ГАЗОХИМИЯ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

# ТРУДЫ МОСКОВСКОГО СЕМИНАРА ПО ГАЗОХИМИИ 2008-2009 г.г.

под редакциеи А.И. Владимирова А.Л. Лапидуса



Москва 2010

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

Труды Московского семинара по газохимии 2008-2009 Выпуск 5

# ГАЗОХИМИЯ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

### (Труды Московского семинара по газохимии 2008-2009 гг.)

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

Москва 2010 г.

Отв. за выпуск – профессор И.А. Голубева

Газохимия на современном этапе развития // Тр. Моск. Семинара по газохимии 2008–2 009 гг.; Под ред. А.И. Владимирова и А.Л. Лапидуса. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2010. - 206с.

Соорник является нятым выпуском, посвященным работе московского научного семпир по пазохимии. Первый содержал доклады, прочитанные на сокинар 2000–2001 гг., последующие три сборника отражали итоги каждых авт. то графотны сомпилата.

Настояний сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные везунный утельный в области такохимии в 2008–2009 годах. Научный семинар органитован сафедрой газохимии РГУ пефти и газа им И.М. Губкина (руковолитель нав коф., чи корр РАП А Л. Ланидус) при участии Российского химического общества им Д И. Менделесва.

Соорник 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 Пефти и газа им. И.М. Губкина, 2010

Издательский центр РІ У нефти и газа им. И.М. Губкина, 2010

## оглавление

Предисловие (Владимиров А.И., Лапидус А.Л.)	5
1. Основные итоги работы кафедры газохимии РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина за 10 лет (Лапидус А.Л., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина)	7
2. Пути повышения эффективности работы газоперерабатывающих предприятий (Кисленко Н.Н., ООО «Газпром развитие»)	12
3. Электронно-лучевая конверсия попутного нефтяного газа: синтез вы- сокооктанового топлива (Пономарев А.В., Ершов Б.Г, ИФХЭ РАН)	22
<ol> <li>Гипотеза неорганического происхождения природного газа в контексте возникновения живой материи (Островский В.Е., НИФХИ им. Л.Я. Карпова).</li> </ol>	35
5. Оренбургский газохимический комплекс и перспективы его развития (Столыпин В.И., ОренбургГазпромдобыча)	70
6. Перспективные технологии переработки природного газа сложного со- става в условиях падающей добычи на Оренбургском газоконденсатном месторождении (Бусыгин И.Г., Инженерно-технический центр филиала РГУ нсфти и газа им. И.М Губкина в г. Оренбурге)	85
7. Природный газ, нефть и окружающая среда (Петросян В.С., МГУ им. М.В. Ломоносова)	95
8. ')кологически чистое сжигание природного газа (Шмелев В.М., ИХФ им. 11.11. Семенова РАН)	107
9 Применение магнитных методов для исследования катализаторов син- теча Фишера-Тропша (Чернавский П.А., Панкина Г.В., МГУ им. М.В. Ломоносова)	163

#### предисловие

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные в 2008–2009 гг. на Московском семинаре по газохимии, организованном в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина 10 лет назад, практически сразу же после создания в Университете первой и до сих пор единственной в нашей стране кафедры газохимии. Основными задачами кафедры явились подготовка высококвалифицированных специалистов в области химической переработки природного и попутного газов и проведение научных исследований в этом направлении. Важной задачей кафедры была организация в Университете научного семинара по газохимии, чтобы объединить усилия ученых и специалистов-производственников, работающих в этой области науки и техники. Россия является мощной газовой державой, располагающей огромными запасами природных газов и газоконденсата. Если XIX век был веком угля, XX век – веком нефти, XXI век по прогнозам специалистов будет веком природного газа. Однако в настоящее время использование полезных компонентов газа в нашей стране не отвечает потенциальным возможностям сырьевой базы и не соответствует мировой практике.

Природный газ необходимо рассматривать не только как энергетическое сырье, но и как ресурс для переработки в ценные химические продукты: пластмассы, синтетические каучуки, лаки, краски, растворители, медикаменты, а также в альтернативные жидкие моторные топлива.

Первоочередные вопросы, которые призвана решать газохимия – это ква лифицированное использование и химическая переработка всех компонентон природного газа: метана, этана, пропана, бутана, углекислого газа, жидкого конденсата, серосодержащих соединений, гелия, а также разработка оригинальных процессов «газ в жидкость», предусматривающих получение жидких мо торных топлив (бензинов, дизельных и реактивных) из природного и попутного газов.

Научный семинар по газохимии имеет своей целью также объединение усилий ученых и производственников, работающих в этих областях, для ско

5

рейшего достижения конечных целей в решении важнейших научнотехнических задач газохимии.

В тематике сборника отражен широкий круг проблем, важных для развития газохимии на современном этапе развития. Этот сборник научных трудов – пятый за 10 лет работы семинара. Как и предыдущие сборники, он включает доклады, заслушанные на семинаре в течение очередных двух лет его работы. Авторы докладов – ведущие ученые, работающие в области газохимии в академических, отраслевых и учебных институтах страны, руководители и работники производственных и научно-производственных объединений. Отметим, что обычно на заседаниях присутствовало от 40 до 80–90 чел., каждое заседание проходило весьма живо, вызывало большое количество вопросов и, как правило, плодотворную дискуссию. Надеемся, что этот сборник, как и предыдущие, пызовет большой интерес в российской научной среде.

Президент РГУ нефти и газа проф. А.И. Владимиров Руководитель семинара чл.-корр. РАН А.Л. Лапидус

# ОСНОВНЫЕ ИТОГИ РАБОТЫ КАФЕДРЫ ГАЗОХИМИИ РГУ НЕФТИ И ГАЗА ИМ. И.М. ГУБКИНА ЗА 10 ЛЕТ (Лапидус А.Л., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина)

Кафедра газохимии была создана в РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина в 1999 году. Сегодня через 10 лет уже можно подвести итоги её деятельности в течение этого периода. Прежде всего об учебной работе.

Подготовлено 149 инженеров (специалистов), 81 бакалавр, 49 магистров. Постепенно двухуровневая подготовка будет расширяться и число бакалавров и магистров соответственно возрастать. Отметим высокий уровень обучения студентов, 42 из которых получили диплом с отличием и 12 – имели именные стипендии. Важно указать, что из 15 магистрантов в настоящее время – трое студенты; получившие степень бакалавра в других вузах.

В 2003 г. УМО РХТУ им. Д.И. Менделеева по образованию в области химической технологии и биотехнологии утверждена для нашей кафедры специализация 2504.06 «Технология переработки природных газов» в рамках специальности 240.403.65 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Преподавание для студентов различных уровней подготовки ведется с использованием курсов лекций:

1. Газохимия – глубокая химическая переработка природного газа.

2. Газохимия. Первичная переработка углеводородных газов.

3. Газохимия. Химическая переработка углеводородных газов.

4. Химия и технология процессов на основе одноуглеродных молекул.

5. «Химия С<sub>1</sub>» для подготовки специалистов и магистров.

6. Применение природных газов в качестве моторных топлив.

7. Перспективные процессы химической переработки природных газов.

8. Окислительные превращения метана.

9. Производство серы и продуктов на ее основе из природного газа.

10. Основы катализа в газохимии

11. Основы газохимии.

12. Основы нефте- и газохимии.

13. Теория химико-технологических процессов.

Силами кафедры подготовлены и изданы учебные пособия:

- Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 1: первичная переработка углеводородных газов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 236 с.
- Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. Часть 2: химическая переработка углеводородных газов. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 219 с.
- Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Основы газохимии. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – 216 с.
- 4. Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Φ. Г. Практикум по газохимии.
   М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. 184 с.
- Русакова В.В., Лапидус А.Л., Крылов И.Ф., Емельянов В.Е. Углеводородные и альтернативные топлива на основе природного газа. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 188 с.
- Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Введение в газохимию. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 108 с.
- Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М.: ЦентрЛит-НефтеГаз, 2008. – 446 с.
- Лапидус А.Л., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г., Емельянов В.Е. Альтернативные моторные топлива. – М.:ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. – 286 с.
- Экология нефтегазового комплекса. Бухгалтер Э.Б., Голубева И.А., Лыков О.П. Под редакцией Владимирова А.И. и Ремизова В.В. – М.: Нефть и газ, 2003. – 531 с.
- 10.История нефтегазового дела России. Авт. кол. с участием Лапидуса А.Л. М.: Химия, 2001<sup>°</sup>. – 315 с.
- Газопереработка месторождений Урало-Поволжья и Оренбургской обл.
   Авт. кол. с участием Лапидуса А.Л. М.: ОАО «ЦНИИТЭнефтехим», 2000.
   227 с.

На кафедре подготовлено 14 учебно-методических изданий, созданы 2 лабораторных студенческих практикума по курсу газохимии. Проводятся семинарские занятия по этому направлению, в том числе с привлечением разработанных на кафедре компьютерных программ. С этой целью оборудован специальный компьютерный класс. В учебно-научных лабораториях кафедры студенты выполняют экспериментальные выпускные работы бакалавров, дипломные работы инженеров, магистерские и кандидатские диссертации.

В 2003 г. создан Учебно-научный центр (УНЦ) «Газохимия» ИОХ РАН – РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. В настоящее время УНЦ преобразован в научно-образовательный центр (НОЦ). В филиалах кафедры и НОЦ работают аспиранты, магистранты, дипломники РГУ.

В работе НОЦ участвуют преподаватели кафедры и сотрудники ИОХ, работающие в лабораториях акад. Н.С. Зефирова, акад. В.Б. Казанского, члкорр. А.Л. Лапидуса; а также кафедры РГУ, возглавляемые проф. А.И. Ермолаевым, проф. А.И. Владимировым, проф. А.Ф. Андреевым, чл.-корр. РАН А.Л. Лапидусом.

В трех филиалах кафедры: (ИОХ РАН - руководитель д.х.н. Дергачев А.А., ВНИИГАЗ – руководитель д.т.н. Самсонов Р.О., «Гелиймаш» – руководитель к.т.н. Попов О.М.) ведется учебная работа со студентами, а также выполняются совместные исследовательские и проектные работы.

На кафедре в рамках НОЦ ведется научная работа с привлечением студентов, магистрантов, аспирантов. Следует отметить, что организация НОЦ позволила шире использовать возможности ИОХ для организации исследований.

Научная работа проводится по следующим основным направлениям:

получение ароматических углеводородов из парафинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> – компонентов природного газа, так называемая ароматизация низших алканов.
 Катализаторами служат высококремнеземные цеолиты, содержащие галлий или цинк. Предложены новые катализаторы процесса;

9

каталитический пиролиз природного газа и легкого углеводородного сырья с целью получения этилена и пропилена. Разработка новых эффективных катализаторов;

каталитическая изомеризация н-парафинов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> с целью получения высокооктановых компонентов моторных топлив;

- создание научных основ и новых катализаторов процесса синтеза компоиснтов моторных топлив и сырья для химической промышленности из природного газа через стадию получения CO + H<sub>2</sub> (GTL), разработка «смесевых» топлив из синтетических и нефтяных топлив;
- каталитическое карбонилирование олефинов оксидом углерода с получением кислородсодержащих продуктов в присутствии палладиевых систем и ионных жидкостей;
- окислительное дегидрирование низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в присутствии O<sub>2</sub>
   либо CO<sub>2</sub> с получением олефинов на хромовых и галлиевых катализаторах; изучение кинетики и механизма процессов;
- разработка математических моделей для расчета октановых и цетановых чисел углеводородов различных гомологических рядов, бензиновых и дизельных топлив;

Предложены новые катализаторы ароматизации низших алканов, их окислительного дегидрирования, карбонилирования олефинов, синтеза изоалканов и ароматических углеводородов из СО и H<sub>2</sub>. Установлены важные закономерности механизмов синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub>, карбонилирования олефинов и окислительного дегидрирования низших алканов.

Разработаны новые промышленные катализаторы синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub> – компонентов моторных топлив. Разработаны ТУ на промышленный катализатор. На заводе изготовлены опытные партии катализатора.

Сотрудники кафедры принимали активное участие в создании опытнопромышленной установки синтеза углеводородов из СО и H<sub>2</sub> во «ВНИИГАЗ» и укрупненной лабораторной установки непрерывного действия для этого процесса в ООО ЦИР. Они постоянно оказывают консультационную помощь в решении научно-технических вопросов коллективам Оренбургского и Астраханского газоперерабатывающих комплексов.

На кафедре за десять лет защищено 2 докторские и 11 кандидатских диссертаций. Преподаватели и сотрудники кафедры приняли участие в 48 Международных и 43 Всероссийских конференциях, сделав около 300 научных докладов и сообщений. Опубликовано более 170 научных статей, получено 29 патентов и авторских свидетельств на изобретения.

В 2008 г. проф. Лапидусу А.Л. и проф. Сосне М.Х. присуждена премия Международной топливно-энергетической ассоциации им. Н.К. Байбакова, а в 2007 г. проф. Лапидусу А.Л. – премия Правительства РФ. Он избран Почетным профессором МГАТХТ им. М.В. Ломоносова.

Постоянно ведется работа по повышению квалификации ИТР ОАО «Газпром» по следующим направлениям:

- Программа: «Производство сжиженных газов». Категория слушателей: начальники установок, ИТР, начальники цехов, главные технологи. Количество слушателей с 2006 г. – 96 чел.
- Программа: «Основные направления совершенствования технологических процессов на ГПЗ. Стратегия развития газопереработки в России и мировой опыт». Категория слушателей: начальники установок, ИТР, начальники цехов. Количество слушателей с 2000 г. – 210 чел.

Таким образом можно заключить, что создание кафедры было своевременным и правильным решением. За короткое время она организовала и возглавила подготовку кадров для отрасли, решение актуальных научнотехнических проблем, создание учебных пособий. Необходимым условием её дальнейшего развития является модернизация и укрепление её технической базы, повышение квалификации педагогического персонала.

### ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

(Кисленко Н.Н., ООО «Газпром развитие»)

Перерабатывающие предприятия, функционирующие в системе ОАО «Газпром» можно структурировать исходя из типа сырьевых потоков, разделив на:

- заводы по переработке только природного газа, к которым относится один объект – Оренбургский гелиевый завод (ОГЗ);
- заводы по переработке только жидких углеводородов (газового конденсата, в т.ч. в смеси с нефтью) к которым относятся Уренгойский завод подготовки конденсата к транспорту – (УЗПКТ) и Сургутский завод стабилизации конденсата – (СЗСК);
- заводы по переработке природного газа и газового конденсата: к которым относятся Астраханский (АГПЗ), Оренбургский (ОГПЗ) и Сосногорский газоперерабатывающие заводы (СГПЗ).

Добываемое углеводородное сырье на газоконденсатных (ГКМ) и нефтегазоконденсатных (НГКМ) месторождениях проходит промысловую подготовку, а далее поступает на перерабатывающие мощности, расположенные вблизи от промыслов. Продукция переработки, в свою очередь, разделяется на «конечпую», предназначенную для использования конечными потребителями и «промежуточную», поступающую на дальнейшую переработку на российские НПЗ и ПГХК. На рис. 1 представлена схема передачи сырья в рамках технологической цепочки и место перерабатывающих предприятий в этой цепи.



Рисунок 1. Место перерабатывающих предприятий в технологической цепочке

На рис. 2 представлены данные по усредненному составу сырья, поступающего на перерабатывающие мощности.

Компаненты, <b>% мол</b>	АГПЗ	ОГЛЗ Собетв./ КГКМ	огз	сгпа
- E.	2,36	3,6/5,8	3,94	5,31
· .	1,1	1,6/2,6	0,76	2,17
С,	0,7	0,8/1,0	0.07	0,98
H.S.	74/	2.0/4,3	2AMON'	
60 <sub>1</sub>	12.2	UNING	660 Mr/M <sup>3</sup>	E,TA
	Компонен	нтно-фракционный со	став ГК и НГКС	
p of the	АГПЭ	ОГПЗ Собств. / КГКМ	узлкт	COOP.
e,	0,89	1,08/1,9	4,18	100
51	1,24	2,18 / 1,54	9,66	9461
<b>G</b>	1,5	4,64 / 3,33	13,46	-1477
141.54	11.9	1,25 / 0,88		
0,46	3,3	C5 - 7,52	10,46	110
Contraction - Contraction	39	Данные отс.	46	-11
Дизольная фракция	- 11	Passar Pro	1	
STOCKED IN CONTRACT		Bannakor		

Рисунок 2. Усредненные составы перерабатываемых сырьевых потоков

Из представленных данных видно, что составы сырьевых потоков, как по газу, так и по газовому конденсату (ГК) или нефтегазоконденсатной смеси 13

(III КС) весьма различны. В связи с этим и используемые технологии переработки указанных видов сырья даже при производстве однотипных видов продукции также имеют значительные отличия, представленные на рис. 3.



Рисунок 3. Технологии, используемые перерабатывающими предприятиями для получения однотипной продукции

При этом производимый ассортиментный состав продукции (рис. 4) разшипых предприятий достаточно близок.

Опыт развития российских и мировых нефтегазовых компаний свидетельствует о том, что в современных условиях наиболее эффективное решение индач по управлению производством и сбытом продукции достигается только в случае использования специалистами компании в качестве инструмента современной информационно-управляющей системы (ИУС), базирующейся на использовании математических моделей. Использование математического аппарата позволяет обеспечить оптимизацию производственного плана в соответстиии с рыночным спросом на различную товарную продукцию и технологическим потенциалом производственных предприятий при условии максимизации прибыли. Однако при этом необходимо отметить, что ИУС производственной дсятельностью остается все-таки лишь инструментом для специалиста.

Filosofia and an	4000	1000 A	1	FIRE	2001
1 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4 4			1		1
251	- 11	-1			
91 <sup>1</sup>				-	
	- 1		-	-	1
				1	-
		-			
Internet (	1			1	1 1 1
0.0					
				A COLORED	1
Ir			· ·		1
Det-		1000			

Рисунок 4. Ассортиментный состав продукции перерабатывающих предприятий

Действующий в настоящее время подход к расчету балансов при планировании не учитывает в полной мере зависимость номенклатуры товарной продукции от качества сырья, а также потенциальные возможности работы оборудования. Используемый метод приводит к погрешностям в расчетах в тех случаях, когда фактический состав сырья отличается от состава сырья за прошлый период, по данным которого были рассчитаны коэффициенты выходов продукции.

Сложности управления перерабатывающими предприятиями связаны также с происходящими изменениями объемов и состава перерабатываемого жидкого углеводородного сырья, которые определяются спецификой его добычи и формирования. В ближайшей перспективе указанная ситуация будет усугубляться за счет изменения объемов и увеличения доли «тяжелого» сырья (нефти и газового конденсата, содержащего в своем составе высокий процент высокоплавких парафинов). При этом изменяется не только соотношение сырьевых потоков, поступающих на завод, но состав каждого потока газового конденсата по каждому конкретному месторождению. На рис. 5 представлена динамика изменения составов добываемого углеводородного сырья на примере Уренгойского НГКМ.



Рисунок 5. Динамика изменения состава углеводородного сырья, добываемого на Уренгойском НКМ

Инструменты, используемые передовыми российскими и зарубежными компаниями для повышения эффективности планирования и управления, базируются на использовании двухуровневого планирования и управления (уровень Администрации и Предприятия соответственно), принцип которого продемонстрирован на рис. 6.

Для целей планирования и управления перерабатывающими предприятнями на обоих уровнях создаются и используются математические модели производственных объектов. При этом математические модели на уровне предприятий (уровень оперативного планирования) наиболее полно отражают технопогию производства «от установки к установке» и позволяют формировать липшые, необходимые для передачи на уровень Администрации. Для этих целей используются термодинамические, эмпирические, химико-кинетические и линейные модели. Математические модели на уровне Администрации являются укрупненными моделями предприятий, но помимо этого интегрированы со сбытовыми моделями, а также увязаны с информационным пространством всей компании.



Рисунок 6. Схема двухуровневого планирования перерабатывающим предприятием

Для целей планирования используются три основных типа методов моделирования: линейные, эмпирические и термодинамические (рис. 7). Химикокинетическаие модели с учетом сложности их разработки используются весьма редко. Линейные имеют наибольшую погрешность, но могут использоваться в случаях стабильности составов сырья, а также на уровне Администрации. Эмпирические – занимают промежуточное положение между линейными и термодинамическими и базируются на выявлении зависимостей и построении на их основе моделей предприятий. Недостатком указанных моделей является тот факт, что при их создании в качестве исходных данных используются данные достигнутых результатов, и в связи с этим, они не могут быть использованы для целей расчета фактических материальных балансов и затрат на тот или иной процесс переработки. Термодинамические методы моделирования примени тельно к перерабатывающим объектам ОАО «Газпром» наиболее полно отве чают всем требованиям, их создание базируется как на фактических, так и расчетных данных термобарических изменений от потока к потоку и они могут с успехом использоваться и при изменениях составов сырья и для целей расчета ожидаемых затрат. Однако эти модели требуют больших затрат на их создание и адаптацию к конкретным установкам и аппаратам.



Рисунок 7. Методы моделирования производственных процессов

Программные продукты (ПП) используемые для создания моделей для пелей оперативного планирования должны отвечать следующим требованиям:

обсспечивать возможность более полного (детального) решения поставненных задач;

обладать совместимостью с другими ПП и возможностью интегрировання с ними при создании комплексной модели;

иметь доступную стоимость и опыт применения для аналогичных целей другими компаниями;

обеспечивать учет затрат по всей технологической цепочке;

обладать возможностью дальнейшего развития.

С учетом сказанного применительно к созданию моделей оперативного применительно к созданию моделей оперативного

ного Программного комплекса (ПК) рекомендовано использование ПК Aspen Hysys компании AspenTech, включающего программные пакеты:

- Aspen Hysys
- Aspen Hysys Amines
- Aspen Hysys Grude
- Aspen Simulation WorkbookTM.

Создание моделей на укрупненном уровне для целей Администрации наиболее целесообразно с использованием общедоступного офисного ПК, обеспечивающего:

- возможность встраивания аналитических и корреляционных зависимостей, устанавливаемых в процессе расчетных исследований детального уровня;
- снижение времени расчета в сравнении с детальными ММ при минимальном снижении точности;
- возможность интеграции с другими информационными системами ОАО «Газпром».

По результатам выполненного анализа в качестве офисного продукта обоснована целесообразность использования электронных таблиц Microsoft Excel.

В качестве исходных данных для создания MM для уровня предприятия использовались:

- Фактическая характеристика основного и вспомогательного оборудования с учетом технологических ограничений.
- Расходные показатели сырья, промежуточной продукции, реагентов, катализаторов, энергоресурсов и пр.
- 3. Параметры работы установок.
- 4. Данные по товарно-сырьевым паркам, системам отгрузки, терминалам товарной продукции.
- 5. Требования к качеству товарной продукции.

19

- Стоимостные показатели сырья, реагентов, катализаторов, энергоресурсов, продукции и т.д.
- 7. Плановые периоды остановок, ремонтов, замены оборудования и пр.
- Физико-химические характеристики сырья, в том числе данные разгонки по ИТК.

В качестве выходных параметров в ММ получали объемы и физикохимические характеристики продукции, включая:

- компонентно-фракционный состав;
- содержание примесей;
- точку росы газа по углеводородам;
- теплоту сгорания низшую (газ товарный);
- плотность, вязкость, температуры застывания и помутнения;
- давление насыщенных паров и пр.

В укрупненной модели (поточно-имитационной) используются термодинамические и эмпирические зависимости, полученные при использовании детипьных моделей. При этом расчет по модели учитывает распределение компонситов и 10° фракций в соответствии с термодинамическими процессами и друними изменениями.

Разрабатываемые базовые модели перерабатывающих предприятий обеспечивают возможность:

- расчета балансов производства продукции в зависимости от заданного состава и объема сырья, поступающего на завод с учетом реальных технологических ограничений по всем установкам;
- учета доли независимых поставщиков сырья в товарной продукции в зависимости от доли и состава их сырья в суммарном потоке;
- расчета компонентно-фракционных составов и конечных показателей всех материальных потоков предприятия, включая товарную продукцию; расчета уровня условно-переменных затрат на производство продукции в части условно-переменных затрат (потребление электроэнергии, пара, то-

20

пливного газа, pearentob, вспомогательных материалов и катализаторов) и др.

С использованием полученных моделей применительно к СЗСК выполнены расчеты и получены следующие результаты.

- Изменения объемов товарной продукции при вовлечении в переработку сырья независимых недропользователей.
- Влияние на объем и состав продукции завода газового конденсата Уренгойского месторождения ачимовских залежей.
- Влияние изменений состава сырья на номенклатуру и себестоимость товарной продукции.
- 4. Отклонения себестоимости продукции СЗСК от рассчитанной по стандартной методике.

Дальнейшее развитие создаваемых моделей планируется в направлении создания комплексных моделей сбалансированного производства и сбыта товарной продукции. При этом планируемые к созданию комплексные модели перерабатывающих предприятий предполагается использовать:

- для текущего планирования и управления производственными процессами;
- для перспективного планирования производства и сбыта продукции перерабатывающих предприятий;
- для получения исходной информации при принятии решений по реконструкции действующих и созданию новых перерабатывающих объектов;
- для создания комплексных моделей добычи, транспорта и переработки сырья ГКМ и НГКМ в рамках создаваемой ИУС ОАО «Газпром».

# ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ КОНВЕРСИЯ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА: СИНТЕЗ ВЫСОКООКТАНОВОГО ТОПЛИВА

(Пономарев А.В., Ершов Б.Г., ИФХЭ РАН)

Фундаментальные исследования радиолиза газообразных углеводородов имсют более чем полувековую историю. Однако практическая реализация научных достижений в виде технологии электронно-лучевой конверсии природного и попутного нефтяного газа в жидкие бензиновые углеводороды стала нозможна лишь в последние 5–7 лет.

Подавляющее большинство начальных исследований радиолиза углевопородных газов осуществлялись с использованием гамма-излучателей. Эти изотопные источники характеризуются весьма невысокой плотностью излучения и. пик следствие, малопригодны для технологий, основанных на создании чрезвычийно высокой концентрации свободных радикалов. В последние годы в Научпо исследовательском институте электрофизической аппаратуры имени Д.В. Ефремова (г. Санкт-Петербург) и Институте ядерной физики имени отделения Российской Г. П. Будкера Сибирского академии наук (п Повосибирск) были разработаны особо мощные излучатели – электронные ускорители прямого действия с мощность пучка 500 кВт и выше. Появление таних ускорителей, позволяющих эффективно ионизовать большие потоки газа, открыло возможность для разработки технологических основ крупнотоннажной шектронно-лучевой конверсии попутных нефтяных газов в жидкие бензиновые углеводороды. Такого рода конверсия является весьма сложной и чрезвычайно илжной экологической и промышленной проблемой для большинства добыплющих и перерабатывающих нефтегазовых предприятий.

В Институте физической химии и электрохимии РАН разработаны осноны технологии ЭЛКОН – безотходной электронно-лучевой конверсии природного и попутного нефтяного газов в жидкие изомерные алканы C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>. Наряду с укланными газами технология позволяет перерабатывать также биометан или месси газообразных углеводородов любого состава. По сути, способ ЭЛКОН отпосится к разряду превращений «gas-to-liquid» (GTL), но кардинально отличается от методов каталитической газохимии и, в частности, от метода Фишера-Тропша. В основе технологии ЭЛКОН лежит фрагментация газообразных алканов на ионы и радикалы под действием потока высокоэнергетических электронов, генерируемых электронным ускорителем [1-3].



Рисунок 1. Блок-схема электронно-лучевой установки ЭЛКОН: 1 – реакционный сосуд, 2 – теплообменник, 3 – газо-жидкостной сепаратор, 4 – газовый мембранный сепаратор, 5 – подача сырья, 6 – газодувка.

Принципы управления технологическим процессом ЭЛКОН (см. схему на рис. 1) ориентированы на:

- безотходность переработки газа;
- максимальную детонационную стойкость получаемого жидкого продукта;
- отсутствие в жидком продукте высокомолекулярных (> 170 г/моль) и высококипящих (>200°С) фракций;
- отсутствие ненасыщенных примесей, что обеспечивает максимальную стабильность синтезируемой жидкости.

Основными конечными продуктами электронно-лучевой обработки любого алкана  $C_nH_{2n+2}$ , входящего в состав газа, являются: молекулярный водород  $H_2$ , осколочные алканы  $C_sH_{2s+2}$  (где s < n, в среднем s = n/2), легкие  $C_pH_{2p}$  (p < n) и конгруэнтные  $C_nH_{2n}$  алкены, а также тяжелые алканы  $C_{2n}H_{4n+2}$  и  $C_mH_{2m+2}$ (n < m < 2n) [4, 5]. При низкой интенсивности электронного потока, когда молекулярные продукты принимают минимальное участие во вторичных реакциях  промежуточными частицами, баланс между выходами углеводородных пролуктов и водорода можно записать в виде уравнения:

 $G(H_2) = G(C_{2n}H_{4n+2}) + G(C_nH_{2n}) + [G(C_mH_{2m+2}) + G(C_pH_{2p}) - G(C_sH_{2s+2})]/2$ (1)

Димерные C<sub>2n</sub>H<sub>4n+2</sub> и, частично, промежуточные C<sub>m</sub>H<sub>2m+2</sub> алканы и являются целевыми жидкими продуктами переработки газа в технологии ЭЛКОН.

Образование жидких продуктов с молекулярной массой выше, чем у монекул исходного газа C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> или C<sub>m</sub>H<sub>2m+2</sub> обусловлено конкуренцией [2, 4] процессов радикальной рекомбинации

$$C_n H_{2n+1} + C_m H_{2m+1} \rightarrow C_{n+m} H_{2(n+m)+2}$$
(1)

с процессами обмена

$$C_{n}H_{2n+1} + C_{m}H_{2m+2} \rightarrow C_{m}H_{2m+1} + C_{n}H_{2n+2} (rge n < m)$$
(2)

и/или укрупнения алкильных радикалов в реакциях с алкенами

$$C_nH_{2n+1} + C_kH_{2k} \rightarrow C_{n+k}H_{2(n+k)+1}(3)$$

Заметную роль могут также играть реакции ион-молекулярной конденсации [2, 4-6] типа

$$CH_{3}^{+} + CH_{4} \rightarrow C_{2}H_{5}^{+} + H_{2} \qquad (4)$$

$$CH_{2}^{+} + CH_{4} \rightarrow C_{2}H_{6}^{+} \qquad (5)$$

$$CH_{3}^{+} + C_{2}H_{4} \rightarrow C_{3}H_{7}^{+} \qquad (6)$$

Наряду с указанными реакциями на состав жидких продуктов могут также влиять реакции изомеризации ионов и радикалов [5-7], например

$$CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH-CH_3$$
(7)  
$$CH_3-CH-CH_2-CH_3 \rightarrow C(CH_3)_3 (8)$$

что весьма вероятно в газовой фазе при невысоких давлениях, когда быстрая передача избыточной энергии окружающим молекулам затруднена.

Синтезированные конденсаты обладают фракционным составом, свидетельствующим о преобладании в них углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>. Причем, как было показано в работах [2, 8-10], технология ЭЛКОН дает именно насыщенные жидкие углеводороды. Содержание непредельных соединений весьма незначительно и может быть обусловлено лишь вторичными процессами при продолжительной экспозиции жидких алканов в зоне электронного облучения [11]. Наиболее легким жидким компонентом являются н-пентан. Его температура кипения составляет 36,1°С и именно присутствием данного компонента обу словлена точка начала кипения синтезированных продуктов. Основная доля фракций C<sub>6</sub>–C<sub>9</sub> выкипает при температуре соответственно 49,7–68,95°C; 79,2 98,42°C; 99,2–125,66°С и 118,3–150,8°С. До 174°С выкипает большая часть фракции C<sub>10</sub>. Ундеканы выкипают до 195,89°С и, по-видимому присутствием данной фракции обусловлен конец кипения синтезированной жидкости. Доде каны и тридеканы имеют более высокие температуры кипения (до 216 п 235,4°С соответственно). Содержание данных углеводородов, а также более тяжелых гомологов, как видно из табл. 1, составляет 1–3 масс.%.

Таблица 1

Фракционный состав конденсата, синтезируемого из природного газа (ПГ) и технического пропана (ТП).

Стадии фракционирования	ПГ	
Начало кипения	35	35
Отгонка 10 %	65-67	62-68
Отгонка 20 %	69-76	72-80
Отгонка 30 %	80-87	84-94
Отгонка 40 %	92-97	98-105
Отгонка 50 %	98-103	105-115
Отгонка 60 %	115-122	118-127
Отгонка 70 %	128-133	136-142
Отгонка 80 %	142-145	150-160
Отгонка 90 %	166	175-181
Конец кипения	171-183	184-200
Остаток в колбе, %	1,1-1,5	1,5-3,0

Фракционный состав получаемой жидкости близок к стандартному соста ву автомобильных бензинов. Например, российский стандарт определяет, что начало кипения бензина должно быть не ниже 35°С, 10% должно отгоняться при температуре до 70°С, половина должна отгоняться до температуры не вы ше 115°С, 90% – до 180°С и конец кипения не должен превышать 195°С, тогда кик остаток в колбе может составлять до 1,5%. Из представленного фракционного состава следует, что смесь жидких продуктов, получаемых при электронпо-лучевой конверсии газообразных алканов, можно рассматривать как приемнемую основу для производства автомобильного бензина. Очевидно, что смешение данных радиолитических продуктов со стандартными коммерческими бензинами не будет ухудшать фракционный состав последних. Напротив, добавка синтезированных продуктов к легким бензинами (например, стабильному тазовому бензину) существенно повышает их качество.

Другой важной особенностью синтезированных конденсатов является их упикальный изомерный состав. Как было показано в работах [12-14] среди жидких продуктов установки ЭЛКОН практически отсутствуют алканы линейного строения – их общее содержание не превышает 1-2 масс.%.

Жидкие синтетические продукты в подавляющем большинстве являются разветвленными алканами. Наряду с вторичными процессами изомеризации гипа (7) и (8), важной причиной этого служит то, что предшественниками конденсируемых продуктов являются первичные радикалы, неспаренный электрон которых локализуется преимущественно у одного из внутренних атомов углерода в молекуле исходного алкана. Вероятность размещения неспаренного электрона на концевом атоме углерода в алканах относительно небольшая [4-6]. Обычно вероятности образования алкильного радикала за счет разрыва С-H снязи у первичного, вторичного и третичного атома углерода соотносятся как 1:3:9 [4]. Следовательно, в облученных алканах нормального строения основные тяжелые продукты образуются при димеризации алкильных радикалов, дислоцированных на внутренних атомах углеродного скелета.

Например (рис. 2 и 3), основными представителями С<sub>6</sub> являются 2,3диметилбутан и 2-метилпентан, а во фракции С<sub>7</sub> преобладают 2,2,3триметилбутан и 2,3-диметилпентан. Среди С<sub>8</sub> – 2,2,3-триметилпентан, 2,2,3,3тстраметилбутан и 2,3,3-триметилпентан. Именно такие разветвленные алканы имеют наиболее высокую детонационную стойкость и являются наиболее ценными компонентами автомобильных бензинов. Например, октановое числа (измеренные по моторному методу) 2,3-диметилбуна, 2,2,3-триметилбутана, 2,3,3триметилпентана, 2,2,3-триметилпентана и 2,2,3,3-тетраметилбутана составляют соответственно 95, 101, 100, 102 и 103. Преобладание таких разветвленных алканов в жидких радиолитических продуктах обеспечивает высокие октановые числа синтезированным смесям. Октановые числа конденсатов, соответствующие моторному и исследовательскому методу определения детонационной стойкости, во всех случаях превышают 95 и 103 соответственно.





Прослеживается взаимосвязь между эффективной детонационной стойкостью конденсата и составом исходной газовой смеси. В качестве условной характеристики состава газа целесообразно использовать отношение числа Натомов на концевых атомах углерода к общему числу атомов углерода в молекуле газа (далее СП). Показатель СП уменьшается с ростом молекулярной массы и увеличивается с ростом степени разветвленности углеродного скелета (уменьшением числа внутренних атомов С). Для индивидуальных газообразных алканов он составляет: 4 для метана; 3 для этана; 2 для пропана; 2,25 для изобутапа; 1,5 для н-бутана; 2,2 для изо-пентана и 1,2 для н-пентана. В исследованпых комплексных смесях показатель СП изменялся от 2,06 до 3,11. Как оказапось (рисунок 4), эффективная детонационная стойкость конденсата тем выше, чем больше показатель СП исходной газовой смеси.





Низкие значения СП характерны для смесей, обогащенных пропаном, нбутаном или н-пентаном. Как было показано выше, преобладание пропана прикодит к накоплению в конденсате значительных количеств 2-метилпентана и 3метилпентана, обладающих относительно невысокой детонационной стойкостью (ОЧ<sub>м</sub> 73 и 75, соответственно). Также пониженные октановые числа имеют основные продукты рекомбинации н-бутильных и н-амильных радикалов – 3,4-диметилгексан (85), 3,4-диэтилгексан (62), 3-метил-4-этилгексан (68), 3,4диметилгептан (56) и т.д. Заметное присутствие в конденсате таких соединений исизбежно понижает его эффективную детонационную стойкость. В свою очередь, повышенные значения СП отвечают газовым смесям с высоким содержанием метана, этана, изобутана и изо-пентана. Ведущими продуктами рекомбинации дочерних алкильных радикалов изобутана и изопентана являются 2,2,3,3-тетраметилбутан, 2,2,3,3-тетраметилпентан и 3,3,4,4тетраметилгексан, индивидуальные октановые числа которых выше 100, а октановые числа смешения около 120-125. Весьма высокие октановые числа и у алканов, образуемых при рекомбинации этих радикалов с этил- и пропилрадикалами (≥99). Сами метильный и этильный радикалы, генерируемые при радиолизе метана и этана, не образуют разветвленных жидких алканов. Однако, рекомбинируя с более крупными алкильными радикалами, участвуя в известном процессе обмена радикалов или присоединяясь к алкенам, эти малые (стерически не обремененные) радикалы способны породить жидкие алканы с максимально разветвленной структурой. Вероятно, именно такие причины лежат в основе роста детонационной стойкости конденсатов с ростом показателя СП исходных газовых смесей.



Рисунок 4. Зависимость детонационной стойкости конденсата от состава исходной газовой смеси.

На рис. 5 представлены результаты испытания конденсатов в качестве антидетонационных добавок к низкокачественным сортам бензина – стабильному пазовому бензину и автомобильному бензину А-76. Видно, что для доведения низкокачественного исходного топлива до параметров высококачественных бензинов АИ-92 или АИ-93 достаточна добавка 15-20 об.% конденсата, синтешруемого из природного или попутного нефтяного газа.



Рисунок 5. Изменение детона-ционной стойкости етабиль-ного газового бензина (1-3) и товарного автомобильного бензина (4) за счет добавления жидкости, синтезированной из природного газа X (1), технического пропана (3, 4) и попутного нефтяного газа (2).

Технология ЭЛКОН может быть реализована в виде стационарной установки или в виде мобильного модуля. Компактность модуля ЭЛКОН делает возможным его применение непосредственно на месте добычи газа, что предотвращает потери, связанные с выбросом газов в атмосферу или их сжигания на факелах. На удаленных нефтяных и газовых месторождениях, где отсутствуют газопроводная система, газ чаще всего сжигается. Если бы газ непосредственно у скважины удалось преобразовать в стабильную жидкость без использования химических реагентов и громоздкого оборудования, то можно было бы получить существенный выигрыш. Получаемый выигрыш может состоять из нескольких слагаемых [15, 16]:

- предотвращается невосполнимое уничтожение газа как ценного энергетического и химического сырья;
- синтезируемая стабильная жидкость может закачиваться в нефть и выполнять функцию разбавителя нефти, что сократит расходы на транспортировку нефти по нефтепроводу;
- синтезируемая жидкость, будучи добавленной в нефть, увеличит выход светлых нефтепродуктов (до 25%) и октановое число бензиновой фракции (до 92–98 по исследовательскому методу);
- синтезируемая жидкость может храниться в компактных емкостях и по мере необходимости использоваться как высококачественное моторное топливо;
- в отличие от сжигания газа, синтез жидкости является экологически безопасным, он не потребляет кислород и не выделяет кислые газы.

По сравнению с традиционными синтетическими компонентами моторных топлив (ароматические соединения, простые эфиры и т.п.) жидкость, образующаяся при электронно-лучевой переработке газа, имеет ряд важных особенностей:

- синтезируемый конденсат является безупречной высокооктановой добавкой; он состоит из насыщенных углеводородов C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> и по своей природе идентичен наиболее ценным компонентам нефти;
- более 98% синтезируемых алканов имеют разветвленную структуру; например, если в нефти гексановая фракция представлена преимущественно н-гексаном, то в получаемом конденсате 2,3-диметилбутаном. Аналогично, октановая фракция нефти содержит, главным образом, н-октан, тогда как синтезированный конденсат обогащен изо-октаном;
- синтезированный конденсат является стабильным, он не склонен к смолообразованию на воздухе или при нагреве и расслоению при охлаждении; он негигроскопичен.

При коммерческой реализации метода следует учитывать возможность выпуска трех типов товарной продукции в одном технологическом цикле:

- высокооктановая жидкость, использование которой позволяет получать высококачественный бензин (с ОЧ ≥ 92) с наилучшими экологическими показателями из низкокачественного бензина;
- газообразный водород;
- смесь разветвленных изомеров или отдельные дефицитные изомеры. Эти продукты получаются при разгонке высокооктановой жидкости и могут реализовываться в мелкой расфасовке. Цена изомеров зависит от их строения и может колебаться от 40 \$/кг до 200000 \$/кг.

