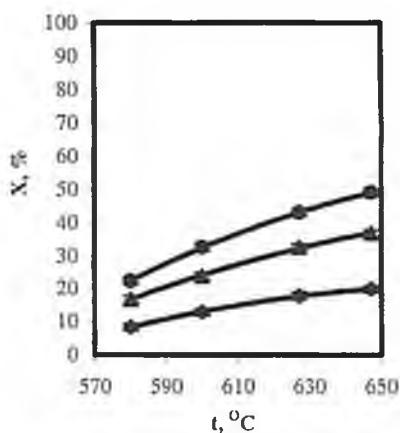
В работе определяли каталитическую активность мембран, оценивая ее по степени превращения и селективности в процессе дигидрирования пропана. Для того чтобы установить влияние разделяющей способности мембраны, сравнивали дегидрирование пропана на измельченной мембране в обычном реакторе (катализатор в виде слоя частиц) и на неизмельченной мембране в мембранном реакторе. На рис. 11 и 12 представлены зависимости степени превращения пропана и селективности по пропилену от температуры и времени контакта на измельченных молибден-керамической и молибден-углеродной мембранах. Видно, что повышение температуры от 580 до 650°C и увеличение времени контакта от 0,5 до 3 с для этих мембран приводит к изменению степени превращения и селективности, соответственно, в интервале от 8 до 56 и от 85 до 33%.

Сопоставление данных, представленных на рис. 11 и 12 показывает, что наблюдается увеличение степени превращения пропана и селективности по пропилену на измельченных мембранах во всем интервале исследованных температур процесса дегидрирования пропана и времен контакта. Обращает на себя внимание тот факт, что на молибден – углеродной мембране конверсия несколько выше, а селектив-

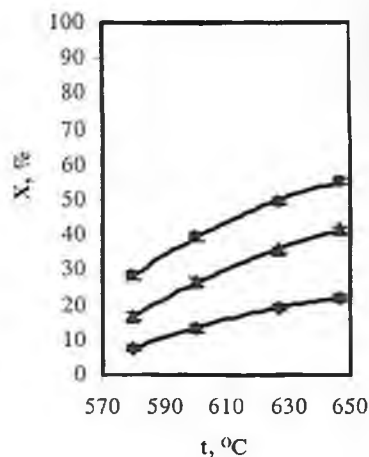
ность несколько ниже, чем на молибден – керамической. При этом селективность на молибден – углеродной мембране более значительно зависит от времени контакта.

Замсна керамической подложки (микрофилтрационной мембраны) на углеродную, при прочих равных условиях, позволяет повысить степень превращения пропана и селективность по пропилену при проведении реакции дегидрирования пропана в мембранном каталитическом реакторе.

На рис. 13 представлено сопоставление каталитической активности измельченных молибден-керамической и молибден-углеродной мембран от содержания в них молибдена. Увеличение содержания молибдена от 3 до 15%(масс.) на поверхности керамической мембраны приводит к увеличению степени превращения пропана, при 580°C и $\tau=2$ с, от 5 до 25%, а на поверхности углеродной мембраны от 5 до 35%. Значения селективности по пропилену изменяются в условиях эксперимента для молибден-керамической мембраны в диапазоне от 30 до 85%, а для молибден-углеродной мембраны в интервале от 30 до 72%. То есть, действительно, измельченная молибден-углеродная мембрана обеспечивает большую степень превращения, чем молибден-керамическая, но селективность по пропилену на ней ниже. Такое проявление каталитической активности наблюдается во всем интервале изменения концентрации молибдена. Из представленных результатов видно, что внесение молибдена до 5-8%(масс.) значительно изменяет селективность по пропилену самого материала мембран. При больших концентрациях это влияние снижается. Аналогичная зависимость наблюдается и для степени превращения. С точки зрения влияния на степень превращения пропана и селективность по пропилену *увеличивать содержание молибдена в мембранах выше 10%(масс.) нецелесообразно*. Очевидно, что для мембран должно существовать оптимальное содержание молибдена.

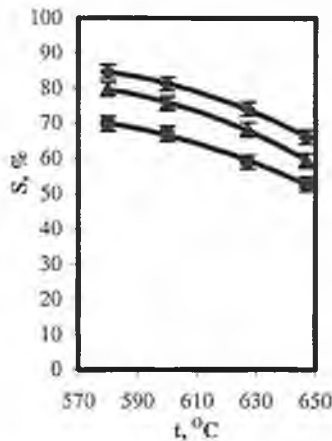


a

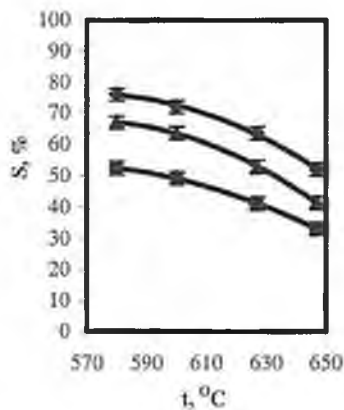


б

Рис. 11. Зависимость степени превращения пропана от температуры на Измельченных мембранах: *a* – молибден-керамическая мембрана, *б* – молибден-углеродная. ♦ - 0,5 с, ▲ - 1,5 с, ● - 3 с. [Mo]=5%(масс.). Содержание пропана в исходной смеси 76,0%(об.)



a



б

Рис. 12. Зависимость селективности от температуры на измельченных мембранах: *a* – молибден-керамическая мембрана, *б* – молибден-углеродная. ♦ - 0,5 с, ▲ - 1,5 с, ● - 3 с. [Mo]=5%(масс.). Содержание пропана в исходной смеси 76,0%(об.)

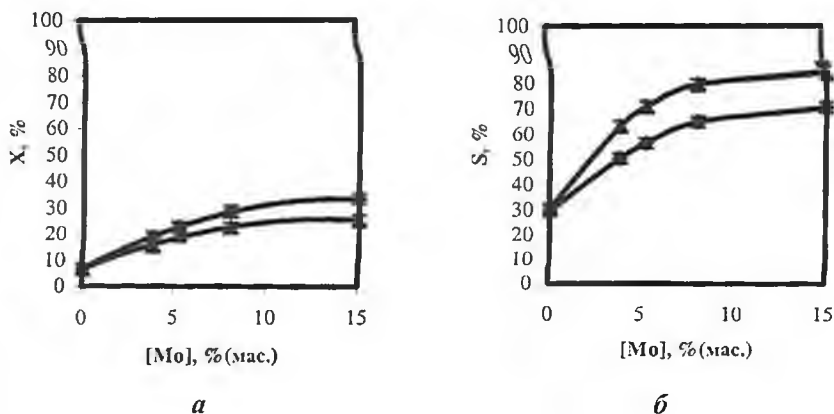
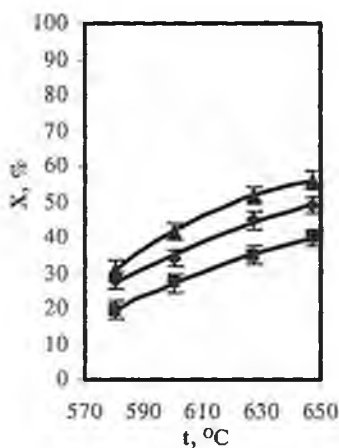


