

**ГАЗОХИМИЯ НА
СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ
РАЗВИТИЯ**

**ТРУДЫ МОСКОВСКОГО
СЕМИНАРА ПО ГАЗОХИМИИ
2010-2011 г.г.**

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



Москва 2012

Министерство образования и науки Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА имени И.М.ГУБКИНА

Труды Московского семинара
по газохимии 2010–2011 гг.
Выпуск 6

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГАЗОХИМИИ

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

Москва 2012

УДК 547.2+665.632

А43

Перспективные направления развития газохимии: Тр. Моск. семинара по газохимии 2010–2011 гг. / Под ред. А.И. Владимирова и А.Л. Лapidуса. – М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – 241 с.

Настоящий сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии в 2010–2011 годах. Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (руководитель зав. каф., чл.-корр. РАН А.Л. Лapidус) при участии Российского химического общества им. Д.И. Менделеева.

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

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

© Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012

© Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие <i>Владимиров А.И., Липидус А.Л.</i>	4
Концепция развития газопереработки и газохимии в России до 2030 года (<i>Гриценко А.И., Шурупов С.В., Держко Я.Б., Колобков Б.И., Кретова Т.А., Жигайлова Я.В.</i> ОАО «Газпром промгаз»).....	6
Эколого-энергетические особенности газового топлива (<i>Крейнин Е.В.</i> ОАО «Газпром промгаз»)	29
Перспективы малотоннажной газохимии в связи с изменениями на мировом рынке природного газа (<i>Арутюнов В.С.</i> ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН).....	46
Со-катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе алюмосиликатных носителей (<i>Елисеев О.Л.</i> ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)	54
Малотоннажная модульная GTL-технология на базе трехфазного суспензионного реактора процесса (<i>Фишера-Тропша Филипченко С.А., Кирячѣк В.Г.</i> ЗАО «РЕНФОРС-НТ»).....	74
Блочно-модульные комплексы для переработки природного и попутного нефтяного газа (<i>Горбачев П.А., Кирячѣк В.Г., С.А. Филипченко С.А., Михайлуца В.Г.</i> ЗАО «РЕНФОРС-НТ»).....	85
Лабораторный реактор пароуглекислотной конверсии природного газа (<i>Герашенко И.О.</i> ООО «Объединенный центр исследований и разработок»).....	113
Перспективы получения синтез-газа из углеводородного сырья (<i>Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Старостина Т.С., Калинин В.П., Канаев С.А.</i> ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)	118
Биоэтанол в энергетике и органическом синтезе – стратегия развития (<i>Третьяков В.Ф.</i> ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Московская государственная Академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)	134
Углеродные материалы из природного газа (<i>Колбановский Ю.А., Борисов А.А., Трошин К.Я., Костина В., Бондаренко Г.Н., Билера И.В., Россихин И.В., Борисов Ю.А.</i> ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ИХФ имени Н.Н. Семенова РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН).....	154
Каталитическая окислительная конверсия низших алканов : достижения и перспективы (<i>Синев М.Ю.</i> ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)	171
Глубинное abiогенное происхождение углеводородов и образование залежей природного газа (<i>Кучеров В.Г.</i> Королевский Технологический Университет г. Стокгольм, РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина).....	215
Гидраты природные и техногенные: современные направления исследований (<i>ВНИИГАЗ</i>)	227

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные в 2010–2011 гг. на Московском семинаре по газохимии, прошедшем в Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина. Этот семинар, организованный по инициативе кафедры газохимии, призван объединить усилия ученых и специалистов-производственников, работающих в этой области науки и техники. Потенциал топливно-энергетических ресурсов, являющихся важнейшей составляющей национального богатства России, уникален. На территории нашей страны сосредоточены огромные запасы природного газа, нефти, угля, что позволяет обеспечить не только собственные потребности, но и экспортировать эти природные ресурсы. Природный газ по запасам, экономичности добычи, возможностям использования, экологичности является перспективным сырьем, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородах в течение текущего столетия. В последнее время проблема рационального использования углеводородных газов, в том числе их химической переработки приобрела важнейшее значение.

Многие вопросы, связанные с квалифицированной химической переработкой углеводородных газов, обсуждались на заседаниях научного семинара по газохимии в последние два года. Были рассмотрены проблемы и перспективы развития разработок оригинальных процессов «газ в жидкость», предусматривающих получение жидких моторных топлив (бензинов, дизельных и реактивных топлив) из природного газа, в том числе на малотоннажных установках. Круг рассматриваемых на семинаре вопросов был, как всегда, очень широк – от получения на основе газового сырья различных видов альтернативных топлив до углеродных материалов, получаемых из природного газа, а также проблем, связанных с разработкой месторождений газовых гидратов, эколого-энергетическими особенностями газового

топлива и даже происхождением углеводородов и образованием залежей природного газа.

Научный семинар по газохимии ставит своей целью объединение усилий ученых и производственников, работающих в этих областях, для скорейшего достижения конечных целей в решении важнейших научно-технических задач газохимии.

Этот сборник научных трудов – шестой за более чем 10-летний период работы семинара. Как и предыдущие сборники, он включает доклады, заслушанные на семинаре в течение очередных двух лет работы семинара. Авторы докладов – ведущие ученые, работающие в области газохимии в академических, отраслевых и учебных институтах страны, руководители производственных и научно-производственных объединений. Надеемся, что читатели смогут почерпнуть немало новых интересных сведений в области газохимии из нашего очередного сборника.

Президент РГУ нефти и газа проф. *А.И.Владимиров*
Зав. кафедрой газохимии чл.-корр. РАН *А.Л.Латидус*

КОНЦЕПЦИЯ РАЗВИТИЯ ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ И ГАЗОХИМИИ В РОССИИ ДО 2030 ГОДА

*А.И. Гриценко, С.В. Шурупов, Я.Б. Держко, Б.И. Колобков, Т.А. Кретьова,
Я.В. Жигайлова (ОАО «Газпром промгаз»)*

Одним из существенных конкурентных преимуществ развития экономики Российской Федерации являются огромные запасы углеводородных ресурсов, которые, однако, используются не самым эффективным образом. В нашей стране природный газ используется в основном как энергоноситель. Усиление стратегических позиций России на мировом и внутреннем рынках за счет роста глубины переработки природного и попутного нефтяного газа, повышения качественного и количественного уровня развития региональной газопереработки и газохимии, их инновационной активности, а также резкое повышение эффективности использования месторождений путем внедрения новых технологий – необходимое условие поступательного социально-экономического развития страны.

Правительством Российской Федерации и Минпромэнерго в последние годы был разработан и принят ряд постановлений, распоряжений и программ, частично касающихся целей, задач, направлений и прогнозируемых параметров развития в области газопереработки и газохимии. Среди них:

- Распоряжение Правительства РФ от 13.11.2009 № 1715-р «Энергетическая стратегия России на период до 2030 года»;
- Постановление Правительства РФ от 08.01.2009 г. № 7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках»;
- «Программа создания в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке единой системы добычи, транспортировки газа и газоснабжения с учётом возможного экспорта газа на рынки Китая и других

ПЕРЕРАБОТКИ О 2030 ГОДА

И. Колобков, Т.А. Кретова,
«Газпром»)

х преимуществ развития
я огромные запасы угле-
пользуются не самым эф-
дный газ используется в
стратегических позиций
счет роста глубины пере-
газа, повышения качест-
региональной газопере-
тивности, а также резкое
месторождений путем
е условие поступательно-

и Минпромэнерго в по-
постановлений, распоря-
делей, задач, направлений
области газопереработки и

11.2009 № 1715-р «Энер-
030 года»;

8.01.2009 г. № 7 «О мерах
ния атмосферного воздуха
о газа на факельных уста-

ибири и на Дальнем Вос-
овки газа и газоснабжения
рынки Китая и других

стран АТР» (утверждена Приказом Минэнерго РФ № 340 от 3.09.2007 г.);

– «Стратегия развития нефтехимической промышленности России на период до 2015 года» (утверждена Приказом Минэнерго РФ № 119 от 14.03.2008 г.).

В 2010 году специалистами ОАО «Газпром промгаз» была разработа-
нана «Концепция развития региональной газопереработки и газо-
химии в Российской Федерации на период до 2030 года», основные
положения которой были одобрены Бюро НТС ОАО «Газпром». В
данной статье рассмотрены основные направления развития регио-
нальной газопереработки и газохимии в РФ на период до 2030 г.

Современное состояние газопереработки и газохимии в РФ

В таблице 1 приведены данные по уровням добычи нефти, газа и
конденсата в России за период 2005–2009 гг. Добыча газа стабильно
держится на уровне 650 млрд. м³. Важно отметить, что в балансе газа
доля попутного нефтяного газа (ПНГ) составляет около 8 %. Пред-
приятиями ОАО «Газпром» добывается 83 % от всего газа по РФ. До-
быча нефти и конденсата в последние 4 года находится на уровне
500–510 млн т/год, причем добыча газового конденсата составляет
17–18 млн т/год.

Наиболее крупными компаниями по добыче нефти являются Рос-
нефть (22 %), Лукойл (18 %), ТНК-ВР (14 %), Сургутнефтегаз (12 %),
Газпром нефть (6 %).

Таблица 1
Добыча газа, нефти и конденсата в РФ в 2005–2009 гг.

Природный ресурс	2005	2006	2007	2008	2009
Газ, млрд. м ³	641	656	653	665	584
в т.ч. ПНГ, млрд. м ³	43	44	49	52	57
Нефть, млн т	479	498	507	506	512
в т.ч. газовый конденсат, млн т	17	18	17	17	18

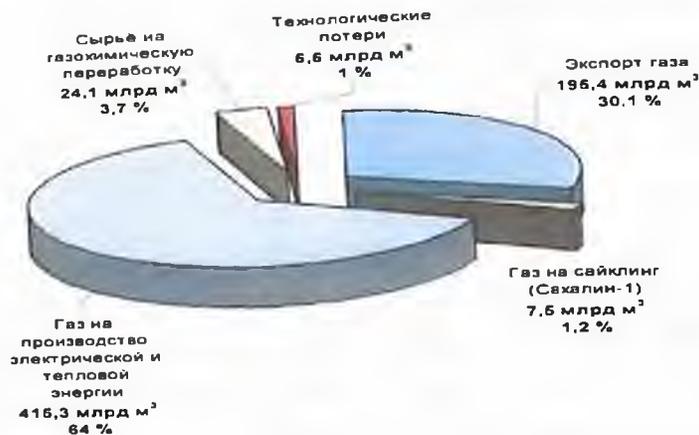


Рис. 1. Структура использования товарного газа в 2008 г. в РФ

В 2008 г. потребление товарного газа в стране составило 648,8 млрд. м³. Из них 415,3 млрд. м³ использовались в промышленном секторе, на коммунально-бытовые нужды и на производство электрической и тепловой энергии. Треть газа (195 млрд. м³) экспортировалось.

Всего лишь 24,1 млрд. м³, что составляет 3,7 %, использовалось в качестве сырья для газохимической переработки; из них 10 млрд. м³ – для производства метанола, аммиака и карбамида, 13,8 млрд. м³ – для получения водородсодержащего газа для технологических процессов и 0,3 млрд. м³ – для получения техуглерода.

На сегодняшний день в России действуют 29 газоперерабатывающих производств суммарной проектной мощностью 93,6 млрд. м³/год по перерабатываемому газу. Основные мощности по газопереработке размещаются в Приволжском и Уральском федеральном округах. При этом практически отсутствуют заводы и установки в районах Восточной Сибири и на Дальнем Востоке (рис. 2).

Большее половины мощностей по переработке газа относится к структуре ОАО «Газпром». Это наиболее крупные в РФ Оренбургский и Астраханский ГПЗ. Следует отметить, что на ОГЗ поступает

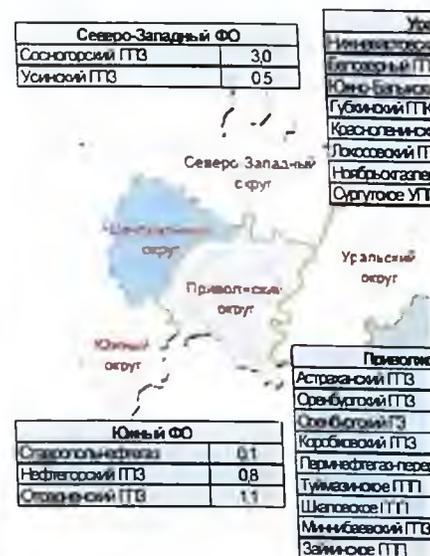


Рис. 2. Проектная мощность освоения ГПЗ по федеральным округам и их

очищенный от сероводорода газ полагает заводами по переработке завод по подготовке конденсата стабилизации конденсата). Заводного газа, в основном, относятся «динг». Значительными мощностями обладает ОАО «НОВАТЭК» элемент получаемой продукции на

Сравнение показателей переработки показывает, что при близлежащего газа в США в производстве и объем ее производится также отметить значительный в России практически не извлекается

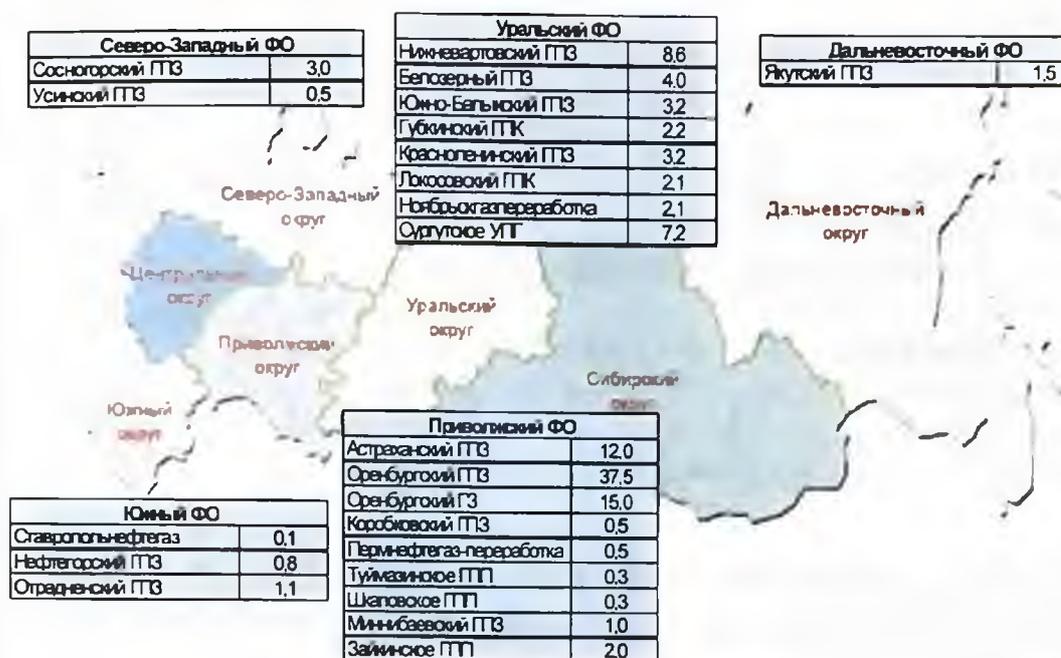


Рис. 2. Проектная мощность основных газоперерабатывающих заводов в РФ и их размещение

очищенный от сероводорода газ с ОГПЗ. Также ОАО «Газпром» располагает заводами по переработке газового конденсата (Уренгойский завод по подготовке конденсата к транспорту и Сургутский завод стабилизации конденсата). Заводы по переработке попутного нефтяного газа, в основном, относятся к структурам ОАО «СИБУР Холдинг». Значительными мощностями по переработке газового конденсата обладает ОАО «НОВАТЭК». В таблице 2 представлен ассортимент получаемой продукции на ГПЗ.

Сравнение показателей переработки газа в России и США, которые располагают наиболее развитой газоперерабатывающей отраслью, показывает, что при близких объемах добычи газа, объем перерабатываемого газа в США в 8 раз больше (рис. 3), а номенклатура продукции и объем ее производства значительно шире (табл. 3). Следует также отметить значительные объемы в США по этану, который в России практически не извлекается.

Газоперерабатывающие предприятия РФ и получаемая продукция

Компания/заводы	Проектная мощность	2009 г.	Основная продукция
ОАО «Газпром» – по переработке газа – по переработке конденсата	52,5 млрд. м ³ 28,8 млн. т	30,4 млрд. м ³ 19,8 млн. т	Стабильный конденсат и нефть – 3,4 млн т. Сухой газ – 24,2 млрд. м ³ . СУГ – 2,0 млн т. ШФЛУ – 0,4 млн т. Моторные топлива – 3,5 млн т. Мазут топочный – 0,4 млн т. Сера – 4,3 млн т. Гелий – 4,9 млн. м ³ . Этан – 0,3 млн т.
ОАО «НОВАТЭК» – по переработке конденсата	5 млн. т	3,03 млн. т	Стабильный конденсат – 2,1 млн т. СУГ – 0,7 млн т. Сухой газ – 32,9 млрд. м ³ . Нефть – 0,2 млн т.
Заводы по переработке ПНГ	39,7 млрд. м ³	28,0 млрд. м ³	СОГ – 23,6 млрд. м ³ . СУГ, ШФЛУ – 3,5 млн т. Стабильный газовый бензин – 0,6 млн. т.

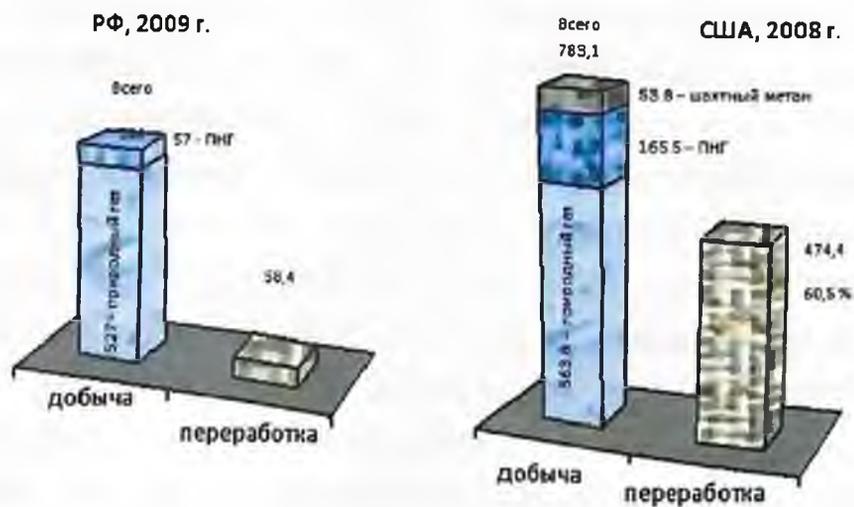


Рис. 3. Добыча и переработка газа в РФ и США, млрд. м³

Таблица 3

Производство переработки газа в РФ и США, млрд. м³

Производство	РФ	США
Сухой товарный газ, млрд. м ³	47,8	447,4
Этан, млн т	0,3	8,1
СУШ, ШФЛН, млн т	5,0	0,1
Пропан, млн т	0,4	7,5
Н-бутан, млн т	0,5	3,0
Изо-бутан, млн т	–	1,4
Стабильный газовый бензин, млн. т	0,6	4,0
СПГ, млн т	–	23,7

Одним из наиболее ценных продуктов газопереработки являются сжиженные углеводородные газы (СУГ). В последние годы в России наблюдается достаточно устойчивый рост производства СУГ, при этом около половины объемов обеспечивается ОАО «Газпром» и ОАО «СИБУР Холдинг» (рис. 4).

Что касается структуры потребления СУГ, то здесь можно выделить сравнительно низкую долю их использования в качестве газомоторного топлива (5 % при среднемировой доле 10–12 %); 3,2 млн т (29 %) СУГ экспортируется. Основными потребителями СУГ в России являются газохимические предприятия – 3,8 млн т (35 % от объема производства), промышленные и коммунально-бытовые потребители – 3,4 млн т (31 %) по данным 2009 г.