Возможность извлечения уникальных изомеров представляется весьма илжной особенностью метода «ЭЛКОН». Синтезируемые изомеры практически не встречаются в природе. Нефтяные алканы имеют преимущественно линейное или слаборазветвленное строение. Концентрация отдельных изомеров с сильноразветвленной структурой обычно весьма мала [17, 18]. Это обусловлинаст серьезные трудности в извлечении сильноразветвленных изомеров и, соотистственно, их крайне высокую цену. В свою очередь, в синтетическом конденсате ЭЛКОН данные экзотические изомеры являются основными компонентами и их извлечение (разделение) не представляет особых трудностей. Выпуск и реализация таких изомеров позволяет, в принципе, достигать весьма высоких показателей рентабельности метода при сравнительно умеренной производигельности (до 0,3 кг/кВт·ч). Удельные энергозатраты на переработку попутного пефтяного газа примерно в 3-4 раза меньше чем соответствующая теплота сгорания газа. Метод может быть модифицирован для производства жидкого биотоплива. В этом случае сырьем служат углеводородные газы в смеси с легко легучими продуктами разложения возобновляемых растительных материалов. В режиме производства биотоплива выход целевого продукта увеличивается болес чем вдвое. При этом карбонильные соединения преобразуются в алифатические спирты (этанол, пропанолы и бутанолы) и/или простые эфиры (МТБЭ, ЭТБЭ, ди-изо-пропиловый, ди-трет-бутиловый и др.).

Таким образом, разработанная оригинальная электронно-лучевая технология ЭЛКОН может быть использована для безотходной конверсии природного и попутного нефтяного газов в жидкие разветвленные алканы и водород. Важными достоинствами метода являются весьма умеренные давления (0,11– 0,14 МПа) и температуры (340–440 К) его реализации и высокая потребительская стоимость конечных продуктов. Применение данного метода на удаленных нефтегазовых месторождениях поможет минимизировать или устранить непродуктивное сжигание газов и повысить выход наиболее качественных фракций нефти (синтезированный продукт может транспортироваться к нефтеперерабатывающим предприятиям в общем потоке с нефтью, понижая её вязкость и коррозионную активность). Использование метода на газо- и нефтеперерабатывающих заводах позволит получать высококачественные компоненты детонационно-стойкого моторного топлива и водород. Последний может утилизироваться как экологически чистый энергоноситель или служить сырьем для установок гидрокрекинга нефти.

Средний состав жидкого продукта включает 25–40% гексанов, 10–20% гептанов, по 15–25% октанов и нонанов и 5–15% углеводородов С<sub>≥10</sub>. Среди алканов нормального строения обнаруживается лишь н-гексан (< 0,5%). В основном преобладают изомеры, структуру которые формально можно объяснить димеризацией алкильных радикалов  $C_3$ – $C_5$  с неспаренным электроном у вторичных и третичных углеродных атомов.

Включение синтетического конденсата в нефть, добываемую параллельно с газом, позволяет при последующей разгонке увеличить выход светлых нефтепродуктов в среднем на 20–25 %, при этом октановое число (по исследовательскому методу) бензиновой фракции возрастает до 92–98.

#### Литература:

- Гафиатуллин Р.Р., Макаров И.Е., Пономарев А.В и др. // 1997. Патент РФ № 2099317.
- Пономарев А.В., Макаров И.Е., Ершов Б.Г. Электронно-лучевая конверсия газообразных углеводородов. В кн. Современные проблемы физической химии – М.: Издательский дом «Граница», 2005. – 599 с.

- 3. Пономарев А.В., Цивадзе А.Ю. // Доклады РАН. 2006, т. 411, № 5, 652 с.
- Сереп Д., Дьердь И., Родер М., Войнарович Л. Радиационная химия углеводородов. Под ред. Г. Фёльдиака: Пер. с англ. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 304 с.
- Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука. 1986. – 440 с.
- Cooper W.J., Curry R.D., O'Shea K.E., Environmental application of ionizing radiation, Willey Interscience Publication, NY, 1998. – 722 c.
- 7. Miyazaki T., Hirayama T. // J. Phys. Chem. 1975, V. 79, № 2, P. 566.
- Ponomarev A.V., Makarov I.E., Saifullin N.R., Syrtlanov A.S., Pikaev A.K., Radiat. Phys. Chem. 2002, V. 65, P. 345.
- Пономарев А.В., Сыртланов А.Ш., Пикаев А.К. // Доклады РАН. 2000, Т. 372, № 2, с. 195.
- Пономарев А.В., Макаров И.Е., Пикаев А.К., Сайфуллин Н.Р., Сыртланов А.Ш. // Доклады РАН. 2001, Т. 381, № 2, с. 267.
- Сараева В.В. Радиолиз углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 256 с.
- Пономарев А.В., Макаров И.Е. // Химия высоких энергий. 2006, т. 40, № 3. с.142.
- Макаров И.Е.,Пономарев А.В., Ершов Б.Г. // Химия высоких энергий. 2007, т.41, №2, с. 83.
- Пономарев А.В., Макаров И.Е., Ершов Б.Г., Цивадзе А.Ю. // Доклады РАН. 2007, т. 416, № 4, с. 502.
- 15. Ponomarev A.V. // Mendeleev Commun. 2006, № 5, p. 256.
- 16. Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2009, V. 78, p. 48.
- Леффлер У.Л. Переработка нефти./Пер. с англ. М.: «Олимп-Бизнес», 2003. – 224 с.
- Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

## ГИПОТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В КОНТЕКСТЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЖИВОЙ МАТЕРИИ

(Островский В.Е., Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва)

> «Так как природа есть начало движения и изменения, а предмет нашего исследования – природа, то нельзя оставлять невыясненным, что такое движение: ведь незнание движения необходимо влечет за собой незнание природы. Определив то, что относится к движению, надо попытаться подойти таким же образом и к последующему. Так вот, движение по всей видимости есть нечто непрерывное, а бесконечное проявляется прежде всего в непрерывное, а бесконечное проявляется прежде всего в непрерывное, поэтому, определяя непрерывное, приходится часто пользоваться понятием бесконечного, так как непрерывное бесконечно делимо.» ([1], с. 103)

> «Одни, полагая в основу сущего единый телесный субстрат ... все остальное порождают из него уплотнением и разрежением, производя таким образом многое...Другие же полагают, что из единого выделяются содержащиеся в нем противоположности...» ([1], с. 68).

Обычно происхождение на Земле природного газа и нефти рассматривают в едином комплексе и в отрыве от процессов, которые предшествовали образованию планеты Земля. В отличие от традиционных подходов, мы пытаемся выявить связь между процессами, протекавшими от периода взрыва звезды, являвшейся предтечей современного Солнца, в направлении возникновения простейших элементов живой материи (ПЭЖМ) – азотистых оснований, рибоз, нуклеозидов и нуклеотидов, ДНК- и РНК-подобных молекул и протоклеток. Развиваемая нами гидратная гипотеза зарождения живой материи (Life Origination Hydrate Hypothesis; LOH-гипотеза) основана на представлении о том, что жизнь возникла в результате термодинамически обусловленных, закономерных и неизбежных химических превращений, которые регулируются

35

универсальными физическими и химическими законами. Мы исходим из общего положения, что в природе процессы брутто-масштаба происходят поступательно в направлении уменьшения свободной энергии в каждой Вселенской подсистеме, которую можно приближенно рассматривать в качестве изолированной системы. Именно благодаря направленности природных явлений люди в принципе способны мысленно пройти по пути природы в обратном направлении времени и таким образом выявить основные вехи движения природы. По нашему мнению, подобно тому, как для раскрытия сложных преступлений детективу важно найти конец нити, зацепившись за который он может распутать хитросплетение обстоятельств, созданных логикой преступника, естествоиспытателю важно найти в окружающей его действительности некоторый «крючок», зацепившись за который и имея законы термодинамики в качестве путеводной нити, он может разгадать логику, которой руководствовалась природа в своем движении. Для нас таким «крючком» оказалось выявленное соответствие между размерами структурных элементов нуклеиновых кислот и структурных элементов газовых гидратов, в частности гидрата метана и гидратов других углеводородов; важным стимулом LOH-гипотезы явилось также понимание того, что водные структуры, подобные структурам газовых гидратов, должны существовать не только в твердом состоянии, но они должны поддерживаться по крайней мере в виде ближнего порядка в невозмущенных текучих водных средах при достаточно низких температурах. (Эту идею мы использовали также для попытки создания физико-химических основ описания процессов, лежащих в основе развития и деления живых клеток [2]).

При реконструкции пути, по которому шла природа, мы руководствуемся следующими основными принципами. (1) Принципом простоты. Согласно фундаментальному правилу И. Ньютона, при формулировании гипотез, объясняющих природные явления, не следует предполагать каких-либо причин в дополнение к тем, которые необходимы и достаточны; Природа проста и не роскошествует в излишествах [3]. Гипотеза, описывающая механизм какого-либо явления, имеет тем больше шансов на успех, чем меньше стадий она предпола-

36
гает для осуществления этого явления и чем меньше компонентов участвуют, согласно гипотезе, в осуществлении каждой стадии. (2) Принципом повторяемости предполагаемых событий и наличия индивидуальных особенностей при их воспроизведении. В природе существуют множества сходных, но несколько различающихся явлений и не существуют единичные явления, не имеющие близких аналогов. Поэтому гипотеза, описывающая какое-либо явление, должна обеспечивать возможность многократного повторения данного явления в сходных, но несколько отличающихся условиях и со сходными, но несколько различающимися результатами. (3) Принципом единства места совершения события. Преимущество имеет такое представление о совершившемся в прошлом событии, при котором событие происходит в определенном месте, т.к. расчленение на подсобытия, происходящие в разных местах, с последующим их взаимодействием многократно снижает степень повторяемости результата.

LOH-гипотеза, включая ее термодинамические основы, публиковалась на разных стадиях ее развития в работах [4–11] и была доложена на многих международных конференциях [12]. Согласно LOH-гипотезе, на пути от зарождения СС к образованию живой материи на Земле природа создала метан в её недрах. У нас нет оснований полагать, что на каком-либо этапе этого прямого пути была создана нефть. Такой подход дает нам основание для того, чтобы рассматривать образование метана в недрах Земли независимо от образования нефти. Это не означает, что нефть не могла образоваться на каком-то ответвлении рассматриваемого нами маршрута природы, который привел к возникновению живой материи.

### Метановые углеводороды на Земле и других планстах Солнечной Системы

В настоящее время (к концу 2007 г.) доказано наличие в земной коре около 180,3·10<sup>12</sup> м<sup>3</sup> (около 130·10<sup>9</sup> т) газа; для сравнения укажем, что подтвержденные количества угля и сырой нефти составляют 826·10<sup>9</sup> и 165,3·10<sup>9</sup> т соответственно [13, 14]. Природный газ обнаружен на всех континентах, кромс Антарк-

тиды, и во многих местах под дном морей и океанов. На Среднем Востоке, в Евразии, Африке, Азии, Северной Америке, Центральной и Южной Америке и в Европе на 01.01.2009 г. оценочно подтверждено наличие 72,18, 57,2, 13,88, 11,75, 8,01, 7,42 и 4,73 трлн. м<sup>3</sup> (2549, 2020, 490, 415, 283, 262 и 167 трлн. куб. фт) соответственно, причем наибольшие запасы имеют США (22,9%) и Россия (22,5%) [15]. Приведенные цифры не учитывают туркменский газ, запасы которого по некоторым оценкам соизмеримы с запасами США и России.

В 2007 году было извлечено из земных недр  $2,940 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$  (около  $2,0 \cdot 10^9 \text{ т}$ ) газа [13]. Производство газа в мире в 2008 г. находилось на уровне  $3,100 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ [16], в том числе, в России, США, Европе, Канаде и Иране – 0,60, 0,58, 0,19, 0,75 и 0,12 \cdot 10^{12} \text{ м}^3 соответственно.

Чтобы можно было сопоставить объем известных локализаций газа с размерами Земного шара, отметим, что, если бы весь разведанный газ был сконденсирован и равномерно разлит по всей поверхности земного шара, включая водные бассейны, то толщина слоя сжиженного газа составила бы около 6,2 мм.

Природный газ в качестве топлива используют в основном для обогрева помещений и для приготовления пищи, а в последнее время – для автомобильных двигателей. Значительные количества газа используют в качестве сырья для химической промышленности.

Углеводородный минеральный газ, который обычно называют природным газом, находится под поверхностью земли или под дном морей и океанов в виде кристаллических газовых гидратов, представляющих собой газонаполненный водяной лед, имеющий сотовую структуру, в виде газовых залежей, локализованных зачастую внутри пористых осадочных пород, или в виде газовых «шапок» в нефтегазовых залежах, а также в растворённом состоянии в нефти или воде. Типичный состав природного газа находится обычно в следующих пределах: метан – 70–95%, этан, пропан и бутан – 0–20%, азот – 0–10%, диоксид углерода – 0–8%, кислород – 0–0.5%, сероводород – 0–5% и небольшие примеси H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и инертных газов.

В Европе на Апшеронском полуострове в Сураханах и Балаханах огнепоклонники гвебры использовали газ, наряду с нефтью, для поддержания священных огней еще в VII веке. Газ, выделявшийся в этом районе, имел в XIX веке необычный состав: 79,2% этилена, 13,8% метана и 5,1% СО [17]. Для муниципальных нужд природный газ начали использовать в 1821 г. в США, в деревне Фредония (штат Нью-Иорк). До середины XIX-ого века его использовали главным образом для уличных фонарей и потому называли светильным газом. В России такое название природного газа сохранилось до начала XX века. К 1850 г. газ использовали для освещения улиц уже во многих районах США. До 1883 г. все газовые скважины были получены при бурении на нефть. В начале XX века природный газ начали использовать в Америке и в Европе для отопления помещений, в качестве заместителя угля в паровых котлах и в качестве источника тепла при обжиге извести, производстве стекла, в металлургии и др.

Метан и этан весьма широко распространены в Солнечной Системе (СС); пропан, бутан и более сложные предельные и непредельные углеводороды встречаются, хотя и в меньших количествах, на многих объектах СС [18]. Экспедиция Кассини (Cassini) обнаружила на спутниках Сатурна, Гиперионе и Титане, широкий спектр углеводородов. На Титане, где температура поверхности составляет около 100 К, присутствуют пространные озера и реки из метана и этана, идут углеводородные дожди и бушуют бури. Атмосфера Урана содержит значительные количества метана, а также – другие углеводороды. Газообразные, твердые и жидкие углеводороды найдены на многих других небесных телах – планетах, спутниках и кометах, в том числе там, где они не могли образоваться из живой материи, потому что живая материя никогда не могла там существовать. Поэтому нет сомнений в том, что углеводороды образовывались уже на ранней стадии формирования Солнечной Системы из реликтового углерода и водорода.

Однако это знание отнюдь не решает проблему возникновения углеводородов на Земле, тем более что нет сведений о наличии их на Венере и Меркурии, а в атмосфере Марса содержание СН<sub>4</sub> очень мало и не известно, присутст-

вуют ли там другие углеводороды. Между тем, вопрос о том, откуда берутся в толще Земли горючие газы и жидкости, интересовал людей еще задолго до того, как стало ясно, что их можно получить из простых веществ, в частности, из угля и воды.

Остановимся на интересной особенности. присущей земным и внеземным углеводородам. Дело в том, что в литературе обсуждаются небольшие различия в изотопных составах некоторых массивных углеродных образований, с одной стороны, и нефтей и живой материи, с другой стороны, в попытке решить вопрос о путях происхождения различных углерод-содержащих субстанций. До последнего времени считали, что для СС обычно соблюдается отношение  ${}^{12}C/{}^{13}C \approx 89/1$ . Некоторые авторы даже утверждали, что отличие от этого отношения на 1%, наблюдающееся для представителей живой материи и для нефти, свидетельствует о происхождении нефти из остатков живых организмов (см., например, [19]). Однако недавно было установлено, что среднее изотопное отношение  ${}^{12}C/{}^{13}C$  в углеводородах различно на разных планетах [20], а на одной и той же планете отношение <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C в различных углеводородах может существенно различаться. Например, по данным экспедиции Кассини и наземных измерений, на Титане отношение <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C в метане, ацетилене и этане составляет 76,6±2,7, 84,8±3,2 и 89,8±7,3 соответственно [21]. На Земле и других планетах известно немало подобных различий изотопного состава минералов одного и того же химического состава. Например, земной океан и многие земные твердые минеральные образования имеют разный изотопный состав кислорода. Изотопный кислородный состав разных минералов земного, лунного и марсианского происхождения различен, но имеет определенные общие черты, а изотопный кислородный состав компонентов (так называемых каисов ((CAIs, calcium-aluminium inclusions) и хондрулов) некоторых метеоритов тоже различен, но имеет другие общие черты [22]. В литературе рассматриваются две возможные причины изотопных особенностей. Одна возможная причина: так называемые кинетические изотопные эффекты, которые проявляются в различной скорости реагирования разных изотопов в одной и той же химической реакции [20]. Другая возможная причина рассмотрена нами в работе [23]; мы учли, что при взрыве звезды каждый стабильный элемент образуется несколькими путями в результате распада первичных радиоактивных элементов, эмитируемых звездой, и что взрыв происходит во времени и, таким образом, образуется система газо-пылевых облаков с разным изотопным составом содержащихся в ней элементов (ниже мы вернемся к этому рассмотрению). В этой связи отметим, что в работе [24] установлено, что в 14-ти проанализированных метеоритах, в которых, как пишет автор, «... карбонатные материалы ... конечно не являются производными от живых источников», интервал вариаций <sup>13</sup>С того же порядка, что и в земных условиях, хотя, как принято считать, эти метеориты рождены в СС.

На основании сказанного можно заключить, что в настоящее время вряд ли есть основания, чтобы использовать сведения об изотопных особенностях углерода для выяснения на их основе путей происхождения углеводородов, так как природа изотопных особенностей углерода требует изучения.

## Что было началом Солнечной Системы: взрыв звезды или взаимодействие взрыва звезды с небулой, рожденной предшествовавшими звездными генерациями?

Развитие современных представлений об образовании СС берет начало от идей И. Канта [25] и П. Лапласа [26], высказанных ими во второй половине XVIII века. Согласно классификации О.Ю. Шмидта [27], предложенной в середине XX века, гипотезы о возникновении СС можно классифицировать на три группы: (1) Солнце и планеты возникают из одной общей массы (туманности). К этой группе относятся гипотезы Канта, Лапласа и другие. (2) Планеты какимто образом выделились из существовавшего ранее Солнца. Сюда относятся гипотезы Лейбница, Джинса, ротационная гипотеза Фесенкова и др. (3) Планеты образовались из межзвездной материи после образования Солнца. К этой группе Шмидт относит собственную метеоритную гипотезу и некоторые другие. Шмидт отмечал, что, помимо гипотез, строго относящихся к одной из этих групп, существует множество гипотез, которые следует располагать между выделенными группами. В настоящее время многие из тех гипотез, о которых писал Шмидт, не имеют научного значения. Однако приведенная классификация остается актуальной.

В связи с развитием теоретической физики в работах Хойла, Вейцзеккера, Бете, Шацмана и многиъх других и с развитием техники наблюдений за небесными объектами, находящимися в СС и далеко за ее пределами, к концу прошлого века получили широкое распространение представления о том, что СС возникла в результате взрыва звезды или в результате взаимодействия реликтового газо-пылевого облака, произошедшего от более ранних звездных генераций, с взорвавшейся звездой. Взрыв звезды рассматривается как результат истощения водородного «топлива», затухания термоядерного синтеза ядер гелия, охлаждения звезды и её нейтронизации и катастрофического сжатия. Однако современная наука располагает лишь предположениями относительно механизма взрыва, состояния материи вдоль радиуса звезд, природы и скоростей ядерных реакций внутри них, мы не знаем определенно, что происходит в течение периода индукции, который предшествует собственно взрыву, и т.д. а подтверждения предполагаемых моделей зачастую сводятся к решению многопараметрических уравнений со свободно подбираемыми параметрами.

Представления о взаимодействии взорвавшейся звезды с газо-пылевым облаком более ранних звездных генераций было стимулировано получением данных о том, что изотопный состав некоторых элементов в различных объектах СС неодинаков [28]. Наиболее подробно это явление изучено в отношении изотопов кислорода. Неоднородность изотопного состава кислорода в различных объектах СС была обнаружена около 40 лет назад. Наиболее ясно различия видны на рис. 1, который построен в соответствии с работой [29] (ноль отвечает среднему составу океанской воды на Земле (Standard Mean Ocean Water)).



Рисунок 1. Трансформация рисунка из статьи Р. Клейтона [29]. Начало координат соответствует составу <sup>17</sup>О и <sup>18</sup>О в Стандартной Средней Океанской Воде (ССОВ) (Earth Standard Mean Ocean Water (SMOW)); значения δ<sup>17</sup>O and δ<sup>18</sup>O представляют собой отклонения измеренных концентраций этих изотопов в различных земных и лунных горных породах (нижняя прямая) и в хондрулах и каисах (верхняя прямая) от содержания <sup>17</sup>O and <sup>18</sup>O в ССОВ; α = 45°, β = 22,5°.

В земных и лунных породах, а также в марсианских породах и в плавленых магматических астероидных метеоритах, отношения  ${}^{16}O/{}^{17}O/{}^{18}O$  различны, но в породах, в которых отношения  ${}^{18}O/{}^{16}O$  одинаковы, отношения  ${}^{17}O/{}^{16}O$  тоже одинаковы. Если в каких-то двух породах, полученных с этих небесных объектов, отношения  ${}^{18}O/{}^{16}O$  отличаются, например, на 1%, то отношения  ${}^{17}O/{}^{16}O$  отличаются в них на 0,5% (верхняя прямая на рис. 1). Относительные приращения  ${}^{17}O/{}^{16}O$  и  ${}^{18}O/{}^{16}O$  (по отношению к уровням в земном океане), измеренные в образцах пород, полученных с этих объектов, дают верхнюю прямую на рис. 1 с наклоном, равным 0,5.

Другой результат получен при исследовании таких космических объектов как каисы и хондрулы. Хондрулы – это частицы силикатов мм-размеров, которые были расплавлены при их образовании в космосе при температуре не ниже, чем 1700 К и затем застыли. Каисы – это частицы, обогащенные Са и Al, еще более тугоплавкие, чем хондрулы, и, тем не менее, когда-то оплавленные в

космосе. Хондрулы и каисы находят в каменных метеоритах на Земле и внутри космических пылинок в космосе; иногда хондрулы находят внутри каисов [30, 31], хотя чаще каисы находят внутри хондрулов [31]. Относительные приращения  ${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  и  ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$  (по отношению к уровням в земном океане), измеренные в этих объектах, дают на графике рис. 1 нижнюю прямую с наклоном, равным единице, а не с наклоном 0.5, характерным для минеральных пород Земли, Луны и Марса.

Эти два загадочных результата количественно воспроизводятся с удивительным постоянством для большого количества образцов. До последнего времени никто не объяснил количественно наклоны прямых на рисунке, а следовательно – не объяснил феномен Клейтона в целом. Существует мнение, что феномен Клейтона свидетельствует о том, что каисы и хондрулы являются объектами газо-пылевых облаков, образованных в результате взрыва предшествовавших звездных генераций, и что их наличие в пространстве свидетельствует об участии этих реликтовых газо-пылевых облаков в образовании СС.

Несмотря на обилие гипотез и исследователей, участвовавших в их обсуждении, все предложенные ранее гипотетические объяснения феномена Клейтона являются качественными и основаны на многочисленных дополнительных предположениях. Ни одно из них не объясняет количественно стехиометрические соотношения между приращениями содержания изотопов <sup>17</sup>О и <sup>18</sup>О в каисах и хондрулах и в породах, существующих на Земле, Луне и Марсе. Поэтому предположение о существенном вкладе гипотетической реликтовой небулы в образование СС не имеет реальных оснований.

Обычно считают, что атомы тяжелых элементов (тяжелее гелия) образуются внутри звезд, однако эта точка зрения не доказана никакими наблюдениями. Альтернативной возможностью является образование тяжелых элементов при взрыве (точнее – в период взрыва) в результате диссипации нейтроннопротонной массы коллапсирующей звезды в условиях увеличения угловой скорости вращении при постепенном исчерпании водородного топлива. Мы предположили, что увеличение скорости вращения приводит к истечению потоков

нейтронно-протонных нанокапель, нестабильных по своей внутренней организации, которые быстро трансформируются в радиоактивные (а затем – и в стабильные) атомы в результате радиационных распадов. Чем выше степень нейтронизации звезды, тем она в большей степени сжимается и тем выше угловая скорость её вращения. По мере увеличения скорости вращения возрастает количество нуклонов в нейтронно-протонных нанокаплях, «разбрызгиваемых» звездой, т.е. нанокапли укрупняются. Такое предположение о механизме образования тяжелых элементов позволяет количественно объяснить феномен Клейтона.

Целочисленность значений отношений  $\delta^{17}O/\delta^{18}O$  (рис. 1) наводит на мысль о том, что наклоны этих прямых определяются некоей химической стехиометрией. Чтобы выявить эту стехиометрию мы проанализировали в работе [23] литературные данные о цепях радиоактивных распадов, которые приводят к образованию стабильных изотопов кислорода из радиоактивных прекурсоров, о побочных распадах всех возможных радиоактивных прекурсоров стабильных изотопов кислорода и о степени распада прекурсоров в различных направлениях для тех из них, которые могут подвергаться радиоактивному распаду по различным механизмам. На рис. 2 приведен полный спектр цепей радиоактивных распадов, которые приводят к получению различных стабильных изотопов кислорода <sup>16</sup>O (рис. 2а), <sup>17</sup>O (рис. 2б) и <sup>18</sup>O (рис. 2с). Рис. 2 основан на данных, заимствованных из работ [32, 33].

Стрелки показывают направления реакций. Символ изотопа, происхождение которого рассматривается на рисунке, помещен справа внутри круга, обрисованного толстой линией. Некоторые цепи радиационных превращений дают побочно другие изотопы кислорода; их символы расположены в правой части рисунка внутри кружков, обрисованных тонкой линией. Радиоактивные изотопы помечены звездочками. В тех случаях, когда изотоп превращается по двум или трем различным реакциям, указана степень превращения но каждой из реакций. На рисунке показана природа каждой реакции (β – распад с испусканием электрона, ё сарture – захват электрона протоном, п – эмиссия нейтрона и р –

эмиссия протона) и указан период полураспада каждого радиоактивного элемента суммарно по всем реакциям, по которым он распадается. Чем левее расположен элемент в цепи радиоактивных превращений, тем больше отношение числа нейтронов к числу протонов в его атомах. Периоды полураспада элементов находятся в диапазоне от миллисекунд до часов, т.е. полная цепь превращений от исходного радиоактивного изотопа до стабильного изотопа кислорода проходит полностью весьма быстро в космическом масштабе времени.



Рисунок 2. Цепи превращений радиоактивных атомов, дающих стабильные изотопы кислорода <sup>16</sup>О (рис. а), <sup>17</sup>О (рис. b) и <sup>18</sup>О (рис. с).

Анализ этого спектра привел нас к следующим выводам. Существовало три разделенных во времени потока звездной эмиссии, содержавших стабильные изотопы кислорода: базовый поток (I) и два дополнительных потока (II и III). В базовом потоке было некоторое относительное содержание  $^{16}O_8$ ,  $^{17}O_8$  и <sup>18</sup>О<sub>8</sub>, которое не поддается количественному определению, а в потоках II и III  $^{17}O_8/^{18}O_8 = 1/1$  и 1/2 соответственно. Эти результаты дают возможность количественно объяснить феномен Клейтона без введения представления об участии двух явлений (реликтовой небулы и взорвавшейся звезды) в образовании СС. Действительно, если в образовании различных объектов СС участвовал поток I с различными примесями потока II или поток I с различными примесями потока III, то должны были наблюдаться закономерности, которые соответствуют рис. 1. В этом случае наличие на Земле, Луне и Марсе горных пород с различным изотопным содержанием кислорода должно свидетельствовать о том, что эти породы образовались в различных частях СС и затем выпали на соответствующие небесные объекты, например, в виде метеоритов. Такой подход к объяснению эмиссии элементов от стареющей звезды может быть применен и к другим химическим элементам, например, к обнаруженным в работах [19-21] существенным различиям изотопных отношений <sup>12</sup>C<sub>6</sub>/<sup>13</sup>C<sub>6</sub> в углеводородах на разных планетах

Учитывая сформулированные выше принципы простоты и повторяемости, мы считаем, что представление о достаточности одного природного явления, а именно – взрыва звезды, для образования планетной системы имеет предпочтение перед представлением о взаимодействии взрыва звезды с некоей реликтовой небулой, если для последнего нет реальных оснований. В настоящее время известно, что образование планетных систем происходит весьма часто и является обычным явлением. Если бы планетные системы образовывались при взаимодействии двух несвязанных между собой явлений, какими являются взрывы звезд и реликтовые небулы, планетные системы, скорее всего, были бы весьма редким явлением во Вселенной.

#### От взрыва звезды до образования метана в земной коре

ФФО-ХФО гипотеза [7, 8, 34-37], созданная нами в рамках LOHгипотезы, описывает простейший вариант возникновения CC от одного «родителя», т.е. мы предлагаем решение проблемы о том, как могла возникнуть CC в результате взрыва звезды без взаимодействия с газо-пылевым облаком предыдущего поколения. Актуальность поисков решения вряд ли может вызвать сомнения. Проблема: «одна или более чем одна небула была прародительницей существующих планет, и, если одна, то чем обусловлены принципиальные различия планет», – квалифицирована в 2008 г Национальным Исследовательским Советом США (US National Research Council) как важнейшая среди десяти наиболее актуальных геологических и планетологических проблем XXI века [38]. От её решения, в частности, во многом зависит понимание того, как долго человечество сможет пользоваться залежами природного газа и к каким последствиям может привести истощение его локализаций в недрах Земли.

Мы подразделяем объекты СС на физически формировавшиеся объекты (ФФО), находящиеся в холодной области СС (от внешней границы до современного Главного Астероидного Пояса), и химически формировавшиеся объекты (ХФО), находящиеся в теплой области СС.

Взрыв звезды, предтечи современного Солнца, привел к образованию солнечной небулы, состоявшей из облаков, которые содержали протоны, атомы, радикалы и т.д. Небула быстро расширялась и постепенно охлаждалась. В этот период образовывались молекулы  $H_2$  и другие двухатомные частицы, преимущественно гидридной природы, т.к. атомы водорода и гелия составляли более чем 99% небулы. Атомы водорода, как наиболее легкие, быстрее других удалялись от области взрыва, но они превалировали во всех небулярных облаках, и потому водород присутствовал во всем пространстве небулы, хотя его концентрация повышалась по мере удаления от центра взрыва.

Водород, вследствие электронного строения его атомов, образует химические связи с атомами подавляющего большинства химических элементов. Энергия связи грамм-атома водорода с грамм-атомом любого из наиболее лег-

ких химических элементов весьма велика и значительно выше, чем энергия связи с грамм-атомом водорода (216 кДж/г-ат H). Например, для атомов C, N, O, F, Cl, P и B она равна 411, 386, 459, 565, 428, 322 и 389 кДж/г-ат H соответственно (см. табл. 1, где приведены массовые числа и энергии связи с водородом для атомов, наиболее легких и наиболее прочно связывающихся с водородом). Более того, в расчете на грамм-атом, энергия связи с атомами водорода для атомов многих элементов значительно выше, чем энергия связи атомов каждого из этих элементов между собой (энергия связи для O–H (459 кДж/г-ат H) много больше, чем для H–H (216 кДж/г-ат H)).

Поскольку атомов C, N, O, F, Cl, P и др. было в небуле намного меньше, чем атомов водорода, они сталкивались между собой гораздо реже, чем сталкивались между собой атомы водорода. Поэтому атомы какого-либо из перечисленных элементов в расширявшейся после взрыва небуле преимущественно образовывали двухатомные частицы с водородом CH, NH, OH, FH, ClH, PH и др. (гидриды), а не взаимодействовали попарно или с атомами другого из перечисленных элементов. В расширявшейся после взрыва небуле скорость образования гидридных двухатомных частиц была максимальной в ее теплой области, где частоты межатомных валентных колебаний не были слишком велики (при не слишком высокой температуре), т.е. на достаточном удалении от горячего центра взрыва, и где концентрация водорода была достаточно высокой, чтобы соударения не были слишком редкими.

Таким образом, на первой стадии аккумуляции вещества небулы образовывались двухатомные гидридные частицы и молекулы H<sub>2</sub>, которые продолжали удаляться от центра взрыва и охлаждаться в результате потери собственной энергии и удаления от источника радиации.

Видимо, существовала тенденция образования вокруг центра взрыва облачных диффузно-ограниченных поясов из одинаковых по массе и моменту двухатомных частиц. Пояса из наиболее легких частиц формировались в удаленных и весьма холодных областях небулы; по-видимому, они располагались первоначально много дальше от центра взрыва, чем орбиты современных пла-

нет от Солнца, т.е. в холодной зоне пространства, где химические реакции были практически невозможны вследствие наличия энергии активации. Исключение составляли реакции радикалов, таких как CH, NH, OH, PH и др., которые гидрировались до молекул CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O и др. Пояса концентрирования CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O следовали один за другим вдоль диаметра небулы и могли частично накладываться друг на друга. Атомы C, N и O были наиболее распространены в небуле после атомов H и He; если массу небулы уменьшить на массу H и He, то C, N и O составляли около 75% от остатка [42]. Однако, вследствие низкой температуры, молекулы H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub> не могли химически реагировать между собой в существенной степени.

Таблица 1

№ п/п	Частица	Массовое число	D, кДж/г-ат Н	Ссылка	
1	H–H	2	216	[39]	
2	Не	4	-		
3	H–Li	8	238	[40]	
4	H–Be	10	<b>28</b> 1	[41]	
5	H–B	12	389	[39]	
6	H–C	13	413	[39]	
7	H–N	15	386	[39]	
8	H–O	17	459	[39]	
9	H–F	20	565	[39]	
10	Na	23	-		
11	Mg	24	-		
12	Al	27	-		
13	H–Si	29	314	[39]	
14	H–P	31	322	[39]	
15	H–S	33	363	[39]	
16	H–Cl	37	428	[39]	
17	Ar	40	-		
18	H–Br	80	362	[39]	

#### Энергия межатомных связей

Постепенно внешняя область небулы охладилась до температуры, близкой к температуре реликтового пространства, составляющей несколько кельвинов, и начался физический процесс конденсации Не и H<sub>2</sub>. В более теплой области небулы, где находились тяжелые атомы и гидриды, концентрация их в расширившейся небуле на раннем этапе была очень низкой и поэтому там не могли протекать ни конденсационные процессы, ни химические реакции.

В холодной области зарождавшейся Солнечной системы вдали от центра взрыва наиболее быстрые молекулы H<sub>2</sub> покидали небулу, а часть молекул H<sub>2</sub> конденсировалась на ядрах конденсации, состоявших из зародышей кристаллов наиболее легких гидридов LiH, BeH<sub>2</sub> и BH<sub>3</sub>. Стартовал процесс формирования ФФО, в котором определяющую роль играли процессы физической адсорбции и нуклеации, конденсации, испарения, гравитационного притяжения и т.д.

Таким образом, формирование капель, пылевых частиц, агломератов и холодных протопланет началось на дальней периферии небулы после охлаждения частиц H<sub>2</sub>, He, а также Li, Be, B и их гидридов. По-видимому, молекулы H<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub> и молекулы LiH, Be, B, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> образовывали жидкие и твердые агломераты соответственно. Мы полагаем, что ядра современных холодных небесных тел Пояса Койпера и планет Нептуна, Урана, Сатурна и, возможно, Юпитера обогащены легкими металлами Li (плотность 0,539 г/см<sup>3</sup>), Be (плотность 1,84 г/см<sup>3</sup>) и B (плотность 2,35–2,46 г/см<sup>3</sup>). Отметим, что средняя плотность современных Нептуна (1,67 г/см<sup>3</sup>), Урана (1,26 г/см<sup>3</sup>) и Сатурна (0,68 г/см<sup>3</sup>) весьма низка по сравнению с плотностью Меркурия (5,44 г/см<sup>3</sup>), Венеры (5,5 г/см<sup>3</sup>) и Земли (5,52 г/см<sup>3</sup>), а плотность Марса (3,95 г/см<sup>3</sup>) имеет промежуточное значение.

Орбиты увеличивавшихся по массе агломератов постепенно снижались, т.е. небула постепенно сжималась. Наиболее «удачливые» конденсированные тела увеличивались в массе быстрее других и потому характеризовались более сильным гравитационным притяжением. Они постепенно «перетягивали» к себе H<sub>2</sub>, He, а также CH<sub>4</sub>, от менее крупных небесных объектов, уменьшая массу этих объектов и оголяя в большей или меньшей степени их ядра, состоявшие в основном из легких металлов и их гидридов, и превращая эти тела в спутники или повышая их околосолнечные орбиты. По-видимому, именно таким был механизм образования Плутона и других малых планет пояса Койпера. Формировавшиеся холодные объекты СС, по мере снижения их орбит, пересекали пояса, состоявшие из атомов более тяжелых химических элементов, чем те, которые составляли основу состава этих объектов, и, таким образом могли обогащаться этими элементами.

Система постепенно коллапсировала к области центра взрыва в результате конденсационных процессов и в соответствии с законом сохранения момента, и ее температура постепенно росла, повышаясь от периферии к центру, где степень сжатия была наиболее высокой. Она коллапсировала как единое целое, т.к. отдельные объекты были связаны между собой гравитационными силами. Этот процесс привел, как упоминалось выше, к повышению температуры в центре сжатия до критического значения и к «зажиганию» Молодого Солнца. Он же привел к постепенному увеличению в теплой части небулы концентрации более тяжелых частиц, чем те, из которых в основном состояли холодные протопланеты, и к развитию химических экзотермических реакций в этой части небулы между металлами и металлоидами.

Протекание химических реакций приводило к локальным уплотнениям материи в теплой области небулы и к образованию зон пониженного давления в окрестностях этих уплотнений. Стартовал процесс формирования ХФО. Скорости химических процессов увеличивались экспоненциально в результате прогрессировавшего сжатия небулы, разогревания пространства Солнцем и выделения тепла экзотермических химических реакций соединения. Возникли гигантские сжимающие вихри в тех областях небулы, где реакции были особенно интенсивными. В результате этих катастрофических явлений первичные уплотнения быстро превратились в горячие небесные тела, формировавшиеся внутри вихрей благодаря возраставшей силе гравитационного притяжения. Повидимому, теплота реакций соединения была способна расплавить эти тела, но не была способна испарить их. Мы полагаем, что шарообразность формы пла-

нет земной группы и их крупных спутников обусловлена тем, что ядра были расплавлены в период формирования. В окрестностях гигантских вихрей возникали зоны вакуума и гравитационного притяжения. Это стимулировало потоки легких холодных парообразных и газообразных веществ и астероидоподобных агломератов из дальнего пространства и потоки астероидоподобных агломератов не столь легких веществ из ближних областей пространства к горячим ядрам. Холодные потоки осаждались на горячей поверхности ядер ХФО, охлаждали их и образовывали внешнюю кору. Шарообразные «термосы», возникшие в результате этих процессов, постепенно превратились в планеты земной группы и их спутники. Астероидоподобные небесные тела, сформировавшиеся в поясах, располагавшихся ранее вокруг взорвавшейся звезды, и упавшие на поверхность формирующихся планет, образовали локализации минералов, такие как гора Магнитная на Урале, полукилометровый подповерхностный соляной столб в районе Солотвино на Карпатах или локализации минералов, оказавшиеся под слоем грунта. Только наиболее крупные сформировавшиеся холодные тела, обладавшие мощной собственной гравитацией, не были захвачены этими дьявольскими вихрями, а небольшие, лишь недавно начавшие свою историю, холодные тела в удаленных частях пространства потеряли свои газовые оболочки и превратились в облака современных астероидов. Внешние слои планетной коры Земли и Марса были вначале холодными и постепенно разогревались в результате процессов, которые вели к установлению теплового равновесия между тепловым излучением в окружающее пространство и поступлением тепла от Солнца и из планетных ядер.

По-видимому, особую роль в формировании современной Солнечной Системы сыграл пояс, состоявший из гидроксилов, которые постепенно превращались в молекулы воды. Именно этот пояс обозначил границу между ФФО и ХФО. По мере сжатия небулы, концентрация частиц в водяном поясе увеличилась, температура повысилась, и создались условия, способствовавшие кристаллизации воды. Ледяные агломераты или были захвачены крупными холодными небесными телами, которые по мере роста постепенно снижали свои ор-

биты, или перешли наорыты, более близкие к Молодому Солнцу, где были поглощены ХФО или испаринись, причем пары воды вновь удалились от центра системы. Некоторые из водных агломератов, по мере снижения их орбит, реагировали с тяжелыми металлами и металлоидами и образовывали оксидные и (или) солевые массы, гланным образом, оксиды тяжелых металлов, карбонаты, нитраты и фосфаты и таким образом участвовали в формировании планет земной группы и других объектов.

В результате, большия часть воды, имеющейся в Солнечной Системе, попала в область, располженную за орбитой современного Марса, и находится там в виде льда. Вследствие довольно высокой температуры кипения и низкой массы молекул, вода локализовалась на Марсе лишь в незначительной степени, а в основном была захвачена более холодным и массивным Сатурном и его спутниками. Та часть воды, которая попала в область формирования теплых планет земной группы, не локализовалась на «горячих» Меркурии и Венере, а была поглощена более холодной и массивной Землей, вероятно, в основном в виде ледяных астероидов.