Рис. 13. Зависимость степени превращения пропана (а) и селективности по пропилену (б) от содержания молибдена: ▲ - молибден-керамическая мембрана, ◆ - молибден-углеродная мембрана; $t = 580^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ с

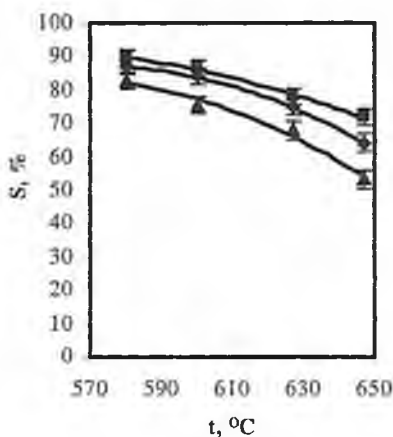
2.4. Дегидрирование пропана в мембранном каталитическом реакторе

Для неокислительного дегидрирования целесообразно удалять продукты из зоны реакции через мембрану, "смещая" тем самым равновесие реакции в сторону их образования. Именно такой реактор (экстракторного типа), с удалением продуктов из зоны реакции, использовался нами в настоящей работе. Реакция неокислительного дегидрирования пропана протекала в том пространстве мембранного реактора, где формируется состав ретанта. К этому пространству был обращен каталитический селективный слой мембраны. В ходе эксперимента определяли состав как ретанта, так и пермеата.

При этом полного разделения продуктов реакции и реагентов не происходило, а наблюдалось их перераспределение между пермеатом и ретантом. В мембранном реакторе, так же как и в реакторе со слоем измельченной мембраны, варьировались температуры, время контакта, состав исходной смеси, содержание молибдена в мембранах. Все исследования проводились в кинетической области протекания процесса.



a



б

Рис. 14. Зависимость степени превращения пропана (*a*) и селективности по пропилену (*б*) от температуры на молибден-керамической мембране:
■ - 1 с, ♦ - 1,5 с, ▲ - 2 с, [Mo]=5%(масс.)

На рис. 14 представлены зависимости степени превращения пропана и селективности по пропилену от температуры для молибден-керамической мембраны. Сопоставляя эти результаты с полученными ранее в проточном реакторе на измельченной мембране, можно отметить следующее. В мембранном каталитическом реакторе для молибден-керамической мембраны, содержащей 5%(масс.) молибдена, степень превращения пропана увеличилась при 580⁰С и τ=2 с примерно с 17 до 30%, а селективность с 80 до 88%. Из представленных зависимостей видно, что при увеличении температуры от 580 до 650⁰С и τ=2 с степень превращения изменяется в диапазоне от 31 до 56%. Селективность же при увеличении температуры уменьшается. Максимальное значение селективности наблюдается при 580⁰С и для τ=2 с составляет 83%.

Изменение времени контакта в диапазоне от 1 до 2 с позволило увеличить степень превращения пропана при 580°C от 20 до 31% и при 650°C от 40 до 56%. Селективность по пропилену снижается при увеличении времени контакта и для 580°C изменяется в интервале от 90 до 83%, а для 650°C в интервале от 72 до 53%.

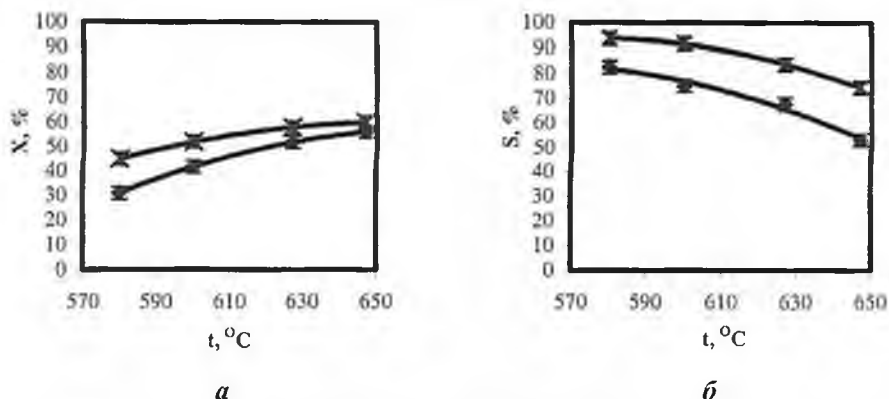


Рис. 15. Зависимость степени превращения (а) и селективности (б) от температуры:

♦ - молибден-керамическая мембрана, X - молибден-углеродная мембрана.
 $\tau = 2$ с, $[Mo] = 5\%$ (масс.)

На рис. 15 представлены зависимости степени превращения пропана и селективности по пропилену от температуры, полученные в мембранном каталитическом реакторе, для мембран с керамической и углеродной подложками.

Из представленных зависимостей видно, что значения степени превращения и селективности для молибден-углеродной мембраны выше, чем для молибден-керамической мембраны во всем диапазоне температур. При этом для молибден-углеродной мембраны степени превращения оказались (45 до 60%), чем для молибден-углеродной мембраны при прочих равных условиях.

Значения селективности изменяются для указанных условий в интервале от 83 до 53% для молибден-керамической мембраны и от 94 до 75% для молибден-углеродной.

Сравнивая результаты дегидрирования в обычном реакторе (со слоем измельченной мембраны) и в мембранном реакторе, можно сделать вывод о том, что использование мембран увеличивает степень превращения пропана и селективность по пропилену. Очевидно, это увеличение связано со способностью мембраны перераспределять про-

дукты реакции и смещать таким образом равновесие в реакции дегидрирования. Существенное значение при этом имеет собственная каталитическая активность материала, из которого изготовлены мембраны. Как и для обычных (не мембранных) катализаторов подложка (здесь – керамическая или углеродная микрофильтрационная мембрана) оказывает влияние на их каталитические свойства. От химической природы подложки зависят также разделительные свойства мембран и их термическая стабильность.

Выводы

Результаты экспериментов, представленные в настоящем докладе, позволяют сделать ряд следующих выводов.

1. Показано, что применение химического осаждения из газовой фазы перспективно при изготовлении каталитически активных мембран. Этот метод позволяет получать газоразделительные мембраны, устойчивые при температурах дегидрирования легких углеводородов и обладающие каталитической активностью. Он хорошо управляется с помощью традиционных в химической технологии параметров и может быть реализован в реакторе достаточно простой конструкции. Широкие возможности метода, позволяющие воздействовать на морфологию и размеры частиц, из которых формируется селективный слой мембран, делают его особенно привлекательным для получения высокоселективных и производительных пористых мембран. Используя этот метод, можно осуществлять контролируемое формирование пористой структуры селективного селективного слоя мембран на подложках различной химической природы.
2. При создании такой технологии каталитически активных мембран предпочтительнее использовать CVD-реактор с “холодными” стенками. Такой реактор позволяет рационально расходовать сырье и обеспечивает возможность получения мембран с однородными свойствами.
3. Результаты дегидрирования пропана на неорганических мембранах с селективным слоем из соединений молибдена показывают, что воздействовать на выход целевого продукта можно, изменяя каталитические свойства материала, из которого изготовлены мембраны и их разделительные характеристики. Даже относительно невысокие факторы разделения оказывают заметное влияние на выход продукта в реакции неокислительного дегидрирования. Очевидно, что повышать эффективность каталитически активных мембран

следует по двум направлениям – изменяя их собственную каталитическую активность, (например, промотируя их) и увеличивая их фактор разделения.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке РФФИ. Грант № 05-08-18001.