Высокая доля СУГ для газохимии объясняется использованием их для пиролиза в этилен вследствие отсутствия производства этана. Объем и номенклатура газо- и нефтехимической продукции, выпускаемой в РФ, а также прогноз производства продукции до 2030 г., представлены в табл. 4. Большую долю в объеме производства основных видов газонефтехимической продукции составляют получаемые из метана азотные удобрения (аммиак, карбамид) и метанол. Производство этилена и ароматических углеводородов значительно ниже. В структуре производимых на основе этилена пластиков преобладает



Основные производители СУГ

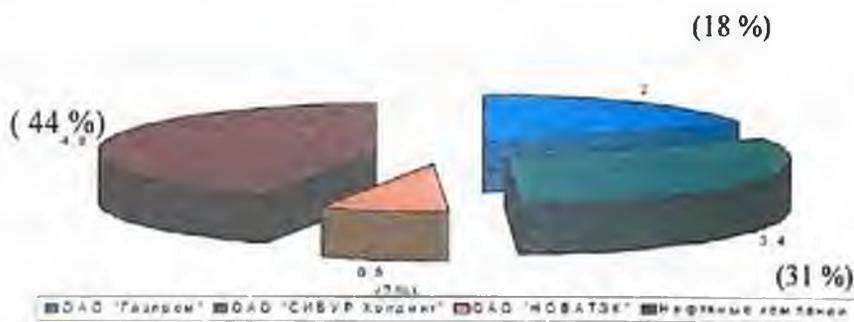


Рис. 4. Производство СУГ в РФ в 2009 г., млн т

полиэтилен. Это объясняется тем, что в РФ наблюдается дефицит этилена – промежуточного продукта производства пластиков.

Основным способом получения этилена в РФ является пиролиз СУГ и нефти. Мощности по производству этилена в России – 2,3 млн. т составляют около 2 % от мировых (113 млн. т) и 10 % от Европейских (23 млн. т). Существующие мощности по производству полиэтилена и полипропилена не превышают, соответственно, 1,5 и 0,5 млн. т/год.

Сегодняшнее состояние газохимической отрасли и рынка её продуктов в РФ характеризуется избытком сырья для переработки и большим спросом на готовую продукцию при одновременном недостатке мощностей основного процесса переработки – пиролизных установок для производства этилена (табл. 5). Проектная мощность

Таблица 4

Производство и прогноз производства газо- и нефтехимической продукции в РФ, тыс. т

Номенклатура продукции	Год					
	факт.			прогноз		
	2007	2008	2009	2015	2020	2030
Стирол	620	577	494	710	934	1222
Бензол	1204	1153	1053	1200	1482	1742
Этилен	2121	2338	2277	2900	5500	9300
Метанол	3534	3513	2344	4100	4706	5500
Азотные удобрения (в т.ч. аммиак и карбамид)	7203	6890	7407	8200	9100	11400
Полистирол и сополимеры стирола	278	270	258	400	568	810
Поливинилхлорид и сополимеры винилхлорида	587	579	528	1000	1400	1850
Полипропилен	591	509	603	1100	1600	2300
Полиэтилен	1246	1272	1412	1700	2800	3900

Таблица 5

Сырье, мощности по пиролизу и спрос на газо- и нефтехимическую продукцию в РФ, млн. т

Наименование	2009 г. факт	2030 г. прогноз
Сырье, в т.ч.:	27,5	40,5
Нафта	16	18
СУГ, ШФЛУ	11	18
Этан	0,5	4,5
Мощности по пиролизу, в т.ч. по продукции:	4,2	14,7
Этилен	2,3	9,3
Пропилен	1,3	4,1
Бутадиен	0,6	1,3
Спрос на продукцию, в т.ч.:	5,5	20,8
Пластики	4,1	15,5
Каучуки	1,1	4,2
МЭГ	0,3	1,1

установок пиролиза в РФ не позволяет перерабатывать СУГ/нафту в полном объеме.

Такое положение приводит к тому, что вместо экспорта продукции газохимии (с высокой добавленной стоимостью), Россия экспортирует ценное сырьё (СУГ) и одновременно импортирует значительное количество пластмасс в виде полуфабрикатов и готовых изделий (на сумму \$ 6–7 млрд. ежегодно). При этом потребление пластмасс в РФ составляет около 27 кг/чел в год, что ниже даже среднемирового уровня (около 40), не говоря о промышленно развитых странах, где оно выше на порядок. В настоящее время импорт пластиков в РФ составляет 1,5 млн. т/год. Импортозамещение и рост внутреннего потребления могут обеспечить рост внутреннего спроса пластиков в 4 раза к 2030 г.

Состояние дел с утилизацией ПНГ в РФ

Отдельно необходимо отметить положение дел с утилизацией ПНГ. Проблема чрезвычайно актуальна, а положение с утилизацией ПНГ просто нетерпимо, что отмечал и Президент РФ Д.А. Медведев. Разброс в оценке количества ПНГ, сжигаемого на факелах, значителен и варьируется от 16 до 40 млрд. м³/год. Сжигание ПНГ в факелах приводит не только к загрязнению атмосферы, но и к прямым потерям ценного углеводородного сырья, при переработке которого можно получить широкую гамму продукции.

Ежегодно в мире сжигается от 150 до 170 млрд. м³/год ПНГ (4–5 % потребления газа в мире).

В РФ ежегодно добывается 58–62 млрд. м³/год ПНГ, из которых 16–18 млрд. м³ сжигается в факелах (данные Министерства природных ресурсов и экологии РФ); по данным Всемирного Банка сжигается в факелах около 40 млрд м³ газа, что предполагает добычу ПНГ на уровне 80–85 млрд. м³/год.

Основная причина большого разброса оценок ресурса ПНГ сос-

тоит в том, что методика учёта ПНГ на месторождениях прописана расплывчато и далеко не все месторождения имеют узлы учёта, поэтому фактические объёмы сжигаемого ПНГ превышают официальные данные. В соответствии со схемой учётных показателей баланса ПНГ в РФ, ресурс добываемого ПНГ складывается из объёма ПНГ, добываемого компаниями, плюс невосполнимые потери ПНГ, сжигаемого на факеле и выбрасываемого в атмосферу. Учет добываемого ПНГ ведется расчетным путем, а именно, умножением объема добываемой нефти (в т) на газовый фактор ($\text{м}^3/\text{т}$) (газовый фактор – это количество газа дегазации, выделяющегося при получении 1 т разгазированной нефти). Объем добычи ПНГ зависит от количества добываемой нефти.

Следует отметить различное значение газового фактора у различных компаний (от 80 до $240 \text{ м}^3/\text{т}$), ведущих свою деятельность по добыче нефти в ХМАО.

Основными продуктами переработки ПНГ является очищенный газ, СУГ, бензин газовый стабильный.

Прогноз добычи газа и конденсата в РФ

При успешной реализации программ по утилизации ПНГ и освоения месторождений этансодержащего газа газодобывающими компаниями, к 2030 г. объём СУГ может составить 30 млн. т. Учитывая, что в перспективе ожидается значительное увеличение производства газохимического сырья (СУГ и особенно этана), необходимо опережающее строительство мощностей по пиролизу и производству пластмасс.

Отдельно необходимо отметить неизбежные изменения в структуре перспективного сырья для газохимии. Например, в Западной Сибири, в связи с истощением сеноманских залежей, будут осваиваться глубокозалегающие газоконденсатные залежи. В результате этого в структуре добываемого газа произойдёт увеличение доли этансодер-

жащего газа. Так в газе, добываемом в ЯНАО, содержание этансодержащего газа возрастет к 2020 г. до 30 % (233 млрд. м³). Что касается месторождений газа Восточной Сибири и Дальнего Востока, то доля этансодержащего газа в них составит к 2030 г. 60–65 % (55 млрд. м³).

В перспективе Западная Сибирь по-прежнему будет играть роль основного добывающего региона. В целом по России добыча газа возрастет с 650 млрд. м³ в 2010 г. до 870–950 млрд. м³ в 2030 г. Следует отметить, что основные объемы добычи придутся на долю ОАО «Газпром». Существенный вклад в объемы добычи газа будут вносить независимые производители (с 70 млрд. м³ в 2010 г. до 160 млрд. м³ в 2030 г.). В соответствии с программой освоения газовых месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока в 2010 г. было добыто 30,5 млрд. м³, а в 2030 г. добыча газа в этих регионах возрастет до 55–90 млрд. м³.

Освоение валанжинской и ачимовской залежей газоконденсатных месторождений ЯНАО и перспективных месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока, которые являются нефтегазоконденсатными и газоконденсатными, приведет к росту добываемого конденсата с 15 млн т в 2009 г. к 30–32 млн т в 2030 г.

Увеличение добычи конденсата потребует реконструкции действующих и строительства новых мощностей по переработке и транспортировке жидких углеводородов.

Перспективы развития газо- и нефтехимической отрасли РФ

Освоение этансодержащих месторождений потребует строительства ряда новых и расширение существующих заводов по производству этилена и продуктов органического синтеза. Ввод этих объектов позволит значительно повысить производство основных видов газохимической продукции, в том числе пластиков – более чем в 3 раза. Согласно прогнозу производства газо- и нефтехимической продукции

в РФ к 2030 г. выпуск продукции увеличится: по азотным удобрениям в 1,6 раза, по этилену в 4 раза, по метанолу в 1,4 раза, по полиэтилену в 3,5 раза и по полипропилену в 4 раза (табл. 4).

Насыщение внутреннего рынка и увеличение среднедушевого потребления пластмасс в РФ в 2–3 раза позволит перейти от импорта ряда позиций к их крупномасштабному экспорту. Необходимо отметить, что потребуются тщательная проработка объемов и номенклатуры производимой продукции.

В таблице 6 представлен перечень крупных перспективных проектов газопереработки и газохимии, которые планируются ввести в строй до 2017 г.

Необходимо отметить, что в период кризиса планы практически всех компаний подверглись значительной корректировке. Вместе с

Таблица 6

Крупные перспективные проекты газопереработки и газохимии в РФ с планами реализации до 2017 г.

Проект	Мощность	Заказчик
Новоуренгойский ГХК, ЯНАО	400 тыс. т полиэтилена высокого давления	ОАО «Газпром»
Тобольск-Полимер, г. Тобольск	500 тыс. т полипропилена	ОАО «Сибур Холдинг»
РусВинил, г. Кстово	330 тыс. т ПВХ (в перспективе до 500 тыс. т)	СП ОАО «Сибур Холдинг»/SolVin
Каспийский ГПЗ, Республика Калмыкия	10 млрд. м ³ газа, 600 тыс. т ШФЛУ, 1 млн. т конденсата	ОАО «Лукойл»
Ставролен (расширение), г. Будённовск	600 тыс. т по сырью, 400 тыс. т полиэтилен	ОАО «Лукойл»
Усть-Лужский ЗПК, г. Усть-Луга	6 млн. т конденсата	ОАО «НОВАТЭК»
Штокман-СПГ, Мурманская обл.	15 млн т СПГ (22,5 млрд. н.м ³)	Штокман Девелопмент АГ Газпром/Total/Statoil Hydro
Ямал-СПГ, ЯНАО	15 млн т СПГ (22,5 млрд. н.м ³), 1 млн т конденсата	ОАО «НОВАТЭК»

тем, ряд проектов привлёк внимание представителей государственной власти на достаточно высоком уровне и получил административную поддержку, в связи с чем осуществление их считается наиболее вероятным.

Значительные запасы и ресурсы природного газа Восточной Сибири и Дальнего Востока позволяют сформировать в этих регионах новые промышленные центры газодобычи: Сахалинский, Якутский, Иркутский, Красноярский и Камчатский.

В добываемой углеводородной смеси месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока содержится большое количество этана, пропана, бутана, а также гелий. Поэтому крайне необходимо освоение месторождений начинать с создания газохимических комплексов для извлечения ценных компонентов и производства газохимической продукции с высокой добавленной стоимостью. При освоении гелий-содержащих месторождений предполагается создание подземных хранилищ для длительного хранения гелия.

Фракция C_2 может быть направлена на получение высоколиквидной продукции – полиолефинов (полиэтилена и полипропилена) и/или на получение поливинилхлорида.

Фракция C_1 может быть направлена на производство широкого ассортимента газохимической продукции. Наиболее востребованной газохимической продукцией может быть: карбамид, аммиачная селитра, карбамид-формальдегидный концентрат – основа для получения карбамид-формальдегидных смол.

Повышение эффективности использования природного и попутного нефтяного газа

На рисунке 5 приведен пример повышения эффективности использования газа по мере увеличения глубины переработки.

При реализации газа и конденсата в качестве товарной продукции обеспечивается выручка, условно принятая за 100 %. Организация га-

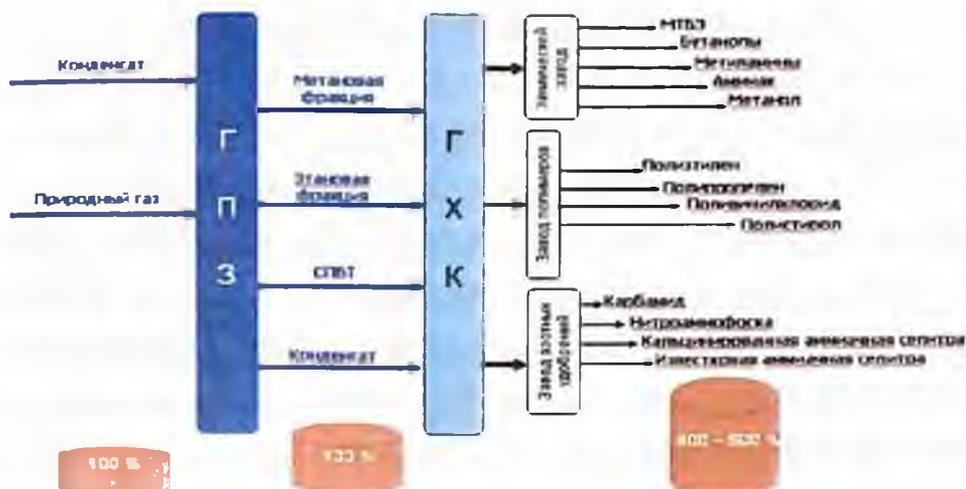


Рис. 5. Повышение эффективности использования газа по мере увеличения глубины переработки и ассортимент перспективной продукции

зопереработки с извлечением из исходного сырья этановой и пропан-бутановой фракции позволяет получить дополнительную продукцию и таким образом увеличить выручку на 33 %. Этановая газохимия позволяет производить полиолефины (полиэтилен, полистирол, полипропилен). Организация метановой газохимии дает возможность производить азотные удобрения, метанол, аммиак, метиламины, бутанолы. В результате стоимость продукции газопереработки и газонефтехимии в 4-5 раз превысит стоимость исходного углеводородного сырья.

Проблемы и перспективы производства и применения сжиженного природного газа (СПГ) в РФ

В России работы по исследованию процессов сжижения природного газа были начаты в 50-е годы XX века. В то время был построен первый в Европе Московский завод сжижения газа; транспортировался СПГ по железной дороге. Тогда же был оборудован грузовой автомобиль для работы на СПГ. В институте газа АН Украинской ССР велись экспериментальные исследования детандерного цикла сжижения и цикла на смешанном хладагенте. Это были пионерные работы

и ряд патентов в этой области, автором которых был проф. А.П. Клименко, были приобретены ведущими компаниями Франции и США.

В начале 70-х годов, во время бурного роста сектора промышленности СПГ в мире, в нашей стране реанимировались работы в этом направлении. В основном это были теоретические работы. С участием ВНИИГАЗ был разработан проект комплекса СПГ в Армении, в начале 80-х годов было начато его строительство. Однако в связи с развалом СССР комплекс так и не был пущен в эксплуатацию. В это же время разработаны проекты установок сжижения для Московского ГПЗ и для газораспределительной станции Оренбурга. Было начато строительство установки СПГ на Московском ГПЗ.

Пущена в эксплуатацию опытная установка сжижения газа на опытном заводе ВНИИГАЗ.

Таким образом, была создана основа для успешного испытания опытных образцов автомобилей и экспериментального самолета Ту-155 на СПГ, а также авиадвигателей и топливных систем самолетов.

В конце 70-х годов перед Россией, занимающей лидирующее положение в мире по запасам и поставкам газа по трубопроводам в Европу, встала проблема освоения открытой нефтегазонасной провинции на шельфе о. Сахалин.

За сравнительно короткий срок была создана производственная и нефтегазотранспортная инфраструктуры. С нуля начала работать нефтегазовая инфраструктура в субарктических условиях, обеспечившая вывод России на новые энергетические рынки стран АТР.

Решение о переработке природного газа в СПГ было принято в 90-е годы на стадии технико-экономического обоснования.

Необходимо было решить ряд сложных проблем – отсутствовали опыт в России добычи углеводородов на шельфе и технологий крупномасштабного производства СПГ.

В 2009 году был введен в эксплуатацию завод СПГ (проект «Сахалин-2», оператором которого является «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани Лтд») производительностью 9,6 млн. т СПГ в год (5 %

от мирового производства СПГ), который занимает 6 место в мире по мощности. 98 % объёма производимого СПГ было законтрактовано ещё в период строительства комплекса. СПГ поставляется в Японию, Южную Корею, Индию, Кувейт, Китай, Тайвань.

Трудно переоценить значение создания и функционирования этого комплекса производства СПГ. Это прежде всего диверсификация газового бизнеса. Целый ряд инженерных решений может быть использован при освоении месторождений в арктических условиях.

Для транспортировки газа со Штокмановского месторождения потребителям в Атлантическом регионе (США, страны южной Европы) ОАО «Газпром» планирует построить завод в поселке Териберка в Мурманской области. Существует проект строительства завода «Балтийский СПГ» в Ленинградской области. Однако на конец 2010 года планы реализации этого проекта не определены и требуют проведения тщательного дополнительного анализа его экономической эффективности. Предполагается привлечение иностранных партнёров (например, компании Total) к строительству завода СПГ на Ямале.

По мнению аналитиков Evaluate Energy, ОАО «Газпром», являющийся на сегодняшний день 14-м по уровню производителем СПГ в мире, может более чем в 2 раза увеличить выпуск этого вида топлива в течение ближайшего десятилетия.

Следует отметить, что накопленный опыт по производству и поставкам СПГ в России имеет перспективы. Это прежде всего получение СПГ на ГРС. Широкое внедрение комплексов сжижения газа на ГРС следует осуществлять на базе технологически простых и надёжно работающих установок сжижения (например, с вихревыми трубами или аппаратами пульсационного типа), которыми можно было бы оснащать большинство ГРС при минимальных капитальных затратах и одновременно использовать повышение температуры редуцируемого газа, исключив специально устанавливаемые подогреватели и затраты газа на эти цели.

Необходимо создавать так называемые пик-шевинговые (англ. *peak shaving*) установки в блочно-комплектном исполнении с использованием классических процессов производства СПГ. Учитывая, что наша страна имеет огромную территорию, необходимо создавать инфраструктуру производства СПГ и поставки потребителям автотранспортом в изотермических емкостях. Отечественными машиностроителями и фирмами (Гелиймаш, Криогенмаш и другими) накоплен значительный опыт в производстве и эксплуатации оборудования в области применения мини-заводов СПГ, включая производство СПГ, его транспортировку, регазификацию и распределение. Причем, в отличие от зарубежных станций, на мини-СПГ движущей силой является перепад давления газа на ГРС, что снижает капитальные и эксплуатационные затраты.