Средние и малые мстановые и аммиачные агломераты, которые не были поглощены и не были захвачены на орбиты крупных небесных тел, формировавшихся в холодной области небулы, стабилизировались на орбитах, на которых силы притяжения крупных объектов были взаимно уравновешены, или испарились, попав в теплую область пространства. Большая часть образовывавшихся при этом паров метана и аммиака возвратилась в область орбит холодных планет и, в конце концов, поглотилась Юпитером и Сатурном.

Рассмотренная общая схема формирования ФФО позволяет понять, почему подавляющая часть всіких элементов, таких как H, C, N и O находится в составе ФФО, т.е. на периферии Солнечной Системы, почему эти элементы находятся там, в основном, в виде  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  и  $CH_4$  и почему эти вещества находятся в основном тем дальше от Солнца, чем меньше их массовое число. Согласно приведенной общей схеме, ядра дальних планет должны быть обогащены литием, бериллием и бором.

В настоящее время известно немного достоверных сведений о составе планет; особенно мало известно о холодных далеких планетах. Однако есть основания считать (см. табл. 6 в [8]), что водород и гелий находятся в основном в составе Нептуна, Урана, Сатурна и Юпитера, причем отношение гелий/водород снижается от Юпитера к Нептуну; метан присутствует в атмосферах дальних планет и их спутников, почти отсутствует в атмосфере Марса и отсутствует в атмосфере других планет Земной группы; метан (газ) и другие углеводороды (газы и жидкости) обнаружены в изобилии на спутниках Сатурна и на более удаленных небесных телах [18, 20, 21]; аммиак присутствует в составе Урана, Сатурна и Юпитера, но отсутствует в составе других планет; вода, повидимому, сконцентрирована в составе Юпитера и Сатурна и в окрестностях орбит этих планет на Европе, Энцеладе, Ганимеде и астероидах Главного Астероидного Пояса [8, 43-48], а также – в составе комет [49, 50] (происхождение которых является предметом дискуссий).

На астероиде Эрос (33•13•13км), космическая станция NASA NEAR Shoemaker (2001 год) обнаружила кратер диаметром около 6 км, который оставил много загадок. Одной из них является глубокий желоб, который тянется на несколько километров от кратера, но не заканчивается выброшенным из кратера камнем. Возможно, это означает, что Эрос представляет собой «цистерну», ядро которой состоит из твердого аммиака (или водяного льда), термостатированного под внешним слоем, причем кусок содержимого «цистерны», выброшенный из кратера, испарился под действием солнечной радиации.

Из рассмотренной схемы формирования Солнечной Системы вытекают некоторые следствия, важные для понимания условий формирования Земли в период, который предшествовал возникновению ПЭЖМ.

Главные из них состоят в следующем. Метан и аммиак лишь в весьма небольшой степени могли участвовать в формировании Земли, т.к. эти вещества первоначально концентрировались во внешнем пространстве небулы, затем поглотились планетами-гигантами или циркулировали между орбитами Юпитера и Марса, испаряясь вблизи Марса и конденсируясь на более высоких орбитах, и

в конце концов поглотились холодными планетами. Что касается воды, то некоторые водные агломераты, покрытые слоем пыли, «проваливались» в область более низких орбит, не испаряясь, и потому могли участвовать в формировании Земли вплоть до создания образований такого масштаба как земные океаны. Источником земного углерода (в том числе, метана, жидких углеводородов и живой материи) был не метан, который концентрировался на периферии СС и потому не достигал в своем круговороте области формирования Земли, а относительно небольшое количество оксидов углерода (небольшое, по сравнению с общим количеством углерода в небуле), которые образовались в теплой области формирования ХФО в результате соударений атомов С и О и дальнейших химических превращений, происходивших, в том числе, на поверхности и в недрах планеты.

Помимо сказанного выше, в пользу последнего вывода говорят два обстоятельства. Во-первых, энергия связи C=O велика (799 кДж/моль CO), а атомов O в CC больше, чем каких-либо иных атомов [51], кроме водорода и гелия, и поэтому число соударений между атомами C и O в небуле было больше, чем число соударений атомов C с атомами какого-либо другого (кроме H и He) элемента, и небольшое количество оксидов углерода должно было образоваться. Во-вторых, относительная концентрация атомов C на Земле весьма мала, по сравнению с их относительной концентрацией в CC (например, как следует из [51, 52], атомные отношения в земной коре (C/Si) = 0,0084 и (C/Ca) = 0,095, а в CC в целом (C/Si) = 7,08 и (C/Ca) = 112), и предложенные нами механизмы объясняют это нетривиальное различие. Согласно нашему рассмотрению, легкие атомы C в основном находились на периферии небулы в области формирования ФФО, в то время как более тяжелые атомы Si и Ca находились в области формирования ХФО, к которым относится Земля.

Таким образом, наличие большого количества водорода в небуле и свойство атомов Н связываться химически с атомами С привели к тому, что подавляющая часть углерода небулы оказалась в составе холодных планет-гигантов, а Земле досталась лишь небольшая доля углерода небулы, а именно часть того

углерода, который успел связаться с кислородом в процессе расширения небулы.

На стадии сжатия небулы, когда в теплой ее части концентрация веществ увеличивалась, протекали химические реакции и формировались ХФО, диоксид углерода взаимодействовал с металлами с образованием карбонатов, которые, наряду с другими веществами, входили в состав ХФО. ХФО постепенно трансформировались в планеты земной группы и их спутники.

Свойство водорода, родственное свойству, описанному выше, привело к тому, что внутри Молодой Земли оказались значительные объемы элементарного водорода, который впоследствии переходил в связанное состояние. Дело в том, что частицы протопланетной пыли должны были быть покрыты слоем хемосорбированного водорода, который, вследствие особенности электронной структуры Н-атомов, хемосорбируется на различных твердых телах в широкой области изменения температуры и поляризует поверхность твердых тел различным образом, в зависимости от их химической природы. Различия электростатического потенциала частиц, обусловленные адсорбцией водорода, стимулировали «слипание» частичек пыли и формирование агломератов. Агломераты состояли в основном из слабо структурированных мельчайших пылинок с высокоразвитой внутренней поверхностью. Удельное содержание водорода в них должно было быть высоким, так как в небуле количество атомов водорода многократно превалировало над содержанием любых других атомов. Большая часть вещества, которое образовывало кору теплых планет, состояла из мелких агломератов такого типа. Поэтому во внешнем слое формировавшейся Земли находилось большое количество хемосорбированного реакционноспособного водорода.

Постепенно температура коры увеличилась вследствие диффузии тепла из внутренних горячих слоев планеты. Если по соседству с локализациями водородонаполненных агломератов оказывались локализации карбонатов или если водород был хемосорбирован на локализованных и затем «засыпанных» другими породами массами карбонатов, то при повышении температуры мог

образовываться метан по реакции водорода с диоксидом углерода. Как следует из табл. 2, убыль стандартной энергии Гиббса при протекании этой реакции весьма велика и поэтому в широком интервале изменения условий до примерно 600–700 К она могла протекать вплоть до почти полного превращения одного из исходных газов. Синтез более тяжелых углеводородов тоже термодинамически возможен. Носителями водорода были алюмосиликатные структуры, которые могли содержать примеси других металлов. Они могли оказывать каталитическое действие, ускоряя метанизацию диоксида углерода.

Таблица 2

Изменения стандартных значений энтальпии Δ<sub>i</sub>(Δ<sub>f</sub>H<sub>j</sub><sup>0</sup>), энтропии Δ<sub>i</sub>S<sub>j</sub><sup>0</sup> и свободной энергии Гиббса Δ<sub>i</sub>G<sup>0</sup> для реакций образования углеводородов из водорода и д иоксида углерода

D	$\Delta_i (\Delta_f H_j^0),$	$\Delta_i S_j^0$ ,	$\Delta_i G^0$ ,	Номер
Реакци	кДж/мол	Дж/мол К	кДж/мол	реакции
$4H_2(\Gamma) + CO_2(\Gamma) = CH_4(\Gamma) + 2H_2O(\mathfrak{m})$	-252,8	-409,8	-130,6	(1)
$7H_2(r) + 2CO_2(r) = C_2H_6(r) + 4H_2O(x)$	-440,3	-832,5	-192,1	(2)
$10H_2(r) + 3CO_2(r) = C_3H_8(r) + 6H_2O(w)$	-638,3	-1257	-263,6	(3)
$6H_2(r) + 2CO_2(r) = C_2H_4(r) + 4H_2O(w)$	-303,9	711,8	-91,68	(4)
$8H_2(r) + 3CO_2(r) = C_3H_6(r) + 6 H_2O(x)$	-514,0	-998,9	-216,2	(5)
$19H_2(\Gamma) + 6CO_2(\Gamma) = C_6H_{14}(\Gamma) + 12H_2O(K)$	-1236	-2537	-479,9	(6)

Образование метана происходило с выделением воды и с уменьшением объема газа. Это стимулировало диффузию газов и жидкостей в систему извне. Если условия благоприятствовали, могли идти реакции получения более сложных углеводородов. Если поблизости присутствовала вода, она заполняла образовавшийся вакуум, и это могло препятствовать дальнейшему превращению метана. Когда ядро планеты потеряло большую часть внутреннего тепла и температура земной коры в местах локализации метана снизилась до уровня вблизи 273 К, мог образоваться гидрат метана. В сухих породах и там, где температура не опускалась до достаточно низкого уровня, метан сохранялся в виде газа.

Из нашей гипотезы следует, что запасы метана в недрах Земли отнюль не безграничны. Дело в том, что теплота хемосорбции водорода невелика, и водород, хемосорбированный в космическом пространстве при низких температурах, при температурах выше 250 К должен в значительной степени десорбироваться. Поэтому он мог сохраниться на Земле только в том случае, если температура поверхности, на которую выпадали водородонаполненные агломераты. была не выше этого уровня. Надо также иметь в виду, что для того, чтобы водород при нагревании водородонаполненных агломератов не десорбировался в околоземное пространство, а остался локализованным в подземном «хранилище», оно должно было быть надежно захоронено под слоем грунта. Если принять, что граница Мохоровичича была верхней границей расплавления Земли в период ее образования, то можно ожидать, что в каком-либо районе чем больше глубина Мохо и чем больше заглубленных пористых цеолитоподобных грунтов. тем с большей вероятностью в этом районе могли присутствовать локализации водорода. Если там к тому же присутствовали карбонаты, то мог образоваться метан.

Отметим, что до сих пор в недрах Земли сохранились локализации элементарного водорода. Известны проявления природного газа, содержащие от 10 до 50% водорода [53].

#### От метана до протоклеток

Каждому биологическому виду присуща ДНК определенного состава. Обычно даже вирусы и вироиды относят к живым организмам, хотя вирус представляет собой лишь молекулу ДНК, заключенную в протеиновую оболочку, а вироид – это ДНК, даже не имеющая оболочки. Белок создается в результате функционирования ДНК, и строение ДНК определяет основные функциональные особенности организма. Поэтому образование в природе ДНК из простых минеральных веществ мы рассматриваем как возникновение простейшей живой материи.

LOH-гипотеза в ее части, непосредственно относящейся к возникновению простейших форм живой материи, состоит в следующем. Мы предполагаем, что ПЭЖМ, включая ДНК- и РНК- подобные молекулы, возникли под поверхностью Земли внутри структуры гидрата метана из метана и нитрат- и фосфатионов, диффундировавших в структуру гидрата, а первые простейшие клеточные организмы возникли в "бульоне", образовавшемся после диссипации структуры гидрата в результате диффузии в нее избыточной воды или в результате медленного разогрева среды.



Рисунок 3. Последовательность процессов, которые привели к образованию протоклеток (эллипс символизирует подземную полость).

Как мы упоминали, гипотеза инициирована обнаруженным нами соответствием между размерами полостей гидратов и размерами структурных элементов ДНК и РНК, а именно – азотистых оснований (N-оснований), рибоз и фосфатных групп, и полученными экспериментальными данными, которые дали основание предполагать, что гидратные структуры существуют не только в твердом состоянии, но и в текучих водных средах при температурах вблизи температуры их затвердевания.

LOH-гипотеза (см. [4–11]) предполагает термодинамически обоснованный, допускающий многократное воспроизведение путь образования нуклеиновых кислот из трех широко распространенных веществ. Схематически этот путь показан на рис. 3. В одной локализации гидрата метана синтезируются молекулы ДНК и РНК (включая полный набор компонентов для их синтеза), одинаковые по структуре, но разные по последовательности расположения Nоснований. Последнее обстоятельство весьма важно, так как видовые особенности организма определяются именно последовательностью N-оснований в структуре ДНК. Гипотеза предлагает также предположительный механизм отбора правовращающих молекул рибозы для синтеза молекул рибонуклеиновых кислот.

Известны структуры гидратов I, II и Н. Их обычно называют газовыми гидратами, так как они были обнаружены как соединения, образуемые инертными газами.

Это трехмерные сотовые структуры, состоящие из матрицы, построенной из водородно-связанных молекул воды («хозяин»), которые образуют полости определенных размеров, и из «гостевых» молекул, расположенных внутри полостей матрицы и связанных с ними силами Ван-дер-Ваальса.



Рисунок 4. Полости кристаллических решеток газовых гидратов структур I, II и H.

На рис. 4 показаны структурные полости газовых гидратов. В вершинах граней расположены атомы О, принадлежащие молекулам воды. Вдоль каждого ребра расположены атом Н одной молекулы воды и атом О другой молекулы воды, которые водородно-связаны между собой. Гидрату метана обычно свойственна структура I. Известно, что структуры могут перестраиваться одна в другую в зависимости от внешних условий и природы гостя.

Для гидратов I, II и H формула элементарной кристаллической ячейки имеет вид (S)<sub>2</sub> (L)<sub>6</sub>·46H<sub>2</sub>O, (S)<sub>16</sub>(L+)<sub>8</sub> 136H<sub>2</sub>O и (S)<sub>3</sub>(S')<sub>2</sub>(L++)·34H<sub>2</sub>O соответственно (здесь S, S' L, L+ и L++ – «гостевые» молекулы, находящиеся в малой, совсем малой, средней, большой и самой большой полостях соответственно. Гидратные структуры остаются стабильными до тех пор, пока содержание гос-

тевых молекул составляет не менее 75-80% от стехиометрии. Каждая элементарная кристаллическая ячейка структуры I, II или H содержит 2 малых 5<sup>12</sup> (ограниченных 20-ью молекулами воды) и 6 средних 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup> (ограниченных 24-мя молекулами воды) полостей, 16 малых  $5^{12}$  и 8 больших  $5^{12}6^4$  (28 молекул воды) полостей или 3 малых 5<sup>12</sup>, 2 совсем малых 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup> (20 молекул воды) и 1 самую большую 5<sup>12</sup>6<sup>8</sup> (36 молекул воды) полостей соответственно. Согласно [54], в полостях 5<sup>12</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>2</sup>, 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup>, 4<sup>3</sup>5<sup>6</sup>6<sup>3</sup> и 5<sup>12</sup>6<sup>8</sup> могут размещаться молекулы, имеющие диаметр (в нм) 0,36-0,44 (например, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>), 0,36-0,54 (CO<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 0,56-0,62 (Сана и (СНа)аСН), 0,36 (СНа) и 0,70-0,86 ((СНа)аСС2Н5) соответственно. Согласно другим данным [55], диаметры свободного объема малой (S), средней (L) и большой (L+) полостей составляют 0,50, 0,59 и 0,69 нм соответственно. Показано, что водные растворы циклических органических жидкостей, состоящих из больших молекул, таких как фуран (CH)<sub>4</sub>O и тетрагидрофуран (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>O, образуют твердые гидратные структуры II при температурах ниже 298 К [55]. Иногда атомы больших «гостевых» молекул участвуют в образовании граней полостей [56], например в так называемых полуклатратных гидратах, таких как гидраты н-пропиламина и других алкиламидов. Рис. 5, сделанный в масштабе, показывает, что размеры N-оснований, входящих в состав нуклеиновых кислот, соответствуют размерам больших полостей структуры II газового гидрата, а размеры фосфатной группы соответствуют размерам малой полости газового гидрата. Рисунок показывает N-основания, попарно связанные водородными связями в структуре двойной спирали ДНК. N-основание урацил, которое входит в состав РНК, на рисунке не показано; по размерам оно аналогично цитозину.

Согласно LOH-гипотезе, сначала из молекул метана и нитрат-ионов, диффундирующих внутрь структуры гидрата, синтезируются N-основания в больших полостях и рибозы в малых полостях и попарно взаимодействуют внутри структуры, образуя так называемые нуклеозиды; затем внутрь структуры по свободным малым полостям диффундируют фосфат-ионы и связывают нуклеозиды между собой с образованием ДНК- и РНК-подобных молекул. Ко-

гда в систему диффундирует избыточная вода или когда повышается температура, структура диссипирует и образуется водный бульон, содержащий ДНК- и РНК-подобные молекулы разного состава и разной длины, нуклеотиды, нуклеозиды, рибозы и другие частицы, состоящие из атомов H, C, N, O и P, и вполне достаточный по своему химическому содержанию, чтобы в нем синтезировались аминокислоты и другие основные вещества, которые присутствуют в клетках живой материи.



Рисунок. 5. Масштабная иллюстрация соответствия между размерами больших полостей гидратной структуры II (большие круги) и размерами N-оснований соседних водородно-связанных молекул ДНК в двойных спиралях и соответствия между размерами малой полости гидратной структуры II и размерами фосфатной группы.

Молекулы нуклеиновых кислот – монохиральны. Их растворы вращают плоскость поляризации проходящего света вправо. Это вызвано тем, что в состав молекул входят только правовращающие молекулы D-рибозы в PHK и дезокси-D-рибозы в ДНК. Между тем, D-форма не отличается от левовращающей L-формы молекул ни химическим составом, ни структурой, ни свободной энергией. Поэтому в химических реакциях D- и L-формы образуются из исходных веществ в равных количествах. Отличие состоит лишь в геометрии; L- и Dмолекулы являются зеркальными копиями. Вопрос о том по какой причине и по какому механизму происходит отбор D-форм для синтеза молекул ДНК и РНК, обсуждается со времен Л. Пастера, но решение его не найдено. Мы предполагаем, что монохиральность нуклеиновых кислот – следствие геометрии струкгурной матрицы, в которой они образуются. По-видимому, только D-формы могут соединить между собой азотистые основания и фосфатные группы в структуре газового гидрата; между тем, протекание этой реакции соответствует выигрышу свободной энергии системы. Поэтому реакция «отбирает» D-формы и этим смещает равновесие реакции образования молекул рибозы в сторону D-формы.

Наиболее подробное рассмотрение процессов от синтеза N-оснований и рибоз до образования протоклеток дано в [8].

#### Заключение

Согласно нашей гипотезе, метан сыграл определяющую роль в возникновении живой материи на Земле. Более того, мы полагаем, что в отсутствие твердых локализаций метана (или другого углеводорода) живая материя в том виде, в каком мы ее знаем, не может возникнуть нигде. Дело в том, что синтез таких сложных молекул с повторяющимися звеньями, какими являются молекулы нуклеиновых кислот, по нашему мнению, не может пройти нигде кроме как в неподвижной матрице, причем эта матрица должна содержать по крайней мере один компонент, необходимый для синтеза ДНК и РНК, потому что многократные встречи трех компонентов в одном месте – достаточно редкое событие, а встреча четырех компонентов кажется вовсе невероятной. Что касается синтеза метана в недрах Земли, то теперь, после того как мы доподлинно узнали, что в СС существуют огромные количества метана и других углеводородов, которые были в газовой фазе синтезированы природой из атомов, эмитированных взорвавшейся звездой, когда мы знаем, что Земля еще до сих пор «дышит» водородом и содержит различные карбонат-содержащие минералы, вряд ли есть основания сомневаться в его возможности. Нельзя исключить, что часть

метана могла образоваться в результате генезиса растительных остатков, но в то же время надо признать, что Земная кора является весьма подходящим реактором для синтеза метана из водорода и диоксида углерода. В настоящее время нет веских оснований, которые бы свидетельствовали против этого.

Научные дискуссии ведутся в основном вокруг происхождения нефти. Различные мнения по этому вопросу высказываются в литературе по крайней мере с XVI века, начиная с Агриколы. Гипотезы, относящиеся к происхождению нефти. предлагались М.В. Ломоносовым, Д.И. Менделеевым, В.Д. Соколовым, М. Бертло, Г. Биассоном, И.М. Губкиным, Э.М. Галимовым, Г. Гласби, Дж. Кенней, Н.А. Кудрявцевым, А.А. Маракушевым и многими другими. Было предложено множество различных возможных механизмов образования нефти из органических остатков и из минералов. Согласно работе [57], к 1964 году в США «...десятилетние усилия шести крупных институтов в рамках общего исследовательского проекта не дали никаких доказательств того, что радиологическая, химическая и каталитическая конверсии углеродных соединений были важными процессами формирования алканов».

Позднее в нефти были обнаружены так называемые биомаркеры (порфирины, изопреноиды, пристан и др.) [58] и было обнаружено, что относительное содержание <sup>13</sup>С в углероде нефти и различных видах живой материи несколько отличается от относительного содержания <sup>13</sup>С в массивном угле (см., например, [19]). Эти данные были использованы в качестве подтверждения биологического происхождения нефти. Однако, после того как было установлено, что отношение <sup>12</sup>С/<sup>13</sup>С в различных соединениях углерода, находящихся на одной планете, и в соединениях углерода, находящихся на разных планетах, может существенно различаться, значимость выводов, сделанных относительно происхождения нефти на основании измерения <sup>13</sup>С, может быть поставлено под сомнение. Что касается так называемых биомаркеров, то они могут быть продуктами окисления метана нитрат-ионами, диффундировавшими в локализацию, в которой происходил синтез нефти.

С другой стороны, экспериментальные работы последних лет, выполненные в разных странах, показали возможность абиогенного синтеза углеводородов в глубинных условиях [59, 60]. Таким образом, вопрос о происхождении нефти остается открытым.

#### Литература:

1. Аристотель, Сочинения в четырех томах, т. 3, - М.: Мысль, 1981 г.

2. E.A. Kadyshevich, V.E. Ostrovskii, Thermochim. Acta, 458 (2007) 148.

3. Ньютон И. Математические начала натуральной философии, т. II, (перевод с лат. А.Н. Крылова), М.: Наука, 1989.

4. Ostrovskii .E., Kadyshevich E.A., Orig. Life Evol. Biosph., 39 (2009) 219.

5. E.A. Kadyshevich, V.E. Ostrovskii, J. Therm. Anal. Calor., 95 (2009) 571.

Островский В.Е., Кадышевич Е.А., Химия и жизнь-ХХІ век, (2009) №5,
24.

7. Островский В.Е., Кадышевич Е.А., Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы, ГЕОС, Москва, 2008, 374.

8. Островский В.Е., Кадышевич Е.А., Успехи физ. наук, 177 (2007) 183.

9. Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A., Thermochim. Acta, 441 (2006) 69.

10. Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A., Intern. J. Nanosci., 1 (2002) 101.

11. Островский В.Е., Кадышевич Е.А., Ж. физ. химии, 74 (2000) 1114.

12. Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A., XII Evolutionary Biology Meeting, Marseille, France, 2008; IV Intern. Conf. on the Origin of Life, Florence, Italy, 2008; The 5th International and 7th China-Japan Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Dalian, China, 2008; The 2nd Intern. Conf. on «Advances in Petrochemicals and Polymers» (ICAPP2007), Bangkok, Thailand, 2007; The 60th Annual Calorimetry Conference, Gaithersburg, USA, 2005; XXI European Symp. on Applied Thermodynamics, Jurata, Poland, 2005; The 36th Intern. Conf. on Coordination Chemistry (ICCC36), Merida, Mexico, 2004; XII Intern. Symp. On Supramol. Chemistry, Eilat, Israel, 2002; The 2nd ICSS&T, Leuven, Belgium, 2000; World Congress on Biotechnology, Berlin, Germany, 2000. 13. Survey of Energy Resources, Interim Update 2009, World Energy Council 2009; <u>www.worldenergy.org</u>.

14. Financial Bridge C°, http://www.superbroker.ru.

15. Worldwide Look at Reserves and Production, Oil & Gas J., 106 (2008) 22, www.ogi.com.

16. BP Statistical Review of World Energy, 2009; http://bp.com/statisticalreview.

17. Настольный энциклопедический словарь, Т-ва Бр. А. и И. Гранать и К<sup>0</sup>, 6ое изд. т. 7, с. 3460.

18. Brown R.H., Baines K.H., Bellucci G. et al. Observations in the Saturn system during approach and orbital insertion, with Cassini's visual and infrared mapping spectrometer (VIMS). Astron. & Astrophys., 446 (2006) 707–716.

19. Glasby G.P., Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview, Resource Geology, 56 (2006) 85–98]).

20. Jennings D.E., Romani P.N., Bjoraker G.L., et al., J. Phys. Chem. A, 113 (2009) 11101-11106.

21. Nixon C.A., Achterberg R.K., Vinatier S., et al., Icarus, 195 (2008) 778.

22. Taylor .J., Planetary Science Research Discoveries, (2005); http://www.psrd.hawaii.edu/May05/chondrulesCAIs.html)

23. Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A., Planet. Space Sci., (2010) (в печати).

24. Boato G., Geochim. Cosmochim. Acta, 6 (1954) 209.

25. Кант. Всеобщая естественная история и теория неба. Собр. соч. в 6-и томах, т. 1, (М.: Мысль, 1962)

26. Лаплас П. Изложение системы мира, т.т. 1-2, СПБ, 1861.

27. Шмидт О.Ю. Четыре лекции о теории происхождения Земли, (3 изд.), М.:

Изд-во. Акад. наук СССР, 1957.

28. Sandford S.A. Fund. Cosmic Phys., 12 (1987) 1.

29. Clayton R., Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 21 (1993) 115.

30. Itoh S., Yurimoto H., Nature, 423 (2003) 728.

31. Krot A.N., Yurimoto H., Hutcheon I.D., MacPherson, G.J., Nature, 434 (2005) 998.

32. Gammel B.M. Table of Isotopes (1997), http://www.matpack.de/Info/Nuclear/Nuclids/nuclids0.html.

33. Audi G., Bersillon O., Blachot G., Wapstra A.H., Nuclear Physics A, 729 (2003) 3.

34. Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A., Orig. Life Evol. Biosph., 39 (2009) 217.

35. Ostrovskii V.E., Kadyshevich E.A., Geochim. Cosmochim. Acta, 73 (2009) A 979.

36. Kadyshevich E.A., Meteoritics & Planetary Sci. 44 (2009) A105. http://www.lpi.usra.edu/meetings/metsoc2009/pdf/5004.pdf.

37. Kadyshevich E.A., EPSC Abstracts, 4 (2009) EPSC2009-1.

38. http://books.nap.edu/openbook.php?record\_id=12161&page=9

39. Darwent B. deB. Bond dissociation energies in simple molecules, National Standard Reference Data Series, NBS, No. 31. Washington, DC, 1970.

Жданов В.А., Поляков В.В., Конусов В.Ф., Теор. Экспер. Хим. 10 (1974)
220

41. Wenthold P.G., Int. J. Mass-spectroscopy, 196 (2000) 319.

42. Сурдин В.Г., Ламзон С.А. Где, как и из чего формируются звезды, М: Наука, 1992.

43. Kivelson M.G, Khurana K.K., Russell C.T., Volwerk M., Walker R.J., Zimmer C., Science, 289 (2000) 1340.

44. Zimmer C., Khurana K.K., Icarus, 147 (2000) 329.

45. Guillot T., Gautier D., Hubbard W.B., Icarus, 130 (1997) 534.

46. Lodders K., The Astrophys. J. 611 (2004) 587.

47. Guillot T., Space Sci. 47 (1999) 1183.

48. Elkins-Tanton L.T. Jupiter and Saturn. N.Y.: Chelsea House, 2006.

49. Yeomans D.K. Comet. WorldBook@NASA, 2005 (доступен также на сайте http://www.nasa.gov/worldbook/comet worldbook.html).

 Lawton W., NASA's 'Deep Impact' Team Reports First Evidence of Cometary Ice, <u>http://www.brown.edu/Administration/News\_Bureau/2005-06/05-072.html</u>, Feb., 2006. 51. Lodders K., Astrophys J. 591 (2003) 1220.

52. Некрасов Б.В. Основы общей химии, т. 3, М.: Химия, 1970. с. 253.

53. Ионе К.Г., Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы, М.: ГЕОС, 2008, с. 187.

54. Chaplin M.Waterstructureandscience;http://www.lsbu.ac.uk/water/clathrat2.html;последнее обновление август 2009.

55. Бык С.Ш., Фомина В.И. Газовые гидраты. (Итоги науки и техники. Сер. Химия. Физическая химия), М.: ВИНИТИ, 1970.

56. Hagan M.M., Clathrate Inclusion Compounds, N.Y.: Reinhold Publ. Corp., 1962.

57. Mainschein W.G., Space Sci. Rev., 2 (1964) 653-679.

58. Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M., Scientific Amer., 251 (1984) 34.

59. Иванов К.С., Кучеров В.Г., Федоров Ю.Н., Дегазация Земли: геодинамика, геофлюиды, нефть, газ и их парагенезы, М.: ГЕОС, 2008, с. 181.

60. Кучеров В.Г., Бенделиани Н.А., Алексеев В.А., Кенией Дж.Ф., Докл. РАН, 387 (2002) 789.

# ОРЕНБУРГСКИЙ ГАЗОХИМИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

(Столыпин В.И., ООО «Газпром добыча Оренбург»)

Общество с ограниченной ответственностью «Газпром добыча Оренбург» крупнейший газодобывающий и газоперерабатывающий комплекс России с 40-летней историей. В 1968 году приказом Министерства газовой промышленности СССР было организовано Управление по обустройству и эксплуатации газового месторождения и строительству газопровода. Это был момент становления предприятия «Газпром добыча Оренбург» на базе уникального газоконденсатного месторождения с запасами около 1,9 трлн. куб.м. газа и 120 миллионов тонн конденсата, открытого в 1966 году.

Промышленная эксплуатация Оренбургского газохимического комплекса (ОГХК), начата в 1974 году с пуском первой очереди газоперерабатывающего завода. В 1978 году в эксплуатации было уже 3 очереди газоперерабатывающего завода общей мощностью 45 млрд. м<sup>3</sup> газа/год, первая очередь крупнейшего в Европе гелиевого завода, газопровод «Союз», по которому природный газ стал поступать в европейские страны.

Пик добычи газа пришелся на начало 80-х годов, а с 1985 года начался период падающей добычи (рис. 1).

Добываемое сырье перерабатывается на двух заводах – газоперерабатывающий и гелиевый (рис. 2), основными целевыми продуктами которых являются:

- сухой газ;
- этановая фракция;
- гелий товарный;
- газовая сера;
- пентан-гексановая фракция;
- стабильный конденсат с нефтью;
- широкая фракция легких углеводородов;

- одорант;

- сжиженные газы (пропан и бутан технические, пропан марки «А»).



Рисунок 1. Объемы добычи газа и газового конденсата на Оренбургском газоконденсатном месторождении

Основные производственно-экономические показатели деятельности предприятия за 2007 год:

Годовые объемы добычи:

газ – 18,1 млрд. куб. м. конденсат – 256,8 тыс. т. нефть – 203,1 тыс. т.

Годовые объемы переработки:

газ – 26,6 млрд. куб. м.

конденсат с нефтью - 2,2 млн. т.

Выручка от реализации: 35,1 млрд. руб.

Численность персонала: 10,5 тыс. чел.



Оренбургския телнавыи заход

Рисунок 2. Принципиальная схема потоков переработки природного газа на Оренбургском ГХК.

На Оренбургском газоперерабатывающем заводе технология переработки природного газа на первой и второй очереди аналогичны (рис. 3) и включает следующие стадии: сепарация газа; сероочистка смесью растворов диэтаноламина и метилдиэтаноламина, низкотемпературная осушка (низкотемпературная сспарация) с использованием пропанового холода; очистка и стабилизация углеводородного конденсата; производство серы по методу Клауса с доочисткой по методу Сульфрен; получение широкой фракции лёгких углеводородов (ШФЛУ) из газа стабилизации конденсата; очистка газа от меркаптанов на цеолитах.

На третьей очереди имеется установка низкотемпературной масляной абсорбции, на которой осуществляется одновременно очистка природного газа от меркаптанов и отбензинивание газа с получением пропан-бутановой фракции (ПБФ), стабильного конденсата и газов деэтанизации.


Рисунок 3.

Перспектива развития завода напрямую зависит от объёмов переработки природного газа. В числе важнейших достижений последних лет – стабилизация добычи газа на уровне 18 млрд. м<sup>3</sup>/год. Для этой цели введена в эксплуатацию дожимная компрессорная станция №3 и дожимная насосная станция №3, на схему двухступенчатого сжатия газа переведены ДКС №1 и ДКС №2.

Необходимость загрузки природным газом мощностей Оренбургского газоперерабатывающего завода, а так же заинтересованность Республики Казахстан в увеличении добычи газа, газоконденсата на Карачаганакском месторождении и получение доступа к единой газотранспортной системе России, предопределило развитие проекта в сфере международного сотрудничества по переработке природного газа Карачаганакского месторождения в объеме 17,6 млрд. м<sup>3</sup>/год на производственных мощностях Оренбургского ГХК.

В октябре 2006 года в г. Уральске заключено межправительственное российско-казахстанское соглашение относительно создания совместного предприятия на базе Оренбургского ГПЗ для переработки 17,6 млрд. куб. м газа месторождения Карачаганак. В июне 2007 года подписаны долгосрочный контракт (на 15 лет) на поставку 17,6 млрд.куб.м в год газа КГКМ на Оренбургский ГПЗ между КПО б.в. и ТОО «КазРосгаз» и Соглашение о принципах создания СП между ОАО «Газпром» и НК «КазМунайгаз». Динамка поставок выглядит следующим образом:

в 2009 – 2010 гг.– 9 млрд.м<sup>3</sup>/год;

в 2011 г. – 12,5 млрд.м<sup>3</sup>/год;

в 2012 г. – 17,6 млрд.м<sup>3</sup>/год.

Данные соглашения потребовали от ООО «Газпром добыча Оренбург» приступить к реконструкции газоперерабатывающего завода, обеспечивающей раздельность переработки 17,6 млрд.м<sup>3</sup> газа/год КГКМ и газа Оренбургской области, имеющие различие в составах, табл. 1.

Таблица 1.

Состав (% мол.)	Газ ОНГКМ	Газ КГКМ
Не	0,0550	0,0000
N <sub>2</sub>	5,5776	0,7797
C1	85,1169	76,8681
C <sub>2</sub>	3,6884	5,9077
C <sub>3</sub>	1,5393	2,6790
nC <sub>4</sub>	0,4998	0,3799
iC <sub>4</sub>	0,2699	0,6697
nC <sub>5</sub>	0,1399	0,1899
iC <sub>5</sub>	0,1599	0,1599
C <sub>6+</sub>	0,1100	0,2099
H <sub>2</sub> S	1,9791	6,0000
CO <sub>2</sub>	0,8196	6,1176
COS	0,0014	0,0000
RSH	0,0217	0,0200
CH <sub>3</sub> OH	0,0213	0,0186
Итого:	100,0000	100,0000

Согласно предложениям фирмы Technip Itali S.p.A, институтом «ЮжНИИгипрогаз» разработаны основные технические решения:

 Выполнение схемы раздельного приёма-выдачи газов месторождений Оренбургской области и Карачаганакского НГКМ со строительством дополнительной установки сепарации и реконструкцией межцеховых коммуникаций и арматурных узлов подключений к установкам.

 Обогащение кислого газа по сероводороду, что позволяет отказаться от реконструкции существующих установок получения серы, с очисткой газа Карачаганакского НГКМ от «кислых» соединений в две ступени.

На первой ступени – очистка от сероводорода с применением селективного поглотителя на базе МДЭА по специальной формуле (UOP's UCARSOL 814 или аналог) на второй ступени – доочистка «следов» сероводорода и очистка от углекислого газа с применением ДЭА на существующих установках.

На основании этого решения принято строительство пяти дополнительных независимых линий очистки природного газа от сероводорода селективным поглотителем, а также двух установок дожига CO<sub>2</sub>.

 Обеспечение номинальных и пиковых потребностей завода при проведении планово-предупредительных ремонтов за счёт:

- строительства дополнительно двух установок Клауса с доочисткой отходящих газов по технологии RAR<sup>TM</sup> – KTI – Technip (степень конверсии 99,8%);
- строительства установок предочистки газа и дожига CO<sub>2</sub> с запасом по мощности.

Следует отметить, что внедрение в процессе реконструкции установок получения серы и доочистки отводящих газов и установки дожига серосодержащего кислого газа имеют улучшенные технические и экологические показатели (например, установки получения серы и доочистки отходящих газов обеспечат степень конверсии сероводорода не менее 99,8% вместо существующих установок со степенью не более 99,6%).

На газоперерабатывающем заводе уже проводится реконструкция очистпых сооружений путём внедрения новой технологии очистки сточных вод и создание системы повторного водопользования (по замкнутому циклу), планируется строительство эстакады отгрузки дисульфидного масла в составе установки У335, в стадии разработки технологический регламент установки синтеза тиофена из дисульфидного масла, проводится работа по сокращению запасов искондиционной серы, запасы которой составляет порядка 350 тыс.т., внедрякотся энергосберегающие технологии.

Гелиевый завод предназначен для получения целевых компонентов: гелия, эгановой фракции и сжиженных углеводородных газов (СУГ) и очистки природного газа от меркаптановой серы с одновременной глубокой осушкой от илаги и состоит из трех очередей.



Рисунок 4.

Установки газоразделения на гелиевого вводились в эксплуатацию тремя очередями строительства (рис. 4):

- I-я очередь строительства (1977÷1980 годы) 2 гелиевых блока ГБ-1 и ГБ-2 (У201, У202) общей производительностью 6 млрд.нм<sup>3</sup>/год, из которых один в настоящее время выведен из эксплуатации;
- І-я очередь (1984÷1985 годы) 3 гелиевых блока ГБ-3, ГБ-4, ГБ-5 (У410, У420, У430) общей производительностью 9 млрд.нм<sup>3</sup>/год;

 – III-я очередь (1989 год) – один гелиевый блок – ГБ-6 (У630) производительностью 3 млрд.нм<sup>3</sup>/год.

Сырьем I очереди ГЗ является газ, очищенный от сероорганических соединений (сероводорода, меркаптанов и т.д.) на установке У190/192 газоперерабатывающего завода, в то время как сырьем II и III очередей является газ с У140 ГПЗ, очищенный только от сероводорода.

Процесс очистки от меркаптановой серы с одновременной глубокой осушкой до точки росы по влаге -70°С осуществляется на установке №25 методом адсорбции на цеолитах типа NaX.

Газоразделение газа на гелиевых блоках производится путем низкотемпературной конденсации и ректификации при криогенных температурах. Дефицит в холоде покрывается за счет расширения газа в турбодетандерном агрегате и применения внешнего пропанового и азотного холодильных циклов. Производство гелия из гелиевого концентрата ведется каталитическим окислением водорода кислородом воздуха. Очистка гелия от остальных микропримесей осуществляется адсорбцией на активированном угле при криогенных температурах, либо при его ожижении.

Гелий реализуется потребителям в баллонах и в спецагрегатах.

Переработанный природный газ, после сжатия, направляется в магистральный газопровод.

Выделенная на гелиевых блоках этановая фракция проходит доочистку от CO<sub>2</sub> на молекулярных ситах CaA отд. 550 У-25, и, после компримирования до 90 кг/см<sup>2</sup>, направляется в трубопровод для транспортировки потребителям в Казань и Салават.

Выделенная на гелиевых блоках ШФЛУ направляется на установку фракционирования №26, где разделение извлеченных углеводородных фракций (C<sub>2+в</sub>) производится методом ректификации с получением СПБТ, пропана технического, бутана технического, пентан-гексановой фракции и отгружается наливными эстакадами в цистерны. Очистка от остаточной серы СУГа осуществляется в адсорберах, заполненных молекулярными ситами NaX.

Производство гелия энергоёмко и низкорентабельно. Расходы на его производство покрываются объёмами реализации этана и сжиженных углеводородных газов.

В настоящее время объём производства гелия на гелиевом заводе составляет 6 млн.м<sup>3</sup>/год, этана – 340-350 тыс.т./год, ШФЛУ – 600 тыс.т./год.

На гелиевом заводе непрерывно проводится модернизация технологии и оборудования.