Литература

1. A. Julbe, C. Guzard. – Role of membranes and membrane reactors in the hydrogen supply of fuel cells. – Ann. Chem. Sci. Mat. 2001, 26 (4), pp. 79-92
2. V. S. Bobrov, N. G. Digurov, V. V. Skudin - Propane dehydrogenation using Catalytic Membrane – J. Membr. Sci. 2005, v. 253, pp. 233-242.
3. T. Tsuru, H. Shintani, T. Yoshioka, M. Asaeda. - A bimodal catalytic membrane having a hydrogen-permselective silica layer on a bimodal catalytic support: Preparation and application to the steam reforming of methane. - App. Cat. A: General 2006, 302, pp. 78–85.
4. S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 4913.
5. S. Hara, K. Sakaki, N. Itoh, Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999) 4913.
6. M.J. Alfonso, M. Menendez, and J. Santamaría – Coupling of Consecutive Reactions in a Two-Layer, Flow-through Catalytic Membrane.- Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, p. 1058-1064.
7. F. Solymosi, R. Nymth, L. Ergi. Reactions of propane on supported Mo_2C catalysts. J. of Cat, 195, (2000), p. 316 – 325.
8. N.I. Najafabadi et al. Experimental evidence for hydrogen spillover during hydrocracking in a membrane reactor / Applied Catalysis A: General 235 (2002) 47–60.
9. К. Пауэлл, Дж. Оксли, Дж. Блотчер. Осаждение из газовой фазы. М.: Атомиздат, 1970, с. 472.
10. Сыркин В.Г., - CVD-метод. Химическое парофазное осаждение, М.: Наука, 2000, 496 с.
11. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972, 136 с.

12. Розанов В.В., Цао Ямин, Крылов О.В. Эффект спилловера водорода в системах Со и Мо/Al₂O₃ //Тезисы докладов Пятой Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, 14-18 мая, 1990, Москва, с.166-168.
13. Розанов В.В., Цао Ямин, Крылов О.В. Адсорбция и спилловер водорода в системах Со и Мо/Al₂O₃ // Кинетика и катализ, 1993, 34, №1, с.132-136.

ГАЗОФАЗНЫЙ ОКСИПИРОЛИЗ НИЗШИХ АЛКАНОВ

*И.В. Билера,
ИНХС РАН*

Введение

Попутные нефтяные газы (ПНГ) составляют существенную углеводородную часть добываемой нефти. Для нефтяных месторождений РФ газовый фактор (количество попутных газов, приходящееся на 1 т добытой нефти) составляет в среднем свыше 100 нм³/т [1]. При этом в РФ в 2003-2004гг. сжигалось до 20 млрд. м³ в год [2]. Уже из этих цифр видна и актуальность, и масштабность проблемы переработки ПНГ. Наиболее сложным является решение этой проблемы на месторождениях с неразвитой инфраструктурой сбора и транспорта газа. Сложность подготовки технико-экономического обоснования проектов переработки ПНГ для разных месторождений обусловлена, в частности, меняющейся нагрузкой по сырью и его составу [3].

В настоящее время лишь небольшая часть попутных газов нефтедобычи на территории РФ перерабатывается на газоперерабатывающих заводах. При этом правильнее говорить не о химической переработке, а о выделении высокомолекулярной части попутных газов. Химическая переработка этих газов в условиях промыслов практически отсутствует. Ряд специалистов высказывают мнение, что магистральное направление развития переработки ПНГ связано с совершенствованием технологии существующих газоперерабатывающих заводов путем включения в нее химических процессов переработки ПНГ [3].

Наиболее приемлемыми и универсальными являются технологии на основе химических процессов получения жидких углеводородов из газобразных (GTL) [4]. Это связано, в частности, с тем, что нефтедобывающие компании имеют систему трубопроводов для жидких продуктов.

После сепарации сухой газ практически не отличается от природного, общие подходы к технологии GTL для которого достаточно хорошо известны. Что касается переработки фракции C₃-C₄, то обычные подходы здесь встречаются с рядом трудностей, связанных, в частности, со снижением срока службы катализаторов. В ряде зарубежных патентов предлагается перед переработкой ПНГ проводить их каталитическое метанирование и сводить, таким образом, решение задачи к уже известному для природного газа [5]. По нашему мнению, катали-

тическое метанирование гомологов метана представляется нерациональным. Действительно, метанирование – это дополнительная стадия в технологии получения синтез-газа и, конечно, нарушение химической логики, когда желая получить из газа, например олефины C_2-C_3 , мы начинаем с превращения алканов C_2-C_3 в C_1 .

Нами был выполнен цикл исследований процесса получения синтез-газа при горении углеводородного газового сырья, в том числе компонентов попутного нефтяного газа. На базе ракетных технологий и компрессионных химических реакторов сжатия была апробирована аппаратура для этого процесса и изучены различные приемы ингибирования сажособразования. Очевидно, что после получения синтез-газа, независимо от того, из какого сырья и по какой технологии его получают, задача производства из него различных жидких продуктов в современной химической технологии решена. В целом эта технология включает ряд оригинальных процессов и технологических схем, основанных на использовании новых аппаратов химической технологии, превосходящих по своим показателям мировой уровень, что обеспечивает создание патентно-защищенного комплекса, адаптированного к размещению на предприятиях добычи.

Возникает вопрос, является ли химическая технология переработки попутных нефтяных газов, целиком направленная на первом этапе в превращение ПНГ в синтез-газ, единственно возможной на практике. Исследования, проведенные в Академии наук РФ в 2005-2007 гг., показали возможность альтернативного подхода к химической переработке ПНГ.

В настоящем сообщении предлагается комбинированный процесс получения синтез-газа и олефинов путем оксипиролиза ПНГ. Эти работы проводились в Институте нефтехимического синтеза РАН совместно с Институтом прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород. Прежде чем предлагать пути получения жидкостей из продуктов оксипиролиза приведем конкретные результаты, дающие представление о выходах и составе этих продуктов.

Важно также отметить, что каталитические стадии в технологии применяются лишь на финишных операциях, причем получение синтетической нефти по Фишеру - Тропшу является лишь одним из возможных, но не обязательных вариантов.