В настоящее время функционирует ряд объектов мини-СПГ в Ленинградской, Свердловской и Московской области (табл. 7). Применение данных технологий в малонаселённых районах с неразвитой

Таблица 7

Реализованные проекты заводов мини-СПГ в РФ

Объект	Участники	Производительность	Год ввода
Ленинградская область			
ГРС «Выборг»	ЗАО «Сигма-Газ» ЗАО «Крионорд»	800...6500 т/год (100...800 кг/ч)	2002
ГРС «Никольское»	ЗАО «Сигма-Газ» ЗАО «Криогаз» ЗАО «Крионорд»	400...2800 т/год (50...350 кг/ч)	1998
АГНКС-8 Петродворец	ЗАО «Сигма-Газ» ЗАО «Крионорд»	2800...10000 т/год (350...1100 кг/ч)	1996
Свердловская область			
АГНКС г. Первоуральск	ЗАО «Сигма-Газ» ЗАО «Крионорд»	8500...13000 т/год (1...1,5 т/ч)	2002
Московская область			
АГНКС № 1 Москва	ПК ПНФ «ЭКИП»	8500 т/год (1 т/ч)	2004

газораспределительной сетью позволит повысить показатели газификации при минимальных капитальных затратах. Возможна газификация различных объектов – городских районов, коттеджных посёлков или сельских населённых пунктов, промышленных предприятий и т.д.

В 2009 г. объём потребления СПГ в РФ составлял 16,8 млн. м³/год, в том числе за счёт ОАО «Газпром» – 9,5 млн. м³/год. На 2010 г. в РФ было газифицировано 9 котельных (мощностью 3–8 МВт) и 2 населённых пункта в 3 субъектах РФ.

Актуальность проблемы малотоннажной (региональной) газопереработки и газохимии

В России накоплен опыт проектирования и строительства крупных ГПЗ производительностью более 1 млрд. м³/год. Вместе с тем, в последние годы отмечен возросший интерес добывающих компаний к малогабаритным установкам. Это объясняется тем, что на малом месторождении нефти с уровнем добычи от 400 тыс. т в год ресурс ПНГ составляет обычно в пределах 50–100 млн. м³/год. При этом строительство газопроводов и транспорт газа для утилизации его на существующих ГПЗ экономически не оправданы.

Среди фирм – разработчиков технологий и изготовителей оборудования малотоннажных малогабаритных установок по переработке природного газа и ПНГ следует отметить ЗАО «ГЛОБОТЭК» (г. Тольятти), Группу компаний РусГазИнжиниринг (г. Подольск), ОАО «НИПИгазпереработка» (г. Краснодар), ООО «ЛЕННИИХИМ-МАШ» (г. Санкт-Петербург).

В таблице 8 приведены несколько примеров работающих на месторождениях таких малотоннажных установок переработки газа. Продукцией переработки ПНГ являются сухой отбензиненный газ, смесь пропан-бутановая техническая и стабильный газовый бензин.

Не ослабевает коммерческая активность ведущих компаний мира

Таблица 8

Реализованные проекты по малотоннажной переработке природного газа и ПНГ в блочно-модульном исполнении

Мощность по сырью, млн. м ³ /год	Месторождение	Компания-недропользователь
16	Мохтиковское НМ, ХМАО – Югра	ОАО «НК «Русснефть»
25	Прикамский ГУ, Татария	ООО «Татнефтегаз»
50	Тарасовское НГМ, Тюменская обл.	ООО «Пурнефтегаз»
65	Братское ГКМ, Иркутская обл.	ООО «НГК ИТЕРА»
175	Перелюбское ГКМ, Саратовская обл.	ООО «Газогаз»

по переработке природного газа в жидкие топлива (GTL). Существенную активность в области производства синтетических жидких топлив (СЖТ) проявляют компании SASOL, ExxonMobil, Shell BP/Amoco, ChevronTexaco, Rentech, Copoco и некоторые другие. Масштабирование – основная тенденция коммерческого развития имеющихся технологий синтеза Фишера-Тропша компаний SASOL и Shell. Альтернативный подход – создание экономически эффективных установок относительно малого масштаба, ориентированных на сырьевую базу мелких месторождений газа с запасами 14-140 млрд. м³. В 2010 году в Бразилии реализован проект модульной пилотной установки GTL компании ComractGTL по получению 45 тыс. т/год синтетической нефти.

Разработки отечественных фирм в области GTL-технологий для малотоннажных установок в настоящее время ведут около десяти фирм и организаций, что подчеркивает интерес к этому направлению в газопереработке и газохимии. В ОАО «Газпромпромгаз» и ООО «Газпром ВНИИГАЗ» созданы экспериментальные установки, которые позволят определить возможность внедрения принятых технических решений в промышленном масштабе. В ОАО «Газпромпромгаз» разрабатывается малотоннажная технология производства

СЖТ, а в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» – коммерческая крупнотоннажная технология производства СЖТ.

Следует отметить, что только ЗАО «Метапроцесс» имеет две действующие промышленные установки по получению метанола из природного газа производительностью 12,5 и 40 тыс. т метанола в год на Юрхаровском газоконденсатном месторождении ОАО «НОВАТЕК», а ООО «Энергосинтоп-Инжиниринг» строит опытно-промышленную установку по переработке природного газа в метанол производительностью 12,4 тыс. т метанола на промплощадке ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

Анализ отечественных научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ по переработке газа в жидкие углеводороды позволяет констатировать, что разработки в этой области, по существу, являются не законченными технологиями, а лишь отдельными стадиями процесса. В настоящее время в России отсутствует реализованная в опытно-промышленном масштабе технология производства GTL по получению СЖТ или синтетической нефти.

За последние годы на мировом и российском рынке сформировался устойчивый дефицит бензола и ароматики. Одним из перспективных направлений утилизации ПНГ является его комплексная переработка с получением ароматических углеводородов и нефтепродуктов. Данная задача на практике не решена, но при наличии финансирования технологии по переработке ПНГ с последующим получением бензол-толуол-ксилольной фракции, разрабатываемые российскими фирмами, могут быть реализованы в опытно-промышленном масштабе с использованием отечественного оборудования.

Создание полигона для испытания новых технологий и оборудования по газопереработке и газохимии

Для испытания новых технологий и оборудования по газопереработке и газохимии, которые будут востребованы при освоении малых

месторождений нефти и газа, предлагается создать полигон на территории одного из перерабатывающих предприятий отрасли.

Основными направлениями исследований предлагаются:

– совершенствование процессов получения бензол-толуол-ксилольной фракции из газового конденсата (процессы цеоформинг-АРКОН), из СУГ, ШФЛУ (процесс Циклар);

– совершенствование технологий выделения индивидуальных углеводородов из природного газа (пропан, н-бутан, изобутан) и газового конденсата (изопентан, пентан-гексановая фракция и т.д.);

– разработка технологий по мембранному разделению ПНГ;

– отработка малотоннажных процессов производства СПГ;

– разработка малотоннажных процессов и оборудования для производства синтетических жидких продуктов (синнефть, СЖТ);

– разработка сепарационного, теплообменного и колонного оборудования для малотоннажных газоперерабатывающих и газохимических производств;

– создание стендовых установок для отработки катализаторов различных технологических процессов (включая стадии регенерации и утилизации);

– разработка новых технологий по производству углеродных материалов (наноуглерод, техуглерод, адсорбенты).

Краткосрочная и долгосрочная перспективы интенсивного развития газопереработки и газохимии в Российской Федерации

Реализация стратегии интенсивного развития газопереработки и газохимии в Российской Федерации, с одновременным вовлечением переработку всей перспективной сырьевой базы, позволяет сформировать следующее перспективы этой отрасли промышленности.

На краткосрочную перспективу (до 2015 г.):

– реконструкция существующих ГПЗ с целью увеличения произ

водительности установок, повышение степени извлечения компонентов, прежде всего C_3 – C_4 ;

– завершение строительства и ввод в эксплуатацию проектов по производству пластиков (Тобольск-Полимер, РусВинил, Новоуренгойский ГХК, «Ставролен»);

– повышение выработки СУГ (ШФЛУ) до уровня 15–16 млн т/год;

– повышение мощностей пиролиза сырья для получения олефинов до 7–8 млн. т/год;

– увеличение производства пластиков на 1,5–2 млн. т к уровню 2010 г., насыщение внутреннего рынка, прекращение импорта;

– использование технологии мини-СПГ для газификации районов с низкой плотностью населения и неразвитой инфраструктурой;

– отработка и внедрение в масштабе демонстрационных (опытно-промышленных) установок новых технологий и катализаторов – GTL, Cyclar;

– разработка ТЭО и ОИ, принятие инвестиционных решений по созданию крупных ГПЗ/ГХК в новых районах газодобычи (Восточная Сибирь, Дальний Восток, п-ов Ямал).

На долгосрочную перспективу (до 2030 г.):

– строительство и ввод крупных ГПЗ и ГХК в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке, на Ямале;

– рост объёма выпуска СУГ (ШФЛУ) до уровня 30 млн. т/год;

– отработка технологий извлечения этана в масштабе опытно-промышленных установок, создание инфраструктуры по транспортировке и использованию этана;

– промышленные масштабы извлечения этана, переход на использование этана как основного сырья для газохимии (не менее 50 %);

– повышение мощностей пиролиза (включая этановые) до 15 млн. т/год;

- ввод в строй новых проектов производства СПГ – Ямал, Штокман;
- увеличение производства пластиков в 3–4 раза к уровню 2010 г. при этом экспорт превысит внутреннее потребление;
- внедрение малотоннажных установок для утилизации ПНГ и выработки новой продукции.

Таким образом, мы вступаем в третий этап развития газовой отрасли России – создание мощностей по переработке добываемого углеводородного сырья с целью получения спектра газохимической продукции.

Для решения проблемы, поднятой в настоящей статье, необходимо использовать потенциал научных институтов, проектных организаций и машиностроительных компаний страны.

Другой задачей является создание и поиск инновационной техники и технологий, для чего необходимо создание полигона в целях исследования новых процессов и аппаратов.

Решение этой проблемы трудно представить без активного участия и поддержки со стороны государства, так как этот этап развития газовой промышленности требует значительных капитальных вложений и характеризуется существенным сроком окупаемости.

ЭКОЛОГО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОВОГО ТОПЛИВА

Е.В. Крейнин (ОАО «Газпром промгаз»)

Природный газ является наиболее экологически чистым органическим топливом. Учитывая ограниченность его запасов, необходимо экономное использование природного газа в топливно-энергетических балансах, замещение его, по возможности, твердым топливом, применение экологически чистых угольных технологий.

Особое место занимает направление повышения энергоэффективности при сжигании природного газа, а также минимизации эмиссии токсичных компонентов и максимального их улавливания.

Сжигание природного газа, впрочем, как и любого другого органического топлива, неизбежно сопровождается эмиссией вредных компонентов (СО, NO_x, твердый углерод – сажа, СО₂ и др.).

Задача заключается, с одной стороны, в организации такого процесса сжигания, при котором эмиссия этих вредных компонентов была бы минимальна, а с другой стороны, в максимально-возможном их улавливании перед выбросом в атмосферу.

В таблице 1 приведены выбросы основных компонентов продуктов сгорания различных органических топлив [1].

При этом самым экологически чистым энергоносителем (при общепринятых технологиях сжигания топлива) является природный газ. Результаты исследований показывают, что при используемых в настоящее время технологиях в случае сокращения объемов применения газа и замене его углем на ТЭС значительно возрастут объемы выбросов не только газообразных веществ, но и токсичных микроэлементов.

Однако это не означает, что твердое и жидкое топливо целесообразно заменять газообразным. С учетом того, что запасы природного газа и нефти на порядок меньше запасов угля, природный газ следует

Таблица 1

Удельные выбросы основных компонентов отходящих газов
при сжигании различных видов органического топлива, кг/т у.т.

Загрязняющее вещество	Бурый уголь	Каменный уголь	Мазут	Природный газ	Торф
CO ₂	3200–3300	2600–2700	2200–2250 ¹ 1900–2100 ²	1600–1700	–
CO	14–55	14–55	3,0–3,5	3–7,5	14–55
NO _x	4,0–6,0	2,5–7,5	1,8–5,0	1,3–4,5	До 30
SO _x	5,0–25,0	1,5–8,0	15,0–40,0	1,4–4,4	1,4–4,4
Твердые частицы	70–100	60–80	–	0,1	До 80

¹Тяжелый мазут; ²легкий мазут.

использовать, главным образом, в сферах его максимальной эффективности.

Доля твердого топлива в топливно-энергетическом балансе страны должна непрерывно возрастать, причем его добычу и применение необходимо осуществлять на экологически чистой основе [2]. В мировой теплоэнергетической практике уже внедряются такие прогрессивные угольные технологии, как внутрицикловая газификация угля, создание циркулирующего кипящего слоя угольной мелочи, водоугольные суспензии и т.д. В электроэнергетике России эти достижения пока не используются.

Среди нетрадиционных экологически чистых угольных технологий особое место занимает подземная газификация угольных пластов (ПГУ), приоритет в которой принадлежит нашей стране. По сравнению с традиционными способами разработки угольных месторождений (шахта, открытые карьеры) и сжигания угля ПГУ имеет существенные экологические преимущества, что указывает на необходимость ее более широкого применения в теплоэнергетике. Разработаны и другие прогрессивные технологии, сокращающие вредное воздействие на экосистемы, например, сжигание угля без выбросов NO_x, CO₂, факел из супертонкой угольной пыли.

Пагубность воздействия оксидов азота на окружающую среду и, в конечном счете, на человека велика. Длительное воздействие даже сравнительно небольших концентраций NO_x в воздухе увеличивает количество острых и хронических респираторных заболеваний, а также негативно действует на растительный и животный мир.

Оксиды азота вместе с оксидами серы, содержащиеся в продуктах сгорания, взаимодействуя с атмосферной влагой, образуют «кислотные дожди», которые наносят вред не только сельскому хозяйству (вымывают кальций, гумус и микроэлементы из почв, нарушают процессы фотосинтеза, окисляют рыбохозяйственные водоемы), но и усиливают коррозию и разрушение строительных материалов, исторических памятников архитектуры и других культурных ценностей. Поэтому снижение их содержания в газовых выбросах топливоиспользующих агрегатов – одна из важных забот технологов и теплоэнергетиков. Если раньше речь шла о концентрациях NO_x в продуктах сгорания в сотни миллиграмм на кубический метр, то сегодня экологическая безопасность диктует необходимость снижения этих загрязнителей до десятков и даже единиц миллиграмм на кубический метр. А источниками образования NO_x при сжигании органического топлива являются азот воздуха и азотсодержащие компоненты топлива.

Особенности газового факела

Структура газового факела и зоны образования оксидов азота в нем представлены на рис. 1.

Известны три механизма образования оксидов азота.

1. Оксиды азота, образующиеся из азота воздуха при температурах более 1300–1500 °С, которые называются «термическими». На рис. 1 изображен факел пламени, который условно можно разбить на три зоны: 1 – начальную, где выгорают углеводороды; 2 – зону максимальных температур и 3 – хвостовую область. «Термическис» ок-

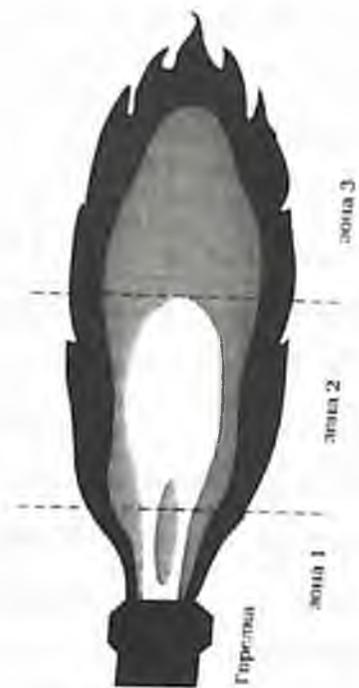


Рис. 1. Профиль факела пламени и зоны образования NO_x

сиды азота образуются преимущественно в зоне 2 (физико-химическая природа образования их известна под названием механизма Зельдовича).

2. В начальной зоне факела (зона 1) небольшое количество «быстрых» оксидов азота образуется из азота воздуха при сравнительно низких температурах ($T = 1300\text{--}1500\text{ }^\circ\text{C}$). Свое название «быстрые» они получили в связи с тем, что скорость образования их в узкой зоне факела весьма высока (механизм Фенимора).

3. Образование «топливных» NO_x происходит из азотсодержащих компонентов, в первую очередь, твердых (угля) или жидких (мазута) топлив. «Топливные» оксиды азота образуются там же, где и «быстрые», преимущественно в зоне 1.

В зоне 3 (хвостовой зоне факела) оксиды азота не образуются и могут даже частично восстанавливаться.

Итак, азот, входящий в состав топлива, частично окисляется и образует «топливный» оксид азота, остальная часть переходит в состав хинолинов, пиридинов, нитридов, аммиака и молекулярного азота,

определяемых в составе дымовых газов. Продукты термоллиза органических молекул топлива реагируют с азотом воздуха, а затем с кислородсодержащими молекулами и радикалами, присутствующими в зоне горения, и образуют молекулы «быстрого» оксида азота. Основная масса оксида азота, носящего название «термического», образуется из кислорода и азота воздуха при прохождении цепной реакции, инициируемой термоллизом молекул N_2 и O_2 . Топливные, быстрые и термические оксиды азота доокисляются до диоксида либо молекулами воды в зоне горения, либо озоном воздуха в дымовом потоке, что резко увеличивает токсичность выброса [3].

Условия образования оксидов при горении до сих пор не разработаны в достаточной мере и требуют глубокой проработки весьма сложной химической кинетики процесса в сочетании с детальным изучением тепломассообмена и его влияния на кинетику.

Факторы образования NO_x

Следует отметить также, что концентрация оксидов азота линейно увеличивается с увеличением концентрации атомарного кислорода и экспоненциально с увеличением температуры.

На основе имеющихся научных исследований были сформулированы следующие методы подавления образования «термических» NO путем снижения скорости реакции их образования:

- снижение общего уровня температур в факеле путем рециркуляции продуктов сгорания с температуры ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$, подачи пара и воды в зону горения и в дутьевой воздух;
- снижение максимальных локальных температур путём усиленной подачи газов рециркуляции, пара и воды в зоны максимальных температур (впрыск воды, пара в отдельные зоны факела, подача газов рециркуляции по оси, усиленная подача газов рециркуляции в центральные горелки);
- уменьшение максимальной температуры и содержания кислоро-

да в зоне максимальных температур путем организации ступенчатого горения;

– уменьшение общего избытка окислителя в пределах, допустимых по условиям начала быстрого увеличения выхода продуктов не полного горения.

При рассмотрении механизма образования термических оксидов азота можно выделить 3 основные группы факторов, обуславливающих их образование при сжигании природного газа. Первая – избыток кислорода в факеле (характеризуется коэффициентом избытка воздуха α , то есть отношением фактического количества воздуха, поданного в топку, к теоретически необходимому для полного сгорания), вторая – температура факела и третья – время пребывания продуктов горения при температуре выше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Рис. 2. Факторы, обуславливающие термическое образование NO_x

Каждая из этих групп, в свою очередь, зависит от геометрических параметров горелки и факела, соотношения «газ-воздух». На образование оксидов азота особенно влияют температура предварительного

подогрева воздуха, идущего на горение, геометрия горелочной камеры (влияющая на интенсивность смешивания в корне факела поступающих на горение газа и воздуха), тепловая мощность горелочного устройства и степень рециркуляции продуктов сгорания. Основные факторы образования термических NO_x приведены на рис. 2.

Методы подавления эмиссии NO_x в газопечной технике

К этой категории тепловых агрегатов относятся различные термические и нагревательные печи с использованием в качестве топлива природного газа, например, для нагрева металлов, обжига строительных материалов, сушки изделий.

Подобная техника – серьезный источник эмиссии NO_x . Этому содействует, во-первых, предварительный рекуперативный подогрев воздуха, идущего на горение, и, во-вторых, невысокая теплопроизводительность горелочных устройств печных агрегатов.