С целью повышения качества регенерации и увеличения продолжительности цикла адсорбции и срока службы цеолита при обеспечении высокой стенени очистки природного газа от сернистых соединений и соответствия качестна товарного газа требованиям НТД на установке №25 разработан и внедрён эффективный способ регенерации цеолита, включающий последовательное нагревание и охлаждение цеолита путём продувки смесью метановой фракции высокого давления (МФВД) и метановой фракцией низкого давления (МФНД) - отходом производства гелиевого концентрата с теплотворной способностью 5900 ккал/м<sup>3</sup>, состав которой представлен следующими компонентами:  $N_2 \approx 19,44$  % об.;  $C_1 \approx 80,13$  % об.,  $C_2$ - $C_5 \approx 0,43$  % об.; меркаптаны  $\approx 0,1$  мг/м<sup>3</sup>. Ранее в качестве газа регенерации использовался товарный газ. Технический результат, получаемый за счёт смешения МФВД и МФНД, состоит в снижении содержания меркаптанов, этана и более тяжёлых углеводородов и, следовательно, снижении коксообразования в процессе регенерации цеолита и обеспечения возможности максимального сохранения адсорбционной ёмкости цеолига в процессе охлаждения. Минимальный предел величины теплотворной способности смеси МФВД и МФНД составляет 7600 ккал/м<sup>3</sup>. Данное условие являстся минимально необходимым для последующей реализации газа в качестве топливного (ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового обеспечения»). Таким образом, внедрённый способ регенерации цеолита на У-25 позволил увеличить срок службы цеолита с 2 до 3 лет и получить дополнительную продукцию путём замещения товарного газа смесью МФНД и МФВД с извлечёнными компонентами (Не, С<sub>2</sub> и выше) в процессе регенерации цеолитов, которая в дальнейшем (после очистки от RSH и  $H_2S$  на ГПЗ) реализуется как товарный газ.

Реконструкция У-26, проведённая в 2004-2006 гг. позволила увеличить мощность установки с 90 т/час до 135 т/час и обеспечила экономически выгодную выработку товарной продукции высокого качества – пропана марки «А» с содержанием  $C_3$  до 95% и бутановой фракции с содержанием  $C_4$  до 75%. В основу реконструкции установки были приняты технические решения, направленные на совершенствование отделений 540 и 560 с использованием передового высокоэффективного технологического оборудования. Наиболее рациональным решением, как с технической так и с экономической точки зрения, стала замена ситчатых тарелок на новые контактные устройства «Петон», обеспечивающие высокую степень контакта фаз. Для устранения больших и неоправданных потерь тепла кожухотрубчатые теплообменники были заменены на пластинчатые теплообменники Compabloc\* производства компании «Альфа Лаваль», которые в технико-экономическом отношении значительно превосходят другие виды теплообменного оборудования. Модернизация коснулась и управления технологическим процессом - оно полностью автоматизировано и ведётся с центральной операторной, обслуживающий персонал выведен с территории установки.

Сжиженные углеводородные газы, производимые на гелиевом заводе, поставляются на экспорт в Европу, поэтому особые требования предъявляются к данной продукции на соответствие европейским стандартам. В 2008 году на У-26 проведены успешные опытно-промышленные испытания по осуществлению двухслойной загрузки адсорберов цеолитами NaX и Selexsorb COS. Это мероприятие позволило достигнуть соответствия европейским нормам EN 589, которые будут введены с 2009 г., по параметру «содержание сернистых соединений» в СУГ не более 10 ppm.

В связи с расширением и модернизацией этанопотребляющих мощностей ОАО «Казаньоргсинтез» и ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» ожидаемая потребность оренбургского этана в перспективе составит 700 тыс. тонн в год:

в ОАО «Казаньоргсинтез» - 560 тыс. тонн;

и ОАО "Салаватнефтеоргсинтез" - 140 тыс. тонн.

В рамках принятой ОАО «Газпром» «Стратегии развития ОАО «Газпром» 10 2010 года» институтом ООО «ЛЕННИИХИММАШ» разработан проект ресопструкции гелиевого блока № 1 без выделения гелия, обеспечивающий прополодительность по этану – 130 тыс. тонн в год при одновременном снижении пергозатрат.

В ООО «Газпром добыча Оренбург» составлен проект графика проведепия реконструкции гелиевых блоков с расчётом на газ Оренбургской области.

Реконструкция гелиевых блоков ГБ №2÷5 и строительство ГБ №1 позвопит обеспечить производство этана на гелиевом заводе до 720 тыс. тонн в год (рис. 5), ШФЛУ – до 950 тыс.т./год (рис. 6), при этом, учитывая динамику погребления гелия, внутренний рынок РФ будет полностью обеспечен данным продуктом до введения в эксплуатацию гелийносных месторождений Восточпой Сибири.



из газа ОГКМ и из газа КГКМ



из газа ОГКМ и из газа КГКМ.

В настоящее время генеральным проектировщиком, институтом «Юж-НИИгипрогаз», разработаны основные технические решения техперевооружения гелиевого завода, проведены реконструкции:

- установки тонкой очистки природного газа (У-25);
- установки фракционирования ШФЛУ (У-26);
- межцеховых коммуникаций;
- организован контроль и управление производством с центральной операторской;
- с производственной площадки выведены службы, не принимающие непосредственное участие в процессе.

С целью снижения зависимости комплекса от тарифов на электроэнергию сторонних поставщиков ведутся предпроектные работы по строительству электростанции собственных нужд, ориентированную на поставку электроэнергии и пара на гелиевый завод.

Рассматривается вопрос организации сотрудничества с ТОО «КАЗРОСГАЗ» и АО «НК «КазМунайГаз» по строительству газофракциони-

рующих установок по получению этановой фракции и ШФЛУ из 15 млрд. м3/год газа Карачаганакского НГКМ номинальной мощностью по 5 млрд. м3/год, что позволит выделять ориентировочно 705 тыс.т./год этана и 600 пыс.т./год ШФЛУ.

Как видно из таблиц ООО «Газпром добыча Оренбург» имеет предпосылки для развития газохимического производства, при этом обеспечивая своих нартнёров сырьём по долгосрочным контрактам, что соответствует стратепическим целям Группы Газпром в газопереработке и в участии в реализации проектов газохимии.

Разработано 3 варианта развития газохимических производств на основе продукции гелиевого завода:

Вариант №1. Строительство завода по производству полипропилена методом дегидрирования пропана мощностью 450 тыс.т/год и полиэтилена мощностью 650 тыс.т./год на базе мощностей и сырья ООО «Газпром добыча Оренбург» Данный вариант основан на инвестиционном замысле ОАО «ЮНГГ», разработанного в 2007 году по заказу ООО «Сибур» (рис. 7). Основа технологического процесса – комбинированный технологический процесс получения олефинов: пропилен – методом дегидрирования пропана, этилен – пиролизом с 30% разбавлением водяным паром. Характеризуется наиболее высокими выходами целевых олефинов.



Рисунок 7.

Вариант №2 также рассмотрен в этой работе ОАО «ЮНГГ» – это строительство завода по производству полипропилена методом пиролиза мощностью 335 тыс.т/год по полипропилену и мощностью 662 тыс.т./год по полиэтилену на базе мощностей и сырья ООО «Газпром добыча Оренбург» (рисунок 8). Основа технологического процесса – традиционный технологический процесс получения олефинов пиролизом с 30% разбавлением водяным паром «утяжелённого» сырья. Характеризуется более низкими выходами целевых олефинов, чем в варианте №1.



Рисунок 8.

Вариант №3 использования С<sub>2+</sub> предлагает ООО "Сибур". Производство полиэтилена, полипропилена, МЭГ и бензола организуется на площадке ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», сырьё для производства – собственный прямогонный бензин и ШФЛУ, поступающее с ООО «Газпром добыча Оренбург» по существующему трубопроводу ГПЗ – Салаватнефтеоргсинтез (рис. 9). Технологический процесс аналогичен варианту №2.



Рисунок 9.

Данные варианты газохимических производств обеспечивают показатели ирфсктивности ВНД на уровне 14–20%, что отражает как высокую капиталоёмкость проектов, так и их экономическую привлекательность.

В настоящее время определяется наиболее оптимальный вариант развития назохимических производств, соответствующий стратегическим целям Группы Газпром.

Благодаря своевременному проведению комплексных техперевооружений и реконструкции объектов, ООО «Газпром добыча Оренбург» остаётся современным производственным комплексом, выполняющим все обязательства перед потребителем, развивающим международное сотрудничество с Казахстаном и обеспечивающим стабильное развитие региона.

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА СЛОЖНОГО СОСТАВА В УСЛОВИЯХ ПАДАЮЩЕЙ ДОБЫЧИ НА ОРЕНБУРГСКОМ ГАЗОКОНДЕНСАТНОМ месторождении

(Бусыгин И.Г., Инженерно-технический центр филиала РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина в г. Оренбурге)

Переработка серосодержащих газов газоконденсатных и нефтяных месторождений связана с решением многообразных проблем стабилизации углеводородного сырья, сероочистки и осушки газа перед подачей в магистральный трубопровод. Важнейшую роль играют здесь вопросы экологически безопасной утилизации сернистых соединений. Это целый комплекс технических вопросов, которые могут быть успешно и экономично решены только с учетом сбалансированного подхода к анализу качества сырья, существующих технологий сероочистки и стандартных показателей качества товарной продукции.

Существующие технологические проблемы переработки серосодержащих газов подразделяются на две части с учётом давления газового сырья, направляемого на переработку:

# Высоконапорный сернистый газ

# 1. Глубокая промысловая очистка и 1. Газы, выделяющиеся при срабатын рочек.

Низконапорный сернистый газ

осушка высокосернистого сырья ма- устройств аварийного сброса, предох лых газоконденсатных месторожде- тельных клапанов, гидрозатворов, ру ний и попутных газов нефтяных ото- стравливания, а также при освобожд технологических блоков от газов и па 2. Подготовка к заводской перера- аварийных ситуациях автоматически і ботке газов сернистых и высокосер- применением дистанционно управля нистых месторождений со смешан- запорной арматуры и др.

ным составом кислых компонентов 2. Газы постоянных сдувок, преду-(одновременное присутствие H<sub>2</sub>S, смотренных технологическим регла-

(O), CH<sub>3</sub>SH и др.).

ментом на производство.

 Регулирование состава кислого 3. Периодических сбросы газов и патича при очистке газов с высокой доров, пуска, наладки и остановки техней диоксида углерода.

Особенностью современной технологии очистки и переработки сернистых высоконапорных газов является необходимость одновременного и высокоэкономичного решения целого ряда технологических задач, среди которых центральной проблемой является обеспечение экономичной и глубокой сероочистки и эффективной осушки газового сырья. В указанной связи нами были предприняты попытки исследовать возможность комплексной обработки газа с использованием абсорбционных методов.

В частности, были последовательно экспериментально изучены комбинированные абсорбенты граничных составов:

## МДЭА и этиленгликоль (с добавками воды):

Ia) 29% МДЭА + 67% ЭГ + 4% H<sub>2</sub>O

Iб) 56% МДЭА + 38% ЭГ + 6% H<sub>2</sub>O

МДЭА и этиленгликоль (с добавками воды и метанола):

IIa) 47% МДЭА + 38% ЭГ + 9% CH<sub>3</sub>OH + 6% H<sub>2</sub>O

II6) 45% МДЭА + 45% ЭГ + 5% CH<sub>3</sub>OH + 5% H<sub>2</sub>O

МДЭА и метиловые эфиры ПЭГ (с добавками воды):

IIIa) 37% МДЭА + 57% ДМПЭГ + 6% H<sub>2</sub>O

IIIб) 64% МДЭА + 28% ДМПЭГ + 8%  $H_2O$  (% масс.)

Для всех приведённых составов абсорбентов исследованы коэффициенты массопередачи, осушающие и поглотительные свойства. Целью такого рода исследований было создание эффективной и компактной технологии глубокой очистки газа.

Изучение коэффициентов массопередачи. При экспериментальном изучении коэффициентов массопередачи показано в частности, что замена полярной апротонной составляющей поглотителя (метиловые эфиры ПЭГ) на гликоль- или метанол-содержащие композиции, приводит при равной вязкости к значительному увеличению коэффициента массопередачи, характеризуя повышение эффективности массообменного процесса для этих типов поглотителя [1].

Изучение осушающих свойств. Изучение глубины осушки газа физикохимическими абсорбентами осуществлялось [2] при атмосферном давлении на пилотном стенде, включающем стадию абсорбции и исследование качества осушенного абсорбентом газа на основании ГОСТ 20060-83 «Метод определения содержания водяных паров и точки росы по влаге». Природу конденсирующейся на поверхности зеркала жидкости определяли рефрактометрическим методом по показателю преломления:  $n^{20}_d = 1,334$ , соответствующему воде. Было показано, что введение небольшого количества воды в состав абсорбента (5%) при сохранении доли этиленгликоля в нем также даёт положительные результаты по глубине осушки (до  $T_{T4.p.} = -8°$ С), дальнейшее же увеличение содержания воды в абсорбенте с одновременным уменьшением доли гликоля приводит к значительному повышению точки росы газа.

Изучение селективности по извлечению сероводорода. Испытаниями сероочистки карачаганакского газа на пилотном абсорбере [3] показано, что для абсорбента МДЭА-МЭГ (50–50 % масс.) состав кислого газа фактически удовлетворяют условиям работы установки Клауса по соотношению H<sub>2</sub>S - CO<sub>2</sub>. Это свидетельствует о высокой селективности полученной композиции по извлечению сероводорода.

Моделирование абсорбера. Полученные результаты экспериментальных исследований далее были взяты за основу для расчета абсорбера производительностью 500 т/ч для решения проблемы как глубокой сероочистки [4], так и обезвоживания с использованием маловодного комплексного абсорбента типа Укарсол (I-III).

Глубина очистки исходного газа от сероводорода, представленная в табл. 1, находится в пределах 75–95%.

#### Таблица 1

Г	лубина	очистки	сырого	газа от	r ce	роводој	рода
---	--------	---------	--------	---------	------	---------	------

Тип и состав			Кратность	Содержание H <sub>2</sub> S в	Глубина
	T, ⁰C	Р, МПа	орошения	очищенном газе,	
аосороента			моль/моль	%об.	очистки, %
Ia	40	3	0,511	0,0004	99,95
, u	40	6	0,069	0,182	78,34
Iб	40	3	0,102	0,1275	84,84
	50	3	0,097	0,1514	82,00
Ца	40	3	0,116	0,0790	90,61
	40	6	0,071	0,1048	87,53
116	40	3	0,116	0,1040	87,64
10	30	3	0,120	0,0903	89,27
IIIa	40	3	0,111	0,1134	86,51
1114	40	6	0,084	0,0541	93,57
III6	40	3	0,073	0,2060	75,51
	40	6	0,065	0,0723	91,41

(содержание H<sub>2</sub>S в сыром газе - 0,841 % об.)

Из полученных данных следует, что хемосорбция сероводорода третичным амином в высоковязких средах находится в диффузионной области и незначительно зависит от доли МДЭА в абсорбенте. Глубина очистки значительно увеличивается (на 20–30%) за счёт повышения уровня физической растворимости с ростом давления. Влияние температуры на эффективность сероочистки целиком описывается известными зависимостями для процессов физической абсорбции и хемосорбции.

Повышение эффективности массообмена может быть также достигнуто увеличением количества подаваемого абсорбента. Это подтвердили результаты оптимизации модели абсорбера для очистки сырого газа от сероводорода до уровня европейских стандартов (менее 7 мг/м<sup>3</sup>). Согласно полученным данным, при давлении газа 3 МПа требуется обеспечение кратности орошения не менее 0,5 моль/моль.

#### Таблица 2

#### Глубина очистки сырого газа от меркаптанов

Состав аб- сорбента	T,⁰C	Р, МПа	Кратность орошения моль/моль	Содержание RSH в очищен- ном газе, % об.	Глубина очистки, %	Содержание RSH в очи- щенном газе мг/м <sup>3</sup>
Ia	40	3	0,511	0,0009	90,47	26,783
	40	6	0,069	0,0050	44,43	140,670
Іб	40	3	0,102	0,0030	66,63	81,767
10	50	3	0,097	0,0032	64,37	87,186
IIa	40	3	0,116	0,0011	88,04	29,447
114	40	6	0,071	0,0023	74,18 \	65,088
116	40	3	0,116	0,0026	70,93	72,858
110	30	3	0,120	0,0024	73,15	67,562
IIIa	40	3	0,111	0,00036	95,99	7,8
	40	6	0,084	0,00026	97,09	5,7
Шб	40	3	0,073	0,00106	88,17	24,0
1110	40	6	0,065	0,00069	92,30	15,9

(содержание RSH в сыром газе - 0,009 %об.)

Глубина очистки исходного газа от меркаптанов находилась в большинстве случаев (табл. 2) в интервале 70–95%, причём именно в метиловых эфирах ПЭГ наблюдалась максимальная физическая растворимость тиолов. При этом по содержанию меркаптанов удалось выйти на уровень европейских стандартов (менее 16 мг/м<sup>3</sup>) даже газа при давлении сырого газа в 3 МПа.

Содержание воды в газе, очищенном составами (I-III), представлено в табл. 3 с указанием соответствующих точек росы по влаге. Показано, что содержание влаги в газе, прошедшем переработку абсорбентами (III а,б) на основе метиловых эфиров ПЭГ, довольно велико в силу низких влагопоглотительных свойств эфиров и поэтому требует дополнительной стадии осушки перед подачей в магистральные трубопроводы. Более эффективен модифицированный поглотитель (Ia), который может быть успешно использован для очистки и осушки газа с прямой подачей в магистральный трубопровод в летний период. Последнее было подтверждено как расчетным методом, так и опытными данлыми. Дополнительная доосушка необходима зимой для достижения точки росы 15°C.

Гаолица 3	T	блица	3
-----------	---	-------	---

Состав аб- сорбента	T,⁰C	Р, МПа	Содержание H <sub>2</sub> O в очищенном газе, % об.	Содержание H <sub>2</sub> O в очищенном газе, мг/м <sup>3</sup>	Точка росы, °С
	40	3	0,033	165,0	0
14	40	6	0,010	78,8	-8
16	40	3	0,0496	298,7	+6
10	50	3	0,0597	380,4	+9
Ha	40	3	0,0239	192,4	-1
114	40	6	0,0112	90,3	-5
116	40	3	0,0283	227,6	+1
110	30	3	0,0220	176,8	-2
IIIa	40	3	0,053	426,0	+11
IIIa	40	6	0,023	185,0	+7
ше	40	3	0,057	455,0	+12
110	40	6	0,028	225,0	+9

Таким образом, предлагаемая композиции позволяют:

- значительно упростить технологию процесса подготовки серосодержащего газа к фракционированию за счёт совмещения стадий очистки и осушки.
- перерабатывать серосодержащие газы с повышенным содержанием диоксида углерода, например Карачаганакского НГКМ.
- осуществлять глубокую очистку товарного газа от меркаптанов, исключив дополнительный блок адсорбционной доочистки газов на цеолитах.

Поглотительная емкость испытанных абсорбентов в 8–10 раз выше емкости водных растворов алканоламинов, что позволяет сократить объемы циркулирующих растворов абсорбента. Компактность установки позволяет создавать модульные блоки для глубокой промысловой очистки и осушки высокосерни стого сырья малых газоконденсатных месторождений и попутных газов нефтя ных оторочек.

Кислый газ, образующийся в процессе регенерации абсорбента, характе ризуется более высоким (по сравнению с аминовой очисткой) содержанием углеводородов (до 5% об.), что типично для всех физико-химических абсорбентов. Поэтому в условиях газоперерабатывающего завода испытанный процесс может быть использован наряду с установками аминовой очистки для возможности регулирования состава кислого газа при очистке газов с высокой долей диоксида углерода. Основные варианты переработки кислого газа в условиях промысла представлены в [4-6].

Согласно предлагаемой схеме глубокой промысловой очистки (рис. 1) сырой газ поступает на установку очистки с давлением не менее 3 МПа и с содержанием C5 и выше не более 0,1% об. и подается в сепаратор для отделения капельной жидкости.



Рисунок 1. Схема установки глубокой промысловой очистки газа

С блока сепарации неочищенный сырьевой газ поступает в нижнюю часть посорбера. В абсорберах газ, проходя снизу вверх, контактирует с встречным потоком раствора абсорбента, освобождается от кислых компонентов и затем поступает в емкость рекуперации абсорбента, откуда выводится в трубопровод.

Регенерированный абсорбент подается подпорными насосами на охлаждение в аэрохолодильники, где охлаждается до температуры 45÷50°С и постунает на прием насосов для подачи его в абсорбер. Часть абсорбента из емкости хранения отводится на узел фильтрации. Для предотвращения возможного испенивания раствора абсорбента предусмотрена подача антивспенивателя.

В абсорбере абсорбент, стекая по тарелкам, насыщается H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и меркаптанами, собирается в кубе колонны и выводится в емкость расширения.

Емкость расширения (экспанзер) работает под давлением 7 атм. и служит для частичной дегазации насыщенного раствора амина. Над емкостью расширения расположена колонна, которая оснащена 10 клапанными тарелками и предназначена очистки газа дегазации абсорбента. Газы расширения, состоящие из легких углеводородов и кислых газов, проходят колонну, очищаются абсорбентом от кислых компонентов и используются в качестве топливного газа.

Регенерация абсорбента от H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и меркаптанов производится в отпарной колонне, оснащенной клапанными тарелками.

Дегазированный в экспанзере от углеводородов абсорбент поступает в теплообменники, подогревается за счет тепла регенерированного абсорбента и подается в десорбер. В десорбере абсорбент стекает по тарелкам, где из него выделяется сероводород, CO<sub>2</sub> и меркаптаны за счет тепло- и массообмена с восходящим паровым потоком. Окончательная регенерация амина осуществляется в выносном паровом подогревателе.

Из верхней части десорбера выводится кислый газ с небольшим содержанием паров воды. На выходе кислого газа с установки на трубопроводе установлен отстойник с контактором высокого уровня. Из отстойника кислая вода

отводится в ручную в рекуперацию. Унос воды в виде паров с кислым газом восполняется подпиткой паровым конденсатом.

Регенерированный абсорбент из кубовой части десорбера после охлаждения в теплообменниках насыщенным абсорбентом до температуры +90°С поступает в емкость хранения.

Компактность и низкая стоимость основного оборудования и реагентов позволяет выйти на рентабельность уже при переработке 25 млн.м<sup>3</sup>/год сырого газа. При этом основные варианты утилизации сернистых соединений зависят от доли последних в составе сырого и очищенного газа и подробно изложены в работе [6,7].

Апробация технологии была проведена на опытно-промышленной установке на Оренбургском газоперерабатывающем заводе.

Переработка низконапорных сернистых газов (выделяющиеся при срабатывании устройств аварийного сброса, предохранительных клапанов, гидрозатворов, ручного стравливания, а также при освобождении технологических блоков от газов и паров в аварийных ситуациях; газов постоянных сдувок, предусмотренных технологическим регламентом на производство; периодических сбросов газов и паров, пуска, наладки и остановки технологических объектов) – представляет собой серьёзную экологическую проблему в силу нерегулярности сбросов, ограниченных количеств и переменного состава.

На пилотной установке ИТЦ Филиала РГУ нефти и газа в г.Оренбурге проведены испытания процесса очистки низконапорного газа на адсорбенте ДИАС-25 на основе железо-марганцевых конкреций природного происхождения – с целью оценки влияния состава и термодинамических параметров сырья на глубину очистки газа и сероёмкость адсорбента. В качестве сырья использовался природный газ Карачаганакского нефтегазо-конденсатного месторождения. Испытания проводились при температуре 20–50°С и давлении 0,2 МПа с объёмной скоростью 200–300 ч<sup>-1</sup>.

Результаты испытаний свидетельствуют о высокой поглотительной способности адсорбента ДИАС-25 в отношении сероводорода, меркаптанов, сероокиси углерода и сероуглерода, что позволяет обеспечить практически полное отсутствие указанных компонентов в очищенном газе. Суммарная адсорбционная ёмкость в динамических условиях (до появления следов примесей) составяяет 35–40%. Для утилизации отработанного адсорбента на пилотной установке ИТЦ Филиала РГУ нефти и газа разработан метод окислительного десульфирования в мягких условиях.

Десульфированный адсорбент может быть использован как биологически пктивная минеральная добавка для сельскохозяйственных культур. Начато исследование биологической активности композиций на основе отработанного дссульфированного адсорбента во ВНИИ мясного скотоводства (г. Оренбург)

### Литература:

 И.Г. Бусыгин, Н.В. Бусыгина, Е.В. Кузнецова. Массообменные свойства комплексных абсорбентов. // Газовая промышленность, 2008, №4, с.78-80.

 И.Г. Бусыгин, Н.В. Бусыгина, А.Б. Волков. Исследование осушающих свойств комбинированных абсорбентов. // Технологии нефти и газа, 2006, №3 (с.31-33)

3. Способ подготовки серосодержащего газа к фракционированию. Патент РФ №2186092, 2003.

4. С.И. Иванов, И.Г. Бусыгин, Н.В. Бусыгина. Перспективные технологии очистки природного газа на промысле. // Газовая промышленность, 2005, №7, с. 58-60.

 И.Г. Бусыгин. Экологические проблемы переработки серосодержащего сырья газоконденсатных месторождений. //Вестник ОГУ, 2006, №12, с. 65-71.

6. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. - Технология переработки природного газа и газового конденсата. Оренбург, ИПК «Газпромпечать», 2002 г., 432 с.

## ГАЗ, НЕФТЬ И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА

(Петросян В.С., МГУ имени М.В. Ломоносова)

Мировое потребление энергии между 1950 и 2000 годами трижды удваивалось [1]. В 20-ом веке и до сих пор в основном потребляется ископаемое топливо (более 80%): максимум для угля наблюдался в 1920 году (более 70% всего топлива); максимум потребления нефти пришёлся на начало 80-ых годов (более 40%). Несмотря на то, что в наши годы свыше 60% потребностей в энергетике удовлетворяется за счёт нефти, в будущем ожидается преимущественное использование природного газа [2]. В табл. 1 приведены данные, характеризующие годовое производство и ожидаемые сроки сохранения газа, нефти и угля.

Таблица 1

Годовое производство в	и ожидаемые о	гроки сохранения
------------------------	---------------	------------------

газа, нефти и угля

Год Топливо	1970 (в год)	2000 (в год)	ОСС (годы)
Газ	1 трлн м <sup>3</sup>	2 <b>,3</b> трлн м <sup>3</sup>	160-310
Нефть	17 млрд бар.	28 млрд бар.	50-80
Уголь	2,2 млрд т	5,0 млрд т	Очень много

Анализируя данные Таблицы 1, важно иметь в виду, что 1 ТНЭ (тонна нефтяного эквивалента) = 1200 м<sup>3</sup> природного газа = 2 т угля [3].

В настоящее время предложено несколько сценариев развития мировых тенденций потребления энергетических ресурсов. «Нулевой» сценарий Международного энергетического агентства предполагает увеличение в период от 2000 года до 2030 года потребления энергии на 2/3. Альтернативный (более экологичный) сценарий предполагает для того же периода 50% увеличение. Энергетическое агентство Дании показало, что снабжение 9,3 млрд населения имли в 2050 году потребует энергии в 6 раз больше, чем было произведено в 2000 году.

Перспективы добычи и использования природного газа. Проанализированы также и возможные пути истощения мировых газовых ресурсов [2]. Есчи, например, продолжать использовать газовые ресурсы на уровне потребления 2000 года, то их истощение произойдёт к 2260 году. Ограниченность запасов нефти в сочетании с экологическими проблемами использования угля могут ускорить потребление газа в ближайшие десятилетия. Если потребление газа будет расти с нынешней скоростью 2,8% в год, то нынешние ресурсы газа булут исчерпаны к 2075 году. При росте потребления 5% в год мировые запасы газа будут исчерпаны к 2054 году.

Таблица 2

Год	1993	1998	2001	2005
Всего в России	617,6	591,1	581,0	640,0
В «Газпроме»	577,7	553,7	512,0	547,0

Динамика добычи газа в России (млрд м<sup>3</sup>)

Газогидраты. При выявлении новых источников природного газа больнюе внимание в последний период уделялось исследованиям газогидратов, которые образуются при внедрении молекул метана в полости, образуемые молекулами воды (рис. 1).



Рисунок 1. Полости, образуемые молекулами воды, перед тем

как в них внедряются молекулы метана.

Структуры газогидратов, образующихся при внедрении молекул метана в полости, образуемые молекулами воды, показаны на рис. 2.



Рисунок 2. Структуры газогидратов.

Специалистами МГУ им. М.В. Ломоносова в последнее десятилетие показано, что при поднятии проб газогидратов с глубины 2000 метров в Атлантическом океане на поверхность происходит их разложение с выделением природного газа, что отчётливо видно на рис. 3 и 4.



Рисунок 3. Поднятие проб газогидратов на поверхность



Рис. 4. Так выглядят газогидраты в воде

Согласно недавней оценке [3], суммарные ресурсы гидратов метана в двадцать раз больше ресурсной базы природного газа, и в три раза больше ресурсной базы всех горючих ископаемых. Именно поэтому необходимо созданать рентабельные технологии разработки газогидратных залежей [4].

Основные ресурсы газогидратов в России находятся в Западной Сибири и на шельфе и оцениваются в 100 трлн м<sup>3</sup>, что обеспечит Россию природным гаюм на десятки лет.

Кроме разработки месторождений газогидратов большой интерес представляет наоборот перевод природного газа в газогидратное состояние, что открывает новые возможности в торговле природным газом, используя для его транспортировки не только танкеры, но и автомобильный и железнодорожный транспорт. При этом после доставки газогидратов в пункт назначения и их разложения возникают уже два продукта – газ и вода, что особенно актуально для жарких стран, в которых ощущается дефицит воды.

Добыча и транспортировка газоконденсата. Газоконденсат представляет собой смесь жидких алканов (C<sub>5</sub> + гомологи), сопутствующих природному газу при его добыче в результате снижения давления и температуры. Газоконденсат используется для получения олефинов и ароматических углеводородов с последующей их переработкой в пластмассы, синтетические каучуки и смолы, а также для производства высококачественного бензина, реактивного, дизельного и котельного топлива. Газоконденсат доставляют потребителю танкерами или с помощью специальных конденсатопроводов.

Экологические последствия добычи и использования углеродного топлива. Уже давно и надёжно установлено, что добыча и использование природного газа, нефти и угля сопровождаются загрязнением окружающей среды в целом и атмосферы, в частности, различными токсичными веществами [5]. Основными виновниками загрязнения окружающей среды являются следующие подотрасли нефтегазового комплекса:

1. бурение скважин;

2. экстракция углеводородов;

- 3. разделение на фракции;
- 4. транспортировка;
- 5. хранение газа, нефти, конденсата и продуктов разделения.

Количество выбросов в нефтегазовом секторе оказывается сравнимым с количеством выбросов обрабатывающих производств. При этом максимальные количества выбросов происходят при транспортировании природного газа и продуктов его переработки по трубопроводным сетям. Основные технологические объекты, выбрасывающие в атмосферу загрязняющие вещества, включают в себя: нефтяные и газовые промыслы, буровые установки, установки сбора и подготовки газа, газоконденсата и нефти, компрессорные станции, станции подземного хранения газа, газораспределительные станции, магистральные газо- и нефтепроводы, газо- и нефтеперерабатывающие заводы, газо- и нефтехимические комбинаты.

В табл. 3 приведены загрязняющие вещества, попадающие в атмосферу при добыче природного газа [5].

Таблица 3

Загрязняющие вещества	Содержание,(%)
Метан, CH <sub>4</sub>	63,9
Монооксид углерода, СО	24,3
Оксиды азота, NO <sub>X</sub>	6,3
Диоксид серы, SO <sub>2</sub>	3,1
Другие соединения	2,4

#### Вещества, загрязняющие атмосферу при добыче природного газа

Мониторинг качества атмосферы. Контроль выбросов в атмосферный воздух осуществляется либо специальными производственно-экологическими лабораториями предприятий, либо государственными инспекторами, входящими в состав органов государственного экологического контроля системы Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору. В МГУ им. М.В. Ломоносова в последние годы разработаны новые методы мониторинга метана, как на компрессорных станциях, так и на газопроводах. С помощью этих методов утечки метана можно регистрировать в интервале от 10<sup>-4</sup> до 16,9 м<sup>3</sup>/час.

Экологические риски при добыче и транспортировке газоконденсата. Токсичные свойства газоконденсата обусловлены токсичностью компонентов бензина и керосина, негативно влияющих на общее состояние человека, а также вызывающих рак почек и мочевого пузыря.

Опасен для здоровья и метанол, применяемый при добыче газа как ингибитор образования газогидратов, а также как агент, используемый для разрушения образующихся газогидратов.

Метанол – сильный яд, действующий на нервную и сосудистую системы с кумулятивным характером. Токсичность метанола (табл.4) обусловлена образованием в организме канцерогенного формальдегида и муравьиной кислоты согласно уравнению (1):

 $4CH_3OH + 3O_2 = 2H_2CO + 2HCOOH + 4H_2O$  (1)

Очень сильно метанол влияет на глаза человека, а его регулярное попадание в организм человека может привести к серьёзному поражению глаз, вплоть до слепоты.

Таблица 4

Показатель	Значение
ПДК в воздухе рабочей зоны	5 мг/м <sup>3</sup>
ПДК в воздухе, макс. разовая	I мг/м <sup>3</sup>
ПДК в воздухе, среднесуточная	0,5 мг/м <sup>3</sup>
ПДК в сточных водах	200 мг/л
ПДК в воде	3 мг/л
ПДУ на коже рук	0,02 мг/см <sup>2</sup>

Санитарно-гигиенические нормативы для метанола

Состав нефти на различных российских месторождениях. Мы показали в 1979 году (6), что спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C при анализе структурно-группового состава нефти имеет существенные преимущества перед другими методами: инфракрасной (ИК) спектроскопией, ультрафиолетовой (УФ) спектрофотометрией, газовой (ГХ) и жидкостной (ЖХ) хроматографией, в том числе и с масс-спектрометрическим детектированием (ГХМС и ЖХМС).

При разработке ЯМР-методологии мы использовали 22 нефти трёх классов различных месторождений Российской Федерации:

1. циклоалкановые (типа Уренгоя и Яреги);

циклоалкан-алкановые (типа Самотлора);

3. алкановые (типа Ярею и Толонска).

При разработке теоретического подхода к ЯМР-методологии структурногруппового анализа нефти мы исходили из того, что суммарное число всех ароматических атомов углерода будет определяться из нижеследующего уравнения

$$C_A = I_A / I_0 \, 100\%$$
 (2),

где  $C_A$  –фактор ароматичности;  $I_A$  – интенсивность ароматических углеродов;  $I_0$  – интенсивность всех углеродов.

В то же время, суммарное число всех неароматических атомов водорода будет определяться из нижеследующего уравнения

$$H_{\rm X} = I_{\rm x}/I_0 \, 100\%$$
 (3),

где  $H_X$  – относительное содержание ядер  $H_x$ ;  $I_x$  – интенсивность сигналов ядер  $H_x$ ;  $I_0$  – интенсивность сигналов всех ядер H.

В результате развития такого подхода выяснилось, что для оценки ароматичности нефти важным оказывается фактор  $C_A/1,7H_A$ . Дело в том, что в углеводородах неароматической структуры на один атом углерода в среднем приходится 1,7 атома водорода. Поэтому при сравнении  $C_A$  и  $H_A$  мы получаем возможность оценки степени замещения в ароматических фракциях нефти. Из табл. 5 следует, что для исследованных видов нефти из 22 регионов Российской Федерации наблюдается весьма широкий интервал ароматичности.

Регион	C <sub>A</sub> (%)	H <sub>A</sub> (%)	C <sub>A</sub> /1,7H <sub>A</sub>
Салым	23,0	3,5	4,0:1
Русское	21,0	4,0	3,0:1
Толонск	18,5	3,5	3,5:1
Ярега	17,5	2,0	3,5:1
Самотлор	16,5	2,0	5,0:1
Ярею	15,0	1,0	9,0:1
Мазыр	13,0	1,5	5,0:1
Уренгой	12,5	3,0	2,5:1
М. Салым	9,0	2,5	1,5:1

Интервалы ароматичности российской нефти из различных регионов

Нефтяное загрязнение Мирового океана. В результате аварий нефтеналивных танкеров, выбросов нефти из скважин в открытом море и при разрыве морских нефтепроводов, а также при сбросе сточных вод с нефтеперерабатывающих заводов в Мировой океан ежегодно поступает более 5 млн. тонн нефти. Наиболее опасными компонентами являются ароматические (прежде всего, полиядерные) углеводороды, биоаккумуляция которых в водных организмах вызывает канцерогенные эффекты, а также замедление размножения фито- и зоопланктона. Тонна разлитой на поверхности водной экосистемы нефти загрязняст около 12 км<sup>2</sup> водной акватории и лишает кислорода примерно 40 тыс. тонн воды.

Решение арбитражных проблем при нефтяном загрязнении окружающей среды. Разработав по заданию ГКНТ СССР в 1979–1982 гг комплексный метод анализа нефтяного загрязнения морской среды, включающий в себя ГХ, ЖХ, ГХМС, а также <sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопию, мы показали (6), что спектроскопия ЯМР может быть успешно использована не только для анализа структурно-группового состава нефти, но и для решения арбитражных задач, например, для выявления источника загрязнения нефтяными углеводородами водных и террестриальных экосистем. Приведём лишь один пример из нашей практики. Вскоре после опубликования нашего метода Министерство морского флота СССР обратилось к нам с просьбой помочь определить виновника нефтяного загрязнения побережья Швеции. Этот инцидент произошёл в результате столкновения в Балтийском море двух нефтеналивных танкеров (советского и зарубежного). Проведя систематические анализы образцов нефти, взятых с советского и зарубежного танкеров, а также с побережья Швеции, мы однозначно доказали, что ответственным за загрязнение шведского побережья был зарубежный танкер. Причиной такого селективного загрязнения стали локальные погодные условия – в момент, когда после аварии начала выливаться нефть из зарубежного танкера, дул южный ветер и нефтяное пятно стало двигаться в сторону Швеции, а когда начала выливаться нефть из советского танкера, уже дул восточный ветер и нефтяное пятно стало двига.

Развитый нами комплексный метод анализа загрязнений водной среды [7], с учётом проведённого анализа уровня загрязнений вод различными органическими токсикантами [8], был использован в экоаналитических проектах по исследованию Чёрного [9], Средиземного [10] и Тирренского [10[ морей, а также в экотоксикологических проектах по озеру Байкал [11] и Каспийскому морю [12,13].

Грядущее понижение добычи нефти. Из 23 ведущих экспортёров нефти 15 уже прошли пик её добычи, а 8 странам он ещё предстоит. В «послепиковых» странах (США, Венесуэла и др.) добыча нефти упала с 1970 года на 30– 45%. «Предпиковые» страны возглавляют Россия (с ежегодной добычей 488 млн. т, но с обеспеченностью запасами нефти лишь на 17 лет) и Саудовская Аравия (с ежегодной добычей 445 млн. т и с обеспеченностью запасами нефти на 81 год). Странами с большим потенциалом являются Канада (обеспеченность запасами нефти на 190 лет), Ирак (обеспеченность запасами нефти на 133 года), Кувейт (обеспеченность запасами нефти на 120 лет), Объединённые Арабские Эмираты (обеспеченность запасами нефти на 102 года) и Иран (обеспеченность запасами нефти на 96 лет).

По мнению Л. Брауна [2], сопровождающий уменьшение добычи нефти рост цен на неё будет двумя путями влиять на рынок продуктов питания:

- Рост цен на нефть уже привёл к росту цен на продукты питания, что будет приводить к изменению рациона питания с ориентацией на местные, сезонные продукты.
- 2. В то же время, рост цен на нефть будет способствовать использованию пищевых ресурсов для производства биотоплива и эта конкуренция за пищевые ресурсы создаст в мире ещё одну сложную социальную проблему.

В этот трудный энергетический период, безусловно, будут победители и проигравшие. Страны, которые не смогут обеспечить перспективное планирование, которые не будут инвестировать в развитие более эффективных технологий добычи нефти и газа, в новые источники энергии, вынуждены будут смириться с падением уровня жизни. Неспособность правительств этих стран приспособиться к энергетическим проблемам приведёт к падению их авторитета, как на уровне политических лидеров, так и целых государств.

Общие подходы к решению экологических проблем в нефтегазовом комплексе. Широкий круг вопросов, связанных с решением экологических проблем в нефтегазовом комплексе, рассмотрен недавно в двухтомном учебном пособии, опубликованным РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина [14]. Следует подчеркнуть, что весьма эффективной для нефтегазового комплекса оказалась выдвинутая в конце 90-х годов общая концепция сведения к минимуму образующихся отходов и выбросов, так чтобы было легче решать проблему промышленных загрязнений, получившая название «Более чистое производство» (БЧП) [15], что успешно коррелировало с введённым в химической промышленности термином «Зелёная химия» [16]. Созданный по инициативе ЮНИДО на базе РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина «Национальный центр экологического менеджмента и чистого производства для нефтегазовой промышленности» реализовал в последние годы на предприятиях Астраханской и Оренбургской областей, Республики Коми, а также Узбекистана и Украины ряд проектов по внедрению концепции БЧП. Общий экономический эффект от реализации этих проектов составил более 50 млн рублей [15]. При этом показано, что концепция БЧП может быть эффективной только при участии в её реализации представителей всех экологически опасных технологических процессов поиска, разработки, добычи, транспортировки и переработки углеводородного сырья. Ключевой задачей для каждого предприятия нефтегазового комплекса, загрязняющего окружающую среду, является объединение усилий всех его подразделений для решения экологических проблем.