Окислительный пиролиз алканов

Реакция дегидрирования алканов является эндотермической и требует высокой температуры. Для сдвига равновесия в сторону образования олефинов в реакционную смесь вводят небольшие добавки окислителя – существенно меньшие, чем это необходимо для полного окисления [6,7]. В качестве окислителя может быть применен кислород, воздух или обогащенный кислородом воздух. Высокотемпературные превращения углеводородов в такой окислительной среде получили название *окислительного пиролиза*, или *оксипиролиза*.

Содержание окислителя по отношению к углеводородам C_nH_m характеризуют термином *коэффициент избытка окислителя* α , который равен отношению реального количества окислителя, присутствующего в системе, к его количеству, теоретически необходимому (стехиометрическому) для полного окисления горючего, имеющегося в системе:

$$\alpha = \frac{x_{O_2}}{x_{O_2}''} = \frac{x_{O_2}}{\sum_{C_nH_m} (n + 0,25m) x_{C_nH_m}}$$

Состав стехиометрической смеси соответствует значению $\alpha = 1$, значения α в диапазоне от ~ 0,3 до 0,5 соответствуют парциальному окислению, при $\alpha \leq 0,2-0,3$ превращения в химической системе следует рассматривать как окислительный пиролиз. Граница между окислительным пиролизом (встречается также термин *окислительный крекинг*) и парциальным окислением в известной мере условна. В том случае, если целевые продукты совпадают с продуктами пиролиза, процесс следует называть оксипиролизом, если основными продуктами являются CO и H_2 – парциальным окислением. В том случае, когда основным продуктом превращения алкана в окислительной среде является олефин, применяют термин *окислительное дегидрирование*, при этом, конечно, образуются также продукты крекинга, например метан, и окисления, в первую очередь, CO.

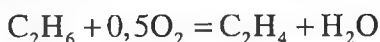
В нашей стране исследования окислительного пиролиза (тогда использовали название окислительный крекинг) были начаты в 1930 г. К.К.Дуброваем [8]. Исследовали, в основном, оксипиролиз жидких углеводородов (лигроин, газойль, солярка, бензин) при $\alpha = 0,015-0,03$.

В годы Второй мировой войны в Германии разработали оксипиролиз этана кислородом при $\alpha = 0,1$, подогреве смеси до 885°C . Процесс проводили под давлением 1,45 атм. Выход этилена составлял 60-65 %

лия направлены на разработку катализаторов, при этом заметные успехи пока не достигнуты [6].

Литература по газофазному оксипиролизу низших алканов немногочисленна, опубликованные работы выполнены, в основном, химиками-каталистами, желающими установить роль газовой фазы при окислительном дегидрировании. В табл. 1 представлены результаты некоторых работ по газофазному оксипиролизу этана и пропана.

Оксипиролиз этана при $\alpha = 0,14$, нагреве смеси 800°C и времени контакта $0,2\text{с}$ обеспечил конверсию этана 81% при селективности образования этилена 65% . Отметим, что состав смеси с коэффициентом избытка кислорода $0,14$ соответствует стехиометрии реакции окислительного дегидрирования этана:



При этом, конечно, среди продуктов процесса присутствуют продукты реакций окисления и деструкции. Увеличение α приводит к возрастанию доли продуктов парциального и полного окисления и уменьшению доли метана в продуктах при приблизительно такой же конверсии этана.

Таблица 1

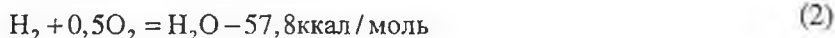
Получение олефинов при оксипиролизе низших алканов

Алкан	α	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{с}$	Конверсия	Выход продуктов, % об.					Ref
					C_2H_4	C_3H_6	CH_4	CO	CO_2	
C_2H_6	0,29	648	Н/Д	77	45	—	5	24	2	[12]
C_2H_6	0,14	800	0.2	81	53	—	10	17	1	[13]
C_3H_8	0,20	686	3.0	95	34	16	16	24	3	[14]

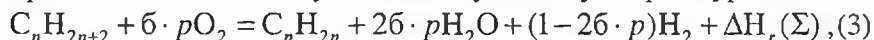
В оксипиролизе пропана при высоких значениях его конверсии основным продуктом является этилен, содержание пропилена примерно в 2 раза ниже.

Таким образом, одним из основных продуктов оксипиролиза низших алканов, в частности в условиях адиабатического сжатия, является этилен. Среди продуктов оксипиролиза в заметных количествах присутствуют олефины, образованные из алкана без деструкции углеродного скелета (назовем их «соответствующие олефины»). Например, при конверсии пропана 81% селективность образования пропилена составляет 17% .

Представим окислительное дегидрирование алкана в соответствующий олефин в виде реакций дегидрирования и окисления водорода:



При их комбинации получается следующее суммарное уравнение:



где $p = n + 0,25 \cdot (2n+2) = 1,5n + 0,5$ – стехиометрический коэффициент для O_2 в реакции полного окисления.

Используя уравнение (3), определим зависимости энтальпии реакции окислительного дегидрирования алканов $C_2 - C_6$ от коэффициента избытка окислителя (рис. 1). Согласно данным рисунка 1, каждому из алканов $C_2 - C_6$ соответствует свое значение соотношения окислителя и горючего, при котором реакция окислительного дегидрирования низших алканов, а также их смесей становится термонеutralной и даже слабо экзотермической. Увеличение числа атомов углерода в алкане приводит к уменьшению значения α для этого перехода: если для этана $\alpha_{\text{перехода}} = 0,08$, то для n -пентана $\approx 0,03$.

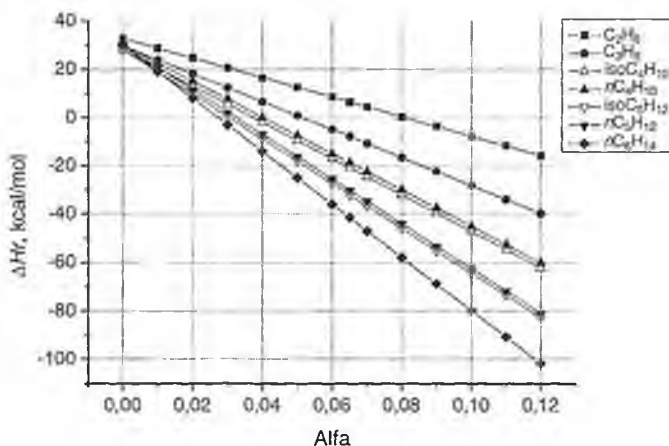


Рис. 1. Зависимость энтальпии реакции (3) от коэффициента избытка окислителя α для низших алканов $C_2 - C_6$

процесс дегидрирования переходил в термонеutralный, и даже слабо экзотермический, хотя воспламенение таких смесей не происходило.

Экспериментально исследовали процесс оксипиролиза чистых этана и пропана, а также искусственной смеси, составленной из низших алканов: метана, этана, пропана, *n*-бутана и *изо*-бутана. Эта смесь моделировала типичный состав попутного нефтяного газа, поступающего на газоперерабатывающий завод в г. Нягань Ямало-Ненецкого национального округа.