На рис. 3 приведены зависимости образования оксидов азота для

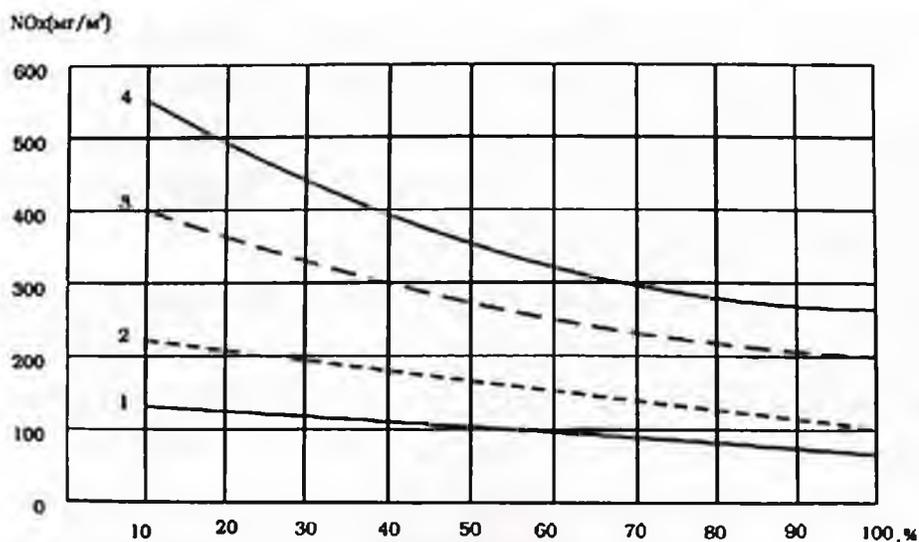


Рис. 3. Влияние тепловой мощности горелки на образование NO_x (природный газ, температура в печи $1200\text{ }^\circ\text{C}$):

1 – холодный воздух, 2 – подогрев воздуха до $200\text{ }^\circ\text{C}$, 3 – подогрев воздуха до $380\text{ }^\circ\text{C}$, 4 – подогрев воздуха до $450\text{ }^\circ\text{C}$

горелок, применяемых в печных агрегатах. Из рисунка видно, что величины выбросов NO_x увеличиваются по мере снижения тепловой мощности горелок и повышения температуры предварительного подогрева воздуха, поступающего на горение (на графиках значения NO_x приведены к условиям: сухие продукты сгорания, коэффициент избытка воздуха $\alpha = 1,05$). Приведенные зависимости важно учитывать при разработке методов снижения эмиссии оксидов азота на печных агрегатах, эксплуатируемых, как правило, с рекуперативным подогревом воздуха.

Особое место в ряду печных горелочных устройств занимают радиационные трубы, оснащенные автономными рекуператорами. Сжигание природного газа происходит внутри трубы, а нагрев в печи – за счет радиационного излучения этой трубы [4].

Используются эти трубы в печах для нагрева и химико-термической обработки металлопродукции. При эксплуатации радиационных труб в печах продукты сгорания не поступают в объем печи. Обычно радиационные трубы оборудованы рекуперативными горелочными устройствами невысокой тепловой мощности (до 30–50 кВт) и имеют температуру подогрева подаваемого воздуха до 500 °С. Применяя частичную рециркуляцию уходящих газов (с коэффициентом рециркуляции 10–20 %, т.е. когда в зону горения возвращается 10–20 % уходящих газов), удалось снизить эмиссию NO_x радиационных труб с 500 до 120–150 мг/м³.

Ввод рециркуляционных газов в зону интенсивного образования оксидов азота позволяет забалластировать инертными газами горючую смесь и тем самым уменьшить максимальную температуру факела.

Газовые радиационные трубы относятся к категории устройств наиболее неблагоприятными условиями образования оксидов азота. Как правило, они оборудуются рекуператорами, объем камеры горения весьма ограничен, во избежание образования сажи часто сжигают газ с избытком воздуха ($\alpha > 1,1$) и др.

На рисунке 4 приведены величины оксидов азота (в мг/м^3) в газовых пламенных печах и радиационных трубах в зависимости от степени нагрева воздуха на горение (величины NO_x приведены к сухим продуктам сгорания и $\alpha = 1,05$).

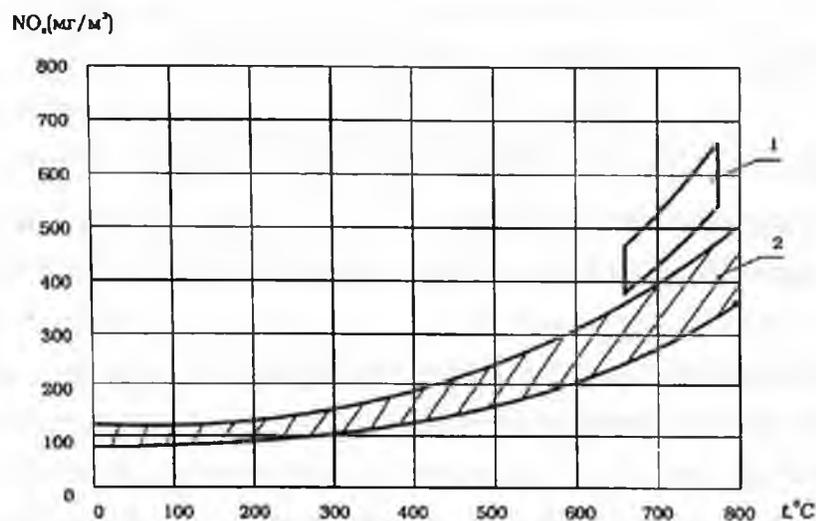


Рис. 4. Образование NO_x в зависимости от температуры предварительного подогрева воздуха:
1 – в радиационных трубах, 2 – в пламенных печах

Содержание оксидов азота в радиационных трубах на 30-50% выше, чем в пламенных печах. Поэтому необходимы специальные конструктивные решения, минимизирующие образование оксидов азота.

Согласно данным рисунка 4, обобщенным для печных горелок, образование оксидов азота повышается по мере снижения тепловой мощности.

По данным немецкой фирмы «ЛБЕ» (в соответствии с рис. 5) для их тупиковой рециркуляционной радиационной трубы при предварительном нагреве воздуха в рекуператоре до $500\text{ }^\circ\text{C}$ содержание NO_x практически не превышает 200 мг/м^3 .

Существует еще один путь снижения образования NO_x в продуктах горения топлива. Он заключается в сокращении времени существования факела.

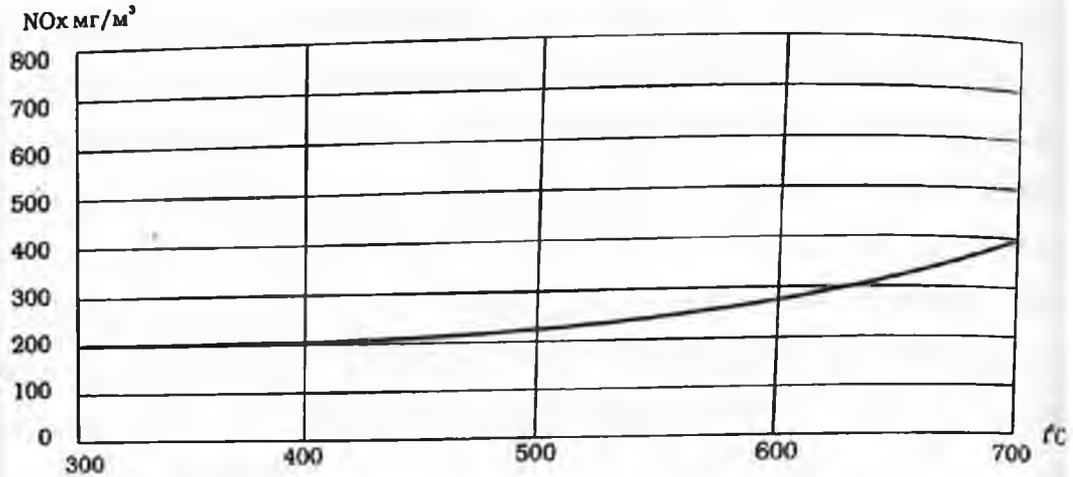


Рис. 5. Содержание NO_x в уходящих продуктах сгорания тупиковой радиационной трубы фирмы «ЛБЕ» (степень рециркуляции 15 %)

На рисунке 6 приведены экспериментальные данные по выходу оксидов азота в зависимости от времени существования факела. Из этих данных следует, что уже при десятисекундном времени существования факела выход оксидов азота составляет 60 % от максимального содержания NO_x . При времени развития факела более 40 с выход оксидов азота практически максимален.

Рассмотренная закономерность может быть использована в системах отопления печных агрегатов и в газовых радиационных трубах.

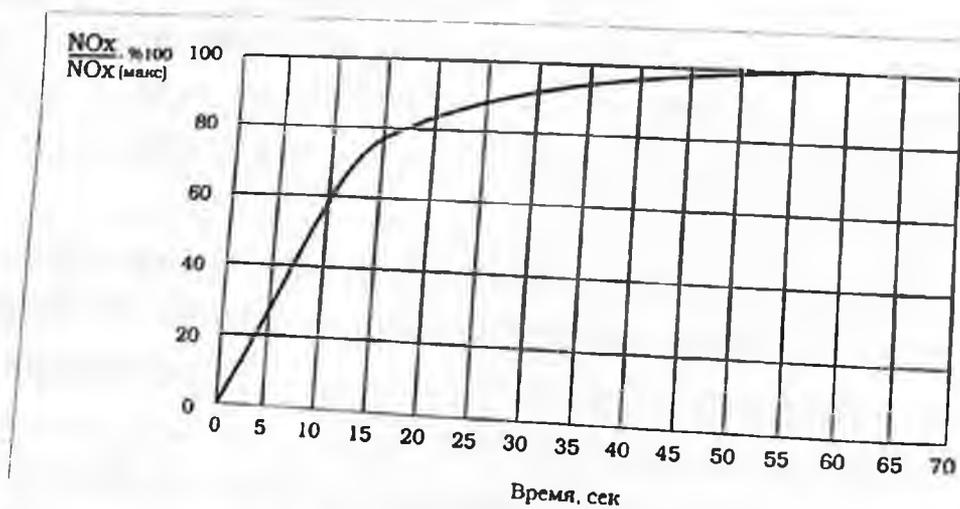


Рис. 6. Образование NO_x в зависимости от продолжительности существования факела

путем применения системы их автоматического регулирования по принципу «включено-выключено». При этом газовые и воздушные клапаны на отопительной зоне печного агрегата (проходного) или в печи в целом (камерного агрегата) должны быть быстродействующими. Время рабочего включения (открытия) должно составлять 5–10 с.

Еще одним способом снижения эмиссии оксидов азота является многостадийный подвод воздуха к газовому факелу.

На рисунке 7 показана принципиальная схема такой горелки. Согласно этой схеме газ смешивается с первичным воздухом в кольцевой щели 7 (α_1), затем первичная газоздушная смесь пронизывается струями вторичного воздуха через перфорацию диффузора 7 (α_2) и в конце концов оставшаяся часть третичного воздуха после завихрителя 10 смешивается с продуктами пламени (α_p), истекающего из конфузора 2.

Благодаря такой конструкции горелки появляется возможность изменять проходные сечения всех трех потоков воздуха, тем самым регулировать величины коэффициентов расхода воздуха (α_1 , α_2 и α_3), оставляя при этом суммарный коэффициент избытка воздуха $A\sigma = 1,03$.

Такая газовая горелка с трехстадийным подводом воздуха не только позволяет регулировать геометрические параметры факела (длина и диаметр), но и минимизировать эмиссию оксидов азота и монооксида углерода.

Наиболее распространенными методами подавления эмиссии NO_x в современных малотоксичных горелках являются горелки с рециркуляцией продуктов сгорания и сжиганием газа с ограниченным расходом воздуха.

В первом случае рециркуляционная приставка к горелочному туннелю (с определенным зазором) обеспечивает подсос балласта к скоростному потоку продуктов горения, а следовательно, ограничение температуры факела.

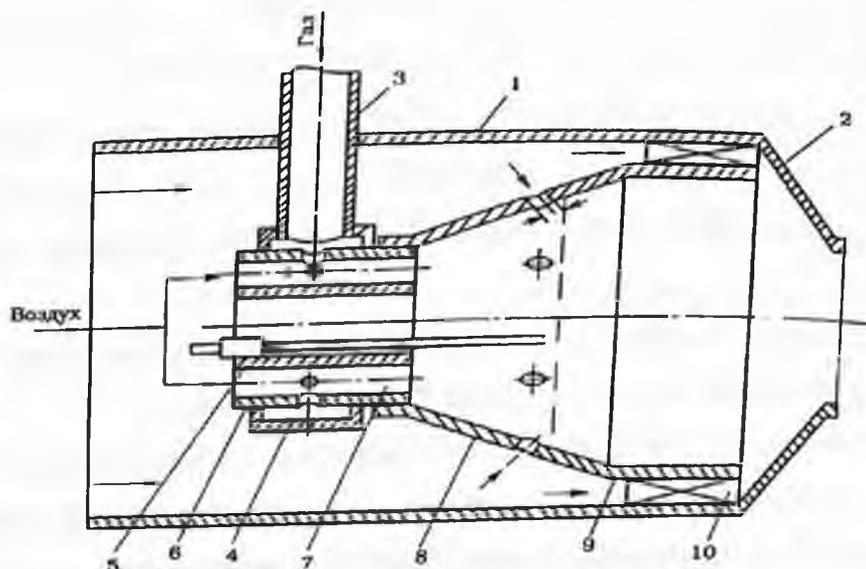


Рис. 7. Принципиальная схема горелки с многостадийным смешиванием газа с воздухом:

1 – корпус, 2 – конфузор, 3 – газовый патрубок, 4 – перфорированный газовый коллектор, 5 – центральная глухая труба, 6 – внешняя стенка кольцевой щели, 7 – кольцевая щель для первичной газозвушной смеси; 8 – диффузор; 9 – цилиндрический насадок; 10 – завихритель

Во втором случае сжигается хорошо перемешанная кинетическая газозвушная смесь с $\alpha = 0,9-0,95$. Тем самым снижается и температура горения, а следовательно, минимизируется эмиссия NO_x . Оставшаяся часть воздуха (10–15 %) подводится в хвостовую зону сформировавшегося пламени.

Помимо технологических мероприятий по снижению эмиссии оксидов азота (для предотвращения поступления их в атмосферу) применяются различные методы очистки отходящих газов от вредных веществ.

Химические методы очистки газов от оксидов азота подразделяются на следующие три группы:

- окислительные, основанные на окислении оксида азота в двуокись с последующим поглощением;
- восстановительные, основанные на восстановлении оксидов азота до азота и кислорода с применением катализаторов;

– сорбционные, основанные на поглощении окислов различными сорбентами (цеолиты, торф).

Процесс селективного восстановления NO углеводородами (метан, пропан и др.) в последние годы интенсивно разрабатывается во всем мире. По этому методу количество подаваемого восстановителя, например, природного газа, практически не зависит от колебаний концентрации NO_x в отходящих газах, а определяется только содержанием кислорода в потоке.

Был создан катализатор на основе впервые синтезированных оксокомплексов (ОК) *d*-металлов (Pd, Ni, Rh и др.), наносимых на пористую подложку сотовой структуры. Суммарная массовая доля *d*-металлов составляет в образцах катализаторов 0,1–0,5 %.

Структурные особенности нового катализатора обеспечивают его высокую эффективность в процессе селективного восстановления NO_x различными углеводородами. В частности, результаты проведенных исследований подтверждают возможность использования на практике в качестве восстановителя как пропан-бутановой фракции, так и самого метана. Результаты лабораторного и промышленного тестирования демонстрируют широкие возможности нового катализатора.

Итак, для подавления эмиссии оксидов азота в котельной и газопечной технике необходимо применять следующие методы:

- ступенчатое (многостадийное) сжигание газа;
- рециркуляцию уходящих дымовых газов;
- оптимальное распределение рециркулянта по длине факела;
- автоматическое регулирование тепловым режимом «включено-выключено», позволяющим минимизировать время существования факела;
- оснащение газогорелочной системы термokatалитическими нейтрализаторами.

Каталитическая очистка отходящих газов газотурбинных установок (ГТУ)

Актуальна проблема сокращения выбросов NO_x и CO в атмосферу ГТУ. Решение ее возможно двумя способами: снижением эмиссии этих компонентов в камере горения турбины и очисткой отходящих дымовых газов непосредственно в газоходе.

Известны селективные каталитические методы очистки отходящих газов ГТУ. Методы восстановления NO_x аммиаком применяются на энергетических установках Японии, США, Австрии и в других странах. Однако в России такая технология не нашла заметного распространения из-за санитарно-гигиенических последствий использования растворов азотной кислоты и сложности аппаратного оформления.

В связи с этим, за основу разрабатываемой нами технологии принята селективная (сухая) каталитическая очистка отходящих газов ГТУ (от NO_x и CO) путем установки в газоходе терموкаталитического нейтрализатора (ТКН).

Экспериментальные работы проводились на действующей ГТУ (г. Рыбинск, НПО «Сатурн»), предназначенной для генерации электроэнергии на собственные нужды (ГТЭС-2,5 МВт) (рис. 8). В ход



Рис. 8. Газотурбинная электростанция (ГТЭС-2,5 МВт), г. Рыбинск, НПО «Сатурн»

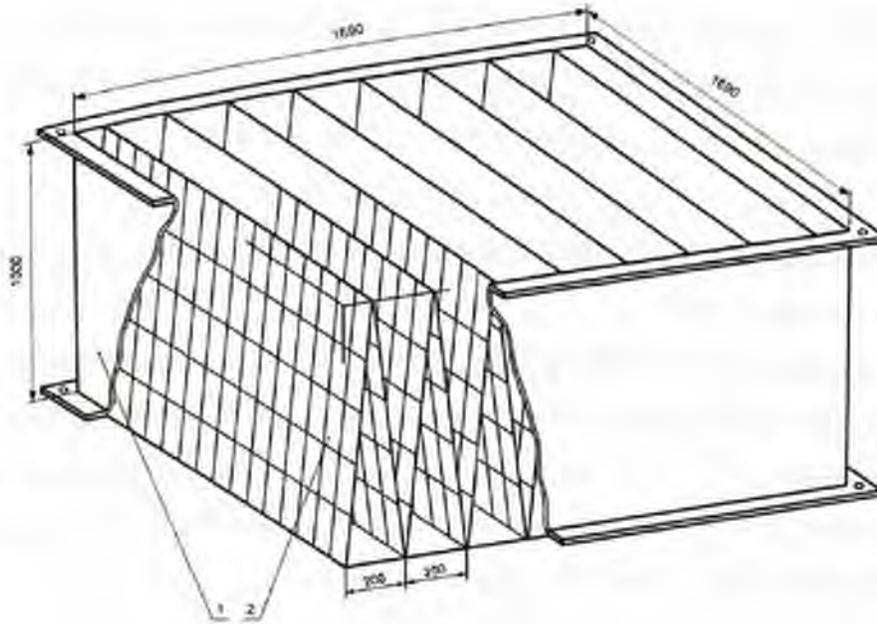


Рис. 9. Термокатализический нейтрализатор (ТКН):
1 – секция газохода, 2 – панель катализических блоков

Таблица 2

Состав отходящих газов ГТУ-2,5 МВт

Мощность, кВт	Концентрации веществ, мг/м ³						
	N ₂	NO	NO ₂	CO	CO ₂	O ₂	CH ₄
2700	1024493,3	13,9	85,3	175,0	47142,1	235710,4	857,1
	1024522,8	6,26	0	26,25	49732,9	232260,3	0
2300	1007973,5	7,5	45,9	287,5	41249,3	244281,7	964,3
	1007989,4	3,3	0	43,12	44285,1	240319,1	0
1850	1003847,3	5,1	31,2	575,0	35356,6	252853,0	1021,4
	1003858,1	2,29	0	86,25	38933,5	248511,2	0
1450	998327,4	5,1	24,6	825,0	31428,1	261424,3	1178,6
	998335,9	2,29	0	123,75	35771,0	256327,7	0

Примечание. В числителе приведены концентрации на рабочих режимах (без установки ТКН), а в знаменателе – концентрации после установки ТКН в газоходе.