## Литература:

- 1. D. Meadows, J. Randers, D. Meadows, Limits to Growth. The 30-Year Update, Chelsea Green Publishing Company, Vermont, USA, 2004, p.88.;
- L.R. Brown, PLAN B 2.0, Updated and Expanded, W.W. Norton, New York London, 2006, p.22.;
- К.Н. Миловидов, А.Г. Коржубаев, Л.В. Эдер, Нефтегазообеспечение глобальной экономики, ЦентрЛитНефтеГаз, М., 2006.;
- 4. А.Я. Хавкин, Перспективы создания газогидратной промышленности, Вестник РАЕН, 10 (2010) 42-45.;
- А.А. Шеховцов, Загрязнение воздуха в России: 1992-2006, в «Россия в окружающем мире 2008», ред. Н.Н. Марфенин и С.А. Степанов, Изд. МНЭПУ, М., 2008, стр. 68;
- В.С. Петросян, Н.С. Яшина и В.И. Богдашкина, Применение ЯМР Н(1) и С(13) для анализа состава нефти, Нефтехимия, 19 (1979) 7-16;
- В.С. Петросян, В.И. Богдашкина, П.И. Демьянов, А.Т. Лебедев, М.П. Хименес, Н.С. Яшина, Физико-химический анализ органических токсикантов в природных водах, Успехи химии, 60 (1990) 661-666;
- V.S. Petrosyan, Yu.Ya. Vinnikov, V.A. Kimstach, E.V. Belova, T.A. Sergeeva, Organic pollutants, ch.9 in "Water quality assessment on the territory of the former Soviet Union", Eds. V. Kimstach, M. Meybeck, E.Baroudy, E & FN Spon, London, 1998, pp.211-266;

- II.И. Демьянов, Г.В. Фёдорова, О.В. Семейкин, В.С. Петросян, Парафиновые углеводороды в западной части Чёрного моря, Океанология, 25 (1985) 453-458;
- 10 V.S. Petrosyan, A. Gianguzza, Contamination of Adriatic, Ionic, Mediterranian and Black seas with heavy metals and organic pollutants, in "Protection of Groundwater from Pollution and Seawater Intrusion", Bari, 2001, pp. 191-198;
- O.V. Poliakova, A.T. Lebedev, V.S. Petrosyan, O. Hanninen, A. Renzoni, D. Savva, C. Walker, Accumulation of persistent organic pollutants in the food chain of lake Baikal, Toxicol. Environ. Chem., 75 (2000) 235-243;
- Е.Р. Милаева, В.Ю. Тюрин, Е.В. Харитонашвили, М.Н. Коляда, Ю.Т. Пименов, Н.Т. Берберова, В.С. Петросян, Экотоксикологические эффекты соединений ртути и олова на водную биоту Каспийского моря, в «Водные ресурсы: мониторинг и охрана», М., 1999, стр. 57-61;
- О.В. Полякова, М.Н. Репина, Н.С. Соколов, А.Т. Лебедев, В.С. Петросян, Органические загрязнители в седиментах Северного Каспия, в «Биотехнологии в охране и оздоровлении окружающей среды», М., 2003, стр. 178-189;
- Экология нефтегазового комплекса», т.1, ред. А.И. Владимиров и В.В. Ремезов, Изд. «Нефть и газ», М., 2003; т.2, ред. А.И. Владимиров, Изд. «Вектор ТиС», Нижний Новгород, 2007;
- С.В. Мещеряков, Современные подходы и технологии для решения экологических проблем в нефтегазовом комплексе, Технологии ТЭК, 1 (2006) стр. 89 -94;
- P.T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry. Theory and Practice, University Press, Oxford, 1998.

# ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ СЖИГАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

(Шмелев В.М, ИХФ им. Н.Н Семенова РАН)

Большая часть добываемого природного газа идет на удовлетворение социальных потребностей населения для обеспечения комфортных условий проживания, приготовления пищи и пр., т.е. сжигается в ТЭЦ, котельных, бойлерах, газовых плитах и т.д. Поэтому данная проблема и связанная с ней другая важная проблема эффективного сжигания газа будут всегда актуальными. При горении природного газа в продуктах сгорания образуются вредные примеси – монооксид углерода и окислы азота, концентрации которых могут превысить ПДК при эксплуатации горелочного устройства в слабо проветриваемом помещении. Принятые в настоящее время предельные нормы содержания этих компонентов в продуктах сгорания для большинства горелочных устройств составляют до 500 ррт для монооксида углерода и 50-200 ррт для окислов азота. Однако современные экологические требования общества направлены на резкое ужесточение этих норм. Обеспечение экологически чистого сжигания природного газа является достаточно сложной проблемой, решение которой связано не только с совершенствованием существующих конструкций горелочных устройств, но и с организацией самого процесса горения.

Известно, что основной механизм образования окислов азота при сжигании природного газа носит тепловую природу. Следовательно, одним из эффективных путей уменьшения концентрации NOx в продуктах сгорания является снижение температуры пламени и поэтому ряд технологических решений связан с организацией устойчивого сгорания бедных смесей. К таким решениям, например, относится RQL технология ступенчатого сжигания газа, а также рециркуляционное разбавление исходной смеси продуктами сгорания. Особый интерес представляют технологии «беспламенного» горения, такие как «Flox» (Flameless Oxidation). В этой технологии происходит предварительный подог-

рев воздуха за счет тепла отходящих газов в регенерационных и регенеративных схемах.

Один из самых результативных способов существенного снижения концентрации окислов азота в продуктах сгорания, в том числе, и для смесей стехиометрического состава является организация «беспламенного» горения на поверхности проницаемой матрицы (радиационные горелочные устройства). По сравнению с факельным сжиганием газа в таком устройстве горение происходит при пониженной температуре ввиду сильного теплоотвода из зоны химического превращения в тело матрицы. Часть тепловой энергии из зоны пламени переходит в энергию ИК-излучения с поверхности матрицы. Такой метод сжигания газовых смесей имеет ряд преимуществ: возможность организации мощных радиационных потоков, предпочтительных в ряде технологических способов нагрева объекта, снижение в десятки раз выбросов оксидов азота. Теоретические и экспериментальные исследования процесса горения газовых смесей в ИК горелочных устройствах с плоской проницаемой матрицей представлены в многочисленных публикациях, например, в [1-7]. В тоже время горение на плоской матрице имеет и существенные недостатки: низкая удельная интенсивность выделения энергии (мощность на единицу поверхности, как правило, не превосходит 20-30 вт/см<sup>2</sup>), наличие в продуктах сгорания заметной концентрации монооксида углерода - продукта неполного окисления, ограниченный диапазон регулирования мощности горения.

В течение последних лет основные усилия в совершенствовании горелочных устройств с поверхностным горением газа были направлены на разработку новых материалов для проницаемых матриц [7–9].

В [10] предложена конструкция керамической матрицы, выполненной в виде системы глубоких полостей с перфорированными стенками, в [11–14] исследовано горение газовых смесей в объемной матрице из различных материалов. Применение объемных матриц в горелочных устройствах дает возможность использовать поверхностное горение с его преимуществами, одновременно устраняя отмеченные выше недостатки. В несколько раз повышается
удельная интенсивность выделения энергии, значительно снижаются (до допустимых норм и ниже) выбросы монооксида углерода при сохранении низкого уровня образования окислов азота, а также возрастает КПД использования тепловой энергии при локальном нагреве объектов [12]. Кроме того, в глубокой объемной матрице с площадью выходного сечения значительно меньшим площади полости матрицы, способны гореть очень бедные и богатые смеси, лежащие вне стандартных пределов горения.

Объемная матрица может быть выполнена как из проницаемой керамики с регулярной структурой (т.е. пронизанная каналами), так и пенокерамики с однородными порами. Большой интерес представляет использование материалов из металла – ткани из металлической нитки (metal fiber – MF) [7, 15] или слабо спрессованной тонкой нихромовой проволоки [13], а также высокопористой металлической пены (ВМП) [8, 16, 17] – эквивалента пенокерамики. На основе этих материалов может быть изготовлен ряд специализированных горелочных устройств инфракрасного излучения, которые могут найти применение в промышленных теплоэнергетических установках, в бытовых газовых плитах, обогревателях, сушилках, печах и пр. На основе плоской матрицы из высокопористой металлической пены разработан магнитный каталитический тепловыделяющий элемент (КТЭМ) и создан энергетический реактор – парогенератор [17]. Радиационные горелки с плоской ВМП матрицей мощностью до 200 квт уже выпускаются серийно фирмой «Махоп Со».

В настоящей работе представлены результаты исследований процесса горения природного газа в объемных матрицах разнообразной конструкции и из различного материала. Проведено сравнение эффективности горелочных устройств с плоской и объемной матрицей. Рассмотрена возможность применения объемных матриц в горелочных устройствах четырех основных категорий:

- 1. Горелки для бытовых газовых плит;
- 2. Горелочные устройства для бойлеров;
- Газовые бытовые и промышленные горелки для сушки, нагрева и других технологических целей;

Горелочные устройства для камер сгорания газотурбинных установок.

Отметим возможность перспективных разработок:

- Горелочные устройства на альтернативных и низко калорийных топливах (биогазе);
- 2. Горелочные устройства на дизельном топливе;
- Горелочные устройства на гетерогенном топливе на основе угольной пыли и водо-угольной эмульсии;
- Химические реакторы на основе разрабатываемых горелочных устройствах для бескаталитического получения водорода и синтез газа (смеси водорода и монооксида углерода) – основного сырья химической промышленности.

# Конструкции объемных матриц

Ряд российских и зарубежных фирм производят и продают горелки инфракрасного (ИК) излучения с плоской проницаемой керамической матрицей (рис. 1) (например, Промгаз, Эталон-Термо, БиКар, GoGa, Goch, GmbH & Co и пр.). В ИК горелках пламя практически невидимо и фронт химических преврашений расположен на плоской поверхности пористой керамической матрицы, через которую осуществляется подвод горючей смеси. В этом случае происхонит снижение температуры фронта на величину ~ 600–800 градусов ввиду сильного теплоотвода из зоны химического превращения в стенку в условиях ее радиационного охлаждения, и, как следствие этого, наблюдается уменьшение копцентрации окислов азота в продуктах горения.



Рисунок1. Фотографии типичных ИК горелок с плоской матрицей

Параметры некоторых выпускаемых отечественной промышленностью ИК горелок представлены в табл. 1. Видно, что концентрация окислов азота в современных ИК горелках не превышает 20-30 ppm, однако концентрация монооксида углерода достаточно велика ~ 100-200 ppm.

Таблица 1

	FMM 2.0	ГИ-2.3	ИТ-50	Инула-23	ГГИИ-3.65	Алунд-3
Производитель	(CADO)	(УралАвто-	(Пром	(ΦΓΥΠΤΟΡ	(Технопри-	(Эталон-
	(CABO)	Терм)	газ)	ИЙ)	бор)	Термо)
Мощность, кВт	2,9	2,3	50	2,3	3,65	30
Давление, кПа	3	2.94			5/2.5	
Температура, <sup>0</sup> С,	800	800-900		850-900	800	
NOx, ppm	20		34	20	20	
CO, ppm	200	200	80	200	200	200
Лучистый КПД, %,				35	35	
Масса, кг	1,8	1,4			6	28
Габаритные размеры,	260x230	255x150		280x90	150x307	
мм,	x105	<b>x</b> 100		x310	<b>x26</b> 0	
Ветроустойость м/с	<1			≤10		
Срок службы, лет		10	10	10	10	

Тепловая мошность, снимаемая с единицы поверхности матрицы ИК горелки, ограничивается областью устойчивого горения и, как правило не преиышает 30 вт/см<sup>2</sup>. В то же время интенсивность тепловыделения с единицы фронта ламинарного пламени при горении метано – воздушной смеси стехиометрического состава составляет примерно 100 вт/см<sup>2</sup>. В условиях факельного сжигания газа фронта пламени имеет объемную геометрию, и его площадь намного превышает площадь выходного сечения горелки (рис. 2, а). Отсюда стаповится очевидным, что переход от плоской геометрии матрицы (б) к объемной (в) позволить увеличить мощность горения. Если объемную матрицу выбрать в имде глубокой полости (г), то реализуется новое качество горения. Получается, как бы инверсный факел, в котором газовая смесь втекает в объемный фронт пламени, а продукты сгорания вытекают через горло горелки. Особенности такого горения: часть излучения запирается в полости матрицы, приводя к увеличению температуры ее поверхности, т.е. происходит дополнительный разогрев смеси; химические реакции могут протекать более полно при увеличении времени пребывания реагентов в зоне высокой температуры внутри полости матрицы.



Рисунок 2. Форма фронта пламени: факел открытого пламени (а), пламя над поверхностью проницаемой матрицы - плоской (б), выпуклой (в), вогнутой (г)

Ожидаемые преимущества горелочного устройства с объемной матрицей, иыполненной в виде полости:

 Расширение области устойчивого горения и глубины регулирования по мощности.

- Возможность сжигания смесей очень бедного и очень богатого состава, а также низкокалорийных топлив (биогаза).
- Снижение выбросов СО в результате обеспечения кинетической полноты сгорания.
- 4. Увеличение мощности горелки с единицы выходного сечения.
- 5. Направленность потока ИК-излучения в ближней зоне.
- 6. Ветроустойчивость горения.



Рисунок 3. Образцы модельных объемных матриц из керамики

Для проведения экспериментальных исследований были изготовлены объемные матрицы различной геометрической формы из разнообразного проницаемого материала. Матрицы изготовлялись из керамической плитки с регулярной канальной структурой в виде клина (рис. 3, а), шестигранника (б), из пенокерамики (в), из кольцевых керамических элементов (г).

Были изготовлены также матрицы с использование материалов из металла – ткани из металлической нитки (metal fiber) – МF матрицы (рис. 4, а), из металлической (нихромовой) сетки (б), составная матрица из сетки (в), из слабо спрессованной тонкой нихромовой проволоки – метало прессованные (МП) матрицы (г), а также изготовлялись комбинированные матрицы, наружный слой которых состоял из проницаемой керамики, а тонкий внутренний вкладыш – из металлического пористого материала (д).





Рисунок 4. Образцы модельных объемных матриц из металла

### Экспериментальная методика

Для проведения экспериментальных исследований была использована мстодика, позволяющая изучать поверхностное горение на плоских и в объемных матрицах при различной тепловой нагрузке и в широком диапазоне соотпошений компонентов.

Сравнительные эксперименты с плоской и объемной матрицами проводились с использованием горелочного устройства, выполненного в виде прямоугольного или цилиндрического корпуса на котором (или в котором) закреплялась испытываемая матрица (рис. 5).

Горючая смесь природного газа из городской магистрали и воздуха образовывалась в смесителе и поступала в горелочное устройство. Соотношение горючего и окислителя в смеси варьировалось в диапазоне коэффициента избытка воздуха α от 1 до 2. Расход газа измерялся газовым счетчиком барабанного типа ГСБ-400. Воздух нагнетался центробежным мини компрессором и проходил через измеритель расхода ВК-G6. Электронный термопарный измеритель позволял измерять локальную температуру рабочей поверхности матрицы, ее обратной стороны и корпуса горелки. С помощью ИК термометра TR-T4 регистрировалась радиационная температура рабочей поверхности, усредняемая на площади ~4 см<sup>2</sup> в центральной части матрицы. Радиационный термометр предварительно калибровался термопарой на остывающей матрице в отсутствии пламени. На высоте 20–30 мм над центром плоской матрицы или на срезе выходного сечения объемной матрицы устанавливался зонд газового анализатора «Testo 335», с помощью которого измерялись концентрации окислов азота и монооксида углерода в сухих продуктах сгорания. По измеренному расходу газа определялась мощность горения W и соответственно вычислялась тепловая нагрузка – удельные мощности горения, отнесенные к площади рабочей поверхности матрицы  $w_0 = W/S_0$  и площади выходного сечения  $w_1 = W/S_1$ .



Рисунок 5. Схема экспериментальной методики. 1 – корпус горелочного устройства, 2 – объемная матрица, 3 – смеситель, 4 – диффузор с огнепреградительной сеткой, 5 – счетчик газа барабанного типа ГСБ-400, 6 – нагнетатель воздуха, 7 – ротаметр с регулятором расхода газа, 8 – измеритель расхода воздуха ВК-G6, совмещенный с ротаметром и регулятором расхода воздуха, 9 – термопарный измеритель, 10 – пирометр «TR-T4», 11 – газовый анализатор «Testo 335», 12– зонд газового анализатора, T<sub>1</sub> – T<sub>4</sub>– термопары.

# Закономерности горения природного газа в глубокой керамической матрице.

Матрица изготавливалась из керамических плиток фирмы Rauschert размером 92х132х12.5 мм с диаметром отверстий 1,39 мм. Она собиралась в виде прямого параллелепипеда из 5 плиток, размер рабочей полости составлял 90х66х130 мм, площадь горения  $S_0 = 436$  см<sup>2</sup>, отношение площади рабочей поперхности матрицы  $S_0$  к площади выходного сечения матрицы  $S_1$   $\gamma = S_0/S_1 = 7.3$ (рис. 6, а).

Испытываемая объемная матрица помешалась в корпус горелочного устройства размером 155х125х190 мм. Проводились эксперименты и с горелочным устройством другой геометрии (рис. 6, б). Полученные экспериментальные речультаты оказались подобными результатам с 4-гранной матрицей.



Рисунок 6. Работа горелочных устройств с объемной матрицей из керамических плиток при 4-гранной геометрии матрицы и мощности горения W = 9 квт (а), при 6-гранной геометрии и W = 5 квт (б).

Достигнута максимальная мощность горения 9,9 квт (ограничивалась пропускной способностью газопровода) при тепловой нагрузке на матрицу, т.е. мощности горения, приведенной к площади внутренней поверхности матрицы,  $w_0 \sim 230 \text{ квт/m}^2 = 23 \text{ вт/см}^2$ . Удельная мощность горения на единицу выходного сечения  $w_l = w_0 \gamma$  достигала  $w_l = 1680 \text{ квт/m}^2$ . Обнаружено, что устойчивое горение внутри объемной матрицы может протекать в двух режимах, когда пламя локализовано над рабочей поверхностью в полости матрицы и при определенных условиях, когда фронт пламени располагается внутри матрицы под ее рабочей поверхностью. Для определенности первый режим можно условно назвать режимом «надповерхностного» горения, второй – режимом «подповерхностного» горения.

#### Режим надповерхностного горения.

Измерение температуры рабочей поверхности матрицы показало, что для смесей около стехиометрического состава температура поверхности в режиме надповерхностного горения слабо зависит от тепловой нагрузки в диапазоне удельной мощности горелки  $100 < w_0 < 200$  квт/м<sup>2</sup>, хотя с ее увеличением температура растет в пределах 100 градусов. С увеличением степени разбавления горючей смеси воздухом температура рабочей поверхности матрицы в интервале  $\alpha = 1-1,3$  изменялась незначительно, но при  $\alpha > 1,3$  резко падала (табл. 2).

Таблица 2

N₂	<i>W</i> , квт	<i>w</i> <sub>0</sub> , квт/м <sup>2</sup>	w1, kbt/m <sup>2</sup>	Область спада тем	слабого пературы	Область с спада теми	ильного пературы
				α	Т, К	α	<i>Т</i> , К
1	71 75	162 172	1100 1255	1,05-	1400-	1 2 5	1280
1	1 /,1-7,5	105-172	1190-1255	1,24	1350	1,55	
2	2 5,5–5,9	126–135	920– <b>985</b>	1–1,35	1350-	1,36	1280
2					1340		1280
2		4,2–4,8 96–110 700–803	700 803	1.1.2	1.2 1210	1 52 1 56	1060-
3	4,2-4,8		1-1,2	1510	1,52-1,50	1040	
4	3,4-3,6	78-82	570-600	1,1	1310	1,46	950

Устойчивый режим надповерхностного горения существовал в случае, когда температура рабочей поверхности матрицы не превосходила критическую величину  $T_* \approx 1300-1400$  К. Такая предельная температура достигалась примерно при коэффициенте избытка воздуха  $\alpha > 1,3$  при всех исследованных величинах мощности горения W. При таком коэффициенте избытка воздуха все участки матрицы работали в нормальном радиационном режиме. Температура обратной стороны матрицы могла быть достаточно высокой ~ 500–570 К и даже близкой к предельной, при которой возможно воспламенение смеси на входе в матрицу. Дальнейтее разбавление смеси воздухом вплоть до a = 1,5-1,6 приводило к существенному снижению температуры обратной стороны плиток матрицы, а при более высоком значении a и к исчезновению радиационного режима горения в верхней части матрицы.

Границы области устойчивого горения в координатах мощность горения коэффициент избытка воздуха для режима надповерхностного горения представлены на рис. 7 (кривые 1, 2).



Рисунок 7. Области устойчивого и неустойчивого горения в объемной углубленной матрице: граница между нормальным горением и перегревной неустойчивостью (1) и затуханием горения (2), 3 – граница между устойчивым горением и перегревной неустойчивостью при охлаждении корпуса горелки.

В области, заключенной между этими кривыми наблюдается устойчивое надповерхностное горение. Выше кривой 1 при малых значениях α и больших мощностях горения *W* реализуется режим подповерхностного горения, приводящий к развитию перегревной неустойчивости, если не предпринимать специальных мер по стабилизации фронта пламени. При коэффициенте избытка воздуха, близком к стехиометрическому значению наблюдалось практически равномерное по поверхности свечение плиток. Температура рабочей поверхности матрицы достигала большой величины, например, при W = 5,9 квт, a = 1,12 величина T = 1650К. Поскольку T > T, данный режим горения со временем приводил к развитию перегревной неустойчивости. С увеличением коэффициента избытка воздуха температура поверхности матрицы уменьшалась, и обеспечивался устойчивый режим надповерхностного горения. Обеднение смеси до a = 1,23 и выше обеспечивало нормальный режим горения при W = 5,6 квт, в то время как при повышении мощности горения до W = 8,7 квт перегревая неустойчивость горения возникала и при a = 1,27. Ниже кривой 2, при больших значениях a и малых мощностях горения W радиационный режим горения затухал. При сильном разбавлении смеси воздухом (вплоть до a = 1.53) светились только нижние слои плиток благодаря эффекту радиационной обратной связи.

Проанализируем энергетические возможности ИК горелки с углубленной объемной матрицей. На основе уравнения баланса энергии может быть найдена зависимость средней температуры поверхности матрицы при изменении удельной мощности горелки *w*<sub>0</sub>:

$$w_0 = \frac{\varepsilon\sigma(T^4 - T_0^4)}{(1 - \frac{T - T_0 + \Delta T}{T_0 - T_0})\gamma} ,$$

где  $T_0$  – начальная температура смеси,  $\sigma$  – постоянная Стефана –Больцмана,  $T_a$  адиабатическая температура горения,  $\Delta T$  – разница между температурой фронта пламени и поверхности матрицы,  $\varepsilon$  – эффективный коэффициент черноты матрицы. Видно, что при  $\gamma > 1$  одинаковая температура поверхности матриц достигается при более низкой удельной мощности горелки с объемной матрицей.

Для обеспечения устойчивой работы глубокой керамической матрицы в радиационном режиме надповерхностного горения и выравниванию температуры поверхности по высоте могут быть применены следующие приемы:

 Профилирование внутренней полости матрицы, обеспечивающее изотермический режим работы излучающей поверхности. По-видимому, профиль поверхности будет близок к профилю поверхности эллипсоида. В этом случае увеличивается поток излучения в пространство из нижних слоев матрицы.

- Распределение тепловой нагрузки по высоте матрицы таким образом, чтоб удельная мощность горения увеличивалась с высотой. Это может быть достигнуто распределенной проницаемостью перфорированной плитки, т.е. уменьшением числа каналов на единицу поверхности или их диаметра в направлении нижних слоев матрицы.
- 3. Регулирование температуры рабочей поверхности матрицы по высоте путем распределения состава смеси. В нижние слои матрицы, там где максимальный эффект положительной обратной радиационной связи, поступает обедненная смесь с пониженной температурой горения. И наоборот, в верхние слои матрицы, там где минимальный эффект положительной обратной радиационной связи, поступает обогащенная смесь с повышенной температурой горения.
- 4. Установка радиационного экрана из металлической сетки при использовании однородной обедненной смеси. В полости матрицы вблизи выходного сечения, там где эффект положительной обратной радиационной связи минимален, может быть установлен дополнительный радиационный экран из металлической сетки, который повысит температуру поверхности и обеспечит в данной области матрицы радиационный режим горения бедной смеси.

Возможны и другие приемы, например, использование плиток с распредсленным рельефом поверхности по высоте матрицы. В нижних слоях матрицы поверхность может быть без рельефной, гладкой, что уменьшит эффективную и илучательную способность поверхности.

Установка в верхней части матрицы металлической сетки размером 60x80x55 мм с шагом ячейки 1 мм в качестве радиационного экрана привела к устойчивому и однородному по высоте горению при бедных и сверх бедных смесях вплоть до  $\alpha = 1,68$ . Например, при мощности горения W = 5 квт (удельная тепловая нагрузка  $w_0 = 110$  квт/м<sup>2</sup>) для смеси с  $\alpha = 1,6$  температура обрат-

ной стороны боковых плиток матрицы составляла 470К, дна – 375К при радиационной температуре излучающей поверхности матрицы T = 1070К. Для смеси с  $\alpha = 1,68$  температура обратной стороны боковых плиток составляла 460К, дна матрицы 370К при радиационной температуре излучающей поверхности матрицы T = 1040 К.

#### Анализ продуктов сгорания

Были проведены измерения концентрации окислов азота и монооксида углерода в продуктах сгорания смеси варьируемого состава при различных режимах работы горелки. Все измерения проводились в центре выходного сечения матрицы. При работе матрицы вблизи перегревной неустойчивости при высокой температуре рабочей поверхности концентрации данных окислов оказалась достаточно низкими. При мощности горения W = 5,9 квт, что соответствует удельной тепловой нагрузке матрицы  $w_0 = 135$  квт/м<sup>2</sup>, при  $\alpha = 1,25$  и температуре рабочей поверхности T = 1340 К концентрации СО и NO<sub>x</sub> не превышали 3 ppm. При изменении состава смеси от почти стехиометрического до бедного при мощности горения W = 7,1-7,5 квт ( $w_0 = 160-170$  квт/м<sup>2</sup>) концентрации оки слов NO<sub>x</sub> и СО монотонно снижались: NO<sub>x</sub> от 10 до 2.5 ppm и CO от 5 до 1.5 ppm (табл. 3).

Таблица 1

α	1,05	1,1	1,2	1,3	1,4
NO <sub>x</sub> , ppm	10	8	6	3,5	2,5
CO, ppm	5	4	2,3	2	1,5

Были проведены сравнительные эксперименты с плоской матрицей при горении смеси около стехиометрического состава при  $\alpha > 1$ . Мощность горелки составляла 1–1,4 квт, температура поверхности матрицы 1100–1200 К. Забор продуктов для анализа проводился на высоте 30 мм от поверхности матрицы над ее центром. Типичные значения концентрации окислов СО и NO<sub>x</sub> при

удельной тепловой нагрузке w<sub>0</sub> = 100-140 квт/м<sup>2</sup> находились в пределах 20-50 ррт для окиси углерода и порядка 10 ррт для окислов азота.

# Режим подповерхностного горения, пути его стабилизации

Рабочая область горения смесей на поверхности плоской перфорированпой матрицы ограничена температурным диапазоном излучающей поверхности. Нижний предел, равный примерно 950К для природного газа представляет температуру, при которой происходит зажигание горючей смеси на горячей поисрхности. Верхний предел температуры ~ 1200–1300К определяется изменением теплового баланса на рабочей поверхности матрицы, приводящим к проинкновению пламени внутрь каналов, т.е. возникновению подповерхностного горения с развитием тепловой неустойчивости процесса. Вглубь матрицы распространяется тепловая волна и за характерное время прогрева t<sub>p</sub> на обратной гороне матрицы достигается температура воспламенения смеси ~ 950 К. При полицине матрицы  $\delta \approx 1$  см, коэффициенте температуропроводности материала матрицы  $\chi \sim 0.01$  см<sup>2</sup>/сек, характерное время  $t_p \sim k\delta^2/\chi \sim 5 - 10$  мин, где k = 2-5 - 10миирический коэффициент. Зона горения при подповерхностном горении пасполагается внутри матрицы и в зависимости от скорости потока газовой смеси или теплопотерь на обратной стороне плиток матрицы может перемещаться или быть неподвижной [18]. В последнем случае потоки тепла из зоны •имических реакций равны сумме потоков тепла, втекающих во "внешнюю" область, то есть:

$$\left| \frac{dT}{dx} \right|_{+} + \lambda \frac{dT}{dx} \right|_{+} = \rho u a \ O = c \rho u (T - T)$$

пде x – координата,  $\rho$  и c — плотность и удельная теплоемкость газовой смеси соответственно, u – ее скорость,  $a_0$  – концентрация горючего в смеси, Q – тепловой эффект реакции,  $\lambda$  – эффективная величина коэффициента теплопроводпости перфорированной керамики [18].

Выражение для стоячей «свободной» волны горения есть:

$$(\rho V)^2 = \frac{\lambda \rho \beta}{c} \frac{RT_a^2}{E(T_a - T_o)^2} 2e^{-\frac{E}{RT_a}}$$

Здесь V – скорость стоячей волны горения, R – газовая постоянная, E – энергия активации, z – предэкспоненциальный множитель,  $\beta$  – отношение объема пор к полному объему пористой керамики. При величине  $\rho u = \rho V$  в потоке наблюдается стоячая волна превращения. Малое изменение потока приводит эту волну в движение. При увеличении потока выше  $\rho V$  волна движется по потоку, при уменьшения потока - против потока. Движение по потоку приводит к повышению максимальной температуры горения выше адиабатической величины, а движение против потока - к понижению ниже адиабатической температуры. Если движение происходит по потоку, то волна горения выйдет за пределы выходного сечения. По этой причине поток газа, превышающий критическую величину  $\rho u > \rho V$ , приводит к неустойчивым режимам. В этом случае внутри матрицы не может быть стационарного сгорания газовой смеси. Если же поток меньше критического  $\rho u < \rho V$ , то волна горения может быть остановлена путем увеличения тепловых потерь в направлении ее распространения.

Предел перегревной неустойчивости для плоских керамических матриц снижается, если над поверхностью матрицы установлен сетчатый металлический радиационный экран. Экран повышает температуру рабочей поверхности матрицы на 50–100 градусов, причем температура поверхности увеличивается с уменьшением живого сечения сетки. Предел возникновения перегревной неустойчивости по тепловой нагрузке для типичных плоских керамических плиток с сеткой – экраном составляет примерно 160 квт/м<sup>2</sup> при сжигании смеси природного газа с воздухом стехиометрического состава. В объемной матрице температура рабочей поверхности на 100–300К выше температуры поверхности плоской матрицы благодаря внутреннему радиационному самовоздействию, поэтому вопрос возникновения перегревной неустойчивости становится актуальным.

В матрице простейшей геометрии, выполненной в виде углубленного прямоугольного колодца, может быть существенное изменение температуры

поверхности по высоте. В нижней части матрицы вблизи дна излучение практически заперто, в то время как вблизи выходного сечения излучение свободно выходит в окружающую среду. Вследствие этого нижняя часть матрица может перегреваться, что приводит к возникновению в ней перегревной неустойчивости горения, в то время как верхняя часть матрицы может работать в нормальном режиме или даже с отрывом пламени.

Для стабилизации подповерхностного горения, предотвращения развития перегревной неустойчивости необходимо устроить дополнительный сток тепла с обратной стороны матрицы или уменьшить подвод радиационный энергии на рабочую сторону матрицы.

При работе горелки обратная сторона плиток матрицы охлаждается путем принудительной конвекции втекающей в матрицу газовой смесью и путем излучения. Оценим тепловые потоки с обратной стороны плиток матрицы для исследуемой горелки при мощности горения 10 квт в условиях перегрева матрицы, близкого к предельному, т.е. при температуре обратной стороны плиток  $T_b \sim 900$  К. В момент критического перегрева матрицы экспериментально зарегистрированная температура корпуса горелки  $T_w$  составляла 540 К при промежутке между стенками корпуса горелки и плитками матриц 16–20 мм.

Условие баланса энергии на обратной стороне матрицы может быть представлено в виде:

$$\lambda \frac{dT}{dx} = c\rho u(T_b - T_0) + \sigma(\varepsilon_s T_b^4 - k\varepsilon_w T_w^4),$$

где  $\varepsilon_{s}$ ,  $\varepsilon_{w}$  – коэффициенты излучения керамики и корпуса горелки соответственно. Первый член правой части данного выражения отражает конвективный поток тепла с обратной стороны матрицы в зону горения в предположении, что поступающая в каналы матрицы свежая смесь прогревается до температуры  $T_{b}$ . Второй член представляет собой разность радиационных потоков с поверхности плиток на стенку и в обратном направлении. Параметр k примерно равен отношению площадей излучающих поверхностей корпуса горелочного устройства и матрицы. Оценки дают значение конвективного потока тепла 1.5–2 квт при мощно сти горения ~ 10 квт. Примерно такой же величины суммарная мощность ра диационного потока с поверхности матрицы. Мощность радиационного потока со стороны стенки корпуса, нагретого до температуры  $T_w = 540$ K, на обратную поверхность матрицы ~ 0,25–0.3 квт. Такой же поток излучается и в окружающее пространство.

Если охлаждать корпус горелки, т.е. поддерживать постоянной и низкой температуру  $T_w \sim T_0$ , то можно сместить границу перегрева плиток, т.е. увеличить согласно вышеприведенному уравнению градиент температуры на по верхности обратной стороны матрицы за счет уменьшения мощности радиационного потока корпуса. Конечно, эта величина в значительной мере будет зави сеть от излучательной способности внутренней поверхности корпуса горелки и, в некоторой степени, от промежутка между поверхностью плиток матрицы и корпусом горелки.



Рисунок 8. Изменение со временем температуры обратной стороны боковой плитки матрицы при охлаждении водой корпуса горелки мощностью W = 5,7 квт,  $\alpha = 1,1$  (1) ), W = 5,6 квт,  $\alpha = 1,27$  (2); с помощью контактного теплообменника при W = 5 квт,

α = 1,29, q<sub>w</sub> = 24,7 мл/сек (3); с включением теплообменника в момент времени *t* = 5 мин (стрелка а) при W = 5 квт, α = 1,31, q<sub>w</sub> = 3,3 мл/сек (4) и без включения теплообменника (5).

В эксперименте охлаждение корпуса горелка осуществлялось проточной водой. Для определения количества тепла, отводимого от корпуса горелки, измерялась температура и расход воды во время работы горелки. Эксперименты показали эффективное влияние охлаждения корпуса горелки на стабилизацию режима работы горелки (рис. 8).

Поток тепла от корпуса горелки в воду составил 2–3% от мощности горения, при этом изменение теплового баланса привело к снижению температуры обратной стороны поверхности матрицы. Горелка мощностью 6–10 квт на смеси почти стехиометрического состава работала устойчиво, без развития перегревной неустойчивости до критического уровня. При мощности горелки W 5,7 квт,  $\alpha = 1,1$  (кривая 1) температура обратной стороны матрицы составина 690 K, а для бедной смеси при W = 5,6 квт,  $\alpha = 1,27$ ,  $T_b = 540$  K (кривая 2). Охлаждение корпуса горелки обеспечило устойчивый режим подповерхностното горения в области, заключенной между кривыми 1 и 3 (рРис. 7). В области выше кривой 3 происходило развитие перегревной неустойчивости. Чтоб предотвратить перегрев плитки необходимо в предельном случае обеспечить дополнительный отвод тепла от обратной стороны ее поверхности порядка 1 вт/ см<sup>2</sup>.

Был проверен способ контактного охлаждения обратной стороны плитки матрицы. С этой целью был изготовлен небольшой теплообменник в виде изогпутой тонкостенной трубки диаметром 4 мм. Теплообменник прижимался к обратной стороне одной из плиток. При параметрах горения W = 5 квт,  $\alpha = 1,29$ и расходе воды  $q_w = 24,7$  мл/сек температура обратной стороны плитки матрицы в стационарном режиме горения составляла 520 К (рис. 8, кривая 3). Стабиличирующая роль теплообменника видна из сопоставления кривых 4 и 5. Включение теплообменника останавливает продвижение тепловой волны по матрице. Тепловая мощность ~ 50 вт (~ 0,5 вт/см<sup>2</sup>), отводимая теплообменником от обратной стороны матрицы, обеспечивала поддержание теплового баланса стабильного режима горения при мощности горелки порядка 5 квт.

Таким образом, охлаждение корпуса горелки или непосредственно обратной стороны матрицы позволяет реализовать устойчивое горение смеси, при котором фронт горения располагается под излучающей поверхностью матрицы.

Это, в принципе, дает возможность существенно увеличить удельную мощность горелки с единицы ее выходного сечения. Горелки с углубленной матрицей ввиду их конструктивной особенности, высокой тепло напряженности и экологичности могут быть перспективными при использовании их в бойлерах. Элементы теплообменника могут быть размещены внутри радиационной полости, что обеспечит компактность конструкции.

# Металлотканая матрица

ИК горелки с металлической матрицей представляют значительный интерес ввиду технологической простоты изготовления матрицы, ее прочности и возможности увеличения теплонапряженности горелки. Ранее в таких горелках в качестве металлической матрицы использовалась, как правило, двухслойная металлическая сетка. Обычно горелки работают на смеси с небольшим избытком воздуха, поэтому время жизни раскаленных сеток существенно зависит от марки стали. Применение огнестойких, но дорогих марок стали на основе Мп-Ni соединений, позволяет существенно увеличить время жизни металлической матрицы. Используя технологию тканых материалов, были разработаны MF матрицы для бойлерных установок. Такая ткань имеет упорядоченную двухмерную структуру с множеством волосков на поверхности горения. Горелки с такой плоской матрицей устойчиво работают в широком диапазоне мощности, но, главным образом, в режиме открытого плоского пламени при большом расходе газа. В ИК режиме при теплонапряженности менее 200 квт/м<sup>2</sup> их работа становится неустойчивой при значительной неоднородности горения по поверхности матрицы. Наши эксперименты показали, что изготовление объемной MF матрицы позволяет реализовать устойчивый режим горения в ИК моде в широком диапазоне мощности горения. В ИК горелке с МГ матрицей при диаметре выходного сечения горелки D = 50 мм достигнута величина удельной мощности, приведенной к площади выходного сечения горелки w<sub>1</sub>=1300-1510 квт/м<sup>2</sup> при температуре излучающей поверхности 1140–1210 К и удельной теплонапряженности матрицы  $w_0 = 330 - 390 \text{ квт/m}^2$ .

### Метало прессованная матрица

В промышленности широко используются высокотемпературные фильтры, изготовленные из тонкой, структурировано или хаотически расположенной прессованной проволоки. Технология, применяемая для изготовления этих фильтров, позволяет делать элементы разнообразной сложной формы. Образцы пилиндрической формы (рис. 4, г) из нихромовой проволоки с равномерной прехмерной структурой и размером пор порядка 0,05–0,1 мм обладает достагочной прочностью, эластичностью и высокой огнестойкостью. В принципе, они могут быть использованы для создания объемной матрицы ИК горелки (рис. 9).



Рисунок 9. Работа горелочных устройств с объемной метало прессованной матрицей (а, б) и вид матрицы с теплообменником (в)

На основе этих элементов были изготовлены объемные матрицы двух тинов: однослойная толстостенная матрица и комбинированная двухслойная матрица с тонкостенным метало прессованным вкладышем, помещенным в оболочку из проницаемой керамики. Пористость прессованного материала составляла 0,7–0,85.

Рассмотрим сначала параметры горелки с однослойной толстостенной матрицей, изготовленной в виде цилиндра с плоским дном из такого же материала.

Результаты экспериментов показали, что МП матрица, также как и МF матрица, в принципе, может быть успешно использована в ИК горелке и обеспечить ее устойчивую работу в широком диапазоне мощности (60–400 квт/м<sup>2</sup>), если размер пор не превышает примерно 0.3 мм. Однако ввиду большого гидравлического сопротивления толстостенной МП матрицы требуется инжектор повышенного давления с принудительной подачей воздуха. Горелки с тонкой (~ 3 мм) МF матрицей работают и с инжектором низкого давления. Горелки с МП матрицей с более крупным размером пор работают неустойчиво. Это связано с тем, что «гладкая» поверхность МП матрицы не имеет стабилизаторов горения, которыми являются металлические волосики MF-матрицы или образующиеся микро вихри в керамической канальной матрице.

Для успешного применения объемной МП матрицы в ИК горелке с инжектором низкого давления необходимо существенно уменьшить гидравлическое сопротивление матрицы (за счет увеличения пористости и уменьшения толщины стенки). Для организации устойчивого горения на внутренней поверхности матрицы требуется создать стабилизаторы горения, например, в виде металлических волосков как в МF матрицах или изготавливать матрицы с рифленой внутренней поверхностью. Возможны и другие технические решения.

В отличие от керамических и металлических МF матриц МП матрицы обладают высоким коэффициентом температуропроводности. Объемная конструкция матрицы приводит к запиранию значительной части излучения в полости, и благодаря возникновению обратной радиационной связи существенно повышается температура поверхности внутри полости. При высокой температуре рабочей поверхности возможно проникновение волны горения внутрь тела матрицы и воспламенения газа на ее обратной стороне. Регулирование температуры рабочей поверхности матрицы для обеспечения устойчивой работы горелки при заданной тепловой нагрузке может быть осуществлено несколькими способами. Один из них – использование бедных смесей. С увеличением коэффициента избытка воздуха температура поверхности матрицы уменьшается, и реализуется режим нормального надповерхностного горения. Однако, при малой

мощности горелки горение становится неравномерным и неустойчивым. Разрыхление внутренней поверхности МП матрицы на глубину ~ 0,5–1 мм приволит к устойчивому горению при низкой мощности горения  $w_0$ ~ 40–60 квт/м<sup>2</sup>. В предельном случае при сильном разбавлении смеси воздухом (вплоть до  $\alpha \sim 1,6$ ) нормальное надповерхностное горение газа и эффективное излучение поверхности происходит только в нижней части полости, там, где реализуется максимальная радиационная обратная связь. В верхней части матрицы из-за сильного снижения температуры радиационное поверхностное горение переходит в обычный конвективный режим. Проблема длительного и устойчивого режима горения аналогична рассмотренной выше проблеме горелки с керамической матрицей.