При высоких значениях конверсии исходного сырья был определен состав продуктов процесса, получены экспериментальные зависимости выходов продуктов от степеней сжатия и соответственно температуры, определена селективность образования продуктов процесса. Было выполнено моделирование параметров процесса адиабатического сжатия (давление, температура, степень сжатия, состав реакционной смеси) при помощи оригинальной программы по экспериментальным зависимостям давления $P(t)$ и максимальным степеням сжатия $\epsilon_{\text{макс}}$.

Состав исходного газа (% об.) после разбавления аргоном: CH_4 – 24,0, C_2H_6 – 2,3, C_3H_8 – 5,4, *iso*- C_4H_{10} – 0,7, *n*- C_4H_{10} – 1,4, O_2 – 2,9, Ar – 63,0, этилен, пропилен и бутены в сумме составляют 0,2%. При его оксипиролизе коэффициент избытка кислорода составлял 0,030. В температурном интервале 1300–1450 К конверсия углеводородов C_{2+} составляла 69÷86%. Было установлено, что степень превращения исходного алкана растет по мере увеличения числа атомов углерода в его молекуле (рис. 2). Так, например, при импульсном нагреве этого газа до 950 К конверсия этана составила 18%, пропана 75%, *изо*-бутана 82% и *n*-бутана 86%, в то время как количество метана в смеси продуктов по сравнению с исходной смесью возросло (селективность образования метана 16%). Эти результаты находятся в соответствии с данными по расчету равновесий реакции оксипиролиза легких алканов и подчеркивают вклад кислорода в процесс.

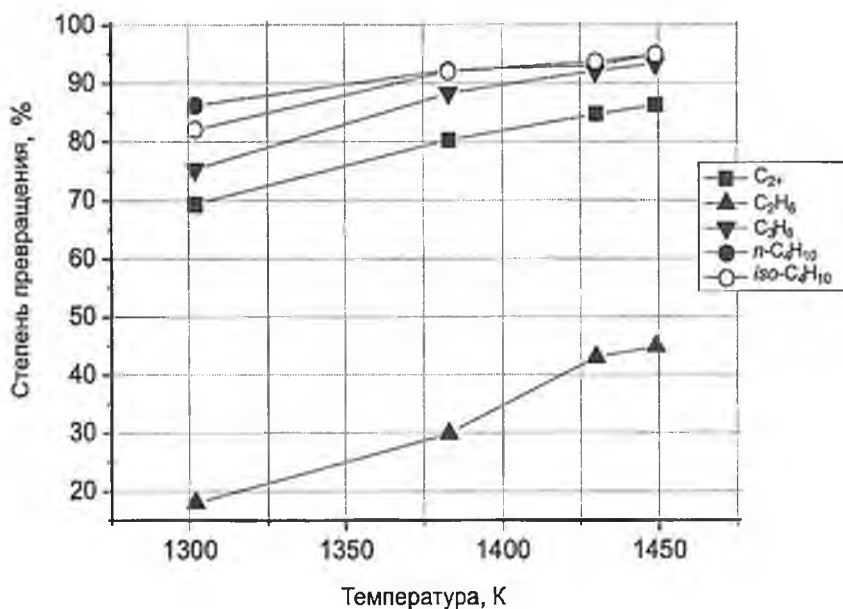


Рис. 2. Конверсия углеводородов C_{2+} при оксипиролизе модельного газа

При максимальных температурах 1400–1450 К конверсия пропана, *изо*- и *n*-бутана составляет примерно 90%, конверсия этана достигает 43–45 %. В этих условиях метан является одним из главных продуктов, селективность его образования 27%. Таким образом, в модельном газе исходный метан является «балластом». В связи с этим далее состав продуктов процесса приводится за вычетом метана, содержащегося в исходной смеси. При расчете коэффициента избытка окислителя учитывают все химические соединения, вступающие в реакцию с окислителем. Именно так для модельного газа был рассчитан коэффициент $\alpha = 0,030$. Поскольку в условиях исследования оксипиролиза этого газа метан не окисляется, «эффективный» коэффициент избытка кислорода (с учетом только углеводородов C_{2+}) равен 0,059.

Основными продуктами процесса являлись (масс. углеродные %): этилен – 26÷31%, пропилен – 9÷16%, метан – 11÷23%. Среди минорных углеводородных продуктов отметим ацетилен – 0,5÷2,4%, бутен-1 – 0,6÷2,4%, изобутен – 0,3÷1,3%, бутадиен-1,3 – 1,6÷3,0%. С ростом конверсии исходной смеси наблюдается монотонное снижение выхода пропилена, бутена-1, изобутена и увеличение выхода этилена, метана, ацетилена, бутадиена-1,3. Выходы синтез-газа около 30 % об. практически не зависят от конверсии углеводородов C_{2+} модельного газа.

Для экспериментального исследования оксипиролиза пропана была выбрана смесь следующего состава (% об.): C_3H_8 – 5,55; O_2 – 1,79; Ar – 92,66, коэффициент избытка кислорода $\alpha = 0,065$. В температурном интервале 1250–1400 К (максимальные значения температуры в импульсе) конверсия пропана за 1-3 миллисекунды составляла 63÷89%. Основными продуктами процесса являлись (масс. углеродные %): этилен – 23÷36%, пропилен – 11÷16%, метан – 10÷20%. Среди минорных углеводородных продуктов отметим этан – 2,4÷3,2%, ацетилен – 0,35÷2,5%, бутadiен-1,3 – 0,75÷2,6%. По мере повышения конверсии пропана наблюдается монотонное уменьшение выхода пропилена и увеличение выхода этилена, метана, ацетилена, бутadiена-1,3. Выходы этана и CO (7÷10%) практически не зависят от конверсии пропана (все показатели приведены за вычетом инертного газоразбавителя).

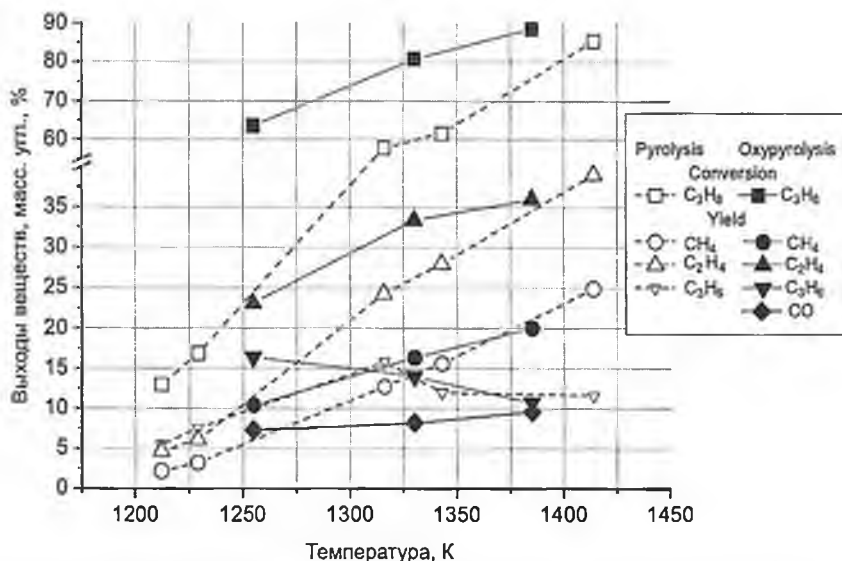


Рис. 3. Конверсия пропана и выходы основных продуктов при оксипиролизе пропана

Экспериментально было установлено, что добавки кислорода позволяют осуществить газофазное некаталитическое дегидрирование низших алканов в олефины в более мягких условиях по сравнению с пиролизом. При равных конверсиях пропана необходим нагрев реакционной смеси до температур на 70–80°C ниже по сравнению с пиролизом.