этих испытаний необходимо было найти техническое и конструктивное решение ТКН, удовлетворяющее следующим параметрам:

– гидравлическое сопротивление ТКН не должно превышать 300–400 Па;

– степень очистки отходящих газов от NO_x и CO должна составлять не менее 40–60 %.

На рисунке 9 показана принципиальная схема пластинчатого нейтрализатора (ТКН), а в табл. 2 – результаты его испытаний на рабочих режимах ГТЭС-2,5 МВт. Состав отходящих газов после ТКН представлен в знаменателе, при этом степень очистки по NO_2 принята равной 100 %, NO – 50–60 % и CO – 80–90 %.

Заключение

Итак, оксиды азота оказывают весьма негативное воздействие на состояние окружающей природной среды и здоровье человека. Поэтому снижение их содержания в газовых выбросах топливоиспользующих агрегатов является одним из приоритетных направлений в совершенствовании конструкций существующего и разработке нового оборудования.

Применительно к газогорелочным устройствам среди основных таких методов надо отметить, прежде всего, следующие:

- ступенчатое (многостадийное) сжигание газа;
- рециркуляция уходящих дымовых газов;
- оптимальное распределение рециркулянта по длине факела;
- система автоматического регулирования тепловым режимом «включено-выключено», позволяющая минимизировать время существования факела;

– оснащение газогорелочной системы термokatалитическими нейтрализаторами.

Задача заключается в широком внедрении перечисленных методов

в практику конструирования газогорелочной техники, для чего, вероятно, необходим новый специальный нормативно-рекомендательный документ.

Рекомендуемые нами предельные выбросы NO_x следующие:

– в газовых горелках без подогрева воздуха выбросы NO_x должны быть ограничены величиной 60–80 мг/м³;

– для печных газогорелочных устройств, работающих на подогретом воздухе (до 350–450 °С), эмиссия NO_x не должна превышать 100–120 мг/м³.

Литература

1. Карсевич А.М., Крейнин Е.В. Эколого-энергетические проблемы газового топлива. – М.: Страховое Ревю, 2004. – 232 с.

2. Крейнин Е.В. Экологические проблемы замещения природного газа углем // Газовая промышленность, 2002. – № 1. – С. 48–52.

3. Анисеев В.А., Копп И.З., Скалкин Ф.В. Технологические аспекты охраны окружающей среды. Л.: Гидрометеиздат, 1982. – 287 с.

4. Крейнин Е.В., Кяргес А.А. Методы снижения эмиссии NO_x при сжигании органического топлива // Энергия: экономика, техника, экология. – 2002. – № 10. – С. 48–52.

ПЕРСПЕКТИВЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ГАЗОХИМИИ В СВЯЗИ С ИЗМЕНЕНИЯМИ НА МИРОВОМ РЫНКЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В.С. Арутюнов (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)

Промышленное освоение ресурсов сланцевого газа кардинально изменило ситуацию на мировом газовом рынке. По крайней мере, в ближайшее время потребители не будут испытывать недостатка в предложении относительно дешевого газа, что делает перспективу расширения российского газового экспорта в Европу, да и в других направлениях весьма проблематичной. Наряду с неизбежным снижением цены на экспортируемый газ это может привести к серьезной напряженности с наполнением российского бюджета, более 50 % доходной части которого обеспечивается за счет освоения минеральных ресурсов. Они же обеспечивают более 70 % экспорта и валютной выручки. Мы экспортируем почти половину добываемой нефти и треть часть газа. На экспорт идет до 60 % добытого никеля, 70 % алмазов и серебра, 75 % золота и платины, более 75 % меди и алюминия, 80 % минеральных удобрений, 90 % палладия, 20 % железных руд [1]. В экономике нашей страны на долю ТЭК приходится 24 % всего внутреннего валового продукта, а нефтегазовый сектор занимает около 20 % ВВП и около трети в объеме промышленной продукции. По признанию руководства страны, более 50 % бюджета всех уровней формируется за счет деятельности топливно-энергетического комплекса, в основном, за счет нефтегазового сектора [2].

В изменившейся ситуации не оправдавшая себя ставка на сырьевое развитие экономики и грандиозные планы освоения сверхсложных арктических месторождений и строительства трансконтинентальных газотранспортных систем, затраты на реализацию которых оцениваются почти в триллион долларов, должны быть кардинально

пересмотрены. При разумном инвестировании средств от реализации своих природных ресурсов Россия могла бы получать практически такой же объем экспортной выручки, добывая и экспортируя в 10 раз меньше своего невосполнимого национального достояния, если бы перерабатывала добываемое сырье на своей территории и экспортировала значительно более дорогостоящие продукты его химической переработки. На рис. 1 показано, как растет добавленная стоимость единицы природного газа по мере перехода к различным продуктам его переработки. Если бы в свое время хотя бы часть доходов от продажи нефти и газа была вложена не в Стабфонд (т.е. экономику других стран), а в отечественные инновационные технологии и инфраструктуру по переработке этих ресурсов в дорогостоящие химические продукты и моторные топлива нового поколения, наше положение в мировой экономике было бы совершенно иным.

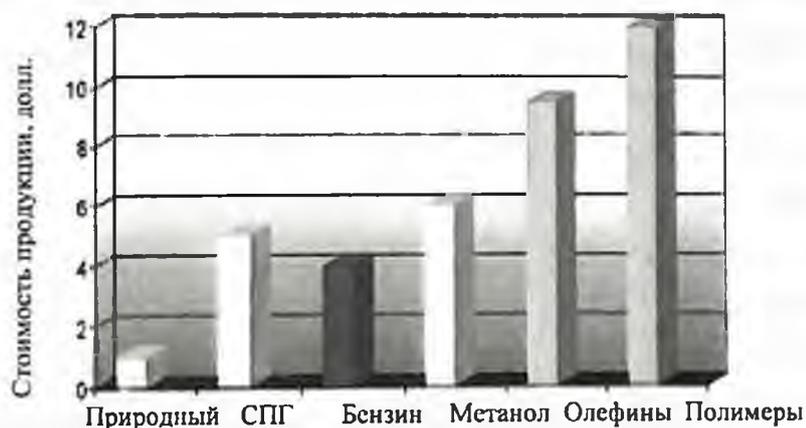


Рис. 1. Стоимость продукции, получаемой из 1 млн БТИ природного газа [3]

Пока же ситуация в российской нефтехимии выглядит удручающе, а ее вклад в ВВП России на порядок ниже, чем в странах с сопоставимой по масштабу экономикой:

Россия – 1,7 % (2006 г.), (план 2015 г. – 2,9 %)

Индия – 12 %

США – 25 %

Китай – 30 %

Объем производства изделий из пластмасс в 2007 г. составил:

Китай – 33 млн. т

Россия – 4,8 млн. т

Мощности по производству этилена к 2012 г. достигнут соответ-
ственно:

Ближний Восток – 30 млн. т

Китай – 15 млн. т

Россия – < 3 млн. т

Фактически, как страна-экспортер мы попали в ситуацию, получившую наименование «сырьевой ловушки». Единственный известный путь ее преодоления – переход к развитию новых отраслей с повышающей отдачей. Это путь, указанный известным австрийским экономистом прошлого века Й. Шумпеттером, путь не просто количественного роста, а качественного развития. При этом государство берет на себя командные функции в экономике и сознательно делает инновации выгодными для бизнеса. Для России наиболее естественно начинать инновационное развитие не с нанотехнологий, для которых в стране нет ни масштабного фундаментального научного задела, ни конкурентоспособных высокотехнологичных отраслей, способных быстро воспринять возможные достижения, а именно с энергетики. Даже при самых неблагоприятных обстоятельствах она еще не одно десятилетие будет оставаться фундаментом отечественной экономики и основным источником средств для ее развития. Мы уже не говорим о том, что стратегия, ориентированная на превращение первичного сырья в дорогостоящую и востребованную на мировом рынке продукцию, позволяет легко диверсифицировать номенклатуру экспортных рынков сбыта, страхует от колебаний цен на сырьевом рынке и потенциальных конфликтов со странами – транзитерами сырья.

Очередной поворот на мировом рынке энергоносителей дает России еще один шанс захватить технологическое лидерство в быстро развивающемся и пока не занятом конкурентами секторе энергетиче-

ского оборудования. Освоение ресурсов сланцевого газа, не привязанных к отдельным крупным естественным «ловушкам», а широко распространенных по огромным территориям (рис. 2), по всей видимости, повлечет за собой серьезные перемены не только в технологии добычи, но и в глобальной схеме поставок и распределения газа. Природный газ, видимо, станет географически рассредоточенным и более доступным ресурсом, но интенсивность его отдельных источников уменьшится, а их дебит будет довольно быстро снижаться со временем. Скорее всего газ, как и уголь, станет в большей степени локальным, а не глобальным ресурсом. В связи с этим, следует ожидать технологической революции и в области транспортировки и переработки газа. Наряду с крупнотоннажными процессами, которые в настоящее время доминируют в газохимии, более широкое распространение получают средне- и малотоннажные процессы.

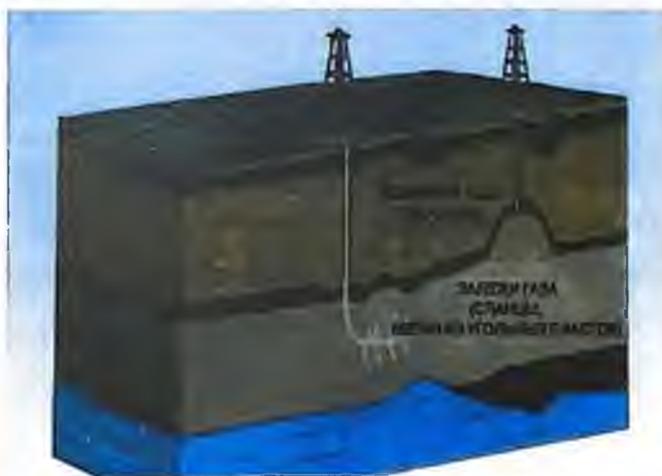


Рис. 2. Добыча сланцевого газа [4]

Важно также, что широкая географическая (рис. 3) и технологическая доступность нового источника газа сделает возможным выход на этот рынок любого независимого игрока, располагающего суммой в пределах всего 10 млн долл.

Поэтому с большой вероятностью можно ожидать, что добыча, поставка и переработка природного газа станет сферой активного ин-



Рис. 3. Месторождения горючих сланцев

тереса со стороны малого и среднего бизнеса. И этому бизнесу потребуются совершенно другие технологии – более компактные, простые, экономичные и высокоавтоматизированные установки полностью заводского изготовления, экологически чистые и простые в обслуживании, которые можно было бы размещать как в удаленных регионах, так и в местах с высокой плотностью населения, а также легко демонтировать и перемещать при истощении месторождения. К важным преимуществам таких малотоннажных процессов следует также отнести низкую степень риска в случае техногенных катастроф, которая с уменьшением масштабов производства убывает нелинейно, а также упрощение логистики и сокращение транспортных расходов, доля которых в газовом секторе значительна.

Крупнотоннажные газохимические технологии, которые в погоне за повышением рентабельности разрабатывали в последние 20-30 лет ведущие мировые компании – Шелл, Сасол, Шеврон, ЭксонМобил и др., – скорее всего, будут малопригодны для переработки малодобитных потоков сланцевого газа. Техничко-экономические расчеты [5] и уже имеющийся опыт компании «Метапроцесс» [6] показывают, что обратное масштабирование крупнотоннажных процессов приводит к

резкому росту удельных капитальных затрат и делает такое производство нерентабельным. Нужны принципиально новые подходы и решения.

Сложившаяся ситуация может оказаться весьма благоприятной для отечественной газохимии. Отставая в области крупнотоннажных газохимических процессов, в малотоннажном секторе Россия более продвинута по сравнению с зарубежными разработчиками. Специфика труднодоступных российских добывающих регионов стимулировала постоянный интерес к малотоннажным технологиям получения жидкого топлива, метанола, переработки попутного газа. Внутри России рынок малотоннажного газохимического оборудования определяется, в первую очередь, необходимостью утилизации миллиардов кубометров ПНГ, наличием сотен малодебитных месторождений традиционного природного газа и быстрорастущим объемом низконапорного газа, ресурсы которого уже составляют триллионы кубометров. Перспектива появления большого зарубежного рынка малотоннажного оборудования определяется почти повсеместным наличием «сланцевого» газа, делающим входение в него доступным для любого независимого игрока, обладающего всего ~10 млн долл. для бурения и подготовки скважины. Ожидаемое, в связи с этим, входение в сектор газодобычи среднего бизнеса сделает необходимым создание соответствующего малотоннажного газотранспортного и газоперерабатывающего оборудования, на пока еще свободном рынке которого Россия могла бы закрепиться.

Потенциально это очень емкий и высокотехнологичный рынок. Но успех на нем будут определять время и оперативность его освоения. Несколько упущенных лет могут привести к потере не только зарубежного, но и отечественного рынка малотоннажного газохимического оборудования, который, несомненно, попытаются захватить зарубежные компании, как это уже произошло с отечественным рынком бурового оборудования.

Малотоннажная газохимия требует принципиально иного подхода по сравнению с тем, который разрабатывался до сих пор крупными

нефтехимическими компаниями. В его основе должны лежать следующие принципы:

1. Блочная-модульная компоновка оборудования с возможностью наращивания и снижения объема перерабатываемого газа по мере изменения дебита скважин.

2. Полностью заводское изготовление оборудования без проведения на месте строительно-монтажных работ.

3. Легкость демонтажа и перемещения оборудования при истощении месторождения.

4. Универсальность технологических модулей, возможность компоновать модули различных производителей как стандартное оборудование.

5. Наличие модулей подготовки газа, рассчитанных на широкий диапазон его параметров по объему, составу, содержанию серы, влаги и т.д.

6. Автономное энергообеспечение за счет добываемого газа.

7. Высокая степень автоматизации, минимум обслуживающего персонала.

8. Минимальная степень передела с получением сухого газа и одного легко транспортируемого монопродукта для дальнейшей переработки на специализированных предприятиях.

Возможно, многие из уже найденных технических решений, приемлемых для крупнотоннажной газохимии, окажутся вполне пригодными для малотоннажных процессов. Значительно упростятся проблемы масштабирования и практический переход от лабораторных результатов к промышленным образцам. Имея уникальные разработки в этой области, а также квалифицированные инженерно-конструкторские кадры и свободные мощности высокотехнологичного производства, Россия реально может претендовать на мировое лидерство на этом перспективном рынке инновационного высокотехнологичного оборудования, потенциальный объем которого исчисляется десятками миллиардов долларов.

Литература

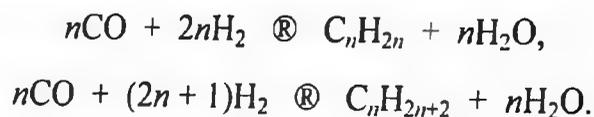
1. Татаркин А.И., Петров О.В., Михайлов Б.К. Богатство недр России. Состояние и направления инновационного использования//Вестник РАН. – 2009. – Т. 79. – С. 771–780.
2. Шмаль Г. Изменить подход//Экономика и ТЭК сегодня. – 2008. – № 8. – С. 18.
3. B. Vora, J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, P. Barger. Various routes to methane utilization – SAPO-34 catalysis offers the best option. Catal. Today. 2009. V.141. P.77-83.
4. Собко А. Сланцевый газ – возмутитель спокойствия // Однако. – 2010. – № 11(27). – С. 18–19.
5. Мирошниченко Д.А., Кессель И.Б. Предварительные инвестиционные исследования реализации проектов GTL в России: Материалы конференции «Газохимия-2007». – М.: ВНИИГАЗ, 2007.
6. Арутюнов В. Деятельность – единственный путь к знанию // Газохимия. – 2009. – № 2 (6). – С. 9–19.

СО-КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ

О.Л. Елисеев (ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)

Синтез углеводородов из СО и Н₂ (синтез Фишера-Тропша, ранее СФТ) в настоящее время считается одним из перспективных методов получения компонентов моторных топлив, смазочных масел и сырья для основного органического синтеза из ненефтяных источников углерода – природного газа, угля, сланцев, торфа, отходов сельскохозяйственной и лесной промышленности [1–3]. Ценность получаемых на основе СФТ топливных фракций во многом обусловлена их высокими экологическими характеристиками. Благодаря отсутствию ненасыщенных соединений, азот – и серосодержащих примесей в синтетическом дизельном топливе при его сгорании существенно снижается, по сравнению со стандартным топливом, эмиссия NO_x, СО, формальдегида, бензапирена и других продуктов неполного сгорания [4]. Синтетическая нефть, состоящая, главным образом, из алканов линейного строения, прекрасное сырье для пиролиза. Выход этилена из нефти СФТ выше, чем из традиционного сырья [5, 6]. СФТ представляет собой ключевую стадию схемы переработки природного газа в высшие углеводороды – моторные топлива и сырье для нефтехимии (рис. 1). Для России, с ее огромными запасами природного газа, технологии газ-в жидкость особенно актуальны.

Основные реакции, протекающие в процессе СФТ – образование олефинов и парафинов линейного строения:



Катализаторами служат металлы VIIIВ группы – железо, кобальт, никель, рутений. Последний наиболее активен, позволяя проводить

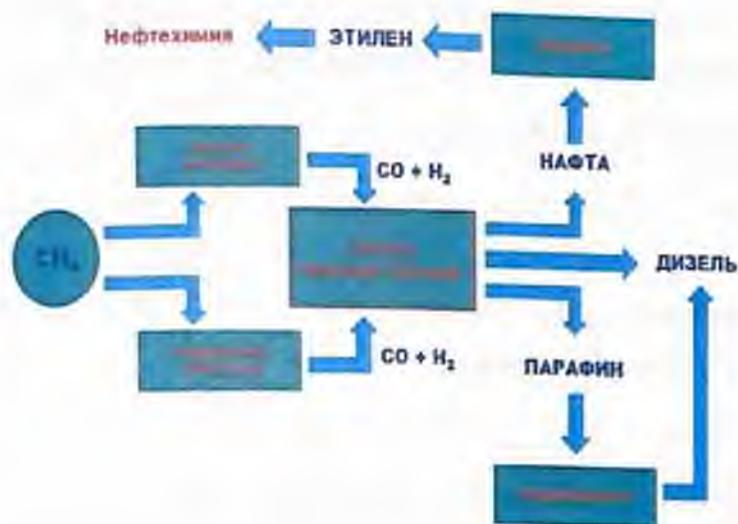


Рис. 1. Синтез Фишера-Тропша в технологической цепочке газ-в-жидкость

синтез углеводородов уже при 100 °С. Однако в силу редкости и высокой стоимости он никогда не рассматривался в качестве коммерческого катализатора. В промышленности используются только контакты на основе железа и кобальта. В низкотемпературном варианте процесса (200–240 °С), направленном на получение преимущественно топливных и масляных фракций, предпочтительными считаются кобальтовые катализаторы. Они активнее железных, практически не дают побочных кислородсодержащих соединений, позволяют вести процесс с большей конверсией СО за проход, не отравляются образующейся в синтезе водой и в значительно меньшей степени катализируют побочную реакцию водяного газа [2–4, 7].