Таблица 4

N₂	Q <sub>g</sub> , л/мин	<i>W</i> , квт	w <sub>0</sub> , квт/м <sup>2</sup>	<i>w</i> <sub>1</sub> , квт/м <sup>2</sup>	<i>Т</i> , К	a	CO, ppm	NO <sub>x</sub> , ppm
1	2	1,2	120	400	1060	~1	1,6	1,9
2	2,7	1,6	160	530	1230	~1	2,9	2,5
3	3,8	2,3	230	770	1420	~1,3	12,9	8,2
4	3,8	2,3	230	770	-	1,6	8,5	1,0
5	3,85	2,3	230	770	1340	0,9	22,6	4,1
6	3,88	2,33	233	772	1282	1,23	2,2	2,1
7	4	2,4	240	800	1450	~1	13,6	9,8
8	4	2,4	240	800	1440	~1	6	6,4
9	4	2,4	240	800	-	0,09	1,7	2,4
10	4,7	2,6	260	860	1300	~1	2,2	1,9
11	4,7	2,6	260	860	1390	~1	1,2	2,7

В табл. 4 представлены результаты экспериментов с объемной МП матрицей. Внутренний диаметр матрицы примерно 60 мм, глубина 36 мм, толщина стенок и донной части 10 мм. Площадь рабочей поверхности  $S_0 = 100 \text{ см}^2$ , площадь выходного сечения матрицы  $S_I = 30 \text{ см}^2$ . Для подготовки горючей смеси

использовался смеситель длиной 100 мм с принудительной подачей воздуха. В опытах 9–11 длина смешения была увеличена вдвое.

Результаты экспериментов показывают, что в ИК горелке с объемной МП матрицей возможна организация горения смесей природного газа с воздухом при температуре матрицы порядка 1300 К при  $w_1 < 1000$  квт/м<sup>2</sup> с минимальной концентрацией окислов азота и окиси углерода в продуктах сгорания порядка 2–10 ppm.

#### Матрица с теплообменником

Увеличение мощности горения приводит к перегреву матрицы и воспламенению смеси с ее обратной стороны. Эксперименты с дополнительным охлаждением обратной стороны МП матрицы показали возможность создания мощных теплонапряженных горелок (с удельной выходной мощностью w<sub>1</sub>~2000 квт/м<sup>2</sup>) применительно к бойлерам, камерам сгорания газотурбинных установок (ГТУ). В данных горелках реализуется режим подповерхностного горения, когда фронт волны горения располагается внутри тела матрицы на определенном расстоянии от поверхности. Положение фронта горения устойчиво по отношению к газовому потоку. Случайное смещение его к высокотемпературной излучающей поверхности увеличивает скорость пламени, т.е. возвращает фронт горения вниз по потоку, смещение же фронта в сторону охлаждаемой обратной стороны матрицы уменьшает скорость пламени, т.е. опять возвращает его на прежнее место вверх по потоку. Фотография МП матрицы со спиральным теплообменником представлено на рис. 9, в. Теплообменник был изготовлен из тонкостенной трубки из нержавеющей стали диаметром 4 мм, свитой в спираль диаметром 80 мм. Теплообменник плотно прижимался к обратной стороне матрицы. Высота спирали теплообменника из восьми витков равнялась высоте матрицы.

В табл. 5 представлены результаты экспериментов с горелкой с МП матрицей со спиральным теплообменником. Дно матрицы было выполнено глухим. Внутренний диаметр МП матрицы составлял 60 мм, глубина 68 мм, толщина

матрицы 10 мм. Площадь излучающей поверхности  $S_0 = 128 \text{ см}^2$ ,  $S_1 = 28 \text{ см}^2$ . Отношение площадей  $\gamma = S_0/S_1 = 4,57$ . Расход воды в теплообменнике составлял 3,54 см<sup>3</sup>/сек, что обеспечивало отвод примерно 10% тепла от полной мощности горения. В опытах 6–9 внутрь матрицы для увеличения температуры поверхности была вставлена цилиндрическая нихромовая сетка с ячейками 1х1 мм, диаметром D = 50 мм.

Таблица 5

N₂	<i>Q<sub>в</sub>,</i> л/мин	<i>W</i> , квт	<i>w</i> 0, квт/м <sup>2</sup>	<i>w</i> <sub>1</sub> , квт/м <sup>2</sup>	<i>T</i> , K	α	CO, ppm	NO <sub>x</sub> , ppm
1	5	3	234	1070	1434	1,1	2,7	3
2	6,7	4	312	1420	1530	0,92	16,2	6,5
3	6,7	4	312	1420	-	1,07	13,1	4,6
4	6,7	4	312	1420	-	1,16	7,7	3,6
5	9,8	5,9	460	2106	1540	1	7,5	3,8
6	9,8	5,9	460	2100	1540	1	7,5	3,8
7	10	6	468	2142	1420	1,25	6,9	2,2
8	10,13	6,07	474	2166	1370	1,14	14,9	2,7
9	10,74	6,4	503	2300	1395	1,16	-	+

Горелка с теплообменником устойчиво работала в режиме подповерхностного горения длительное время при мощности горения до 6 квт. Достигнута максимальная удельная мощность горения  $w_I = 2300$  квт/м<sup>2</sup>.

### Двухслойная комбинированная матрица

Анализ проведенных экспериментов показал, что перегрева матрицы при большой мощности горения без применения теплообменника можно избежать при конструктивной доработке матрицы и системы газораспределения. Наиболее опасным участком с точки зрения перегрева матрицы является боковая придонная область. Здесь достигается максимальная локальная температура поверхности. Температура дна матрицы оказывается на 50–100°С ниже температуры боковой поверхности благодаря более интенсивному охлаждению втекающим в горелку газовым потоком. Возможные пути решения проблемы обеспечения длительного стационарного и устойчивого режима горелки без применения дополнительного теплоотвода:

- Обеспечение равномерного охлаждения обратной стороны матрицы холодной смесью за счет оптимального газораспределения. Использование матрицы с глухим теплоизолированным дном.
- Переход от простейшей цилиндрической конструкции матрицы к матрице с расчетным профилем (типа фары), обеспечивающим изотермичность излучающей поверхности.
- Использование комбинированной двухслойной матрицы, внутренний слой которой представляет собой тонкостенный МП вкладыш, а внешний слой – теплоизолятор из проницаемой керамики.

Применение комбинированной двухслойной матрицы позволяет локализовать фронт горения при смене режима горения на границе двух слоев. Использование матрицы с глухим дном позволяет лучше охлаждать придонную часть матрицы и обеспечивает большую интенсивность и равномерность охлаждения обратной стороны боковой поверхности матрицы по всей ее высоте втекающим газовым потоком. Для обеспечения устойчивости горения в надповерхностном режиме горения следует использовать тонкостенный МП вкладыш с разрыхленной или рифленой рабочей поверхностью (рис. 4, г).

С учетом рекомендаций 1 и 3 для сравнительных испытаний были изготовлены двухслойные комбинированные матрицы с рабочим и глухим дном. Матрицы состояли из пористого МП вкладыша толщиной примерно 3 мм с рифленой рабочей поверхностью. Вкладыш размещалась в полости теплоизолирующей оболочки цилиндрической формы из пенокерамики с замкнутыми порами толщиной 15 мм. Для обеспечения подвода газа к МП вкладышу в стенках керамического теплоизолятора равномерно по всей его поверхности проделывались отверстия толщиной 0,5 мм с расстоянием между отверстиями 5 мм. На расстоянии от дна матрицы, равном примерно 1/3 глубины полости, размещались две термопары. Одна – в зазоре между МП вкладышем и теплоизолято-

ром, другая – с наружной стороны керамической теплоизоляционной оболочки. В матрице с рабочим дном последнее было выполнено в виде МП -диска толщиной 10 мм. В другом случае на дне размещалась теплоизолирующее покрытие из непроницаемой пенокерамики толщиной 5 мм, на которую укладывалась отражающая пластина из нихромовой фольги толщиной 0,5 мм.

Результаты сравнительных экспериментов приведены в Таблицах 6 и 7. В табл. 6 представлены экспериментальные данные работы горелки с двухслойной матрицей с рабочим дном, МП вкладыш которой имел разрыхленную поверхность. Внешний диаметр вкладыша 70 мм, глубина 70 мм, рабочая площадь излучающей поверхности  $S_0 = 192$  см<sup>2</sup>,  $S_1 = 38$  см<sup>2</sup>,  $\gamma = 5$ .

Таблица 6

N⊵	<i>Q</i> <sub>8</sub> , л/мин	₩, квт	W <sub>0</sub> , Квт/м <sup>2</sup>	₩ <sub>1</sub> , квт/м <sup>2</sup>	<i>T</i> , K	a	CO, ppm	NO <sub>x</sub> , ppm
1	4,63	2,8	146	730	1585	0,91	30,5	9,7
2	4,63	2,8	146	730	1498	1,04	2,5	10,6
3	4,63	2,8	146	730	1342	1,29	2,7	2,4
4	4,63	2,8	146	730	1416	1,04	4,5	3,5
5	7,81	4,7	245	1225	1635	1,25	2,8	2
6	8,3	5	260	1300	Максимальный устойчивый режим			

При работе горелки происходил прогрев МП вкладыша до критической температуры, так как входящая горючая смесь не способна охладить обратную сторону вкладыша, и фронт горения проникал внутрь вкладыша. Происходил переход от режима надповерхностного горения к подповерхностному (рис. 10). Со временем фронт горения локализовался на границе слоев. Температура обратной стороны проницаемой керамической оболочки существенно увеличилась.



Рисунок 10. Изменение температуры на обратной стороне МП вкладыша (1), на обратной стороне проницаемой керамической оболочки (2) и на излучающей стороне МП матрицы (3). На 9-ой минуте – переход от надповерхностного горения к подповерхностному. Q<sub>x</sub> = 4,63 л/мин, α = 1,04, W = 2,8 квт.

В табл. 7 представлены результаты экспериментов, в которых использовалась двухслойная комбинированная матрица с рабочим дном (вариант 1) и закрытым дном (варианты 2–5). Параметры матрицы: внутренний диаметр 64 мм, толщина МП вкладыша 3 мм, глубина 70 мм с рабочим дном, площадь излучающей поверхности  $S_0 = 141 \text{ см}^2$ ,  $S_I = 32 \text{ см}^2$ ,  $\gamma = 4,4$ . В случае глухого дна глубина матрицы уменьшалась до 58 мм, так как дно закрывалось теплоизолирующей пластиной и отражателем. В данном варианте  $S_0 = 117 \text{ см}^2$ ,  $S_I = 32 \text{ см}^2$ ,  $\gamma = 3,6$ .

Та**б**лица 7

N	$Q_{g}$ , л/мин	W, квт	W0, KBT/M <sup>2</sup>	<i>w</i> <sub>1</sub> , квт/м <sup>2</sup>	Т, К	a
1	4,63	2,8	200	880	1470	1,2
2	5,58	3,35	286	1000	1300	1,0
3	2,67	1,6	137	480	1150	1,12
4	6,8	4,1	350	1225	1300	1,25
5	10,7	6,4	550	1970	1306	1

Сравнение результатов экспериментов демонстрирует важность организации оптимального газораспределения по поверхности матрицы. В случае матрицы с рабочим дном (вариант 1) значительная часть газового потока проходит через дно матрицы, интенсивно охлаждая его, в то время как боковая часть матрицы перегревается из-за недостаточного охлаждения. Даже при относительно небольшой мощности горелки 2,8 квт происходит перегрев поверхности матрицы, приводящий к подповерхностному режиму горения. Температура излучающей поверхности достигает высокого значения 1500 К.

При закрытом дне матрицы весь газовый поток проходит через боковую поверхность матрицы, что приводит к ее более интенсивному охлаждению. Температура излучающей поверхности не превосходит 1300 К даже при высокой мощности горелки 6,4 квт при коэффициенте избытка воздуха 1, что соответствует удельной тепловой нагрузке на рабочую поверхность 550 квт/м<sup>2</sup>. Критические условия перехода в режим подповерхностного горения не достигаются, и матрица работает устойчиво в режиме надповерхностного горения. Удельная мощность  $w_i$  достигает почти 2000 квт/м<sup>2</sup>.



Рисунок 11. Матрица с глухим дном. Изменение температуры на обратной стороне рифленой МП матрицы (1), на обратной стороне проницаемой керамической оболочки (2) и на излучающей стороне МП матрицы (3). На 18-ой и 32-ой минутах осуществлялось изменение мощности горения.

Следует отметить, что с увеличением мощности горения температура обратной стороны матрицы падает (рис. 11), так как возрастает скорость газового потока и, следовательно, эффективность охлаждения обратной стороны матрицы. Температура теплозащитного слоя не превосходит 500–520К при мощности горения 3–4 квт, температура наружной стенки горелки не превышает 320– 330К.

Таким образом показано, что в ИК горелке с объемной матрицей из керамики или прессованной металлической проволоки возможна организация устойчивого горения смесей природного газа с воздухом при удельной мощности с единицы выходного сечения горелки до 1000–2000 квт/м<sup>2</sup>. Концентрация окислов азота и окиси углерода в продуктах сгорания может быть снижена до величины 2–10 ppm. Горелки с МП матрицей ввиду их компактности, высокой тепло напряженности, экологичности и возможностью выдерживать много цикловую работу могут быть перспективными для использования их в производственных процессах и для бытовых целей. Достижение высокой мощности устройства ~ 1 Мвт может быть обеспечено модульной конструкцией горелочного устройства. Для сужения диаграммы направленности излучения МП матрицы могут быть легко выполнены по специально спрофилированной форме.

# ИК горелка с объемным излучателем для бытовой газовой плиты

Ранее предпринимались попытки использовать ИК горелки с плоской керамической матрицей или плоскую сетчатую горелку в качестве нагревательных устройств в бытовых газовых плитах. Однако, несмотря на явные преимущества по экологическим и экономическим характеристикам по сравнению с горелками открытого пламени данные конструкции оказались неработоспособными из одного существенного недостатка. Открытая плоская излучающая рабочая поверхность (сетка или проницаемая керамика) легко подвержена загрязнению вследствие случайного попадания на нее органической пищи. Образование коксового остатка на раскаленной матрице приводит к выходу ее из

строя. Керамическая матрица в отличие от металлической обладает дополнительными недостатками – слабой механической и термической прочностью. Она легко растрескивается при попадании воды на ее раскаленную поверхность.

Для того, что бы преодолеть эти недостатки была выбрана конструкция ИК нагревателя на основе ИК горелки с объемным излучателем. В конструкции данной горелки рабочей поверхностью является внутренняя боковая поверхность излучателя цилиндрической формы. Донная часть горелки выполняется глухой с теплоизоляцией и с металлическим радиационным отражателем. В донной части может быть предусмотрено сливное отверстие. Рабочая излучающая поверхность может быть изготовлена из толстой перфорированной ленты. Наиболее уязвимый для загрязнения элемент – первичный сетчатый цилиндрический излучатель оказывается надежно защищенным от загрязнения прочным рабочим излучателем. Цилиндрическое расположение излучателей существенно снижает вероятность их случайного загрязнения. Конструкция горелки разборная, поэтому при загрязнении рабочего излучателя или донного радиационного отражателя они могут быть легко очищены от загрязнения, а в случае необходимости и заменены.

Был изготовлен прототип ИК горелки на основе металлических элементов. В качестве первичного излучателя была использована металлическая сетка. Рабочим (вторичным) излучателем была перфорированная металлическая лента.

Горелка была выполнена компактной и работала с инжекционным смесителем длиной 170 мм, в котором длина зоны постоянного сечения составляла 70 мм при диаметре 20 мм. Диаметр корпуса горелки 105 мм, высота горелки 42 мм. Толщина радиационного отражателя 0,6 мм. Первичный излучатель изготовлялся из нихромовой сетки с ячейкой 0.6 мм диаметром  $D_m = 80$  мм, глубиной H = 25мм. Излучающая вставка была выполнена в виде цилиндра из перфорированной нихромовой фольги и имела диаметр  $D_v = 62$  мм. Площадь поверхности первичной сетки составляла  $S_0 = 63$  см<sup>2</sup>.

Как известно, эффективность работы двухсетчатых металлических ИК горелок зависит от относительной величины живого сечения ( $S_{\infty}$ ) вторичного излучателя, где  $S_{\infty}$  равно отношению суммарной площади проходных отверстий к полной площади излучателя. Для плоских горелок оптимум  $S_{\infty}$  равен примерно 0.5–0.6. В перфорированном излучателе из фольги отверстия могут располагаться как симметричными параллельными рядами, так и в шахматном порядке, при этом  $S_{\infty}$  есть функция диаметра отверстий и размера перегородки между отверстиями. В рассматриваемой конструкции горелки вторичный излучатель был изготовлен из пластины нихрома толщиной 0,6 мм с шахматным расположением отверстий. При диаметре отверстий 4 мм, размере перегородки между ними 1 мм, излучатель имел живое сечение около 0,6. Живое сечение первичного сетчатого излучателя горелки составляло 0,56. Общий вид горелки представлен на фотографии рис. 12.



Рисунок 12. Фотография горелки с инжскционным смесителем в сборе.

В экспериментах проводилось измерение концентрации окислов езота и окиси углерода в продуктах сгорания непосредственно в выходном сечении горелки.



Рисунок 12. Зависимость параметров ИК горелки от мощности горения. Сопло инжектора 0,6 мм.

Результаты измерений параметров горелки представлены на рис. 13. Диаметр сопла инжектора был выбран 0,6 мм. При таком диаметре сопла максимальная мощность горения ограничивалась 1000 вт. Давление городского газа в магистрали составляло около 150 мм водяного столба. С увеличением мощности горения растет температура вторичного излучателя, достигая 720°С при величине W = 0,9 квт. Пропорционально температуре излучающей вставки  $T_u$  увеличивается содержание окислов азота NOx в продуктах сгорания в пределах от 0.5 ppm до 5 ppm при изменении температуры излучателя от 500 до 720°С. Изменение концентрации окисла углерода имеет монотонный характер. Минимальное значение около 2,5 ppm достигается при мощности горения около 1 квт. С уменьшение температуры горения концентрация СО увеличивается, так как в данной конструкции горелки также параметр H/D. < 1, т.е. полость не достаточно глубокая и окисление СО до СО<sub>2</sub> не успевает завершиться в полости при невысокой температуре. При уменьшении расхода газа и мощности горения W < 0,55 квт горение происходило вблизи предела устойчивости, в результате чего резко увеличивалось количество окиси углерода.

Температура корпуса горелки находилась в пределах 50-70°С. Оценим сторонние тепловые потери горелки. Эти потери складываются из радиационных и конвективных и составляют:

$$W_{s} = \varepsilon \sigma T_{\kappa}^{4} S_{\kappa} + \alpha_{l} S_{\kappa} \Delta T_{l}$$

где  $\varepsilon$  – излучательная способность поверхности корпуса горелки,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $S_{\kappa}$  – площадь излучающей поверхности корпуса горелки,  $\alpha_t$  – коэффициент теплопередачи при свободной конвекции,  $\Delta T$  – перепад температур между корпусом горелки и окружающей средой. Оценки дают, что для максимального значения  $\varepsilon = 1$  при  $\alpha_t = 4$  вт/м<sup>2</sup> град, температуре корпуса горелки  $T_{\kappa} \sim 400$ K с площадью излучающей поверхности  $S_{\kappa} \sim 200$  см<sup>2</sup> величина  $W_s \approx 20$  вт, что составляет примерно 2% от мощности горения.



Рисунок 14. Зависимость параметров ИК горелки от мощности горения; Сопло инжектора 1,1 мм.

Увеличение сопла инжектора до 1,1 мм привело к увеличению максимальной мощности горения и температуры излучающей вставки (рис. 14). Это связано с тем, что состав смеси приблизился к стехиометрическому, в то время как при сопле инжектора диаметром 0,6 мм смесь была обедненной. С увеличением температуры горения увеличилось содержание окислов азота в продуктах сгорания, максимально до 15 ppm при W = 1,9 квт. Концентрация окиси углерода не превышала 10 ppm при мощности горения W > 0,52 квт.

Были проведены сравнительные калориметрические эксперименты по эффективности нагрева воды в кастрюле на плите «Гефест» и с использованием данной горелки. Кастрюля объемом 3 л наполнялась 1,1 л воды и нагревалась до температуры 80°С. Измерялась температура воды в зависимости от времени нагрева и общий расход газа Δ*Q*.



Рисунок 15. Зависимость расхода газа от мощности горелки газовой плиты «Гефест» (1) и ИК горелки (2). Черными прямоугольниками отмечены результаты для ИК горелки со смесителем с принудительной подачей воздуха.

Результаты сравнительных экспериментов (рис. 15) показали, что при нагреве воды от 18 до 80°С на газовой плите «Гефест» при мощности горения 1250 вт требуется около 9 мин и 17,5 литров газа. При нагреве такого же количества воды от 18 до 80°С с помощью ИК горелки требуется около 6,7 мин и 14 литров газа. Экономия топлива при этом составляет (17.5–14)/17.5 = 0,2, т.е. 20%. При мощности горения W = 1600 вт экономия топлива достигает 30%. Отметим, что, начиная примерно с мощности 1квт, расход газа на нагрев воды на газовой плите «Гефест» растет пропорционально мощности горения и достигает  $\Delta Q = 27$  литров при мощности W = 2350 вт.

Оценка КПД газовой плиты «Гефест» при мощности горения 1250 вт, выполненная с учетом массы нагреваемой воды и массы кастрюли, дает значение 48,4%. Соответствующий КПД ИК горелки составляет 60,4%.

Были выполнены сравнительные эксперименты с ИК горелкой при замене инжекционного смесителя на удлиненный смеситель с принудительной подачей воздуха. Применение смесителя с принудительной подачей воздуха позволило провести эксперименты в широком интервале изменения мощности горения при фиксированном составе смеси, близком к стехиометрическому. В области W < 1600 вт заметных отличий в результатах экспериментов не обнаружено (рис. 15), что свидетельствует о хорошей эффективности инжекционного смесителя. При W > 1600 вт с дальнейшим увеличением мощности разность в потреблении газа горелками еще более увеличилась.

Таким образом, предварительные результаты работы продемонстрировали возможность использования ИК горелки с объемным излучателем в качестве эффективного нагревательного устройства в бытовых плитах. Горелки такого типа могут найти применение и для решения ряда других технологических задач в быту и промышленности, там, где первостепенными проблемами являются уменьшение вредных выбросов в атмосферу и экономия расхода газа.

## Макеты горелочных устройств

На основе проведенных исследований были сконструированы и изготовлены некоторые макеты горелочных устройств с объемными матрицами для практического использования и модельных экспериментов.

Портативная газовая плита с матрицей из металлических элементов, работающая на пропан – бутановой смеси, имеет максимальную мощность 1,8 квт и глубину регулирования по мощности 5. (рис. 16).



Рисунок 16. Портативная газовая плита

Мощная ИК горелка с матрицей из металлических элементов имеет максимальную мощность 15 квт. Она может быть использована в промышленном производстве для нагрева и сушки разнообразных объектов. Обладает направленностью ИК-излучения в ближней зоне воздействия. (рис. 17).



Рисунок 17. ИК горелка для технологических целей 144


Рисунок 18. Горелочное устройство с термоэлектрическим преобразователем

На рис. 18 представлена ИК горелочное устройство из металлической сетки к термоэлектрическому преобразователю GT-150 и конструкция преобразователя в сборе с горелочным устройством. Мощность горелочного устройства 1,5 квт, КПД преобразования тепловой энергии в электрическую ~ 10%/

Используя модульный принцип конструирования, могут быть изготовлены компактные горелочные устройства с объемными сотовыми матрицами болыйой мощности ~ 100-500 квт.



Рисунок 19. Схема камеры сгорания модельной ГТУ и фотографии горелочного устройства с модульной объемной матрицей.

Образец модульного устройства для экспериментального исследования модельной камеры сгорания газотурбинной установки приведен на рис. 19. Представленное на фото горелочное устройство позволяет сжигать углеводородно – воздушные смеси очень бедного состава. Благодаря пониженной температуре горения концентрация окислов азота в продуктах сгорания не превышает 5–10 ppm.

### Матрицы из высокопористой металлической пены

Предварительные эксперименты с объемными матрицами из высокопористой металлической пены (ВМП) показали перспективность этого материала. Было интересно провести детальное исследование горение природного газа в такой объемной матрице и сравнить экологические параметры горения для матриц из керамики и ВМП в плоском и объемном вариантах. Основным объектом исследования была объемная матрица из высокопористой металлической пены, изготовленной из хромаля. Хромаль представляет собой жаростойкий сплав на основе железа, содержащий 17–30% Сг и 4,5-6,0% Аl. Сплав имеет плотность 7,15–7,30 г/см<sup>3</sup> и выдерживает рабочие температуры до 1400°С. Изготовленные из хромаля материалы широко распространены в технике и применяются в виде проволоки и ленты для изготовления нагревательных элементов высокотемпературных электрических печей.

В НЦ ПМ совместно с ЗАО «Гидромашсервис» разработан способ получения высокопористых материалов из жаропрочных сплавов, в том числе и хромаля [16]. Изготовлены образцы высокопористого хромаля со средним диаметром ячеек менее 1 мм и количеством пор до 34 на линейный дюйм (рис. 20). Пористость материала составляет 93–96 %, плотность -- от 0,5 до 0,85 г/см<sup>3</sup>.

Сравнительные эксперименты с плоской и объемной матрицами, изготовленными из ВМП, проводились с использованием горелочного устройства, выполненного в виде прямоугольного или цилиндрического корпуса, на котором (или в котором) закреплялась испытываемая матрица (рис. 20). Плоская матрица изготавливалась в виде пластины размером 142х92 мм и толщиной 8 мм. Ее

рабочая поверхность  $S_0$  составляла 130,6 см<sup>2</sup>. Объемная матрица склеивалась в виде шестигранника из ВМП пластин размером 40х80х8 мм, суммарная площадь которых составляла 192 см<sup>2</sup>. С учетом ширины склеивающих швов площадь выходного сечения матрицы  $S_I = 48 \text{ см}^2$  (отношение  $\gamma = S_0/S_I = 4$ ).



Рисунок 20. Фото образца высокопористого хромаля, из которого изготовлялись ВМП матрицы.

На глухое дно матрицы, выполненное из теплоизолятора, помещалась тонкая отражающая пластина из нихрома. Эффективность горения в объемной ВМП матрице интересно было сравнить с результатами для объемной матрицы, изготовленной из стандартной керамики. Поэтому были проведены сравнительные эксперименты с проницаемой объемной керамической матрицей толщиной 12 мм, пронизанной каналами диаметром 1 мм, с  $S_0 = 144$  см<sup>2</sup>,  $S_i = 42$  см<sup>2</sup> (параметр  $\gamma = 3,4$ ).

### Результаты экспериментов с ВМП матрицами

Проведены исследования поверхностного горения с использованием ВМП матриц в широком диапазоне изменения расхода смеси и коэффициента избытка воздуха  $\alpha$  (от  $\alpha = 1$  до 2). Максимальная мощность горения достигала 6

квт (ограничивалась пропускной способностью газопровода). Вблизи стехиометрии при  $\alpha = 1-1,1$  устойчивое горение на поверхности плоской матрицы наблюдалось в диапазоне удельной мощности  $w_0 = 15-45$  вт/см<sup>2</sup>, при этом равномерное свечение всей поверхности происходило в более узкой области тепловых нагрузок  $w_0 = 25-40$  вт/см<sup>2</sup>. При  $w_0 < 25$  вт/см<sup>2</sup> на поверхности матрицы появлялись темные пятна и полосы, по-видимому, связанные с неравномерностью истечения газа из матрицы при его малом расходе из-за внутренней неоднородности пористой структуры. При удельной мощности горения w<sub>0</sub> около 15 вт/см<sup>2</sup>, свечение матрицы практически отсутствовало. При  $w_0 > 40$  вт/см<sup>2</sup> поверхность матрицы раскалялась до ярко оранжевого цвета и с увеличением мощности горения появлялись языки сначала желтого, а затем и голубого пламени. Свечение поверхности становилось неоднородным, что также связанно с возникновением неравномерности истечения газа из-за внутренней неоднородности пористой структуры и неравномерности распределения смеси по поверхности обратной стороны матрицы при ее большом расходе. С увеличением тепловой нагрузки температура рабочей поверхности матрицы Т<sub>т</sub> монотонно увеличивалась от  $T_m = 800$ К при  $w_0 = 15$  вт/см<sup>2</sup> до  $T_m = 1100$ К при  $w_0 = 45$  вт/см<sup>2</sup>. Соответственно, температура обратной стороны матрицы Т, изменялась от 400 до 360К, т.е. с увеличением скорости потока смеси происходило более сильное охлаждение обратной стороны матрицы.

При исследовании горения в объемной ВМП матрице наблюдалось равномерное свечение ее внутренней поверхности в диапазоне удельных тепловых нагрузок  $w_0 = 6 - 30$  вт/см<sup>2</sup>. В этом диапазоне  $w_0$  происходило устойчивое поверхностное горение, при этом достигнутое максимальное значение  $w_0$  ограничивалась лишь пропускной способностью газопровода. Часть излучения раскаленной поверхности матрицы запиралось внутри ее полости, что приводило к Увеличению температуры излучающей поверхности. С увеличением тепловой нагрузки температура поверхности матрицы монотонно увеличивалась от  $T_m = 1200$ К при  $w_0 = 6$  вт/см<sup>2</sup> до  $T_m = 1600$ К при  $w_0 = 30$  вт/см<sup>2</sup>. Соответственно, температура обратной стороны матрицы  $T_6$  изменялась от 600 до 550К, т.е. с увеличением скорости потока происходило более сильное охлаждение обратной стороны матрицы. Удельная мощность горения на единицу выходного сечения  $w_i = w_{0}$  достигала  $w_i = 160$  вт/см<sup>2</sup>.



Рисунок 21. Зависимость температуры рабочей (1, 3) и обратной стороны матрицы (2, 4) от коэффициента избытка воздуха для объемной ВМП матрицы при w<sub>0</sub> = 22–25 вт/см<sup>2</sup> (1, 2) и для плоской матрицы (3, 4) при w<sub>0</sub> = 26–27 вт/см<sup>2</sup>.

С увеличением степени разбавления горючей смеси воздухом температура рабочей поверхности как плоской, так и объемной матриц в интервале a = 1-1,6 падала (рис.21), радиационный поток уменьшался. Разбавление смеси воздухом до a = 1.4 при  $w_0 = 26-27$  вт/см<sup>2</sup> приводило к исчезновению радиационного режима горения на поверхности плоской матрицы, в то время как в объемной матрице наблюдалось устойчивое горение в ИК - моде при  $w_0 = 22-25$  вт/см<sup>2</sup> вплоть до a = 1,55, ограниченному сверху пропускной производительностью воздушного тракта установки. Во всех случаях при увеличении *а* происходило падение температуры обратной стороны матриц примерно пропорционально уменьшению температуры  $T_m$ .

Температура рабочей поверхности объемной матрицы может быть уменьшена, если внести внутрь полости матрицы элемент, частично поглощающий запертое там излучение. Были проведены эксперименты, в которых в качестве такого элемента использовалась тонкая, свитая в спираль металличе-

ская трубка, по которой прокачивалась охлаждающая вода. Диаметр трубки из нержавеющей стали составлял 4 мм, диаметр спирали из 5 витков равнялся 55 мм, высота спирали – 45 мм. Часть излучения в полости матрицы поглощалась стенками трубки без переизлучения. Другая часть излучения отражалась от стенок трубки или проходила между витками спирали, при этом эффективный коэффициент пропускания элемента составлял 55%. При расходе воды до 30 мл/сек, ее нагрев не превышал 20°С при мощности горения до W = 5 квт. Из Таблицы 8 следует, что при горении смеси при  $\alpha = 1 - 1,1$  температуры рабочей поверхности матрицы  $T_m$  и ее обратной стороны  $T_b$  уменьшались примерно на 250 и 140 К соответственно. Мощность  $W_t$ , отводимая нагретой водой, составляла при этом 0,25–0,33 от полной мощности горения.

Таблица 8

<i>w</i> <sub>0</sub> , вт/см <sup>2</sup>	w1, BT/CM <sup>2</sup>	W/W	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>
9	46	0,31	1010	480
16	64	0,33	1300	410
30	120	0,25	1350	360

Таким образом, размещая своеобразный теплообменник с заданной проницаемостью для излучения в полости объемной матрицы, можно регулировать тепловой режим матрицы. Это очень важно для объемных метало – прессованных и керамических матриц, склонных к перегреву при больших тепловых нагрузках из-за высоких значений эффективного коэффициента температуропроводности материала.

Были проведены измерения концентраций монооксида углерода и окислов азота в продуктах сгорания смесей варьируемого состава при различных режимах горения в плоской и объемной матрицах. Во всех случаях наблюдался рост количества монооксида углерода и окислов азота с увеличением удельной мощности горения (рис. 22 а, б). Для плоской ВМП матрицы при минимальной величине тепловой нагрузки  $w_0 = 10$  вт/см<sup>2</sup> концентрация СО равнялась примерно 25 ppm. При  $w_0 = 40$  вт/см<sup>2</sup> концентрация СО достигала 60 ppm. В объемных матрицах соответствующие значения монооксида углерода были существенно ниже. Наименьшая концентрация CO = 3 ppm наблюдалась для объемной керамической матрицы при  $w_0 = 10$  вт/см<sup>2</sup>. Для окислов азота наблюдалась обратная картина – их концентрация в объемной матрице несколько выше. При термической природе образования окислов азота это может быть объяснено неравновесностью процесса. В объемной матрице может происходить увеличение концентрации NOx в сторону достижения равновесия, поскольку продукты сгорания определенное время пребывают в полости матрицы при высокой температуре и не разбавляются окружающим воздухом. Концентрации окислов азота в объемной керамической матрице близки к соответствующим значениям для плоской ВМП матрицы, хотя также несколько выше.



Рисунок 22. Зависимость концентрации монооксида углерода (а) окислов азота (б) от удельной мощности горения при α = 1 – 1.05 для плоской (1), объемной (2) ВМП матриц и объемной керамической (3) матрицы. Шкала w<sub>1</sub> приведена для объемной ВМП матрицы.

При разбавлении стехиометрической смеси воздухом при тепловой нагрузке  $w_0 = 10,4-10,5$  Вт/см<sup>2</sup> концентрация СО для плоской матрицы возрастала с увеличением  $\alpha$  (рис. 23, а), в то время как для объемных матриц (ВМП и керамической) наблюдалось существенное ее падение практически до нуля при  $\alpha$ = 1,8. Это разница связана с увеличением кинетической полноты горения в условиях более длительного пребывания реагентов в области высокой температуры в полости объемной матрицы по сравнению с быстрым радиационным и конвективным охлаждением газа над поверхностью плоской матрицы.



Рисунок 23. Зависимость концентрации монооксида углерода (a) и окислов азота (б) в продуктах сгорания от коэффициента избытка воздуха при w<sub>0</sub> = 10.4 – 10.5 вт/см<sup>2</sup> для плоской ВМП матрицы (1), объемной (2) ВМП (п) и керамической (0) матриц.

Для окислов азота наблюдалась падение их концентрации в обоих случаях (рис. 23, б) с увеличением параметра  $\alpha$ . При этом количество NOx в продуктах сгорания для плоской ВМП матрицы было несколько выше по сравнению с величиной для объемных ВМП и керамической матриц, но с увеличением  $\alpha$  при  $\alpha > 1.2$  это различие исчезает. По-видимому, это связано с изменением механизма образования окислов азота. Для очень бедных смесей доминирующим становится «prompt» – механизм [5] по сравнению с термическим.

Схожая картина наблюдалась при горении разбавленных воздухом смесей при более высоких тепловых нагрузках. Однако, для плоской матрицы при соответствующем увеличении ее температуры концентрация СО уменьшалась с увеличением  $\alpha$  (рис. 24, а), подобно зависимостям для объемных ВМП и керамической матриц. Наименьшая концентрация монооксида углерода при  $w_0 = 20$ ~21.8 вт/см<sup>2</sup> была в при горении смеси в объемной керамической матрице (~1 ррт при α > 1,4). Наибольшая концентрация СО достигалась при горении смеси на поверхности плоской ВМП матрицы.



Рисунок 24. Зависимость концентрации монооксида углерода (а) и окислов азота (б) в продуктах сгорания от коэффициента избытка воздуха при w<sub>0</sub> = 20–21,8 вт/см<sup>2</sup> для плоской ВМП матрицы (1), объемной (2, 3) ВМП (□) и керамической (○) матриц.

Зависимость NOx( $\alpha$ ) (рис. 24, б) при  $w_0 = 20-21.8$  вт/см<sup>2</sup> аналогична зависимости при меньшей тепловой нагрузке (рис. 22, б), хотя соответствующие значения окислов азота были более высокими. Это объясняется более высокой температурой продуктов сгорания при увеличении мощности горения. Отметим, что во всех случаях концентрация NOx была очень низкой NOx < 10 ppm при  $\alpha > 1,15$ .

На первый взгляд удивительным является тот факт, что разница в величине концентрации окислов азота для плоской и объемных матриц является незначительной, в то время как температуры их рабочих поверхностей существенно отличаются. Температура поверхности объемной ВМП матрицы превосходит примерно на 500К температуру поверхности плоской ВМП матрицы во широком диапазоне изменения величины  $\alpha$  (рис. 21). На рис. 25 представлены зависимости NOx( $T_m$ ), из которых видно, что сопоставимые значения концентраций NOx для плоских и объемных матриц достигаются в разных областях

температур их рабочих поверхностей. На рис. 25а кривая 2 обобщает экспериментальный результат для объемных ВМП (y = 4) и метало – прессованной (y = 3,3) матриц. На рис. 25б кривая 2 построена по имеющимся экспериментальным данным для объемных керамических матриц (y = 3,4,2,5).



Рисунок 25. Зависимость концентрации окислов азота от температуры рабочей поверхности плоской (1), и объемной (2) металлических (а) и керамических (б) матриц. Точки ◊, □ – эксперимент настоящей работы. Точки 0: (а) – данные для метало – прессованной матрицы [13]; (б) - для керамической матрицы [14].

Анализ представленных данных указывает на то, что механизм образования окислов азота в широком диапазоне исследованных параметров горения является термическим, причем образование NOx определяется температурой фронта пламени, которая должна не сильно отличаться для случаев плоской и объемной матриц. Более высокая температура рабочей поверхности объемной матрицы связана, в основном, с рекуперацией энергии ИК-излучения. Очевидно, что для детального анализа механизма образования окислов азота (а также и Углерода) необходимо решать полную газодинамическую задачу с набором кинетических уравнений. Для горения газовой смеси над поверхностью плоской проницаемой керамической матрицы были выполнены соответствующие численные расчеты и найдена температура фронта пламени, которая, как, оказалось, превышает температуру рабочей поверхности матрицы на 600 -800К [5, 6, 19]. Однако, основные параметры горения и определяющие параметры процесса можно найти, используя более простой физический подход к задаче.

### Модель расчета

Значения температур рабочей поверхности, фронта пламени, а также обратной стороны плоской и объемной матриц можно оценить из рассмотрения баланса энергии, тепловых потоков и условия стационарности пламени.

Уравнения баланса тепла над рабочей поверхностью матрицы в пренебрежении сторонними потерями есть:

$$Ga_{0}Q = Gc(T_{a} - T_{0}) = Gc(T_{f} - T_{0}) + S_{0}\varepsilon\sigma(T_{m}^{4} - T_{0}^{4})/\gamma \qquad (1)$$

Здесь  $G = \rho_0 U_0 S_0$  – массовый расход газовой смеси,  $\rho_0$ ,  $U_0$  – плотность и скорость смеси на входе в матрицу соответственно,  $a_0$  - концентрация компонента, находящегося в недостатке, Q - энергия, выделяющаяся при его полном сгорании,  $T_a$  – адиабатическая температура горения,  $T_0$  - начальная температура смеси,  $T_m$  – температура рабочей поверхности матрицы при наличии теплопотерь,  $T_f$  - температура фронта пламени (уходящих продуктов сгорания), c - эфективная теплоемкость газа,  $\sigma$  - постоянная Стефана-Больцмана в законе излучения черного тела,  $\varepsilon$  – коэффициент черноты излучающей поверхности,  $a_0 = 1/(1+9.5\alpha)$ . Коэффициент  $\gamma$  больше единицы для объемной матрицы и  $\gamma = 1$  для плоской.

Условие баланса потоков тепла на обратной стороне матрицы может быть записано в следующем виде:

$$\lambda_{s} S_{\theta} \varphi_{\theta} = Gc \left( T_{b} - T_{\theta} \right) + R_{b}, \qquad (2)$$

где  $\lambda$  - эффективный коэффициент теплопроводности матрицы,  $\varphi_b$ ,  $T_b$  – градиент температуры и температура обратной стороны матрицы соответственно,  $R_b$ – радиационные потери. При  $T_m >> T_b$  этими потерями можно пренебречь.