Селективность дегидрирования низших алканов в олефины в условиях импульсного нагрева и охлаждения находится на уровне 50-60%, при конверсиях исходных алканов 60-90%. По сравнению с пиролизом данная величина ниже на 1,5-2% (при равной степени конверсии исходного алкана). Преимуществом оксипиролиза является большая доля соответствующего олефина в суммарном количестве олефинов. Для пропана эта разница составляет 7% (25,8 против 18,9) при степени конверсии 64% и более 2% (17,3 против 14,7) при степени конверсии 81%. При оксипиролизе отмечена также меньшая селективность образования метана.

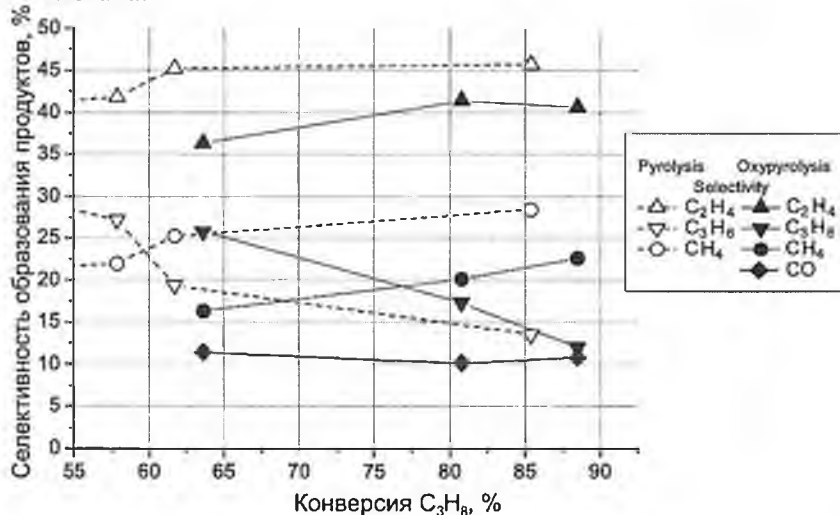


Рис. 4. Селективность образования основных продуктов при оксипиролизе пропана

Отношение H_2/CO в продуктах оксипиролиза растет с увеличением конверсии и достигает значения 2 при конверсии пропана 95%. Селективность образования H_2 и CO при этом составляет 25,8 и 12,5%, соответственно. Таким образом, оксипиролиз является комбинированным процессом одновременного получения олефинов и синтез-газа. В продуктах оксипиролиза по сравнению с пиролизом выходы и селективность образования водорода (при равной конверсии) заметно ниже. Разность между ними уменьшается при увеличении конверсии, при конверсии большей 90% в продуктах оксипиролиза наблюдается резкое увеличение количества водорода. При этом происходит дегидрирование этилена в ацетилен, а также увеличение доли углеводородов C_{5+} .

Протекание при оксипиролизе алканов экзотермических реакций образования H_2O , CO , CO_2 приводит к подъему температуры в зоне реакции. Наши исследования на примере оксипиролиза пропана показали, что для описания увеличения конверсии по сравнению с пиролизом необходимо учитывать вклад реакций высокореакционноспособных интермедиатов, образующихся при участии кислорода на этапах зарождения и продолжения цепи.

Увеличение концентраций интермедиатов до значений, оказывающих влияние на конверсию исходных алканов, приводит к изменению селективности образования продуктов. Это различие особенно заметно при относительно «мягких» условиях процесса, для которых расхождения в значении конверсии алкана для оксипиролиза и пиролиза наибольшие.

Основные результаты работы по исследованию оксипиролиза низших алканов.

1. Добавки кислорода позволяют осуществить газофазное некаталитическое дегидрирование низших алканов в олефины в более мягких условиях по сравнению с пиролизом.
2. Основными продуктами дегидрирования алканов наряду с соответствующими олефинами являются этилен, метан, водород, оксид углерода.
3. В наших экспериментах выходы олефинов достигают 85% от теоретически возможных.
4. Отношение H_2/CO в продуктах оксипиролиза растет с увеличением конверсии.
5. При оксипиролизе пропана (конверсия пропана 95%) отношение H_2/CO достигает 2,0. Оксипиролиз является комбинированным процессом одновременного получения олефинов и синтез-газа.
6. При оксипиролизе среди продуктов процесса практически отсутствуют диоксид углерода и сажа.

Принципиальная схема переработки попутных нефтяных газов в синтез-газ и компоненты моторных топлив

В ИНХС РАН разработан оригинальный вариант переработки попутных нефтяных газов, основанный на использовании окислительного пиролиза.

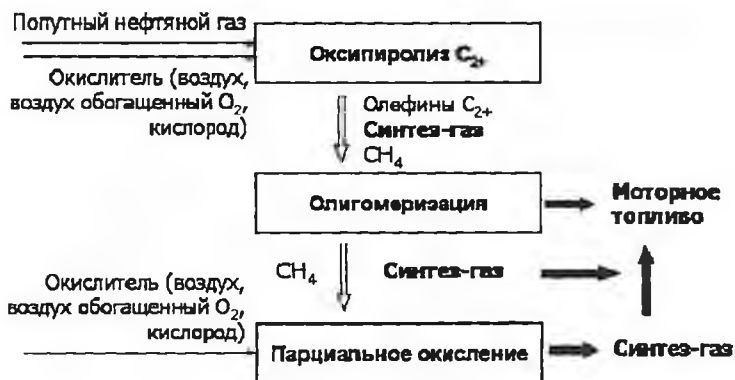


Схема 2. Принципиальная схема переработки ПНГ методом комбинированного оксипиролиза

На первой стадии углеводородное сырье нагревают в газовой фазе в присутствии небольших (коэффициент избытка окислителя около 0.1) добавок кислорода, воздуха или обогащенного воздуха. (Применение обогащенного воздуха стало реальным в связи с освоением в РФ производства высокопроизводительных мембранных установок обогащения воздуха.) При нагревании в этой среде происходят дегидрирование и деструкция углеводородов C_{2+} с образованием, преимущественно, олефинов и метана с одновременным получением синтез-газа. Продукты оксипиролиза без разделения направляют в каталитический реактор, в котором олефины подвергают олигомеризации в жидкие углеводороды или функционализации в жидкие продукты. После отделения жидких продуктов основными компонентами газовой фазы будут метан, водород и СО. Эту смесь газов направляют на газофазное парциальное окисление, что обеспечивает более полную переработку всего углеводородного сырья. Ранее в наших работах по Программе 7 президиума РАН (координатор – акад. И.И.Моисеев) было показано, что воспламенение такой смеси происходит в более мягких условиях при практически полном подавлении сажеобразования.