Кинетически образование высших углеводородов в синтезе Фишера-Тропша рассматривают как реакцию гидрополимеризации СО, в ходе которой образуется широкая углеводородная фракция. На поверхности катализатора происходит два типа превращений: рост цепи в результате присоединения мономера к уже имеющемуся интермедиату и обрыв цепи с образованием продукта. При этом константы скорости роста и обрыва цепи k_1 и k_2 считаются не зависящими от длины цепи интермедиата (гипотеза Флори). В рамках этой модели

молекулярно-массовое распределение продуктов однозначно определяется соотношением констант скорости роста и обрыва цепи, т.е. величиной вероятности роста цепи:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2}.$$

Массовая доля продукта с углеродным числом n подчиняется распределению Шульца-Флори [8]:

$$p_n = n\alpha^{n-1}(1-\alpha)^2.$$

Экспериментальное распределение продуктов по молекулярной массе может быть найдено по данным хроматографического анализа. В большинстве случаев в стационарных условиях синтеза оно удовлетворяет распределению по формуле Флори с высокой точностью (рис. 2).

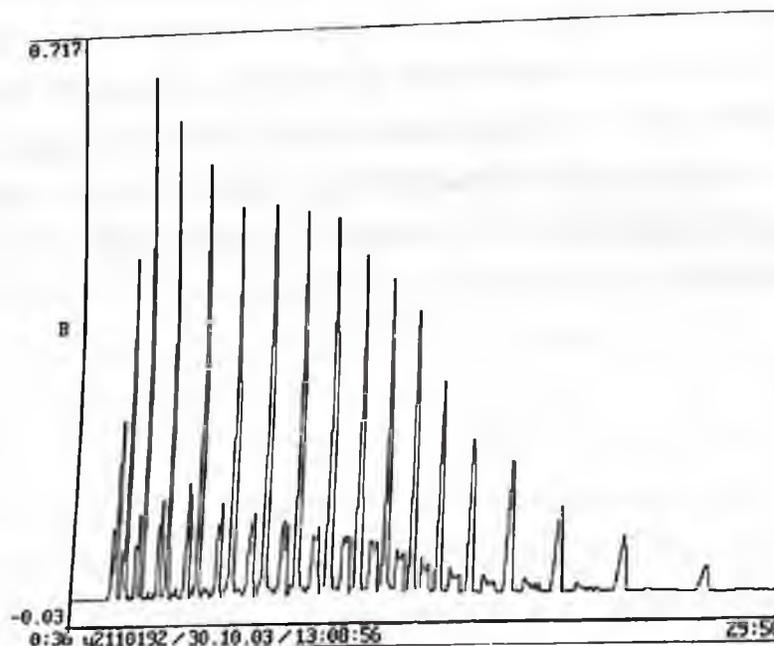


Рис. 2. Хроматограмма жидких углеводородов СФТ. Высокие пики - n -алканы, низкие пики - изоалканы и олефины

Связь структуры носителя с активностью и селективностью Со-катализаторов СФТ

Природа носителя оказывает значительное влияние на активность и селективность нанесенных кобальтовых катализаторов [1, 2]. При этом состояние активной фазы (металлического кобальта) определяется как химическим взаимодействием соединения кобальта с веществом носителя, так и пористой структурой последнего [9–15]. После работ Иглесиа [16] принято считать, что синтез углеводородов – структурно нечувствительная реакция, то есть удельная активность кобальта не зависит от его дисперсности (рис. 3). В позднейших работах была сделана поправка, что это справедливо только для частиц металла размером более 7 нм, а более мелкие кристаллиты имеют меньшую удельную активность (рис. 4). В качестве объяснений выдвигались две причины: быстрое окисление мелких частиц кобальта реакционной водой и различие в кинетике элементарных стадий СФТ на мелких и крупных частицах [17].

В литературе приведены противоречивые сведения о влиянии размера частиц кобальта на селективность катализаторов СФТ. В не-

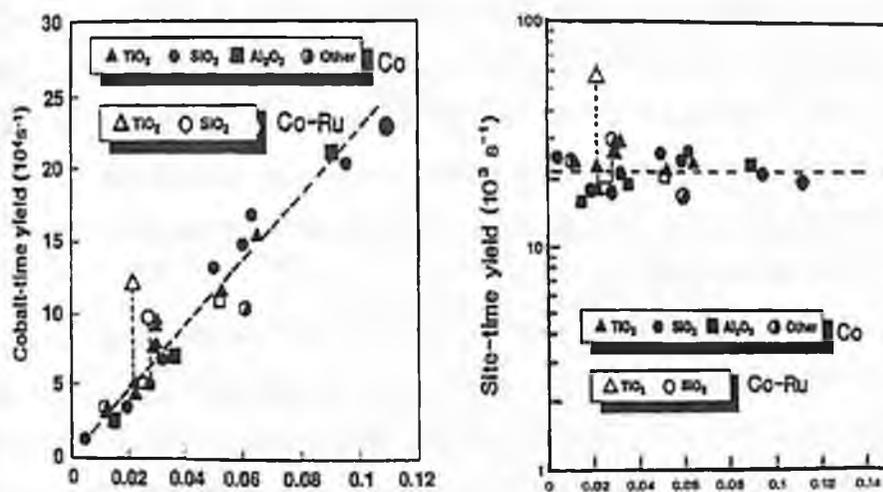


Рис. 3. Связь дисперсности и удельной активности нанесенного кобальта [16]

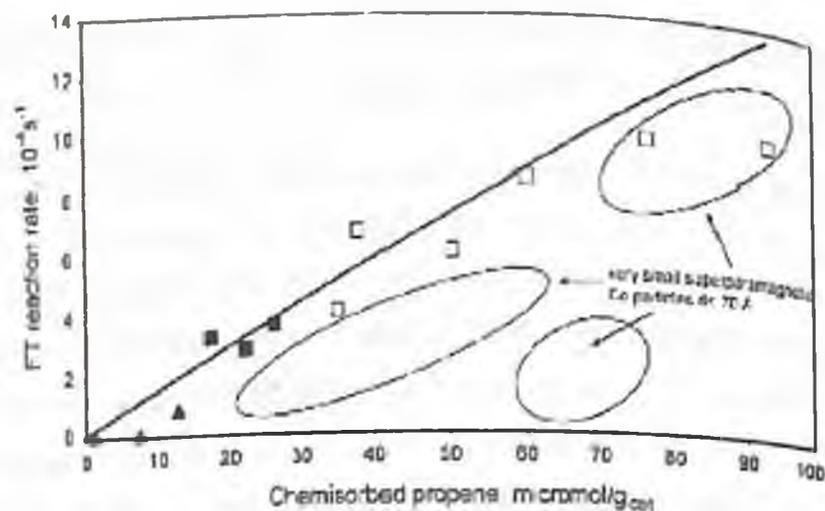


Рис. 4. Зависимость скорости реакции СФТ от количества поверхностных атомов Co [17]

которых работах утверждается, что с увеличением размера пор носителя возрастают степень восстановления кобальта, удельная активность катализатора и селективность по углеводородам C_{5+} [11-13, 18]. Однако для пропиточных катализаторов было показано, что максимальный выход углеводородов достигается, когда средний диаметр пор носителя находится в пределах 4,6–8 нм [9, 10]. В недавних работах, в согласии с этим, сообщалось, что максимальная активность и селективность в отношении образования высших углеводородов характерна для катализаторов со средним размером пор 6–10 нм [14, 15, 19]. Установлено, что увеличение размера пор носителя Al_2O_3 приводит к снижению восстанавливаемости Co, конверсии CO и селективности по углеводородам C_{5+} , в то время как селективность по метану возрастает [20].

Нами исследован ряд Co-катализаторов, приготовленных по единой методике с использованием носителей со средним диаметром пор от 6 до 100 нм. В качестве носителей были взяты алюмосиликаты марки SIRAL и широкопористые глиноземы марки PURALOX производства компании Sasol. Их состав и характеристики поверхности приведены в табл. 1.

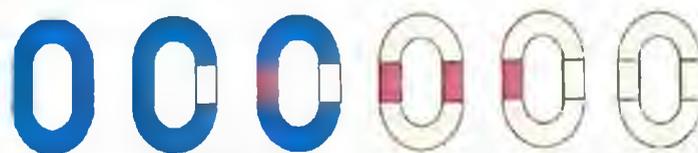
Таблица 1

Свойства носителей, использованных в работе
для приготовления катализаторов Со-носитель

Состав	Удельная поверхность, м ² /г	Удельный объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм	Обозначение катализатора
Al ₂ O ₃	219	0,74	12	CoAl ₂ O ₃ (12)
Al ₂ O ₃	172	1,19	20	CoAl ₂ O ₃ (20)
Al ₂ O ₃	135	1,25	40	CoAl ₂ O ₃ (40)
Al ₂ O ₃	100	1,41	100	CoAl ₂ O ₃ (100)
SiO ₂ 1,3 %, Al ₂ O ₃	304	0,60	7,9	CoAS(7,9)
SiO ₂ 9,5 %, Al ₂ O ₃	402	0,76	7,6	CoAS(7,6)
SiO ₂ 19,8 %, Al ₂ O ₃	433	0,78	7,2	CoAS(7,2)
SiO ₂ 30,2 %, Al ₂ O ₃	472	0,83	7,0	CoAS(7,0)
SiO ₂ 40,1 %, Al ₂ O ₃	498	0,74	5,9	CoAS(5,9)

Для алюмосиликатов диаметр пор рассчитывали в приближении цилиндрических пор.

На рисунке 5 показан состав поверхности алюмосиликатов по результатам работы Кнёзингера и соавторов [21]. Видно, что по мере увеличения доли SiO₂ в составе носителя оксид алюминия на его поверхности замещается на оксид кремния и смешанные оксиды.



PURAL SB SIRAL 1.5-5 SIRAL 10-20 SIRAL 30-40 SIRAL 60-80 SIRAL 90-100

Рис. 5. Состав поверхностных фаз носителей SIRAL. Цифрами обозначено массовое содержание SiO₂ в %. Желтый – фаза SiO₂, красный – фаза Алюмосиликат, синий – фаза Al₂O₃ [21]

Нами на основе этих носителей были приготовлены пропиточные катализаторы с содержанием кобальта 10 %. Катализаторы были изучены методом кислородного титрования, а также испытаны в синтезе углеводородов из СО и Н₂. Детальное описание эксперимента приведено в наших работах [22–24].

В таблице 2 представлены результаты измерения хемосорбции кислорода на активированных в водороде катализаторах 10 %Co/SiRAL и 10 %Co/PURAL. По поглощению при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно судить о количестве поверхностных атомов металлического кобальта. Поглощение кислорода при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ переводит весь металл в Co_3O_4 . Таким образом можно вычислить степень восстановления кобальта и его дисперсность на поверхности образцов. Средний диаметр кристаллитов Co вычисляли в предположении сферичности частиц.

Таблица 2
 Результаты кислородного титрования образцов, восстановленных в H_2 при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

Образец	Поглощение O_2 , мкмоль/г		R_{Co} %	D_{Co} %
	при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$	при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$		
$\text{CoAl}_2\text{O}_3(12)$	93	591	54	10,5
$\text{CoAl}_2\text{O}_3(20)$	104	790	72	8,8
$\text{CoAl}_2\text{O}_3(40)$	106	984	90	7,2
$\text{CoAl}_2\text{O}_3(100)$	101	997	91	6,8
$\text{CoAS}(7,9)$	180	610	56	19,7
$\text{CoAS}(7,6)$	210	783	72	17,9
$\text{CoAS}(7,2)$	289	928	85	20,8
$\text{CoAS}(7,0)$	317	606	56	34,9
$\text{CoAS}(5,9)$	341	735	67	30,9

Измерения показали, что для катализаторов на основе широкопористых глиноземов восстанавливаемость Co растет с увеличением размера пор, достигая 90–91 % для образцов $\text{CoAl}_2\text{O}_3(40)$ и $\text{CoAl}_2\text{O}_3(100)$. Дисперсность кристаллитов Co , напротив, снижается. Для катализаторов на основе алюмосиликатов с различным содержанием SiO_2 диаметр пор изменяется в более узком диапазоне и простой зависимости степени восстановления Co от него не прослеживается. На поверхности этих носителей присутствуют фазы Al_2O_3 , SiO_2 и алюмосиликата в различных пропорциях, определяемых общим содержанием SiO_2 [21]. Очевидно, восстанавливаемость Co зависит не

только от пористой структуры носителей, но и от химического состава его поверхности (табл. 2).

Средний размер кристаллитов Co увеличивается с ростом диаметра пор носителя. При этом для всех образцов средний размер кристаллитов не превышает 75 % от среднего диаметра пор носителя, что свидетельствует о локализации металла внутри пористой структуры носителя даже в случае узкопористых алюмосиликатов. Наблюдаемая зависимость в диапазоне размера пор 6–20 нм почти линейна, что совпадает с данными других исследователей [13, 14]. Однако для широкопористых Al_2O_3 увеличение размера кристаллитов Co^0 отстает от роста диаметра пор, выходя на плато при размере пор 15 нм (рис. 6). По-видимому, при формировании активной поверхности на широкопористых носителях определяющее влияние оказывает уже не размер пор, а температурный режим приготовления катализатора. В результате поверхность металлического Co в катализаторах $CoAl_2O_3$ практически не зависит от удельной поверхности носителя, составляя $\sim 4 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для катализаторов на основе узкопористых алюмосиликатов активная поверхность значительно возрастает с увеличением удельной поверхности носителя и, одновременно, с содержанием SiO_2 в носителе (рис. 7).

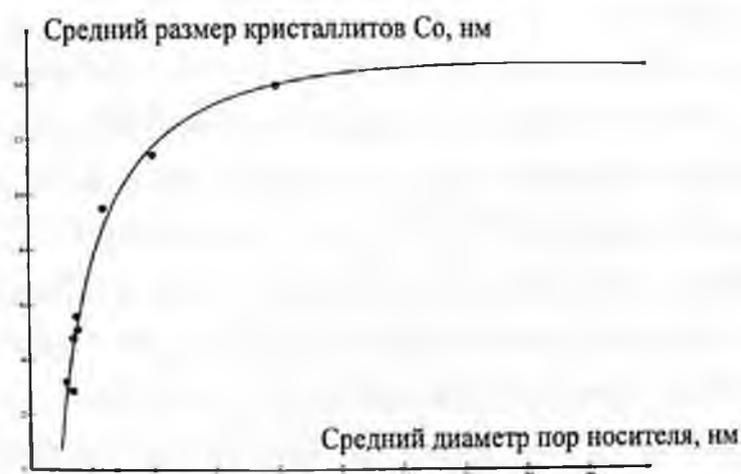


Рис. 6. Зависимость среднего размера кристаллитов Co^0 от размера пор носителя



Рис. 7. Связь удельной поверхности Co^0 с удельной поверхностью носителя

Результаты каталитических испытаний сведены в табл. 3. Степень превращения CO при температуре реакции 190°C изменяется в пределах 16–67 %. При этом образцы на основе широкопористых Al_2O_3 оказались активней, чем катализаторы на основе алюмосиликатов с узкими порами. Максимальная степень превращения достигается на катализаторе $\text{CoAl}_2\text{O}_3(40)$, носитель для которого имеет распределение диаметра пор 40 нм.

Частоту оборотов реакции (TOF) рассчитывали как скорость превращения CO, отнесенную на количество атомов металлического Co на поверхности восстановленного катализатора по данным хемосорбции кислорода.

Для катализаторов на основе Al_2O_3 TOF изменяется в пределах $(2,6-3,7) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при температуре реакции 190°C . В то же время катализаторы на основе алюмосиликатов гораздо менее активны — величина TOF составляет $(0,4-0,8) \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ (табл. 3).

Показано, что скорость превращения CO на частицах Co размером менее 7 нм ниже, чем на более крупных кристаллитах [17]. В нашей работе определен средний размер кристаллитов Co в катализаторах CoAS менее 6 нм. Вероятно, это и объясняет снижение скорости превращения CO на Co-алюмосиликатных катализаторах по сравнению с Co/ Al_2O_3 .

Таблица 3

**Результаты каталитических испытаний образцов
в синтезе Фишера-Тропша при $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Катализатор	Конверсия CO (%)	Селективность (мольн. %)				Удельная скорость превращения CO $\times 10^3$ с ⁻¹
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂	
CoAl ₂ O ₃ (12)	47	5	4	90	1	2,60
CoAl ₂ O ₃ (20)	58	11	8	80	1	2,92
CoAl ₂ O ₃ (40)	67	12	12	75	1	3,74
CoAl ₂ O ₃ (100)	51	14	13	72	1	2,58
CoAS(7,9)	16	5	5	88	2	0,42
CoAS(7,6)	23	4	3	91	2	0,61
CoAS(7,2)	22	6	5	88	1	0,44
CoAS(7,0)	30	7	8	84	1	0,67
CoAS(5,9)	34	8	9	83	0	0,77

Наиболее важные каталитические показатели – селективность по жидким углеводородам и по метану. Из наших результатов видно, что зависимости селективности размера кристаллитов имеют вид кривых с экстремумом в области 7–12 нм. Частицы кобальта с таким размером обеспечивают максимальную селективность по углеводородам C₅₊, 88–90 %.

Дальнейший рост размера кристаллитов приводит к снижению селективности по жидким и росту метанообразования (рис. 8).

В работах А.Л. Лапидуса высказано предположение, что полимеризующая функция кобальта усиливается при оттягивании электронов от кристаллитов металла находящейся в контакте с ними оксидной фазой, обладающей кислотностью Льюиса [1, 9]. В этом случае снижение селективности по углеводородам C₅₊ можно трактовать как следствие ослабления взаимодействия частиц кобальта с поверхностью по мере укрупнения кристаллитов. Это вывод, отчасти, может быть подкреплён результатами работы Пармона и Хасина [25], в ко-

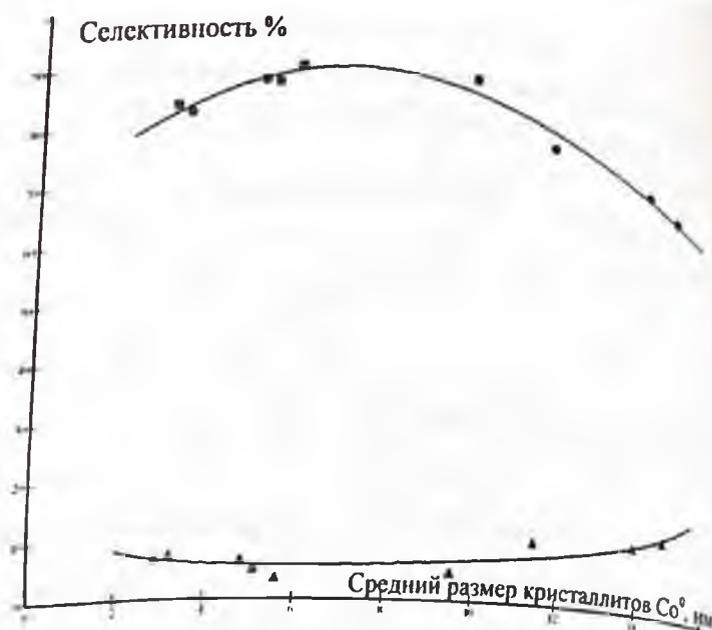


Рис. 8. Зависимость мольной селективности по CH_4 и C_{5+} от размера кристаллитов Co^0

торой показано монотонное снижение параметра α распределения Шульца-Флори по мере увеличения среднего размера частиц активного металла от 5 до 150 нм.

Влияние содержания Co и промоторов на скорость реакции CO

С целью создания более производительных катализаторов мы перенесли на алюмосиликат с диаметром пор 7 нм большее количество кобальта – 20 %. Также были приготовлены образцы, промотированные оксидами циркония, лантана и церия.

Увеличение содержания кобальта с 10 до 20 % привело к росту конверсии с 30 до 45 %; при этом селективность по C_{5+} и метану осталась практически на прежнем уровне. Промотирование Zr , La и еще больше увеличило активность – конверсия CO возросла до 74 %. Однако для наиболее активных образцов 20 % $\text{Co}_3\text{La}/\text{AS}(7,0)$ и 20 % $\text{Co}_3\text{Ce}/\text{AS}(7,0)$ наблюдалось незначительное снижение селективности по углеводородам C_{5+} , селективность же по метану выросла на 9 % (табл. 4).