Значение  $\varphi_0$  может быть найдено из решения уравнения теплопроводности для матрицы в предположении равенства температур газовой смеси и матрицы в любом произвольном сечении поперек потока газа [1]:

$$\frac{d^2T}{dx^2} - a\frac{dT}{dx} = 0$$
 (3)

Здесь x – координата, отсчитываемая от обратной стороны матрицы,  $a = \frac{U_0}{\chi \eta} = \frac{w_0}{a_0 Q \chi \eta}, \quad \chi = \frac{\lambda}{c \rho_0}$  - приведенный коэффициент температуропроводности,

 $\eta$  – коэффициент объемной пористости матрицы (относительная плотность матрицы). Величина  $\lambda_* = \lambda_0(1 - \eta)$  для матрицы, пронизанной каналами, и  $\lambda_* = \lambda_0(1 - \eta)/3$  – для пористой матрицы [16],  $\lambda_0$  - коэффициент теплопроводности материала матрицы.

Граничные условия:  $T = T_b$  при x = 0,  $T = T_m$  при x = H, где H – толщина матрицы. Уравнение (3) может быть использовано для объемной матрицы, если ее характерный поперечный размер намного превышает толщину H.

Из решения (3) следует выражение для градиента температуры:

$$\varphi_0 = \frac{b(T_m - T_\delta)}{exp(bH) - 1} , \quad (4)$$

где  $b = \frac{w_0}{a_0 Q \chi \eta}$ . Решая (2) совместно с (4), найдем выражение для температуры  $T_b$ :

$$T_b = \frac{T_m + T_0[exp(bH) - 1]}{exp(bH)}, \quad (5)$$

При горении пламя частично проникает в каналы (поры) на рабочей поверхности матрицы. В стационарном состоянии скорость фронта пламени U<sub>f</sub> связана следующим образом со скоростью газового потока U<sub>g</sub> в каналах :

$$U_{g} = \frac{w_{o}}{a_{o}Q\eta} \frac{T_{m}}{T_{o}} = U_{f} \quad (6)$$

Учитывая предварительный подогрев газовой смеси в каналах (порах) матрицы, с учетом [2, 3, 20, 21] запишем выражение для скорости фронта пламени следующим образом:

$$U_{j} = U_{a} (T_{m} / T_{b})^{n} \exp\left[-\frac{E}{2R}\left(\frac{I}{T_{j}} - \frac{I}{T_{a}}\right)\right]$$
(7)

Здесь R – газовая постоянная,  $U_a = 35$  см/с, n = 2, E = 51000 ккал/моль для смеси природного газа с воздухом [20, 21].

Из выражений (1) и (7) следует соотношения, связывающие величины  $w_{0,k}$  $T_{m}$ ,  $T_{f}$ :

$$w_{0} = \frac{\mathcal{E}\sigma(T_{m}^{4} - T_{0}^{4})(T_{a} - T_{0})}{(T_{o} - T_{f})\gamma} = a_{0}Q\eta_{s}U_{a}(T_{m}/T_{0})^{n-1}\exp\left[-\frac{E}{2R}\left(\frac{1}{T_{f}} - \frac{1}{T_{a}}\right)\right], \quad (8)$$

где  $\eta_s$  – коэффициент «живого сечения» рабочей поверхности матрицы. Величина  $\eta_s = \eta$  для перфорированной матрицы, пронизанной каналами;  $\eta_{r,MO-}$  жет быть меньше  $\eta$  для пористой матрицы.

Преобразуем уравнения (8), (1), (5) и запишем их в безразмерном виде:

$$\theta_{m}^{4} = l + \beta_{i}\theta_{m}^{n-1}\theta_{a}^{4} exp\left[-B\left(\frac{\theta_{a}}{\theta_{f}}-1\right)\right]\left(\frac{\theta_{a}-\theta_{f}}{\theta_{a}-1}\right)$$
$$= \frac{(\theta_{a}-1)}{\beta_{i}\theta_{a}^{4}}\frac{(\theta_{m}^{4}-1)}{(\theta_{a}-\theta_{f})}$$
$$\theta_{b} = \frac{\theta_{m} + exp(w\beta_{2}) - 1}{exp(w\beta_{2})}$$

Здесь  $\overline{w} = \frac{w_a}{U_a a_a Q \eta_i}$  и  $B = \frac{E}{2RT_a}$ . Видно, что значения функций  $\theta_m(\overline{w})$  и  $\theta_f(\overline{w})$ 

для различного типа матриц из разного материала для данного горючего газа определяются одним входным параметром  $\beta_l = \frac{U_a a_b Q_T \eta_l}{\varepsilon \sigma T_a^*}$ , причем для объемных матриц с высотой, сопоставимой с характерным поперечным размером, величина  $\varepsilon \approx 1$  независимо от излучательной способности материала матрицы. Значения функции  $\theta_b(w)$  определяются двумя входными параметрами  $\beta_l$  и  $\beta_l = \frac{HU_a}{r}$ .

### Результаты расчетов

Результаты расчетов удовлетворительно описывают эксперимент (рис. 26) для плоских и объемных ВМП матриц, а также матриц из перфорированной каналами керамики. В расчетах использовались значения параметров, соответствующих эксперименту. Для керамических матриц:  $H = 1,2 \, 10^{-2}$  м,  $\varepsilon = 0,8, \gamma = 3,4, \chi = 8,6 \, 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $\eta_s = \eta = 0,4$ . Для пористых металлических матриц:  $H = 8 \, 10^{-3}$ 

м,  $\varepsilon = 0.9$ ,  $\gamma = 4$ ,  $\chi = 3,2 \, 10^{-4} \, \text{м}^2/\text{c}$ ,  $\eta_s = 0.4$ ,  $\eta = 0.96$ . Остальные параметры:  $\alpha = 1,1$ ,  $Q = 36 \, \text{Мдж/M}^3$ ,  $T_a = 2400 \, \text{K}$ . Из графиков видно, что значения температур рабочей поверхности и обратной стороны объемной матрицы превышают соответствующие величины для плоской матрицы из-за дополнительного радиационного потока внутри полузамкнутой полости. Однако температура фронта пламени в полости объемной матрицы оказывается ниже при одинаковой величине удельной мощности горения  $w_0$ . Как следует из (7) и (8), температура фронта пламени является слабой логарифмической функцией от отношения  $w_0/T_m$ . Более высокое значение  $T_m$  для объемной матрицы приводит к снижению величины  $T_f$ . Однако, из-за слабой функции  $T_f = f(w_0/T_m)$  разница в температурах фронта пламени для плоской и объемных матриц незначительна, и с увеличение мощности горения на порядок, например, с 5 до 50 вт/ см<sup>2</sup> температура  $T_f$  возрастает лишь на 20%.



Рисунок 26. Зависимость температуры рабочей поверхности матриц (1, 3) и фронта плямени (2,4) от приведенной удельной мощности горения для плоской (1, 2) и объемной (3, 4) ВМП (а) и керамической (б) матриц. Кривые – расчет, точки ◊, ° – эксперимент настоящей работы, □ – данные [1, 3]; а) ВМП плоская (β<sub>1</sub> = 0,26) и объемная (0,94) матрица; б) Керамическая плоская (β<sub>1</sub> = 0,29) и объемная (0,8) матрица.



Рисунок 27. Изменение радиационного КПД в зависимости от приведенной удельной мощности горения для плоской (1) и объемной (2) ВМП матриц.

В свою очередь, снижение температуры фронта пламени должно приводить к увеличению радиационного КПД объемной матрицы R по сравнению с плоской, несмотря на уменьшение площади источника излучения (рис. 27). С увеличением удельной мощности горения  $w_0$  при возрастании температуры  $T_f$ . величина R монотонно уменьшается. Температуры фронта пламени и рабочей поверхности для плоских и объемных ВМП и керамических матриц соответственно оказались близкими, поскольку отличие в соответствующих параметрах  $\beta_1$  было небольшим.

Зависимость температуры обратной стороны матриц от тепловой нагрузки более сильная (рис. 28), с максимумом в области  $w_0 \sim 5$  вт/см<sup>2</sup>. В области  $w_0 < 5$  вт/см<sup>2</sup> при слабом потоке втекающей в матрицу холодной смеси температура  $T_b$  увеличивается с ростом мощности горения из-за недостаточного охлаждения. При  $w_0 > 5$  вт/см<sup>2</sup> с увеличением расхода смеси охлаждение обратной стороны матриц становится эффективным, при этом температура  $T_b$  снижается с ростом  $w_0$ . Из-за дополнительного увеличения температуры рабочей поверхности объемной матрицы температура ее обратной стороны соответственно выше по сравнению с плоской матрицей. Увеличение параметра  $\beta_2$  в два раза для объемной ВМП матрицы приводит к незначительному росту температуры  $T_b$ .



Рисунок 28. Зависимость температуры обратной стороны плоской (1) и объемной (2) матриц от приведенной удельной мощности горения. (a) – ВМП матрица, β<sub>2</sub> = 8,83, (б) – керамическая матрица, β<sub>2</sub> = 4,87. Кривые – расчет, точки – эксперимент настоящей работы.

Предложенный подход к анализу тепловых режимов горения в матрицах различной конфигурации и из разного материала может быть полезным. Он может объяснить некоторые особенности образования вредных примесей в продуктах сгорания. Например, видно, что увеличение разницы в концентрации окислов азота для объемной и плоской матрицы при возрастании  $w_0$  связано с соответствующим отличием в температурах фронта пламени. Однако, для полной и достоверной интерпретации зависимостей концентраций СО и NOx в продуктах сгорания от величин  $w_0$ ,  $\alpha$  и геометрических параметров объемных матриц, необходимо решать соответствующие уравнения химической кинетики.

### Заключение

Исследование поверхностного горения газа в ИК горелочных устройствах показали перспективность использования объемных проницаемых матриц для

экологически чистого сжигания природного газа. В качестве наиболее подходящего материала для матриц может быть выбрана высокопористая металлическая пена, обладающая хорошими механическими и термическими характеристиками, при этом позволяющая обеспечить устойчивое горение в горелочных устройствах при высоких значениях тепловых нагрузок ~ 30–40 вт/см<sup>2</sup>. Определены экологические параметры горения на различных режимах работы горелок. Показано, что концентрация окислов азота и окиси углерода в продуктах сгорания может быть снижена до 2–10 ppm. Показано, что в горелке с объемной матрицей возможна организация горения газовых смесей с удельной мощностью с единицы выходного сечения горелки до 2000 квт/м<sup>2</sup>. Достигнута глубина регулирования по тепловой мощности до 5. Показана более высокая эффективность работы горелочных устройств с объемной матрицей по сравнению с горелками открытого пламени бытовой газовой плиты. Экономия газа может достигать 30–50%.

Предложена модель расчета температур фронта пламени, рабочей и обратной стороны матрицы на основе рассмотрения баланса энергии, тепловых потоков и условия стационарности пламени. Проведенные расчеты удовлетворительно описывают экспериментальные результаты.

### Литература:

- 1. Брюханов О.Н. Радиационно-конвективный теплообмен при сжигании газа в перфорированных системах. Л.: ЛГУ, 1977. С. 238.
- Брюханов О.Н., Крейнин Е.В., Мастрюков Б.С. Радиационный газовый нагрев. Л.: Недра, 1989. С. 296.
- 3. Родин А.К. Газовое лучистое отопление. Л.: Недра, 1987. С. 191.
- Cristo F., Krishnamoorthy L. An experimental and numerical study of IR emission from a porous radiant burner. Report DSTO-TR-1157, Australia. 2001. P. 28.
- 5. Bouma P.H., Goey L.P.H. // Combustion and flame. 1999. V. 119. P. 133.
- 6. Nemoda S., Trimis D., Zivkovic G. Thermal Science. 2004. V.8. №1. P. 3.

- Toniato G., Zambon A., Lovato A., Tomasetto M., Mazaccavallo G. Metallic mat gas. 29<sup>th</sup> Meeting on Combustion: Pisa. June 14-17. 2006. P. I3.1.
- Cookson E.J., Cowan R.L. Metal foam radiant burner. Patent USA N20080227044. 2007.
- Волков Э.П., Поливода А.И., Поливода Ф.А. // Известия Академии наук. Энергетика. 2002. №1. С. 3.
- Шмелев В.М., Марголин А.Д. Радиационная горелка. Патент РФ N2151957. 2000.
- 11. Шмелев В.М., Марголин А.Д. // Хим. Физика. 2000. Т.19. №5. С.36.
- 12. Шмелев В.М. // Газовая промышленность. 2007. № 11.
- 13. Шмелев В.М. // Газовая промышленность. 2008. № 5. С.74.
- 14. Шмелев В.М. // Газовая промышленность. 2008. № 4.
- Golombok M., Prothero A., Shirvill L., Small L. // Combustion Science and Technology. 1991. V.77. P. 203.
- Анциферов В.Н., Храмцев В.Д., Поливода А.И., Волков Э.П., Цой Г.А., Бевз А.П. // Перспективные материалы. 2008. №6. С. 1.
- Волков Э.П., Поливода А.И., Поливода Ф.А. // Известия Академии наук. Энергетика. 2005. №36. С. 9.
- Шмелев В.М., Марголин А.Д., Крупкин В.Г. Горение перемешенной газовой смеси в каталитической радиационной горелке. Химическая физика, 1998, т.17, N5. с. 81.
- Krittacom B., Kamiuto K. // J. Thermal Science and Technology. 2009. V.4, № 1. P.13.
- Основы горения углеводородных топлив. Под ред. Л.Н.Хитрина и В.А.Попова. М.: ИЛ, 1960. С.664.
- 21. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. М.:МУ, 1957. С. 442.

# ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША.

(Чернавский П.А., Панкина Г.В.,

Московский государственный университет, Химический факультет)

Металлнанесенные катализаторы на основе металлов подгруппы железа широко используются в промышленном катализе. Исследованию этих катали. заторов посвящено громадное число работ, тем не менее, число публикаций по этой теме не убывает. Во многом этот интерес обусловлен запросами промышленности, т.е. задачами повышения активности и селективности катализаторов. в частности, в таких ключевых процессах, как гидрирование СО. Проблемы, с которыми сталкиваются исследователи, как правило, вызваны сравнительно высокой реакционной способностью малых частиц металлов подгруппы железа и их оксидов, прежде всего это относится к процессам взаимодействия металлов и их оксидов с носителем. Кроме того, указанные металлы в высокодисперсном состоянии легко взаимодействуют с реакционной средой, что позволяет говорить о широком спектре топохимических процессов, протекающих в металлнанесенных катализаторах. К таким процессам, в частности, относятся окисление металлов следовыми количествами кислорода, карбидирование, часто сопровождающее превращение одноуглеродных молекул, образование нитридов и сульфидов и т. д. Очевидно, что при разработке эффективных каталитических процессов необходимо иметь по возможности исчерпывающую информацию о топохимических реакциях, сопровождающих каталитический процесс и зачастую ведущих к изменению как активности, так и селективности. Современные методы исследования топохимических процессов в системах, содержащих наночастицы, не всегда позволяют получить достаточно надежные данные о кинетике и механизме этих процессов. Применение магнитных методов оказалось весьма эффективным для решения многих проблем, связанных с металлнанесенными катализаторами на основе металлов ферромагнетиков (Fe, Co, Ni) [1].

Самостоятельную задачу представляет собой определение дисперсности или размера частиц рассматриваемых металлов в катализаторах на их основе. Электронная просвечивающая микроскопия высокого разрешения, которая, в принципе, позволяет непосредственно измерять размеры частиц, а также получать распределение частиц по размерам, не всегда применима к рассматриваемым объектам и дает удовлетворительные результаты только в случае таких носителей как углеродные материалы или силикагель. Методы определения размеров частиц нанесенных металлов, основанные на рассеянии рентгеновского излучения, также не всегда позволяют решить задачу о распределении частиц металла по размерам, особенно в тех случаях, когда искомое распределение не одномодальное. Однако методы магнитной гранулометрии позволяют во многих случаях решить эту задачу.

### Техника эксперимента

Для исследования катализаторов, содержащих металлы ферромагнетики (Fe, Co, Ni), чрезвычайно информативен оказался метод вибрационного магнитометра [2, 3].





На рис. 1 приведена принципиальная схема такой установки. Исследуемый образец катализатора массой от 1 до 50 мг неподвижно закрепляется между двумя газопроницаемыми мембранами из пористого кварца в кварцевом проточном микрореакторе, являющимся одновременно измерительной ячейкой вибрационного магнитометра. Такая конструкция магнитометра позволяет регистрировать любые химические процессы сопровождающиеся изменением намагниченности исследуемого вещества.

Метод позволяет исследовать топохимические превращения ферромагнитных компонентов (Fe, Co, Ni) катализатора, как в изотермическом, так и в программируемом температурном режиме в контролируемой газовой среде в диапазоне температур от комнатной до 1000 К. Одно из важных преимуществ метода состоит в том, что температурно-программируемое восстановление (1ПВ) или окисление (ТПО), а также поверхностную реакцию (ТПР) можно остановить в любой момент путем замены реакционной среды на инертный газ и произвести измерение магнитных свойств. В свою очередь из магнитных свойств могут быть получены сведения о количестве металлической фазы, а в ряде случаев, о размере частиц металла и распределении частиц по размерам. Все это открывает широкие возможности для исследования топохимических реакций протекающих как в процессе приготовления катализаторов, так и непосредственно в каталитической реакции *in situ*. Далее на некоторых примерах будут продемонстрированы возможности магнитного метода.

### Металл-нанесенные катализаторы как системы наночастиц

Поскольку металл-нанесенные катализаторы представляют собой систему наночастиц, распределенных в пористом носителе то, прежде всего, целесообразно остановиться на некоторых необычных химических свойствах наночастиц. Необычность свойств связана с, так называемыми, «размерными эффектами». Размерные эффекты проявляются в тех случаях, когда размеры частиц соизмеримы или меньше характерной длины, фигурирующей в той или иной макроскопической теории. В физике малых частиц такие эффекты хорошо из-

вестны [4]. В химии наночастиц также известны размерные эффекты и этому вопросу посвящено значительное число работ, а наиболее важные из них достаточно полно отражены в обзоре [5]. Однако следует отметить, что в подавляющем большинстве этих работ рассматриваются частицы число атомов, в которых не превышает  $10^2$ , т. е. размер этих частиц равен или меньше 1–2 нм. Размеры частиц металла в металл-нанесенных катализаторах, как правило, существенно больше и составляет от 5 до 100 нм. Особый интерес представляют топохимические реакции, протекающие в процессе приготовления таких металлнанесенных систем, а также сопровождающих каталитические превращения и, в частности, восстановление и окисление наночастиц металла.

Вопрос о размерных эффектах в топохимических реакциях на наночастицах металлов в металл-нанесенных катализаторах в литературе практически не освещен.

Нижнюю границу размеров частиц металла можно определить исходя из следующих соображений. Расстояние между энергетическими уровнями электрона в частице металла определяется формулой  $\Box \Box_F/N$ , где  $\Box_F$  – уровень Ферми, а N – количество атомов в частице. Отсюда можно оценить N, полагая, что при комнатной температуре  $\Box = 2,5 \Box 10^{-2}$  эВ,  $\Box_F$  - порядка 10 эВ. Расчет дает N  $\Box$  400, а размер соответствующей частицы 2 нм. Частицы меньшего размера, по крайней мере, частично, утрачивают металлические свойства.

Что касается верхней границы размеров, то определение последней зависит от того какие процессы, протекающие в системе, мы примем за размернозависимые. Поскольку частицы металла в металл-нанесенных катализаторах контактируют с реакционной средой и с носителем, то, прежде всего, в качестве таких процессов мы должны рассматривать топохимические реакции на границе раздела металл/носитель и металл/реакционная среда.

Особенности химии наночастиц обусловлены, по крайней мере, двумя факторами. Это термодинамика малых частиц и кинетика реакций с участием малых частиц.

Для малой частицы применимо понятие «термодинамическая фаза», но из-за значительной доли поверхностных атомов отсутствует точная аддитивность свойств частицы по отношению к числу атомов в ней. По этой причине нарушается строгое разделение термодинамических параметров на экстенсивные и интенсивные. Например, для малых частиц, строго говоря, существуют два химических потенциала: дифференциальный  $\mu = \partial G / \partial N$  и интегральный  $\hat{\mu} = G/N$  [6], (где G – термодинамический потенциал Гиббса), причем  $\hat{\mu} - \mu \propto N^{-1/3}$ . Наночастицы обладают избыточной по отношению к массивным материалам свободной энергией. Повышенное энергосодержание приводит к сдвигам фазовых равновесий в наночастицах [7]. Кроме того, причиной изменения термодинамических свойств наночастиц в сравнении с массивным веществом являются изменения вида и границ фононного спектра, т. е. изменение функции распределения частот атомных колебаний. Уменьшение размера частиц смещает фононный спектр в область высоких частот, что в свою очередь, приводит к изменению удельной теплоемкости наночастиц по сравнению с массивной фазой [8].

Константа равновесия для гетерогенной реакции с участием наночастиц также будет зависеть от размера частиц, поскольку химический потенциал становится размерно-зависимым.

Многочисленные примеры влияния дисперсности на равновесные свойства системы широко представлены в литературе [9, 10] поэтому мы остановимся лишь на одном, важном для дальнейшего рассмотрения, аспекте термодинамики наночастиц. Речь пойдет о зависимости термодинамической реакционной способности от дисперсности.

Хорошо известно, что степень дисперсности может влиять на равновесие химической реакции:

$$-\Delta G_{A}^{0}=RT\ln(K_{d}/K),$$

где  $-\Delta G_d^b$  – изменение энергии Гиббса, связанное с изменением дисперсности, K<sub>d</sub> – константа равновесия реакции с участием дисперсных реагентов, K – константа равновесия для недиспергированных реагентов. С увеличением дисперс-

ности увеличивается активность pearentoв, а в соответствии с этим изменяется константа равновесия в ту или другую сторону в зависимости от степени дисперсности исходных веществ и продуктов реакции.

Рассмотрим с этой позиции топохимические реакции, происходящие в металл-нанесенных катализаторах. В простейшем случае это реакции окисления и восстановления наночастиц металла и оксида, соответственно. Пусть имеет место, вообще говоря, обратимая реакция:

$$Me_xO_v + H_2 \leftrightarrow Me_xO_{v-1} + H_2O$$

Можно показать [11], что в этом случае равновесный состав рассматриваемой оксидной системы, зависит как от радиуса кривизны поверхностей раздела фаз, так и от поверхностных энергий на соответствующих поверхностях. В частности, можно показать, что при восстановлении малых частиц оксида парциальное давление водорода должно превышать равновесное давление, характерное для массивных фаз. Другими словами, каждому парциальному давлению водорода соответствует критический размер частиц оксида, такой, что частицы меньшего размера не могут быть восстановлены. Аналогичные результаты были получены в работе [12]. На наш взгляд, это обстоятельство позволяет объяснить ряд экспериментальных фактов, имеющих отношение к металлнанесенным катализаторам. Так, в процессе гидрирования СО на кобальтнанесенных катализаторах наблюдается образование оксида СоО при отнощениях  $P_{H,O} / P_{H_{\parallel}}$ , не допускающих образования оксида кобальта в случае массивных фаз [13]. Из вышесказанного следует, что при исследовании систем, содержащих малые частицы (d< 100нм) или наночастицы, не всегда можно использовать константы равновесия, рассчитанные для массивных ( $r \rightarrow \infty$ ) объек-TOB.

В работе [10] нами было получено экспериментальное подтверждение приведенных выше термодинамических закономерностей. В частности показано, что параметры распределения частиц по размерам зависят от парциального давления водорода при восстановлении. Это обстоятельство заставляет поиному рассматривать результаты исследования катализаторов методом темпера-

турнопрограммируемого восстановления (ТПВ). В методе ТПВ, как правило, используется сравнительно низкое парциальное давление водорода, около 5% H<sub>2</sub> в Ar, т. е. около 37 Торр. Ранее нами было показано, что характер распределения частиц Со по размерам влияет на вид ТПВ спектра катализатора [14]. Справедливо и обратное, т. е. парциальное давление водорода, используемое в ТПВ-эксперименте, влияет на распределение частиц металла по размерам. Это обстоятельство, безусловно, следует учитывать при исследовании металлнанесенных катализаторов методом ТПВ. Энергии активации восстановления наночастиц оксидов в металл-нанесенных катализаторах, рассчитанные из неизотермических ТПВ экспериментов, в этом случае, могут существенно отличаться от энергий активаций, полученных в изотермических экспериментах при максимальных значениях парциального давления водорода.

### Железосодержащие катализаторы

Регистрация изменения намагниченности в процессе ТПВ позволяет существенно расширить наши представления о кинетике и механизме процессов восстановления нанесенных оксидов. Так в случае нанесенных оксидов железа можно наблюдать последовательное восстановление всей цепочки оксидов железа: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – FeO – Fe [15].

На рис. 2 приведена зависимость намагниченности от температуры полученная в процессе программированного нагрева катализатора  $Fe_2O_3/SiO_2$  (12 масс.% Fe на силикагеле КСК-2) в токе водорода. Поскольку температуры  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , соответствующие точкам A, B, C на рис. 2, зависят от скорости нагрева, то на оси абсцисс не указаны конкретные значения температуры, кроме температуры Кюри железа (1043 К). Пунктиром обозначены ТМК, полученные в процессе охлаждения образца от заданной температуры до комнатной.

Применяемая нами методика [16] позволяет в любой момент остановить программируемый нагрев и либо резко охладить образец, либо продолжить эксперимент в изотермическом режиме. Используя эту методику, мы показали, что образец катализатора, охлажденный по достижении температуры T<sub>2</sub>, вне за-

висимости от скорости нагрева, представляет собой Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>. Об этом свидетельствует как температура Кюри образца закаленного после достижения температуры T<sub>2</sub>, так и результаты рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии. Закаливание образца по достижении температуры T<sub>3</sub> показало, что система не обладает намагниченностью также и при комнатной температуре. Таким образом, при температуре T<sub>3</sub> образуется фаза вюстита FeO, являющаяся антиферромагнетиком. Следует отметить, что в массивных оксидах железа вюстит при этих температурах термодинамически неустойчив. В этом, по всей вероятности, проявляется размерная зависимость в данном конкретном случае. При нагревании образца выше температуры T<sub>3</sub> рост намагниченности обусловлен появлением в системе □-Fe, которое легко может быть обнаружено на рентгеновских дифрактограммах охлажденных образцов. Приведенная выше методика позволяет определять концентрации магнитных фаз в любой точке термомагнитной кривой.



Рисунок 2. Зависимость намагниченности от температуры, полученная в процессе программированного нагрева катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (12 масс.% Fe на силикагеле КСК-2) в токе водорода.

На рис. 3 приведен спектр ТПВ, где наряду с изменением намагниченности отражена скорость поглощения водорода. Интерпретация спектров ТПВ железонанесенных катализаторов часто неоднозначна из-за многостадийности процесса восстановления и взаимодействия оксидов железа с носителем, в частности, в случае SiO<sub>2</sub> с образованием силикатов [17]. Сочетание метода TПВ с непрерывным измерением намагниченности в некоторых случаях существенно облегчает задачу соотнесения пиков на TПВ спектре. Первый пик на спектре TПВ отвечает переходу  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$ , что сопровождается ростом намагниченности, поскольку магнетит ( $Fe_3O_4$ ) является ферримагнетиком. Затем наблюдается минимум намагниченности при T=540<sup>9</sup>C и соответствующий максимум скорости поглощения H<sub>2</sub> при образовании вюстита (FeO). Последующий рост намагниченности и рост скорости поглощения H<sub>2</sub> отражает процесс образования металлического железа.



Рисунок 3. Спектр ТПВ катализатора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> Жирная кривая отражает изменение намагниченности.

Магнитный метод дает дополнительную информацию о влиянии промоторов восстановления на динамику процесса. Рассмотрим влияние промоторов на примере систем  $Pt/Fe/SiO_2$  и Cu/Fe/SiO\_2. На рис. 4 и 5 приведены TTIB спектры систем  $Pt/Fe/SiO_2$  и Cu/Fe/SiO\_2 соответственно. Рис. 4 отражает эффект спилловера водорода с Pt на носитель и оксид железа. Благодаря спилловеру наблюдается существенное понижение температуры начала восстановления. Следует отметить, что степень восстановления Fe в присутствии Pt существенно выше, чем в катализаторе  $Fe_2O_3/SiO_2$ , восстановленном в тех же условиях. Поскольку средний размер частиц Fe пропорционален отношению массы Fe к удельной поверхности, то следует ожидать увеличения среднего размера частиц Fe при восстановлении в присутствии Pt. Действительно, как магнитные измерения (по величине коэрцитивной силы), так и рентгенометрическое измерение размера частиц Fe показало, что для катализатора Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> средний размер частиц составляет около 20 нм. Таким образом, наблюдается заметное увеличение среднего размера частиц Fe по отношению к катализатору Fe/SiO<sub>2</sub>, для которого эта величина составляет 15 нм.

Промотирующее влияние меди наблюдается в спектре ТПВ системы Cu/Fe/SiO<sub>2</sub>. Здесь первый пик поглощения водорода соответствует восстановлению CuO до металла и практически одновременно наблюдается начало роста намагниченности, что отражает появление в системе магнетита. В этом случае промотирующий эффект, скорее всего, нельзя отнести на счет спилловера водорода, поскольку водород адсорбируется на меди без диссоциации. Тем не менее, магнитный метод убедительно подтверждает наличие эффекта промотирования. В противоположность Pt промотирование Cu приводит к существенному увеличению удельной поверхности за счет уменьшения среднего размера частиц железа до 12–13 нм. Из рентгенометрических данных также следует, что присутствие меди в катализаторах Fe/SiO<sub>2</sub> ведет к росту микроискажений кристаллической решетки частиц железа.



Рисунок 4. Изменение намагниченности при ТПВ систем  $Pt/Fe/SiO_2$  и Fe/SiO<sub>2</sub>



Рисунок 5. Спектр ТПВ и изменение намагниченности катализатора Cu/Fe/SiO2

Применение метода измерения намагниченности в процессе ТПВ позволяет получить уникальную информацию о влиянии пористой структуры поверхности на динамику процесса восстановления. На рис. 6 приведен ТПВ спектр и изменение намагниченности в процессе ТПВ катализатора 15% Fe/SiO<sub>2</sub> на силикагеле марки C-80 (широкопиристый силикагель). Как видно из рис. уже на стадии восстановления гематита до магнетита присутствуют два пика 280 и 310 °C. Оба пика отвечают образованию магнетита, что следует из зависимости намагниченности от температуры. Оба пика на ТПВ спектре сопровождаются ростом намагниченности и разделены небольшим плечом на кривой намагниченности при 300 °С. Переходу магнетит – вюстит соответствует на ТПВ спектре пик с Т<sub>м</sub> = 440 °С и минимум намагниченности. Небольшое несовпадение пиков на ТПВ спектре с экстремумами на кривой намагниченности объясняется тем, что кривая ТПВ суть дифференциальная, т. е. отражает скорость процесса, а кривая намагниченности является интегральной. Поэтому пик на ТПВ спектре соответствует экстремуму на первой производной от кривой намагниченности.



Рисунок 6. ТПВ спектр и изменение намагниченности в процессе ТПВ катализатора 15% Fe/SiO<sub>2</sub> на силикагеле марки C-80

Переход вюстит – железо также происходит в два этапа, что подтверждается заметным изменением наклона (570 °С) на кривой намагниченности.



Рисунок 7. Результат аппроксимации Гауссовыми пиками спектра ТПВ, приведенного на рис.6.

На рис. 7 изображен результат аппроксимации Гауссовыми пиками рассматриваемого выше спектра ТПВ. Анализ полученной картины с учетом изменения намагниченности в процессе восстановления позволяет сделать следующие выводы:  Первый пик с температурой максимума 250 °С не связан с изменением намагниченности и по всей вероятности обусловлен десорбцией воды из силикагеля.

2) Пикам 1-1, 1-2 и 1-3 соответствуют процессы  $Fe_2O_3\square$   $Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4\square$  FeO и FeO[] Fe, соответственно. Той же цепочке превращений отвечает последовательность пиков 2-1, 2-2 и 2-3.

Таким образом, рассматриваемый спектр ТПВ является отражением суммы двух параллельно протекающих процессов, смещенных друг относительно друга по температуре. Такое положение вещей обусловлено тем, что силикагель С-80 обладает сравнительно низкой удельной поверхностью (80 м<sup>2</sup>/г) и при получении высокопроцентного катализатора часть оксида железа присутствует в виде крупных частиц гематита на внешней поверхности гранул носителя. Другая часть гематита распределена в порах носителя. Крупные частицы гематита, находящиеся на поверхности гранул силикагеля, восстанавливаются в первую очередь, частицы гематита меньшего размера, расположенные в порах, начинают восстанавливаться позже по достижении соответствующей температуры.

При использовании силикагеля с меньшим диаметром пор (КСК-2) процесс восстановления содержит одну последовательность стадий Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>□ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>□ FeO и FeO□ Fe поскольку КСК-2 обладает достаточно высокой поверхностью и нитрат железа в процессе пропитки равномерно распределяется по всей поверхности.

Намного сложнее картина восстановления оксидов железа, нанесенных на оксид алюминия (П-Al2O3) [18, 19]. Это обусловлено эффектом сильного оксид-оксидного взаимодействия в этой системе [20], сопровождающегося образованием многочисленных алюминатов железа с переменной стехиометрией. Применение магнитного метода в этом случае позволяет получить дополнительную информацию, поскольку многие алюминаты железа обладают намагниченностью и могут быть идентифицированы по температурам Кюри.

Исследование процессов восстановления нанесенных оксидов магнитным методом в изотермических условиях позволяет получить кинетические пара-

метры восстановления отдельных стадий процесса [21]. Следует отметить, что при использовании традиционных методов исследования кинетики восстановления, таких как гравиметрия или анализ состава отходящих газов, практически невозможно выделить отдельные стадии процесса.

На рис. 8, 9, 10 приведены зависимости степени превращения от приведенного времени для процессов восстановления  $Fe_2O_3/SiO_2-Fe_3O_4/SiO_2$  (рис. 8),  $Fe_3O_4/SiO_2$ -FeO/SiO<sub>2</sub> (рис. 9) и FeO/SiO<sub>2</sub> – Fe/SiO<sub>2</sub> (рис. 10). Промежуточные продукты восстановления (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, FeO/SiO<sub>2</sub>) получали в режиме TIIB, прерывая процесс восстановления при достижении системой определенного значения намагниченности, путем замены потока водорода на инертный газ и перехода в изотермический режим нагрева. Варьируя скорость нагрева в режиме TIIB можно изменять температуру образования соответствующего промежуточного соединения.



Рисунок 8. Зависимость степени превращения от приведенного времени для процесса восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>

Изотермическое восстановление исходного рентгеноаморфного катализатора до  $Fe_3O_4/SiO_2$  (рис. 8) показало, что в диапазоне температур от 573 до 615 К зависимость степени превращения от времени имеет сигмоидный характер и достаточно хорошо описывается уравнением Аврами-Ерофеева:

## $[-\ln(1-\Box)]^{1/2} = kt$

Кинетика изотермического восстановления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> до FeO/SiO<sub>2</sub>, полученная аналогичным образом, характеризуется максимальной начальной скоростью (рис.9). Для процесса FeO/SiO<sub>2</sub> — Fe/SiO<sub>2</sub> также характерна зависимость степени превращения от времени, отвечающая максимальной начальной скорости реакции (рис.10). На основании данных по изотермическому восстановлению легко показать, что, как процесс Fe<sub>3</sub>O4/SiO<sub>2</sub> — FeO/SiO<sub>2</sub>, так и процесс FeO/SiO<sub>2</sub> — G-Fe/SiO<sub>2</sub> хорошо описывается моделью сжимающейся сферы с диффузией (уравнение Яндера):

$$[1-(1-\Box)^{1/3}]^2 = kt$$

Аналогично протекают процессы восстановления и в системах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>. Для всех исследуемых систем можно с той или иной степенью надежности оценить кажущиеся энергии активации процессов восстановления нанесенных оксидов железа [21].



Рисунок 9. Зависимость степени превращения от приведенного времени для процесса восстановления Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> - FeO/SiO<sub>2</sub>



Рисунок 10. Зависимость степени превращения от приведенного времени для процесса восстановления FeO/SiO<sub>2</sub> – Fe/SiO<sub>2</sub>

По мере роста концентрации Fe наблюдается закономерный рост  $E^*$  для процесса (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Box$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и, напротив, уменьшение  $E^*$  для процесса (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\Box$   $\Box$ -Fe). Для достаточно крупных частиц гематита  $E^*$  процесса (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Box$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) мало зависит от природы носителя. С другой стороны, уменьшение размера частиц гематита ведет к заметному уменьшению  $E^*$  (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Box$  Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и росту  $E^*$  (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  $\Box$ -Fe).

### Кинетика карбидирования железонанесенных катализаторов в синезе Фишера-Тропша.

Известно [22][, что на поверхности Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются три разновидности активного углерода. В течение первых 10 сек реакции возникают очень активные частицы CH<sub>x</sub>. Менее активные CH<sub>y</sub>, образуются вслед за CH<sub>x</sub> и при замене среды на инертный газ переходят в поверхностный карбид. Малоактивные частицы, концентрация которых растет весьма медленно, оказывают меньшее влияние на скорость реакции. Помимо этого, в ходе реакции на поверхности катализатора откладывается инертный графитоподобный углерод, способствующий падению активности катализатора. Уникальность железа, высоко активного в синтезе Фишера-Тропша и вместе с тем легко образующего карбиды металла, вносит немало затруднений в выяснение механизма синтеза Фишера-Тропша.

Практически все трудности в установлении механизма гидрирования СО обусловлены незнанием того, что в действительности происходит с СО во время и сразу после его адсорбции, какие частицы образуются с участием углерода, как связывается при этом кислород и как на это влияет железо. Найдено, что 85% СО адсорбируется в условиях синтеза диссоциативно, а еще 15% – ассоциативно, при этом атом С связан с двумя атомами Fe [23]. После адсорбции реагентов начинают протекать два неизвестным образом связанных между собой процесса – взаимодействие углерода с железом (карбидирование) и с водородом (синтез Фишера-Тропша).

Если о составе образующихся карбидов известно достаточно много, то кинетика карбидирования практически не исследована. Было высказано предположение, что кинетика карбидирования описывается уравнением первого порядка [24], однако, строго количественные данные на этот счет отсутствуют. Влияние промоторов на кинетику карбидирования также не исследовалось, тем не менее, предполагается, что К равно как и Си не оказывают влияния на карбидирование [25]. Не известно также, каким образом связаны между собой процессы карбидирования и синтеза углеводородов.

Из методов, наиболее часто используемых для исследования кинетики карбидирования, следует отметить Мессбауэровскую спектроскопию. Однако точность кинетических данных оставляет желать лучшего. Применение РФА затруднено в связи с малыми структурными различиями карбидов железа и малыми размерами частиц.

Исследование кинетики карбидирования методом непрерывного измерения намагниченности in situ оказалось на редкость информативным и позволило ответить на многие поставленные выше вопросы. Поскольку удельная намагниченность карбидов существенно меньше намагниченности железа, то из-

мерение намагниченности in situ в процессе гидрирования СО позволяет исследовать кинетику с высокой степенью точности, недостижимой в других методах исследования этого процесса.

На рис. 11 приведена зависимость степени превращения от приведенного времени для катализатора Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для температур 493, 523 и 550 К. В работе [26] нами было показано, что кинетика карбидирования хорошо описывается уравнением Колмогорова Аврами Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp\{-k_1'(t - \frac{1}{k_2}[1 - \exp(-k_2 t)])\},\$$

где  $k_1$  и  $k_2$  константы скорости роста зародышей карбидной фазы и константа зародышеобразования, соответственно, а  $\Box$ - степень превращения и t – время.



Рисунок 11. Зависимость степени превращения от приведенного времени для катализатора Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для температур 493, 523 и 550 К.

Наблюдаемая кинетика карбидирования может быть описана при помощи, по крайней мере, двух альтернативных моделей. В одной модели предполагается, что скорость лимитирующей стадией является одна из реакций, протекающих в адсорбированном слое, в то время как в другой модели, реакция карбидирования рассматривается как топохимический процесс, медленной стадией которого является образование карбидной фазы. В первом случае константа k2
имеет смысл константы скорости одного из процессов, локализованных в адсорбированном слое, во втором, k<sub>2</sub> относится к процессу, протекающему в приповерхностном слое, и характеризует скорость зарождения ядер карбидной фазы.

Для ответа на вопрос, которая, из двух предложенных моделей, в большей степени отвечает реальности, нами был проведен эксперимент, в котором использовали методику «отклика». При некоторой заданной степени превращения смесь CO/H<sub>2</sub> заменяли на H<sub>2</sub>, экспонировали катализатор 15%Fe/SiO<sub>2</sub> в токе H<sub>2</sub> до установления стационарной степени превращения, а затем H<sub>2</sub> снова заменяли на смесь CO/H<sub>2</sub>. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 12, где приведена зависимость скорости карбидирования от времени.



Рисунок 12. Результаты эксперимента по методу «отклика».

Из рис. 12 видно, что при замене  $H_2$  на смесь CO/ $H_2$  скорость карбидирования проходит через максимум только при первом пуске смеси (участок I), а при последующих заменах  $H_2$  на CO/ $H_2$  реакция продолжается с максимальной начальной скоростью (участки II и III). Если бы скорость реакции определялась процессами в адсорбированном слое, то при каждом последующем пуске смеси CO/ $H_2$  адсорбированный слой должен был бы формироваться заново и скорость реакции должна была бы каждый раз проходить через максимум. Однако этого не происходит и, следовательно, время формирования адсорбированного слоя существенно меньше, чем время релаксации скорости реакции карбидирования. Последнее обстоятельство свидетельствует в пользу модели зародышеобразования.