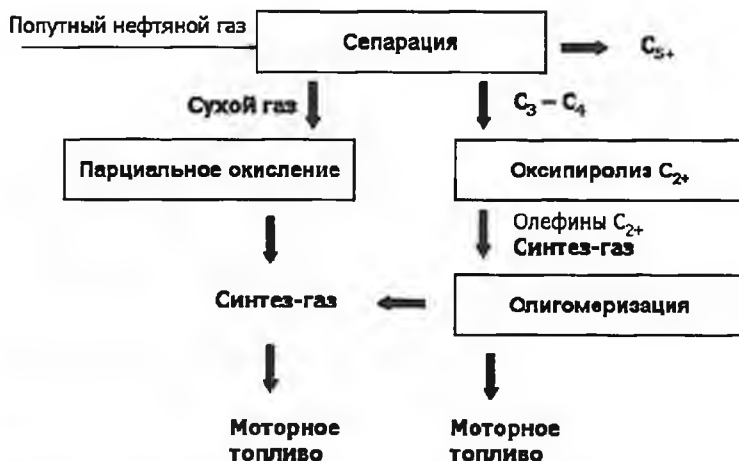


Схема 3. Принципиальная схема переработки ПНГ с предварительной сепарацией

Оксипиролиз модельной смеси ПНГ показал, что в условиях практически полной конверсии углеводородов C_{2+} содержание метана увеличивается, т.е. при оксипиролизе метан является «балластом». Представляется целесообразным после сепарации ПНГ перерабатывать сжиженный газ методом оксипиролиза (схема 3).

Оксипиролиз пропан-бутановой фракции в четырехтактном химическом реакторе сжатия

В Институте прикладной физики РАН (Н. Новгород) был исследован оксипиролиз пропан-бутановой фракции в химическом реакторе сжатия (ХРС). Предварительно был осуществлен комплекс мероприятий по переработке 4-тактного одноцилиндрового дизеля ВСН-6Д с диаметром цилиндра 80 мм и объемом 0,38 л и приводимого во вращение 4-скоростным электродвигателем ($N = 3000, 1500, 1000$ и 500 мин^{-1}) в химический реактор сжатия. Действительная степень сжатия была увеличена с 10,4 (в рабочем цилиндре дизеля) до 20–21 (в цилиндре реактора) за счет специальной накладке на поршень. Газовую смесь, подаваемую в ХРС, подогревали до 150–250°C.

Для смеси пропан-бутановой фракции и воздуха с $\alpha = 0,10$ исследовано влияние частоты оборотов электродвигателя ХРС (т.е. времени цикла и соответственно времени пребывания смеси при высоких температурах), начальной температуры (в интервале значений 150–250°C) и максимальной степени сжатия ($\epsilon_{\text{макс}} = 18$ и 20).

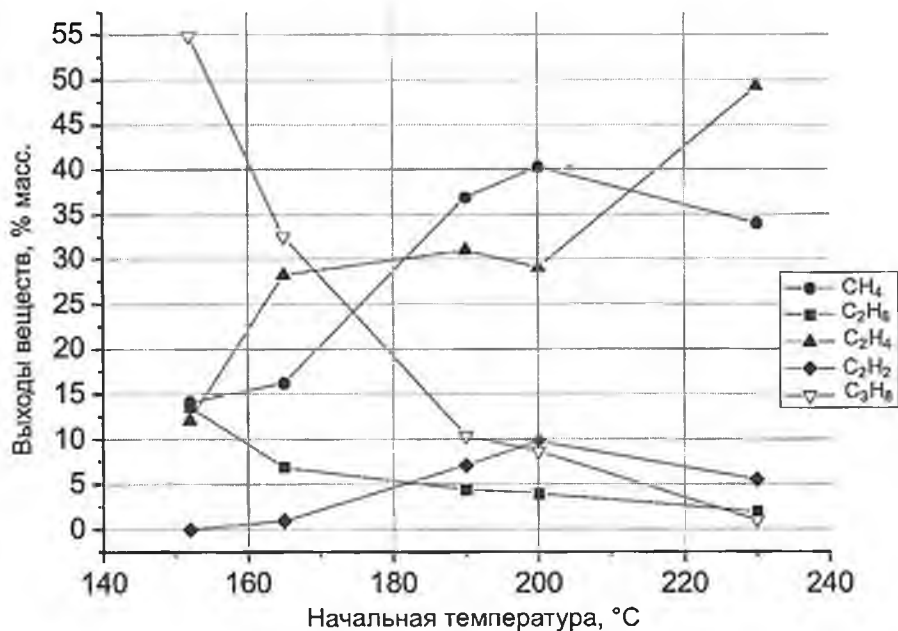


Рис 5. Влияние начальной температуры на выходы продуктов при оксипиролизе пропан-бутана, $\alpha = 0,10$; $N = 1000$ об/мин; $\epsilon_{\text{макс}} = 20$

На рис. 5 представлены результаты хроматографического анализа состава смеси продуктов оксипиролиза пропан-бутана с $\alpha = 0,10$ при постоянном числе оборотов электродвигателя 1000 об/мин и максимальной степени сжатия $\epsilon_{\text{макс}} = 20$. Результаты по оксипиролизу пропан-бутана в ХРС в основном совпадают с результатами по оксипиролизу пропана, полученными в одноимпульсной установке адиабатического сжатия (УАС). Наиболее существенное различие – большая селективность образования метана при использовании ХРС по сравнению с УАС.

При исследовании влияния числа оборотов электродвигателя на конверсию исходных углеводородов и выходы продуктов было установлено, что наилучшие результаты по конверсии пропана и селективности образования этилена получаются при $N = 1000$ об/мин (время сжатия и расширения смеси газов 30 мс). При увеличении числа оборотов (сокращении времени сжатия и расширения смеси газов) конверсия пропана падает (рис. 6). Уменьшение конверсии пропана при уменьшении числа оборотов с 1000 до 500 об/мин, по-видимому, связано с макрокинетикой процесса.