Таблица 4

Результаты каталитических испытаний образцов Co/алюмосиликат, промотированных Zr, La и Re. T 190 °C

Катализатор	Конверсия CO (%)	Селективность (мольн. %)			
		CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	CO ₂
10 %CoAS(7,0)	30	7	8	84	1
20 %CoAS(7,0)	45	8	8	83	1
20 %Co ₃ Zr/AS(7,0)	50	8	7	84	1
20 %Co ₃ La/AS(7,0)	55	9	8	82	1
20 %Co ₃ Ce/AS(7,0)	74	9	9	80	2

Частота оборотов реакции (TOF) значительно возрастает при увеличении содержания металла. Для катализаторов 10 %Co/алюмосиликат удельная активность низка. Размеры частиц кобальта на поверхности этих контактов после активации составляют 3–5 нм. При нанесении 20 % металла на алюмосиликат AS(7) размер кристаллитов вырастает до 8–9 нм, соответственно снижается дисперсность. Удельная скорость реакции при этом вырастает в 4 раза. Близкие показатели получены для промотированных лантаном и цирконием образцов (рис. 9).

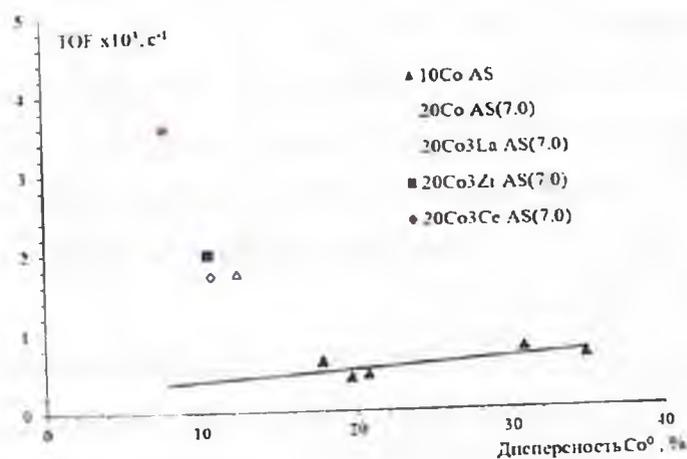


Рис. 9. Скорость превращения CO как функция дисперсности кобальта

Неожиданно мы обнаружили, что внесение 3 % оксида церия резко, в 1,5 раза, увеличило частоту оборотов реакции. При этом размер кристаллитов кобальта увеличивается слабо. Таким образом, обнаружено значительное влияние оксида церия на удельную активность кобальт-алюмосиликатных катализаторов (рис. 9).

Со-цеолитные катализаторы СФТ

Цеолиты – кристаллические алюмосиликаты, имеющие достаточно крупные (единицы Å) регулярным образом расположенные полости, окна и каналы в кристаллической решетке. Кроме того, для цеолитов, особенно в H-форме, характерна высокая кислотность. Эти особенности делают их интересными объектами для применения в катализе, в том числе бифункциональном. В частности, первые публикации по применению цеолитов в синтезе углеводородов из CO и H₂ касались кобальтовых катализаторов, приготовленных осаждением карбоната кобальта на цеолитные носители – морденит, цеолиты X и Y [26, 27].

Наибольшие выходы достигались на синтетических фожазитах. Как и для осажденных катализаторов на аморфных алюмосиликатных носителях, введение в состав контактной массы вместе с цеолитом оксида магния позволяет резко увеличить конверсию CO и выход жидких углеводородов (табл. 5).

Цеолитная компонента каталитической системы ответственна за вторичные превращения образующихся в синтезе углеводородов – изомеризацию, крекинг, олигомеризацию. Применение цеолита позволяет увеличить выход бензиновой фракции и содержание изоалканов в катализате (табл. 6).

Однако это первое поколение кобальт-цеолитных катализаторов имело сравнительно невысокую фракционную селективность, содержание изоалканов не превышало 50%. В наших последних работах мы использовали ряд синтетических фожазитов, в том числе ультра-

Таблица 5

Ранние Со-цеолитные катализаторы СФТ

Катализатор	Контракция газа, %	Выход C_5 , г/м ³	Соотношение $[C_5-C_7] / [C_8-C_{18}]$, масс.
100Со-200NaY	60	127	1,1
100Со-200MgY	41	40	0,5
100Со-200CaY	43	65	1,1
100Со-10MgO-200CaY	84	142	0,4
100Со-200NaX	63	125	1,2
100Со-200CaX	60	106	0,6
100Со-200NaA	56	100	1,0
100Со-10MgO-200CaX	66	135	0,7
100Со-200HY	57	66	1,0
100Со-10MgO-200HY	84	146	0,4
100Со-200 H-Морденит	27	32	0,4
100Со-10MgO-200 H-Морденит	80	88	0,2

Таблица 6

Состав углеводородов, получаемых на осажденных Со-цеолитных катализаторах

Катализатор	Фракционный состав, %			Групповой состав алканов, %	
	C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{15}$	$C_{16}-C_{22}$	нормальные	изо-
100Со-10MgO-200 NaY	64,4	22,3	13,3	52,5	47,5
100Со-10MgO-200 NaX	51,3	29,3	19,4	64,6	35,4
100Со-10MgO-200 NaA	42,3	34,5	23,2	69,8	30,2
100Со-200Na-Морденит	28,8	41,0	30,2	71,7	28,3

стабильных, и цеолитов ZSM-5 с разными величинами модуля, для приготовления бифункциональных Со-цеолитных катализаторов методом пропитки (табл. 7). Содержание металла в готовых катализаторах составляло 20 масс.% [23, 24].

Цеоциты для приготовления пропиточных катализаторов

Таблица 7

Марка	ZL5100	ZL5150	CBV720	CBV780	ZL5200	ZSM-5(80)	ZSM-5(300)
Тип цеолита	Y	Y	USY	USY	HZSM-5	HZSM-5	HZSM-5
Удельный объем пор, см ³ /г	0,34	0,34	—	—	0,18	—	—
Поверхность по БЭТ м ² /г	760	786	—	—	414	—	—
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ мольн.	5,65	5,75	30	80	52,4	80	300
Оксиды редких земель, масс. %	нет	8,33	—	—	0,01	—	—
Na, масс. %	3,79	нет	—	—	0,08	—	—
Степень кристалличности, %	75	100	—	—	90–95	—	—

В табл. 8 приведены результаты испытаний при атмосферном давлении. Наиболее активны оказались контакты на основе ультрастабильных фожазитов, они же обеспечили максимальный выход жидких углеводородов.

Таблица 8

Синтез углеводородов на Со-цеолитных катализаторах

Носитель	T, °C	Конверсия CO, %	Выходы, г/м ³			Селективность, мол. %	
			CH ₄	C ₂ –C ₄	C ₅₊	CH ₄	C ₅₊
ZL5100	200*	42	18	8	66	17	73
ZL5150	200*	50	20	10	79	16	74
CBV-720	180*	62	14	13	98	10	79
	200	80	44	29	89	24	56
CBV-780	170*	64	10	9	117	7	87
	200	94	94	45	62	42	32
ZL5200	200	30	18	13	37	25	60
	210*	45	30	18	54	28	58
HZSM-5(80)	190*	54	38	25	47	31	44
	200	55	44	26	33	35	38
HZSM-5(300)	190*	64	37	26	63	27	52
	200	69	45	29	62	30	47

*Оптимальная температура синтеза, при которой максимален выход C₅₊.

Однако молекулярно-массовое распределение парафинов, полученных на этих образцах, довольно пологое, и содержание изопарафинов 60–70 %. Напротив, катализаторы на основе цеолитов HY и ZSM-5 оказались селективны в отношении бензиновой фракции, ее доля в углеводородах C_{5+} достигала 100 %. При этом содержание изопарафинов оказалось рекордно высоким, до 81 %. Несмотря на низкое значение параметра α , содержание бензиновой фракции еще выше, чем соответствующее этому значению. Таким образом, распределение «обрезано» со стороны тяжелых фракций. Это можно объяснить крекирующим эффектом цеолита (табл. 9).

В попытке объяснить высокую селективность этих образцов мы обнаружили линейную зависимость доли изоалканов от адсорбции аммиака поверхностью катализатора. Таким образом, было показано что изомеризующая способность прямо пропорциональна общей кислотности поверхности (рис. 10).

Состав алканов фракции C_5-C_{10} , полученной на различных катализаторах, был проанализирован методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием соединений-свидетелей. Выяснилось, что во фракции встречаются только метилзамещенные алканы, в том числе 2-, 3-монометил и диметилпроизводные. Этилза-

Таблица 9

Состав алканов, получаемых на пропиточных Со-цеолитных катализаторах

Носитель	Изоалканы, %	α	Фракционный состав, %		
			C_5-C_{10}	$C_{11}-C_{18}$	C_{19+}
ZL5100	81	0,59	98	2	0
ZL5150	65	0,55	96	4	0
CBV-720	69	0,66	77	23	0
CBV-780	63	0,73	49	50	1
ZL5200	69	0,61	96	4	0
HZSM-5(80)	55	0,38	100	0	0
HZSM-5(300)	58	0,41	96	4	0

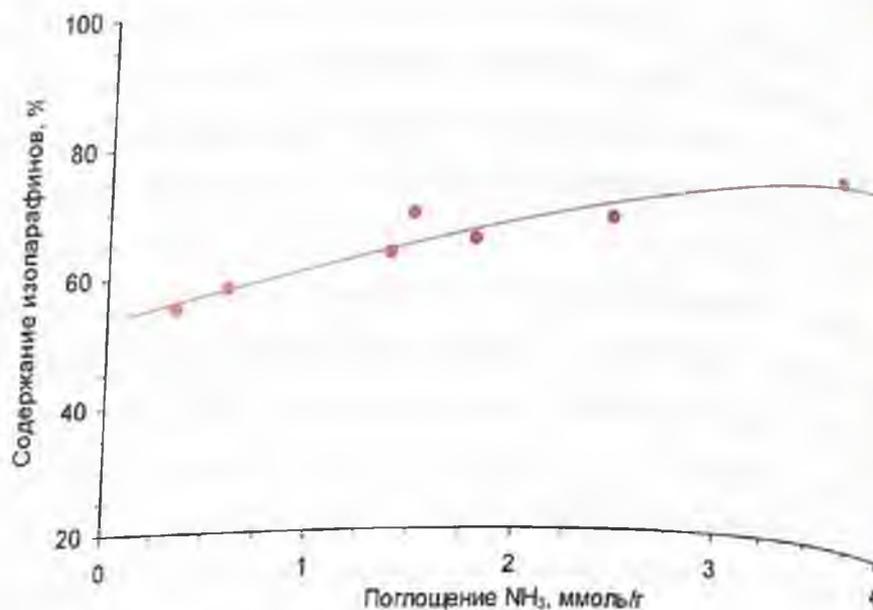


Рис. 10. Адсорбция аммиака и содержание изоалканов в катализаторе

мешенные алканы отсутствуют или обнаруживаются в следовых количествах. С ростом углеродного номера относительное содержание диметилалканов в изопарафинах растет. Наибольшее количество диметилалканов образуется на катализаторе 20%Co/ZSM-5(300) (табл. 10).

Интересно, что этот показатель, по-видимому, не зависит от типа цеолита. Структура цеолитов ZSM-5 и Y различна, однако соотношение диметилалканы/изоалканы очень близко для катализаторов на их основе – 20%Co/CBV-720, 20%Co/CBV-780 и 20%Co/ZSM-5(80). Напротив, образцы, приготовленные на основе цеолитов ZSM-5 – 20 %Co/ZSM-5(80) и 20 %Co/ZSM-5(300) сильно различаются по соотношению диметилалканы/изоалканы. Вероятно, при значительном содержании кобальта в составе катализаторов (20 масс.%) каналы и полости цеолита в значительной мере заполнены кристаллитами кобальта и его оксидами и роль геометрии решетки цеолита в формировании структуры образующихся углеводородных молекул нивелируется.

Таблица 10

Состав алканов по данным ГЖХ

Фракция	Изомеры парафина	CBV-720	CBV-780	ZSM-5(80)	ZSM-5(300)
C5	линейный	63,5	79,5	62,4	75,7
	2-метилбутан	36,5	20,5	37,6	24,3
C6	линейный	42,3	64,0	47,5	50,8
	2-Ме и 3-Ме-	55,2	34,8	48,6	45,8
	ди- и триметил-	2,4	1,1	4,0	0
C7	линейный	32,0	56,1	33,2	39,2
	2-Ме и 3-Ме-	63,5	40,5	62,3	45,8
	ди- и триметил-	3,1	2,5	3,0	14,9
C8	линейный	24,9	48,5	25,0	30,1
	2-Ме и 3-Ме-	64,0	44,9	64,2	52,3
	ди- и триметил-	11,1	6,5	10,9	17,6
C9	линейный	20,2	39,3	20,5	15,1
	2-Ме и 3-Ме-	61,4	50,4	60,6	59,9
	ди- и триметил-	17,6	15,6	18,8	24,8
C10	линейный	15,6	33,3	15,5	10,8
	2-Ме и 3-Ме-	56,9	50,8	56,9	44,9
	ди- и триметил-	25,8	15,1	25,3	44,3

Для увеличения производительности катализаторов целесообразно повысить давление синтеза. Однако, с ростом давления содержание изоалканов в катализате снижается. По-видимому, это общая закономерность, поскольку она отмечена нами и для катализаторов других типов, причем не только на основе цеолитов, но и традиционных носителей – силикагеля, глинозема. Тем не менее, для разных образцов темп снижения изомеризирующей способности с ростом давления разный. Например, для Co/ZSM-5(52) он значительно ниже, чем для других контактов, и даже при 2.0 МПа доля изоалканов в катализате достигает 42 % (рис. 11).

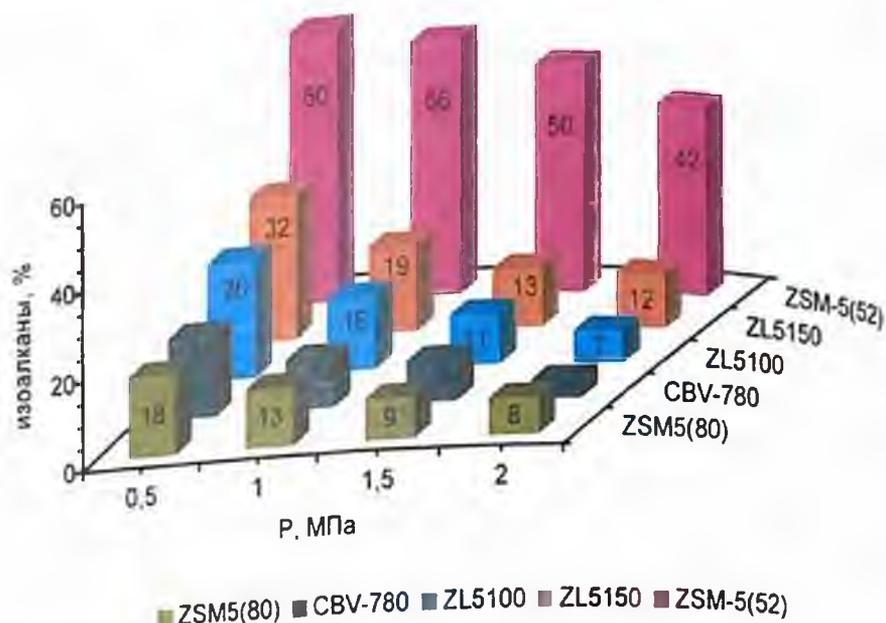


Рис. 11. Содержание изоалканов в зависимости от давления синтеза

Литература

1. Лapidус А.Л. Научные основы синтеза жидких углеводородов из CO и H₂ в присутствии кобальтовых катализаторов // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1991, – № 12. – С. 2681.
2. Adesina A.A. // Appl. Catal. A: Gen. 1996 V. 138. P. 345.
3. Dry M.E. // Appl. Catal. A: Gen. 2004 V. 276. P. 1.
4. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 53.
5. Dry M.E. // Hydrocarbon Processing, 1982. P. 121.
6. Rahmin I.I. // Oil and Gas Journal, 2005, v. 103, N. 10, P. 2.
7. Davis B.H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. P. 8938.
8. Ренер М. Распределение продуктов по молекулярной массе // В книге: Катализ в C₁-химии/Под ред. В.Кайма. – Л.: Химия, 1987. – 58 с.
9. Лapidус А.Л. Об особенностях каталитического действия Со-систем в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 1. – С. 60.
10. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю., Х.Ч. Ием. Влияние метода приготовления Со-катализаторов в синтезе углеводородов из CO и H₂ // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 2. – С. 286.
11. Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Villain F. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. P. 9805.

12. *Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Zholobenko V.L.* // *J. Catal.* 2002. V. 206. P. 230.
13. *Borg Ø., Eri S., Blekkan E.A., Storsæter S., Wigum H., Rytter E., Holmen A.* // *J. Catal.* 2007. V. 248. P. 89.
14. *Saib A.M., Claeys M., E. van Steen* // *Catal. Today.* 2002 V. 71. P. 395.
15. *Song D., Li J.* // *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2006. V. 247. P. 206.
16. *E.Iglesia* // *Applied Catal. A: General*, 1997, V.161. P. 59.
17. *A.Yu. Khodakov* // *Catalysis Today* 2009, V.144. P. 251.
18. *Okabe K., Li X.H., Wei M.D., Arakawa H.* // *Catal. Today* 2004 V. 89. P. 431.
19. *Ohtsuka Y., Takahashi Y., Noguchi M., Arai T., Takasaki T., Tsubouchi N., Wang Y.* // *Catal. Today.* 2004. V. 89. P. 419.
20. *Xiong H., Zhang Y., Wang S., Li J.* // *Catal. Commun.* 2005. No. 6. P. 512.
21. *W. Daniell, U. Schubert, R. Glöckler, A. Meyer, K. Noweck, H. Knözinger* // *Applied Catalysis A: General* 2000. V.196. P.247.
22. *Ланидус А.Л., Елисеев О.Л., Цапкина М.В., Давыдов П.Е., Белоусова О.С.* Влияние пористой структуры носителя на свойства кобальтовых катализаторов синтеза углеводородов из СО и Н₂ // *Кинетика и катализ.* – 2010. – Т. 51. – № 5. – С. 757.
23. *Елисеев О.Л., Волков А.С., Будцов В.С., Ланидус А.Л.* Высокоселективные Со-цеолитные катализаторы синтеза изопарафинов из СО и Н₂ // *ДАН.* – 2007. – Т. 413. – №4. – С. 486.
24. *Ланидус А.Л., Елисеев О.Л., Волков А.С., Будцов В.С., Кули Т.Е., Давыдов П.Е.* Высокоселективные Со-цеолитные катализаторы синтеза изопарафинов // *ХТТ.* – 2007. – № 3. – С. 16.
25. *Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н.* Влияние размера частиц металлических Со и Ni на их каталитические свойства в реакции синтеза Фишера-Тропша // *ДАН.* – 1999. – Т. 367. – № 3. – С. 367.
26. *Ланидус А.С., Исаков Я.И., Гусева И.В., Миначев Х.М., Эйдус Я.Т.* Со-цеолитные катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂ // *Известия АН СССР.* – 1974. – С. 1441.
27. *Ланидус А.С., Гусева И.В., Машинский В.И., Исаков Я.И., Миначев Х.М.* Синтез алифатических углеводородов из окиси углерода и водорода на Со-цеолитных катализаторах // *ХТТ.* – 1977. – № 6. – С. 86.