В работе [27] нами было исследовано влияние промоторов К и Си на кинетику карбидирования. На рис. 13 приведена зависимость скорости карбидирования от времени для катализаторов Fe/SiO<sub>2</sub> и Fe+K/SiO<sub>2</sub>. Из рис. видно, что скорость карбидирования остается практически неизменной, однако, заметно увеличивается время достижения максимума скорости. Последующий анализ [27] показал, что присутствие промотора заметно уменьшает скорость зародышеобразования, характеризуемую константой k<sub>2</sub>, и ведет к существенному росту эффективной энергии активации зародышеобразования.



Рисунок 13. Зависимость скорости карбидирования от времени для катализаторов Fe/SiO<sub>2</sub> и Fe+K/SiO<sub>2</sub>

В противоположность калию промотирование железонанесенных катализаторов медью влечет за собой значительное увеличение скорости карбидирования. В зависимости от способа добавления промотора скорость зародышеобразования в сравнении с непромотированным железом уменьшается, если Си присутствует в виде отельных частиц и возрастает, если образуется твердый раствор Си в Fe.

В присутствии Pt константа скорости зародышеобразования карбида возрастает по сравнению с не промотированным катализатором более, чем в два раза ( $k_2 = 0,015$  для Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,04 для Pt/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Следует отметить, что Pt в данном случае не образует сплавов с железом, о чем свидетельствует исследование термомагнитных кривых катализаторов содержащих Pt.

Таким образом, благодаря применению метода измерения намагниченности непосредственно в процессе каталитической реакции нам удалось впервые исследовать кинетику карбидирования железа на носителе в процессе гидрирования СО [28, 29].

### Кобальтсодержащие катализаторы

Благодаря высокой стабильности, более высокой степени превращения и высоким выходам углеводородов выбор кобальтовых катализаторов наиболее оптимален для синтеза углеводородов с большой длиной цепи в СФТ. Реакция ФТ протекает на частицах металлического кобальта, нанесенного на носители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и т.д.). Только металлический Со обладает ферромагнитными свойствами. Поэтому интерпретация данных в этом случае проще, нежели для железных катализаторов. Как Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, так и CoO антиферромагнитны при низких температурах. При температуре Нееля (30 К для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [30], 288 К для CoO[31] на этих оксидах происходят антиферромагнитные и парамагнитные превращения. При Т комнатной температуре и более высоких температурах, как Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> так и CoO ведут себя как парамагнетики. Это приводит к очень малой намагниченности окисленного кобальтового катализатора в магнитном поле. Мы полагаем, что вклад оксидов кобальта в общую намагниченность ниже 5%. Таким образом, магнитный метод для кобальт-содержащих катализаторов очень чувствителен по отношению к металлическому Co.

Магнитные измерения для кобальтовых катализаторов проводятся как in situ так и ex situ. In situ эксперименты включают измерение намагниченности

катализатора в процессе предварительной обработки и каталитической реакцию. Т.к. температура Кюри Со достаточно высока (≈ 1400 К), то реакции на Со в большинстве случаев могут быть исследованы *in situ*. Комбинация традиционных методов исследования катализаторов таких как ТПВ с непрерывным измерением намагниченности дает полную информацию о катализаторе. *Ex situ* эксперименты позволяют получить характеристики катализаторов, когда они выдерживаются в реакционной среде и только затем помещаются в магнитометр. В любом случае такое перемещение может проводиться без экспозиции на воздухе.

Магнитные методы дают 3 типа характеристик о катализаторах СФТ. Вопервых, степень восстановления. Измерение концентрации мет. Со часто производится *in situ* в любой момент времени. Во-вторых, магнитный метод дает информацию об окислении частиц Со. В-третьих, можно определить размер частиц металла.

В противоположность традиционному методу ППВ, который проводится в среде разбавленного  $H_2$ , магнитные измерения можно проводить в чистом водороде. Это приводит к более надежным данным о степени восстановления Со. Было показано [Ошибка! Закладка не определена.], что применение в ТПВ смеси Ar +5% $H_2$  приводит к меньшим степеням восстановления Со, чем в чистом водороде. Магнитный метод позволяет увидеть Т начала появления мет. Со, что очень существенно для описания и предсказывания каталитических свойств Со катализаторов СФТ.

При приготовлении Со-нанесенных катализаторов, равно как и Feнанесенных возможно образование, по крайней мере, трех оксидов, а именно  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  и CoO. Известно, что CoO при высоких температурах взаимодействует с такими оксидами, как  $Al_2O_3$  [32], SiO\_2 [33], с образованием CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $Co_2SiO_4$ . Для этих реакций, протекающих в смесях оксидов при температурах, как правило выше 1200 К, достаточно хорошо исследован механизм. Так, в реакции образования CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> доминирующим механизмом служит противодиффузия ионов Co<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup> [34], в то время как для реакции образования Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

предполагается противодиффузия ионов Co<sup>2+</sup> и дырок через слой продукта и одновременный перенос O<sub>2</sub> через газовую фазу.

Благодаря малому размеру частиц оксида кобальта в нанесенных системах не исключена вероятность протекания таких процессов и при более низких температурах, обычно используемых в приготовлении катализаторов.

Для исследования процессов протекающих при восстановлении системы  $Co_3O_4/SiO_2$  мы использовали силикагели марки КСС-3 (микропористый с удельной поверхностью S=450-600 м<sup>2</sup>/г и средним диаметром пор d=5,6-8 нм ), КСК-2 (макропористый S=350 м<sup>2</sup>/г, d=15 нм ) и С-80 (крупнопористый S=80 м<sup>2</sup>/г, d=50 нм ). Катализаторы готовили методом пропитки нитратом кобальта (10 масс.% Со) последующим прокаливанием при 300 °С до полного разложения нитратов. Катализаторы исследовали методом ТПВ совместно с непрерывным измерением намагниченности. Поскольку в системе Co-Si-O ненулевой намагниченности в процессе ТПВ дает во многом уникальную информацию о динамике процесса восстановления. На рис. 14 приведена зависимость скорости изменения намагниченности dJ/dT от температуры в процессе TПВ для катализаторов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, приготовленных на силикагелях с различной пористостью.

На всех приведенных ТПВ спектрах скорость изменения намагниченности dJ/dT приблизительно совпадает со скоростью поглощения водорода. Таким образом, часть ТПВ спектра в диапазоне температур от 250 до 750 °C отражает процесс восстановления CoO до Co. Немонотонность скорости восстановления является следствием влияния пористой структуры на процесс восстановления. Процесс восстановления CoO до Co можно разделить приблизительно на три температурных интервала: от 200 до 350 °C, от 350 до 500 °C и от 500 до 750 °C. Из рис. 14 видно, что каждому из этих температурных интервалов соответствует пик на зависимости dJ/dT от температуры. Из приведенных на рис. 14 данных можно приблизительно рассчитать относительное количество Co образующегося при восстановлении в каждом температурном интервале.



Рисунок 14. Зависимость скорости изменения намагниченности dJ/dT от температуры в процессе ТПВ для катализаторов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, приготовленных на силикагелях с различной пористостью.

Первому температурному интервалу соответствует процесс восстановления наиболее крупных частиц, расположенных в устьях пор и на внешней поверхности гранул силикагеля. С уменьшением размера пор носителя уменьшается также и суммарная степень восстановления кобальта. Последнее обстоятельство вызвано процессом капсулирования частиц СоО в узких порах силикагеля. Кроме того в узких порах уже в процессе импрегнирования носителя может происходить ионный обмен протонов поверхностных силанольных групп на ионы Co<sup>2+</sup>, поскольку pH может возрастать от величины, отвечающей нулевому заряду для поверхности SiO<sub>2</sub> (pH=2), до pH =4,4-4,7 по мере заполнения пор [35]. Ионный обмен на стадии импрегнирования при последующем кальцинировании ведет к образованию силикатов. Поэтому уменьшение степени восстановления с увеличением удельной поверхности носителя (уменьшением среднего размера пор) вызвано наряду с капсулированием также образованием силиката кобальта. Сопоставление поверхностного ТΠВ катализаторов  $Co_3O_4/SiO_2$  позволяет сделать вывод, что на положение первого пика не влияет пористая структура поверхности носителя. Другими словами, на течение реакции  $Co_3O_4 + H_2 = 3CoO + H_2O$  не влияет процесс массопереноса в порах носителя, в то время как скорость реакции восстановления CoO до металла лимитируется процессами массопереноса. Такое положение вещей определяется, по нашему мнению, сравнительно низкой температурой процесса  $Co_3O_4 + H_2 = 3CoO + H_2O$ . По всей вероятности в этом диапазоне температур реакция протекает в кинетической области и массоперенос в порах осуществляется с достаточно высокой скоростью.

Похожую картину мы наблюдали также на катализаторе 15%  $Co/ZrO_2+6\%Y_2O_3$ . На рис. 15 приведены спектры ТПВ катализатора 15%  $Co/ZrO_2+6\%Y_2O_3$ , прокаленного перед восстановлением в течение 0,5 ч. при температуре 300 и 600°C. На том же рисунке для исследованных катализаторов приведена зависимость намагниченности от температуры в процессе ТПВ [36].

Из рис. 15 видно, что появлению намагниченности в системе предшествует пик на спектре ТПВ, который отвечает процессу восстановления  $Co_3O_4 \rightarrow$ CoO. Следующий пик на спектре сопровождается ростом намагниченности и, следовательно, соответствует переходу CoO  $\rightarrow$  Co. C ростом температуры прокаливания площадь первого пика уменьшается. Для образца, прокаленного при 600°C, отмечается его исчезновение. По всей вероятности это связано с понижением устойчивости оксида Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с повышением температуры и переходом Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в CoO.

При T>500 °C на спектре ТПВ наблюдается третий пик, который сопровождается увеличением намагниченности и, следовательно, соответствует появлению дополнительного количества металлического Со в системе. Этот пик не связывают с восстановлением трудновосстанавливаемого Co-Zr-оксида. Показано, что такого рода двухэтапное восстановление CoO может быть обусловлено диффузионным торможением процесса восстановления в микропорах носителя [Ошибка! Закладка не определена.]. Характерно, что при переходе к мезопористым носителям восстановление протекает в одном температурном

интервале. В приведенном примере использование магнитного метода позволило существенно увеличить количество и качество информации получаемой из ТПВ спектров.



Рисунок 15. Спектры ТПВ изменение намагничености катализатора 15% Со/ZrO<sub>2</sub>+6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленного перед восстановлением в течение 0.5 ч. при температуре 300 и 600°С.

На рис. 16 и 17 приведены зависимости намагниченности от Т для Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

Со Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные в чистом водороде. Очевидно, что T появления мет. Со в Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе зависит от T кальцинирования [37]. Мет. Со появился при 547 К в катализаторе, кальцинированном при 473 К, в то время как для катализаторов, кальцинированных при более высоких T (643, 673, 773 К) Со мет. обнаружен при 570-581 К. Что касается Co/SiO<sub>2</sub> катализаторов, то восстановление Со протекает легче, если кат-ор кальцинирован при умеренных T (от 673 T до 423 K [38]). Эти эффекты объяснены различием взаимодействия между Со и носителем в случае катализаторов Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/SiO<sub>2</sub>. Промотирование благородными металлами (Pt, Ru, Re) также может значительно изменить процесс восстановлеия Со [**Ошибка! Закладка не определена.**, **Ошибка! За**- кладка не определена., 39]. На рис. 17 показано, что Со в Со(0,1масс.%) Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстанавливается уже при 463-473 K, то время как в отсутствии платины кобальт появляется при T выше 563 K.



Рисунок 16. Зависимости намагниченности от Т для Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> полученные в чистом водороде после прокаливания при различных температурах (1 – 473 K, 2 – 643, 3-673, 4-773 K)

При помощи магнитного метода можно также объяснить механизм восстановления Со. На рис. 18 приведены зависимости скорости восстановления Со (dJ/dT – изменения намагниченности) от T для Со (0,1 масс.%) Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при различных скоростях нагрева в среде H<sub>2</sub>. Дифференциальная намагниченность пропорциональна скорости образования металлического Со. Из рисунка видно, что положение максимума скорости восстановления зависит от скорости нагрева; максимум скорости появляется раньше, если нагрев катализатора проводить медленнее. Следовательно, образование кобальта является активированным процессом. Энергия образования металлической фазы можно рассчитать , используя следующее уравнение [40]:

$$d(\ln \Phi/T_m^2) / d(1/T_m) = -E/R$$
,

где Е – энергия активации, R – газовая постоянная,  $\Phi$  – скорость нагрева и T<sub>m</sub> – максимум скорости восстановления. В этом методе энергия активации рассчитывается из наклона зависимости ln  $\Phi/T_m^2$  от  $1/T_m$ . Энергии активации образования Со при восстановлении Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co(0.1масс.%) Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов составили 130 и 60 кДж/моль, соответственно [Ошибка! Закладка не определена.].



Рисунок 17. Завленмость намагниченности от температуры в процессе восстановления Со(0.1масс.%) Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 2) и Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая 1).



Риснок 18. Зависимость скорости роста намагниченности от температуры для различных скоростей нагрева при восстановлении Co(0.1масс.%) Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Селективное получение высших спиртов из синтез-газа – особый случай СФТ, получившего название IFP [41, 42]. В процессе используется катализатор Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный методом специального соосаждения с промоторами Cu, Zn и Na. Методом ТПВ с одновременным измерением намагниченности показано, что Cu предпочтительнее при восстановлении Co благодаря 2-м эффектам:

- Си уменьшает количество ионов Со, локализованных в трудновосстанавливаемой шпинели Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Си, полученная при низких температурах, может быть использована в качестве катализатора процесса восстановления Со [43].

Безусловно, магнитные измерения in situ в действительности не всегда реализуемы в условиях СФТ, т.к. необходимо поддерживать высокие давления и температуры. В этом случае используется так называемый «псевдо in situ » метод [44]. Следует заметить, что в реакторе Со катализатор покрыт слоем углеводорода, образующегося в СФТ. Предполагают, что при этом катализатор не может ре-окислиться при транспортировке из реактора к магнитометру и в процессе магнитных измерений. В [Ошибка! Закладка не определена.] такой  $Co/Al_2O_3$  катализатор охарактеризован в условиях СФТ (503 K, 20 бар (H<sub>2</sub>+CO), степень конверсии 50 и 70%) в slurry-реакторе диаметром 0.9 м и производительностью 100 баррелей/день. Степень восстановления рассчитана из величины намагниченности насыщения, и она, очевидно, не должна понижаться во времени. В [45, 46, 47] авторы утверждают, что ре-окисление наночастиц нанесенного Со парами воды, образующейся в процессе СФТ, основная причина дезактивации катализатора. Магнитные данные [Ошибка! Закладка не определена.], однако, позволяют предположить, что ре-окисление частиц Со может быть предотвращено в промышленных реакторах ФТ методом эффективного контроля за парциальным давлением паров воды и водорода.

Стабильность металлического Со в условиях СФТ (523 K, 50 бар ( $2H_2 + CO$ ), скорость потока газовой смеси = $10^4$  час<sup>-1</sup>) связана с особенностями катали-

затора [Ошибка! Закладка не определена.]. Как показано в работе [Ошибка! Закладка не определена.] намагниченность Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не меняется в процессе реакции, в то время как наблюдаемую дезактивацию катализатора связывают с отложением углерода (не образуются ни массивный оксид, ни карбид). Напротив, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, промотированный Cu Na Zn, и селективный по отношению к высшим углеводородам, в тех же условиях показывает потерю металлического Co, что связывают с образованием Co<sub>2</sub>C [Ошибка! Закладка не определена.].

### Кинетика окисления наночастиц кобальта.

Окисление малых частиц металла в металлнанесенных катализаторах представляет интерес, как с практической, так и с теоретической точки зрения. Практически важно знать оптимальные условия пассивации катализаторов после их приготовления. Кроме того, часто в процессе эксплуатации также может происходить окисление металла, являющегося активным компонентом катализатора. И то, и другое требует понимания специфики окисления малых частиц.

С теоретической точки зрения процесс окисления наночастиц металла представляет собой удобный объект для исследования размерных зависимостей топохимических реакций. Метод непрерывного измерения намагниченности *in situ* позволяет эффективно исследовать процессы низкотемпературного (от 280 до 500 К) окисления малых частиц металлов ферромагнетиков в металлнанесенных катализаторах.

В процессе окисления происходит уменьшение намагниченности от некоторого начального значения, соответствующего восстановленному образцу –  $I_0$ до значения намагниченности I(t) в момент времени t. Полагая, что число металлических частиц Со постоянно, намагниченность  $I_0$  пропорциональна  $r^3$ , где r – средний радиус частиц Со. Геометрически легко показать, что толщина оксидного слоя может быть определена следующим образом:

$$\delta = \mathbf{r} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{I(t)}{I_0} \right)^{1/3} \right],$$

Известно, что в случае образования окисных пленок значительной толщины градиент потенциала электрического поля очень мал и перенос вещества определяется только градиентами концентраций. В этих условиях окисление протекает по параболическому закону, который следует из теории Вагнера [48]. В случае образования тонких пленок оксида, в особенности при пониженных температурах, когда диффузия ионов затруднена, главную роль начинает играть градиент электрического потенциала. Кинетика образования тонких пленок оксида при пониженных температурах сравнительно хорошо описывается теорией Кабрера-Мотта [49]. Теория предсказывает существование некоторой критической температуры, ниже которой пленка достигает предельной толщины несколько десятков ангстрем, после чего ее быстрый рост прекращается. Каждой температуре ниже критической соответствует некоторая толщина оксидной пленки П, которая определяется следующим законом:

$$\delta = \frac{Veb}{(W - 39k_BT)}$$

где V – потенциал, создаваемый электрическим полем в слое оксида, е – заряд электрона, b – величина, приблизительно равная половине межплоскостного расстояния в кристаллической решетке оксида, W – работа, необходимая для перемещения катионной вакансии с поверхности в объем, k<sub>B</sub> – постоянная Больцмана. Из формулы следует, что предельная толщина существует лишь при температурах, меньших W/39k<sub>B</sub>.





На рис. 19 приведена зависимость толщины оксидного слоя в относительных единицах от времени для процесса изотермического окисления частиц Со в системе 10 масс.% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для ряда температур. Из рис. 19 видно, что процесс роста оксидной пленки прекращается после достижения определенной толщины, зависящей от температуры. Такое развитие процесса окисления качественно соответствует модели Кабрера-Мотта [Ошибка! Закладка не определена.]. Окисление в неизотермическом режиме позволяет получить спектр ТПО (температурно-программируемое окисление), который отражает зависимость скорости окисления от температуры. Скорость окисления определяется по скорости уменьшения намагниченности, поэтому спектры ТПО в нашем случае отражают только процесс убыли металлического кобальта, в противоположность традиционному методу ТПО, в котором регистрируется вся скорость поглощения адсорбированного кислорода.



Рисунок 20. Спектр ТПО для катализатора 10 масс.% Co/ZrO2+6% Y2O3.

На рис. 20 приведен спектр ТПО для катализатора 10 масс.%  $Co/ZrO_2+6\%Y_2O_3$ . Для ответа на вопрос, почему в спектре ТПО присутствует более, чем один максимум скорости, было проведено измерение доли суперпарамагнитных частиц Со на различных стадиях окисления. Чем больше доля суперпарамагнитных частиц, тем меньше средний размер частиц Со в катализаторе. Измерения остаточной намагниченности в исследуемых системах показали, что во всех случаях наблюдается уменьшение доли суперпарамагнитных частиц при переходе от первого пика на ТПО спектре ко второму. Отсюда следует, что первый пик ТПО обусловлен окислением сравнительно малых частиц Со, в то время как второй пик соответствует окислению более крупных частиц металла.

Таким образом, спектры ТПО содержат информацию о распределении частиц нанесенного металла по размерам, однако в рамках традиционного метода ТПО выделить эти закономерности затруднительно, поскольку спектр имеет, как правило, достаточно сложную структуру. Применение комбинации метода ТПО с измерением намагниченности *in situ* позволяют по-новому взглянуть на проблему, связанную с получением распределений частиц по размерам для катализаторов. Использование магнитометра в качестве детектора существенно упрощает вид спектра ТПО, а в случае таких металлов как никель и кобальт позволяет сделать выводы о характере распределения частиц металла по размерам. Тем не менее, для железо-нанесенных катализаторов применение этого метода видимо, сопряжено с определенными трудностями, поскольку образующийся на первой стадии окисления магнетит также обладает намагниченностью.

#### Измерение размеров частиц металлического кобальта

Определение размеров частиц Со основано на связи намагниченности с величиной магнитного поля. Ниже приводится несколько подходов, которые использованы в наших последних публикациях по определению размеров частиц Со в Со-нанесенных катализаторах.

В первом подходе построение распределений частиц Со по размерам в Со-нанесенных катализаторах проведено с учетом изменения коэрцитивной силы в процессе мягкого окисления. Известно, что коэрцитивная сила растет с размером однодоменных частиц Со и достигает максимума при ≈ 20 нм [Ошибка! Закладка не определена., 50, 51], а затем уменьшается до значения, соответствующего массивному кобальту. При относительно низких температурах, окисление частиц Со осуществляется по механизму Кабрера-Мотта [Ошибка! Закладка не определена.]. Это значит, что окисление протекает через образование тонких оксидных пленок на поверхности металлических частиц. Следовательно, окисление в мягких условиях не может уменьшить эффективный размер частиц мет. Со. Если средний размер частиц Со больше 20 нм, то происходит увеличение коэрцитивной силы; если средний размер частиц Со меньше 20 нм, то окисление приводит к уменьшению коэрцитивной силы. Эта методика позволяет качественно оценить размер частиц Со в Со-нанесенных катализаторах и выделить 2 основные группы: катализаторы с более крупным размером частиц Co ( > 20 нм) и с более мелким размером частиц Co (<20 нм).

Во втором методе оценка распределения частиц Со по размерам относится к катализаторам, которые содержат только суперпарамагнитные и однодо-

менные ферромагнитные частицы Со. Для таких катализаторов долю суперпарамагнитных частиц находят по уравнению:

$$\gamma = 1 - 2\sigma_r / \sigma_s$$

Эта методика была применена при оценке размеров частиц Со в катализаторах Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co(0,1масс.%) Pt /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [**Ошибка! Закладка не определена.**]. Промотирование Pt, добавка сахарозы и применение более высоких температур восстановления Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов приводит к увеличению доли суперпарамагнитных частиц, и следовательно, к уменьшению среднего размера частиц Co.

Некоторое увеличение доли суперпарамагнитных частиц Со отмечено при промотировании Ru и Re катализатора Co/SiO<sub>2</sub>[Ошибка! Закладка не определена.].

В третьем методе анализ размеров частиц проводится в катализаторах, которые содержат только суперпарамагнитные частицы Со. В этом случае распределения частиц по размерам можно определить из полевой зависимости с использованием уравнения Ланжевена (1):

$$I = I_s \left( cth \frac{MH}{k_B T} - \frac{k_B T}{MH} \right)$$
(1)

Барбье и Дальмон и др. [52, 53] показали, что аммонийным методом удается приготовить Co/SiO<sub>2</sub> катализатор, содержащий наночастицы Co. Магнитный метод подтверждает, что эти частицы обладают суперпарамагнитными свойствами, а распределение частиц по размерам получено с использованием уравнения Ланжевена. Результаты магнитных измерений сравнивались с данными ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии). Было показано, что скорость реакции CO + H<sub>2</sub> (из расчета на удельную поверхность металлического Co) как функция среднего размера частиц Co проходит через максимум. На конверсию CO и рост цепи более мелкие частицы Co влияют незначительно [54]. Пропитка силикагеля ацетатом кобальта также приводит к формированию суперпарамагнитных частиц [3]. Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для Co/SiO<sub>2</sub> катализаторов, промотированных Ru и Re демонстрируют отсутствие гистерезиса на полевых зависимостях, что свидетельствует о присутствии в катализаторе только суперпарамагнитных частиц. Расчет среднего размера частиц проведен по уравнению (1) и равен 3-6 нм.

Суперпарамагнитные частицы Со получены также путем добавки сахарозы с Ru и Re прекурсорами к Co/SiO<sub>2</sub> катализатору [3]. Гистерезис на полевой зависимости в Co/SiO<sub>2</sub> катализаторе в отсутствии сахарозы свидетельствует о присутствии в нем однодоменных и многодоменных крупных ферромагнитных частиц. Добавка сахарозы в пропиточный раствор приводит к увеличению дисперсности кобальта. В катализаторах, восстановленных в чистом водороде, доля суперпарамагнитных частиц Со наибольшая. Расчет показал, что средний размер Со в Co-Re (сахароза) /SiO<sub>2</sub> составляет 4 нм. На рис. 21 приведена полевая зависимость для Co-Ru (сахароза) /SiO<sub>2</sub> катализатора, из которой следует, что в системе присутствуют как однодоменные, так и суперпарамагнитные частицы Co, причем доля суперпарамагнитных частиц в катализаторе превалирует и составляет порядка 97%, а однодоменных — 3%. Полагая, что вклад однодоменных частиц Co настолько мал (практическое отсутствие петли гистерезиса на полевой зависимости), расчет по уравнению Ланжевена (1) показывает значение среднего размера частиц Со в Co-Re (сахароза)/SiO<sub>2</sub> равным 6 нм.



Рисунок 21. Полевая зависимость для Co-Ru (сахароза) /SiO2

Суперпарамагнитные частицы Со в  $Co/Al_2O_3$  можно также получить путем разложения нитрата кобальта в плазме тлеющего разряда[55]. Используемая методика схожа с методикой, примененной в [56]. Носитель пропитывали нитратом кобальта, промотировали гексахлорплатинатом и сушили при 373 К. Затем в мягких условиях обрабатывали в Ar плазме при комнатной T в течение 45 мин. Восстанавливали катализатор в потоке водорода при 673 К. Зависимость намагниченности от поля имеет сигмоидный характер, а расчет показал, что средний размер частиц Co составляет около 5 нм.

Метод приготовления играет ключевую роль в конечной дисперсности Со. Для катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленного соосаждением и восстановленном при 773 К показано, что большая доля ферромагнитных частиц блокируется при Т комн. (30 масс.%) [Ошибка! Закладка не определена.]. Если при совместной пропитке ввести Cu, то система становится суперпарамагнитной (средний диаметр около 4 нм). Это эффект связывают с очень высокой дисперсностью оксида Со в присутствии промотора [Ошибка! Закладка не определена.]. Но в случае традиционной пропитки Со и Cu такого эффекта от добавки меди не наблюдается [57].

### Сравнение магнитных методов с другими методами.

Магнитные методы применимы только в случае присутствия в катализаторах ферромагнитных металлов, таких как Со, Fe и Ni или ферримагнетиков таких как магнетит. Магнитный метод позволяет получить следующую информацию о структуре катализатора:

- количество ферромагнитных фазж;
- средний размер ферромагнитных частиц и распределение частиц металлов по размерам;
- механизм образования различных карбидов и оксидных фаз в железных катализаторах.

Изменение намагниченности при хемосорбции может дать информацию о стехиометрии хемосорбции, особенно, для никелевых катализаторов. Измеряя

намагниченность насыщения можно получить количественную оценку доли металлической фазы Со, и затем степень восстановления как в стабильном состоянии, так и в любой момент времени в процессе предварительной обработки и каталитической реакции. Из измерения полевых зависимостей (зависимость намагниченности от величины магнитного поля) можно получить размеры ферромагнитных частиц. Главная особенность магнитного метода состоит в том, что информацию о структуре катализатора во многих случаях получаем непосредственно в процессе (*in situ*), в то время как использование других методик для этих целей недостаточно информативно.

Метод ТПВ служит, в конечном итоге, позволяет оценить степень восстановления катализатора. Однако, он имеет ряд ограничений. Восстановление в данном случае проводят в разбавленном водороде (5–10% H<sub>2</sub> + инертный газ), в то время как катализаторы в каталитических процессах восстанавливают в чистом водороде. Известно, что скорость и степень восстановления в значительной степени зависят от парциального давления водорода [Ошибка! Закладка не определена.]. Таким образом, степень восстановления, рассчитанная из данных ТПВ, значительно ниже, чем та, которая получается при восстановлении катализатора в среде чистого водорода. Следует заметить, что восстановление оксидов переходных металлов часто проходит в несколько стадий, т.е.  $Co_3O_4 +$  $H_2 = CoO, CoO + H_2 = Co [58, 59, 60]. Эти стадии соответствуют пикам в спек$ трах ТПВ [61]. Т.к. в случае кобальтовых катализаторов только металлическийкобальт обладает ферромагнитными свойствами, то рост намагниченности связывают с ростом фазы металлического Со.

Из некоторых спектроскопических методов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), РФА и EXAFS [62] также можно измерить степень восстановления. Точность измерения степени восстановления зависит, однако, от качества спектров, которые часто представляют собой комбинацию сигналов различных восстановленных и окисленных фаз. Эксперименты проводят с восстановленными катализаторами в квазистабильном состоянии, тогда как магнитный метод применим к катализаторам, где активный компонент пребывает в переходном состоянии. Прогресс в спектроскопии EXAFS и быстрой EXAFS [63], возможно, устранит эти трудности.

Магнитные методы также дают количественную информацию о размерах частиц и распределении частиц по размерам. Безусловно, размер частиц может быть оценен только качественно, если катализатор содержит как однодоменные, так и многодоменные ферромагнитные частицы. Известно, что РФА, ПЭМ и EXAFS также позволяют получить размер частиц металла в нанесенном катализаторе. Принцип расчета размера частиц из РФА- спектров позволяет использовать уравнение Шеррера или метод Вильямсон-Холла [64] благодаря поликристалличности малых частиц из РФА менее 6 нм существенно ниже из-за значительного уширения дифракционных пиков.

Оценка размеров частиц методами просвечивающей и сканирующей микроскопии предъявляет специфические требования к исследуемым образцам катализаторов [65]. Трудности в исследовании представляют образцы с высоким содержанием металла, присутствие в которых агломератов затрудняет измерение размера одиночных частиц металла. Электронный пучок может изменить размер частицы, особенно если взаимодействует с более мелкими частицами [66]. Электроннмикроскопические измерения обычно проводят в сверхвысоком вакууме или при очень низких давлениях [Ошибка! Закладка не определена.], в то время как в реальных условиях присутствие молекул газа может значительно видоизменить структуру катализатора.

Модели Кирхгофф-Моулина [67] и Киперса [68] в основном используются для оценки размеров наночастиц из данных РФА. Эти модели очень надежны для образцов с содержанием металла ≤ 10 масс.%. Кроме того, совместное присутствие различных окисленных и восстановленных фаз не осложняет интерпретацию данных РФА. Это метод очень чувствителен к состоянию поверхности катализатора [69] и неравномерное распределение активного компонента по катализатору может сильно влиять на результаты РФА.

ЕХАFS [Ошибка! Закладка не определена., Ошибка! Закладка не определена.] позволяет рассчитать размеры частиц менее 1–2 нм. Для более крупных частиц, однако, точность метода ослабевает из-за отсутствия корреляции между размером частицы и координационным числом [70]. Метод хемосорбции применим для измерения числа активных центров в катализаторе. Количество адсорбированного газа сильно зависит от стехиометрии адсорбента, что в случае металлического катализатора определить достаточно сложно. Известно, что число активных центров в нанесенном катализаторе зависит как от степени восстановления металла, так и размера частиц. Методы хемосорбции не могут, тем не менее, разделить вклад числа активных центров, зависящих от дисперсности металла и от степени восстановления.

#### Заключение

Подводя итог, можно утверждать, что магнитные методы исследования катализаторов в сочетании с традиционными методами, такими как электронная микроскопия высокого разрешения, абсорбционная спектроскопия, РФЭС, РФА, ТПВ, ТПО, температурно-программируемая реакция, методы отклика и хемосорбция позволяют получить дополнительную, а порой и неожиданную информацию об изучаемых объектах, содержащих ферромагнитные и ферримагнитные вещества. Намагниченностью обладают ферромагнитные вещества очень малых размеров, приближающиеся к наноразмерам. Однако, в атмосфере воздуха они часто нестабильны. Поэтому для исследования малых ферромагнитных частиц целесообразно применять методики *in situ* и *operando*.

Магнитный метод безупречен в применении по отношению к Сонанесенным катализаторам, т.к. только кобальт обладает ферромагнитными свойствами, что существенно упрощает интерпретацию магнитных свойств. Температура Кюри кобальта значительно выше, чем для железа и никеля. Это позволяет исследовать наночастицы кобальта большинства катализаторов магнитным методом уже на стадии предварительной подготовки и в процессе каталитических реакций, таких как синтез Фишера-Тропша [71].

Отдельно следует отметить уникальность металлнанесенных катализаторов с точки зрения физика, исследующего магнитные свойства наночастиц. Как уже отмечалось выше в металлнанесенных катализаторах с высокой удельной поверхностью практически отсутствует диполь-дипольное магнитное взаимодействие, а последнее существенно облегчает физические измерения в области малых ферромагнитных частиц.

## Литература:

- P.A. Chernavskii, J.-A. Dalmon, N.S. Perov and A.Y. Khodakov // Oil & Gas Science and Technology, 2009, v. 64, p. 25
- Киселев В.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // Журн. физ. химии, 1987, т. 61, с.280.
- P.A. Chernavskii, A.Y. Khodakov, G.V. Pankina, J.-S. Girardon, E. Quinet // Appl. Catal. A: 2006, v. 306, p. 108.
- 4. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М., «Наука», 1986, с.368.
- 5. Сергеев Г.Б. // Рос. Хим. журнал. 2002, т. 46, с. 22.
- Hill T.L. Thermodynamics of small systems. New York: W.A. Benjamin Inc. 1963.
- 7. Морохов И.Д., Петинов В.И., и др. // Успехи физ. наук. 1981, т. 133, с. 653.
- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М. «Физматлит» 2005. с. 410.
- Полторак О.М. Лекции по химической термодинамике. М. «Высшая школа» 1971. с.254.
- 10. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М. «Наука» 1982. с.356
- 11. Чернавский П.А. // Жур. Физ. Хим. 2004, Т.78, с.1416.
- 12. Huijuan Bi, Weiping Cai, Caixia Kan // J. Appl. Phys., 2002, v. 92, p.7491.
- 13. Sewell, G.S., van Steen, E., O'Connor, C.T. // Catal. Lett., 1996, v.37, p.255.
- Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В., Торбин С.Н., Лунин В.В. // Кинетика и Катализ. 2002. т. 43. с. 292.

- Чернавский П.А., Киселев В.В., Баранова Л.И., Куприн А.П., Греченко А.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. хим., 1991, т. 65, с. 1675.
- Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В. //Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. с. 2712.
- Чернавский П.А., Киселев В.В., Лунин В.В. // Журн. физ. хим., 1992, т. 66, с. 2712.
- Чернавский П.А., Панкина Г.В., Греченко А.Н., Лунин В.В. // Журн. физ. хим., 1993, т. 67, с. 18.
- Киселев В.В., Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. // Журн. физ. хим., 1991, т. 65, с. 839.
- 20. Чернавский П.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ, 1993, т. 34, с. 531-539.
- Чернавский П.А., Панкина Г.В., Завалишин И.Н., Лунин В.В. // Кинетика и катализ, 1994, т. 35, с. 126.
- 22. Bianchi D., Tau L.-M., Borkar S., Bennett C.O. // J. Catal. 1983. V. 84. p. 358.
- Niemantsverdriet J.W., van der Kraan A.M., van Dijk W.L., van der Baan H.S. // J.Phys.Chem. 1980. V. 84. p. 3363.
- 24. Butt. J. B. // Catal. Letters. 1990. V. 7. p. 61.
- 25. Kock A.J.H., Fortuin H.M., Geus J.W. // J. Catal. 1985. V.96. p.261.
- 26. Chernavskii P.A. // Catalysis Letters, 1997, v.45, p.215-219.
- Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Журн. физ. хим., 1997, т. 71, с. 1007.
- 28. Чернавский П.А., Лунин В.В. // Кинетика и катализ, 1996, т. 37, с. 913.
- Чернавский П.А., Панкина Г.В., Лунин В.В. // Журн. физ. хим., 1996, т. 70, с. 1016.
- 30. Ichiyanagi Y., Yamada S.// Polyhedron, 2005, V. 24, c. 2813.
- 31. Romero R., Jimenez J., Del Cerro J.n// J. Magn. Mater., 2004, V. 280, c. 257.
- 32. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967. 304 с.
- 33. Rog G. // J.Chem. Therm. 1974. V. 6. p. 1113.
- 34. Holt J.B. Materials science research. N.Y.: Plenum Press, 1969. IV. P. 276.
- 35. van Steen E., Sewell G.S., et al. // J.Catal. 1996. V. 162. p. 220.

- Чернавский П.А., Лермонтов А.С., Панкина Г.В., Торбин С.Н., Лунин В.В.// Кинетика и катализ, 2002, т. 43, с.292.
- Chu W., Chernavskii P.A., Gengembre L., Pankina G.V., Forgarland P.A., Khodakov A.Y.// J. Catal. 2007, V. 252, c. 215.
- Girardon J.-S., Lermontov A.S., Gengembre L., Chernavskii P.A., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y. // J. Catal., 2005, V. 230, c. 339.
- Girardon J.-S., Griboval-Constant A., Gengembre L., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y. // Catal. Today, 2005, V. 106, c. 161.
- 40. Kissinger H.E. // Anal. Chem., 1957, V. 29, c. 1703.
- Grandvallet P., Courty Ph., Freund E. // Proc. of the 8<sup>th</sup> Int. Cong. on Catal., Springer Verlag, Berlin, II, 81, (1984)
- 42. Courty Ph., Chaumette P., Raimbault C.// Travers Ph. Revue I.F.P., 1990, V. 45, c. 561.
- 43. Dalmon J.-A., Chaumette P., Mirodatos C // Catal. Today., 1992, V. 15, c. 101.
- van de Loosdrecht J., Balzhinimaey B., Dalmon J.-A., Niemantsverdriet J.W., Tsybulya S.V., Saib A.M., van Berge P.J., Visagie J.L. // Catal. Today., 2007, V. 123, c. 293.
- 45. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev., 2007, V. 107, c. 1692.
- Bremaud M., Fongarland P., Anfray J., Jallais S., Schweich D., Khodakov A.Y. // Catal. Today, 2005, V. 106, c. 137.
- Van Steen E., Clayes M., Dry M.E., van de Loosdrecht J., Vilkoen E.L., Visagie J.L. // J. Phys. Chem., 2005, V. 109, c. 3575.
- Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности М. ИЛ. 1963, т.2, с.275
- 49. Cabrera N., Mott N.F.// Rep. Prog. Phys., 1948, V. 12, c. 163.
- 50. Leslie-Pelecky D.L., Rieke D.R.// Chem. Mater. 1996, v.8, p.1770.
- 51. Чернавский П.А. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. С. 1.
- Barbier A., Tuel A., Arcon I., Kodre A., Martin G.A. // J. Catal., 2001, V. 200,
  c. 106.

- Barbier A., Hanif A., Dalmon J.-A., Martin G.A. // Appl. Catal. A-Gen., 1998, V. 168, c. 333.
- Martin G.A., Dalmon J.-A., Mirodatos C. // Proc. of the 8<sup>th</sup> Int. Cong. on Catal., Dehema, Berlin, IV, 371, (1984)
- Chu W., Wang L.-N., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y. // Angew. Chem. Int. Edit., 2008, V. 47, c. 5052.
- Zhang Y., Chu W., Cao W., Luo C., Wen X., Zhou K. // Plasma Chem. Plasma P., 2000, V. 20, c. 137.
- Baker J.E., Burch R., Hibble S.J., Loader P.K. // Appl. Catal., 1990, V. 65, c. 281.
- Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Behara R., Villain F. // J. Phys. Chem. B, 2001, V. 105, 9805.
- Khodakov A.Y., Lynch J., Basin D., Rebours B. Zanier N. Moisson B., Chaumette P. // J. Catal., 1997, V. 168, c. 1625.
- 60. Swell G.S., van Steen E., O'Connor C.T. // Catal. Lett., 1996, V. 37, c. 255.
- 61. Pichon C., Lynch J. // Oil Gas Sci. Technol., 2005, V. 60, c. 735.
- Newton M.A., Dent A.J., Fiddy S.G., Juotti B., Evans // J. Catal. Today., 2007, V. 126, c. 64.
- 63. Frahm R.// Nucl. Instrum. Meth. A, 1988, V. 270, c. 578.
- 64. Williamson G.K., Hall W.H. // Acta Metal., 1953, V. 1, c. 22.
- 65. Lynch J. // Oil Gas Sci. Technol., 2002, V. 57, c. 281.
- 66. Pan M., Cowley J.M., Chan I.Y. // Catal. Lett., 1990, V. 5, c. 1.
- 67. Kerkhof F.P.J., Moulijn J.A. // J. Phys. Chem., 1979, V. 83, c. 1612.
- Kuipers H.P.C.E., Van Leuven H.C.E., Visser W.M. // Surf. Interface Anal., 1986, V. 8, c. 235.
- Somorjai G.A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysts. Willey, New-York, 1994
- 70. Benfield R. // J. Chem. Soc.Faraday Trans., 1992, V. 88, c. 1107.
- Chu W., Chernavskii P.A., Gengembre L., Pankina G.V., Fongarland P., Khodakov A.Y. // J. Catal. Today., 2007, V. 252, c. 215.

Научное издание

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ

## В РАЗВИТИИ ГАЗОХИМИИ

## Труды Московского семинара по газохимии

2008-2009 г.г.

Подписано к печати 29.04.2010

Объем уч.-изд.л

Формат 60 Х 90 / 16

Тираж 200 экз.

Заказ 159

Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

119991, Москва, Ленинский проспект, 65

Тел. (499) 233-93-49