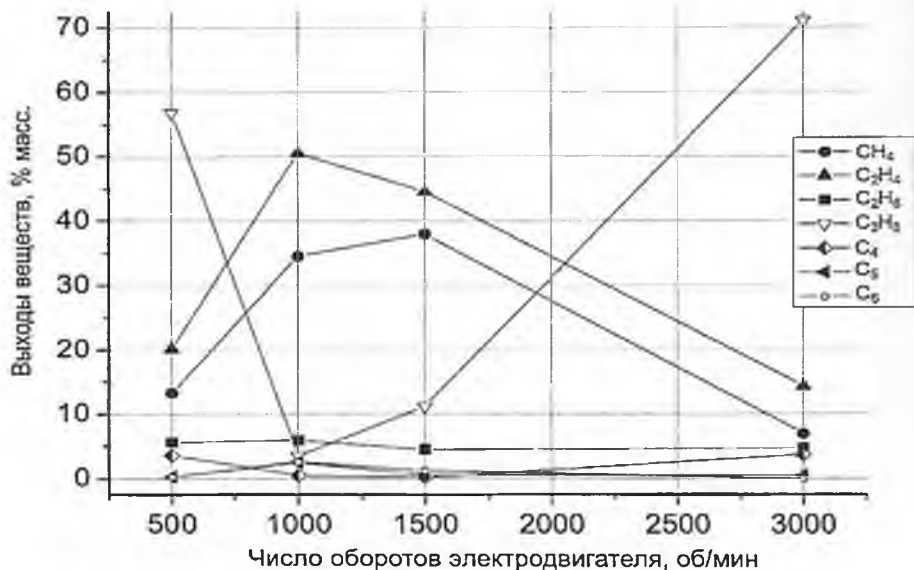


Рис 6. Влияние числа оборотов электродвигателя на выходы продуктов при оксипиролизе пропан-бутана, $\alpha = 0,10$, $\varepsilon_{\text{макс}} = 18$, $T_0 = 224-232^\circ\text{C}$

В табл. 2 представлены данные экспериментов по оксипиролизу пропан-бутана при $\alpha = 0,10$ в ХРС при максимальных степенях сжатия 18 и 20 и оптимальном числе оборотов электродвигателя $N = 1000$ об/мин. Согласно экспериментальным данным, влияние увеличения степени сжатия на выходы продуктов не обнаружено.

Таблица 2

Оксипиролиз пропан-бутана, $\alpha = 0,10$, $N = 1000$, $T_0 \approx 232^\circ\text{C}$

$\varepsilon_{\text{макс}}$	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄	C ₅	C ₆
18	34,5	50,5	5,9	3,5	0,53	2,5	2,5
20	34,0	49,2	2,0 + C ₂ H ₂ 5,6	1,0 + C ₃ H ₆ 4,1	4,1		

Суммируем основные результаты.

1. Добавки кислорода позволяют осуществить газофазное некаталитическое дегидрирование низших алканов в олефины в более мягких условиях и с большим выходом по сравнению с пиролизом.

2. Газофазный оксипиролиз является комбинированным процессом переработки попутных нефтяных газов в олефины и синтез-газ.

3. Отношение H_2/CO в синтез-газе оксипиролиза соответствует требованиям процессов каталитического синтеза.

4. При оксипиролизе диоксид углерода и продукты уплотнения практически отсутствуют.

5. На основе процесса оксипиролиза в ИНХС РАН разработана принципиальная схема варианта химической переработки попутного нефтяного газа в моторные топлива и продукты нефтехимии.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность профессору Ю.А.Колбановскому (ИНХС РАН) и к.ф.-м.н. А.Д.Мансфельду (ИПФ РАН), принимавшим участие в выполнении данной работы.

Литература

1. Технология переработки нефти. Часть I. Первичная переработка нефти; Под ред. О.Ф.Глаголевой, В.М.Капустина. М.: Химия, КолосС. 399с.
2. Материалы конференции «Повышение эффективности использования попутного нефтяного газа (ПНГ)». Москва, Центр международной торговли, 7 июня 2007г.
3. Новиков А.А., Чухарева Н.В. Анализ эффективности переработки попутного нефтяного газа при промысловом транспорте скважинной продукции // Нефтегазовые технологии, 2003, №3, С. 76.
4. Брагинский О.Б. Мировой нефтегазовый комплекс. М.: Наука, 2004. 605 с.
5. Фрейде Дж. Ф., Гамлин Т., Эшли М. Окончательно «чистое» топливо – продукты технологии GTL // Нефтегазовые технологии, 2003, №3, С. 76.
6. Исагулянц Г.В., Беломестных И.П., Форбек Г., Перрегаард Й. Окислительное дегидрирование алканов в олефины // Рос. хим. ж., 2000, №2, с.69.
7. Скарченко В.К. Дегидрирование углсводородов. Киев: Наукова думка, 1981.
8. Дубровой К.К., Шейнман А.Б. Окислительный крекинг. М.-Л.: ОНТИ, 1934, 395 с.
9. Тменов Д.Н., Гориславец С.П. Интенсификация процессов пиролиза. Киев: Техника, 1978, 192 с.
10. Васильев С.Ф., Липидес Н.А., Мосин А.М. Высокотемпературное окисление углеводородов как способ получения олефиновых мономеров// Химия и технология топлив и масел, 1963, №2, с. 10.
11. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М., 2002. С. 81.

12. X.Zhang, W.Zhang, Y.Xie, *J.Mol.Catalysis (China)*, 1999, **13** (3), 223.
13. S.A.R.Mulla, O.V.Buyevskaya, M.Baern. *Appl.Catal. A* , 2002, **226**, 73.
14. A.Beretta, L.Piovesan, P.Forzatti. *J.Catal.*, 1999, **184**, 455
15. Колбановский Ю.А., Щупачев В.С., Черняк Н.Я. и др. Импульсное сжатие газов в химии и технологии. М.: Наука, 1982, 240 с.
16. A.A. Borisov, V.P. Karpov, G.G. Politenkova, K.Ya. Troshin, I.V. Bilera, Yu.A. Kolbanovskii. Ignition and combustion of superrich methane mixtures with air and oxygen. Synthesis of syn-gas. In: Combustion and pollution: environmental impact. Edited by G.D.Roy, S.M.Frolov, A.M.Starik. Moscow: TORUS PRESS Ltd, 2005, pp. 87-104.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Развитая теплообменная поверхность внутри катализаторного слоя реактора обеспечивает подвод необходимого тепла для проведения технологического процесса.

Вариант схемы технологических потоков в реакторе паровой каталитической конверсии ПГ представлен на рис. 4.

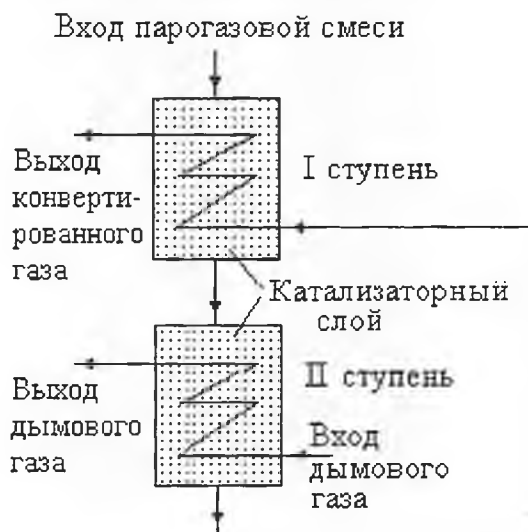


Рис.4. Вариант схемы технологических потоков реактора паровой каталитической конверсии природного газа

Проведение процесса паровой каталитической конверсии оксида углерода в реакторе конструкции «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»[®] обеспечивает эффективный отвод тепла из зоны реакции и проведение процесса при оптимальных температурных условиях, низкое гидравлическое сопротивление зернистого слоя и минимальное содержание CO в конвертированном газе на выходе из реактора [11-14] (рис. 5).