МАЛОТОННАЖНАЯ МОДУЛЬНАЯ GTL-ТЕХНОЛОГИЯ НА БАЗЕ ТРЕХФАЗНОГО СУСПЕНЗИОННОГО РЕАКТОРА ПРОЦЕССА ФИШЕРА-ТРОПША

С.А. Филипченко, В.Г. Кирячэк (ЗАО «РЕНФОРС-НТ»)

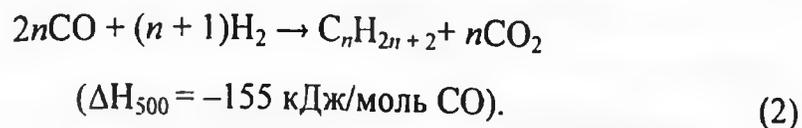
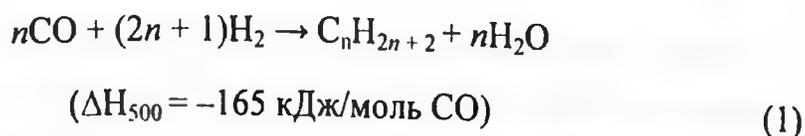
Неуклонное снижение разведанных запасов нефти и резкие изменения цен на нее усиливают интерес к процессам получения синтетических жидких углеводородов (СЖУ) из нефтяного сырья – попутного нефтяного газа (ПНГ). Увеличение объема производства нефтепродуктов из ПНГ, расширение их ассортимента и улучшение качества – основные задачи, поставленные перед нефтедобывающей промышленностью.

Одним из оптимальных и простых в технической реализации способов производства СЖУ из ПНГ является трехфазный синтез Фишера-Тропша (ФТ) (сларри-процесс). Важная задача развития этого процесса – разработка новых каталитических систем, позволяющих повысить его эффективность. В последнее время большой интерес вызывает каталитический синтез жидких углеводородов из CO и H₂ как альтернативный метод получения нефтепродуктов.

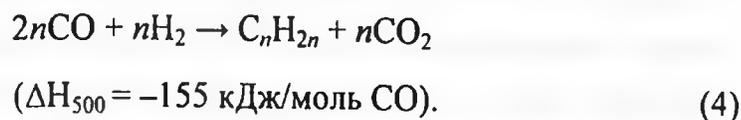
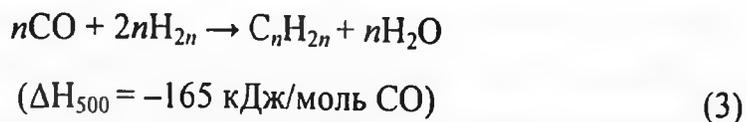
Перспективными катализаторами синтеза Фишера-Тропша являются кобальтовые и железные, в присутствии которых происходит синтез парафиновых и олефиновых углеводородов.

Описание процесса Фишера-Тропша (сларри-процесс)

Процесс производства синтетических жидких углеводородов из синтез-газа, полученного конверсией природного [1], сланцевого и попутного нефтяного газа либо газификацией угля или любого вида биомассы, осуществляется по следующим реакциям [3, 4, 5, 6, 7, 9, 10; 17].



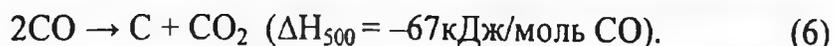
Синтез олефиновых углеводородов:



Основными сопутствующими реакциями являются реакция водяного газа:



и реакция Будуара (пиролиз CO):



Синтез ФТ – сильно экзотермическая реакция. Значительное выделение тепла (до 25 % от теплоты сгорания синтез-газа) является важнейшей проблемой, определяющей, во многом, выбор типа реактора. Организация теплоотвода из зоны реакции во избежание перегрева катализаторного слоя, увеличения выхода метана, зауглероживания катализатора вследствие реакции является важной технологической задачей (6).

Трехфазный процесс синтеза ФТ (сларри-процесс) обладает следующими достоинствами:

- 1) великолепный отвод тепла из реактора;
- 2) возможность переработки синтез-газа с высоким содержанием CO;
- 3) устойчивость процесса к реакции Будуара;
- 4) возможность использования низкокалорийного синтез-газа;

5) простота изготовления реакторов, выполненных из обычной углеродистой стали;

6) технологическая гибкость и быстрая переналаживаемость производства;

7) возможность совмещения синтеза с процессом гидрокрекинга;

8) возможность непрерывной замены катализатора с его регенерацией.

Синтез ФТ в жидкой фазе предоставляет возможность получения состава продуктов, соответствующих требованиям потребителя. Широкие возможности варьирования состава продуктов показывают три примера осуществления синтеза, в которых стремились к получению, соответственно, высокомолекулярных парафинов, низкомолекулярных углеводородов, а также совмещение синтеза ФТ с процессом гидрокрекинга.

1. Возможность получения низкомолекулярных соединений при повышенных температурах 280–320 °С показана в работе [13]. Получаемая при таких условиях фракция с $T_{кип}$ до 200 °С содержит 85 % олефинов. Это делает ее особенно ценной.

2. Возможность получения высокомолекулярных парафинов при температуре 216–232 °С с удалением из суспензии дисперсного катализатора через фильтр с высокоградиентным магнитным полем показана в работе [12].

3. В работах [12, 13, 14, 16] осуществлено совмещение синтеза ФТ с процессом гидрокрекинга, когда происходит расщепление высокомолекулярных УВ (с пределом выкипания 290–400 °С) до низкомолекулярных при температуре 290–320 °С.

4. Гибкость в отношении состава исходного синтез-газа и возможность варьирования состава продуктов трехфазного синтеза продемонстрирована в работе [15].

Для синтеза Фишера-Тропша используются трехфазные суспензионные сларри-реакторы, которые представляют собой простые колонные аппараты с катализаторами в виде высокодисперсных (менее

50 мкм) частиц, суспендированных в жидкости, как правило, в высокомолекулярном парафине, через которую барботирует подаваемый снизу синтез-газ. Отсутствует проблема механической прочности частиц катализатора, так как внешняя поверхность частиц развита и благоприятствует теплообмену катализатора с жидкой фазой.

Градиент температуры в реакторе не превышает 1 °С, поэтому процесс можно осуществить при более высоких температурах, не опасаясь местных перегревов и связанных с ними повышенных содержаний метана. Отвод тепла из суспензионного реактора осуществляется на трубном пучке теплообменника, удельная площадь которого составляет 50 м² на 1000 м³ синтез-газа, что в 4–6 раз меньше удельной поверхности теплообмена в стационарном реакторе. Нижний уровень температурного диапазона (порядка 220 °С) определяется оптимальной вязкостью несущей жидкости, что препятствует поддержанию необходимой для суспендирования линейной скорости, а верхний, около 280 °С, диктуется нежелательностью протекания вторичных реакций гидрокрекинга. Регулирование температуры реакции осуществляется поддержанием давления перегретого пара в трубном пучке теплообменника.

В качестве жидкой среды больше всего подходит фракция углеводородов, получаемых синтезом ФТ, с достаточно высокой температурой кипения (газ или твердый парафин). Лимитирующей стадией процесса синтеза ФТ является слабая диффузия потока реагентов через парафин к поверхности частиц катализатора [9].

Лабораторная установка трехфазного ФТ-синтеза (сларри-процесс)

За основу на базе сларри-процесса была принята лабораторная установка, моделирующая реактор идеального вытеснения компании «Rheinpreussen», диаметром 50 мм и длиной 7 м. Схема установки приведена на рис. 1.

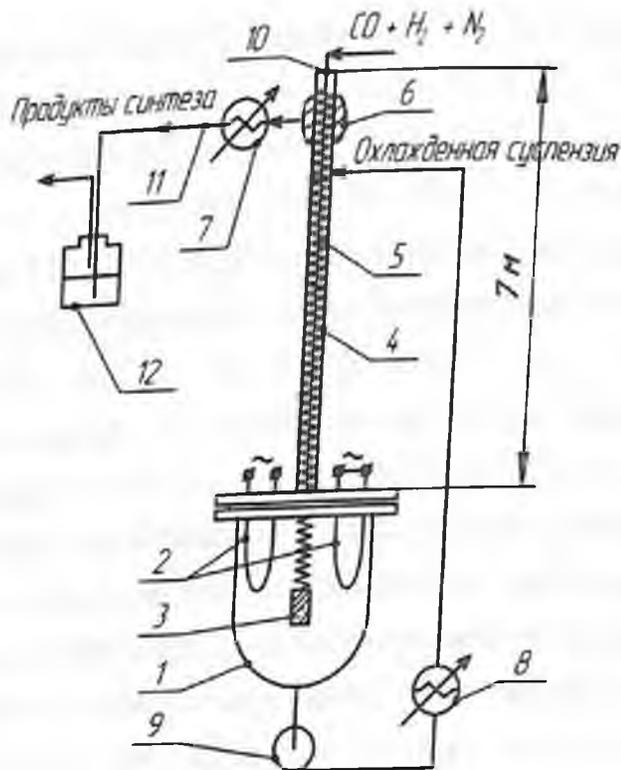


Рис. 1. Схема опытно-лабораторной установки трехфазного ФТ-синтеза:
 1 – куб колонны; 2 – ТЭН; 3 – распылитель пористый; 4 – колонна барботажная;
 5 – теплообменник спиральный; 6 – сепаратор газожидкостной; 7 – конденсатор
 легких углеводородов; 8 – охладитель суспензии; 9 – насос циркуляцион-
 ный; 10 – вход синтез-газа; 11 – продукт синтеза; 12 – конденсатосборник

Устройство и принцип работы [8]

Синтез-газ, состоящий из $\text{CO}:\text{H}_2:\text{N}_2$ с соотношением 1:2:2,88 подается в верх колонны 10. Далее нагревается в спиральном теплообменнике 5, проходящем по всей ее длине и поступает в пористый распылитель 3, находящийся в кубе колонны 1. Вся установка заполнена каталитической суспензией, состоящей из осажденного железного катализатора (92,3 %) и промоторов (ZrO_2 – 4,2 %, CuO – 2 %, K_2CO_3 – 1,5 %). В качестве жидкой фазы используется турбинное масло ТП-22. Оптимальная масса катализатора в суспензии в пересчете на активный металл, составляет 78 г/л. Превышение этого количества приводит к увеличению вязкости жидкофазной системы.

Температурный режим реакции $275\text{ }^{\circ}\text{C}$ поддерживался ТЭН 2. Перемешивание и охлаждение осуществлялось циркуляционным насосом 9 и воздушным охладителем суспензии 8. Уровень суспензии поддерживается в районе 6 м. Давление синтеза $P = 1,2\text{ МПа}$. Распыленный синтез-газ барботирует через слой каталитической суспензии, где в результате реакции образуются синтетические углеводороды.

Продукты реакции отводятся из колонны через сепаратор 6, в котором происходит разделение жидкой и газовой фазы. После чего газовая фаза направляется в конденсатор 7, а далее собирается в конденсатосборнике 12. Анализ состава получаемых жидких продуктов приведен на рис. 2.

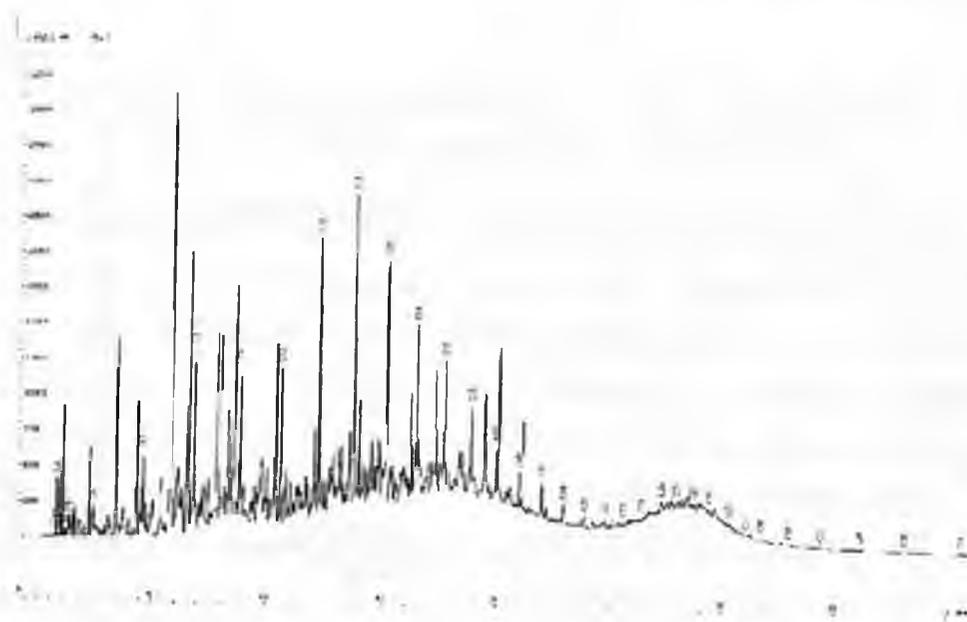


Рис. 2. Хроматограмма состава жидких углеводородов

Анализ показал, что вероятность роста цепи $\alpha = 0,75$. На рис. 2 на 27–31 мин наблюдается хроматографический всплеск, связанный с уносом жидкости из суспензии составом $\text{C}_{23}\text{--}\text{C}_{30}$.

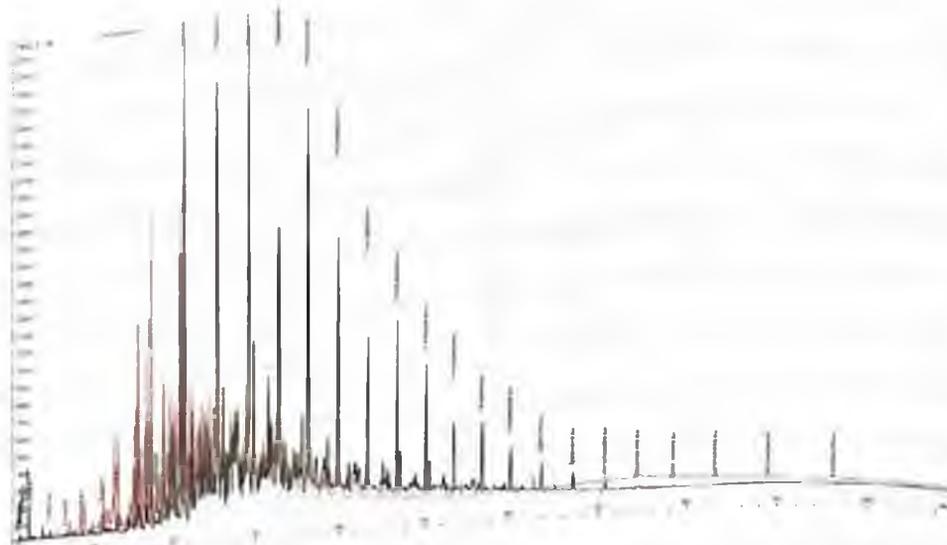


Рис. 3. Сравнительная хроматограмма синтетического топлива в сравнении с зимним дизельным топливом (красные штрихи – синтетическая нефть, черные – дизельное зимнее топливо)

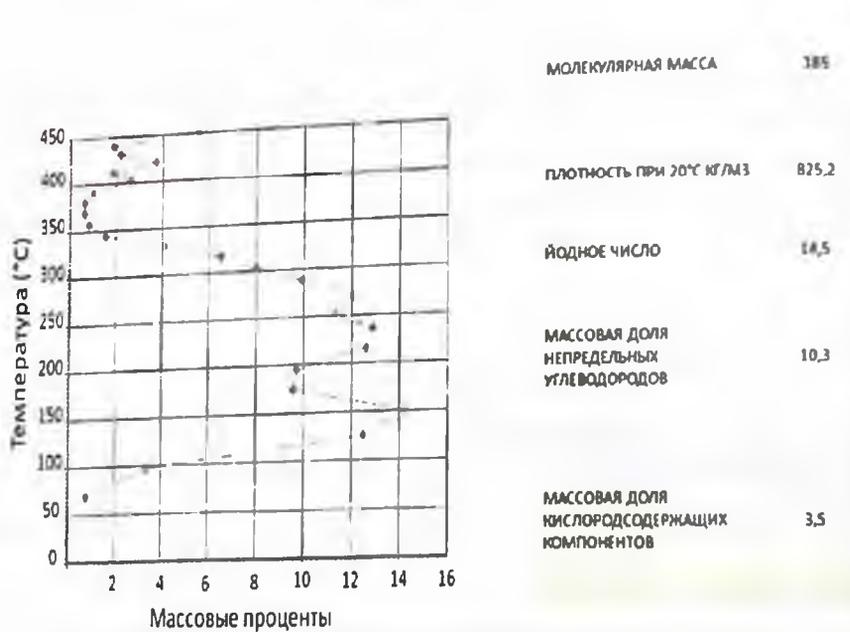


Рис. 4. Кривая разгонки и характеристика синтетической нефти

Катализаторами сларри-процесса являются переходные металлы VIII группы Fe, Co, Ni; при этом основная роль в промышленных катализаторах принадлежит первым двум металлам, так как никель активен в реакции метанообразования.



Рис. 5. Лабораторная установка для трехфазного синтеза Фишера-Тропша

Технология приготовления осажденного катализатора для жидкофазного синтеза Фишера-Тропша

Процесс разрабатывали, в основном, на железных катализаторах, которые являются лучшими для производства нефтехимического сырья. Характерными чертами Fe-катализаторов синтеза ФТ являются: функционирование при повышенных температурах 250–300 °С; образование более низкомолекулярных УВ ($\alpha = 0,6-0,7$); повышенное содержание олефинов в продуктах реакции; большая селективность в образовании УВ изостроения по сравнению с кобальтовыми катализаторами; значительная активность в реакции водяного газа (1,5) (по этой причине для Fe-катализаторов рекомендуется соотношение $H_2:CO = 1:1,3$ во избежание падения выхода целевых УВ); образование заметных количеств спиртов и альдегидов, а также CO_2 . В качестве промотирующих добавок используют карбонат калия [11]. Карбонаты щелочных металлов являются донорами и структурными промоторами, а также способствуют образованию олефинов и подавляют образование метана. Эти добавки благоприятствуют образова-

нию длинноцепочечных углеводородов, но также (особенно вместе с медью) и образованию углерода по реакции Будуара. Для регулирования селективности жидкофазного синтеза можно добавлять карбонат калия прямо в суспензию. Железный катализатор можно регенерировать, окисляя воздухом. После регенерации его активность восстанавливается полностью, а селективность повышается.

Основными особенностями Co-катализаторов сларри-процесса являются высокая гидрирующая активность и возможность функционирования при сравнительно невысоких температурах (200–240 °С) и давлении 1–50 ат; объемное соотношение при этом синтез-газа $\text{CO}:\text{H}_2 \approx 1:2$. В этих условиях идет 90%-ное образование алканов. Также, как и железный, кобальтовый катализатор способен к многократной регенерации.

И железные, и кобальтовые катализаторы крайне чувствительны к отравлению серой. Поэтому синтез-газ должен быть предварительно очищен от серы, по крайней мере, до уровня 2 мг/м^3 . Остаточная сера адсорбируется поверхностью катализатора, так что в итоге продукты синтеза ФТ практически ее не содержат. Это обстоятельство делает синтетическое топливо, полученное по технологии ФТ, весьма привлекательным при современных жестких экологических требованиях к транспорту.

Приготовление многих катализаторов сводится к проведению серии последовательных операций, необходимых для достижения высокой степени чистоты этих веществ. Одним из наиболее широко применяемых методов приготовления катализаторов является метод осаждения. Каталитически активный компонент осаждают из раствора в виде нерастворимого продукта, из которого после промывания от посторонних ионов получают катализатор [2].

Для получения каталитических суспензий необходимо растворить соли железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) в дистиллированной воде с добавлением солей промоторов ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) в емкость, снабженной отстойником. Далее катализатор, включающий в качестве основного

металла железо, осаждается 25%-ным раствором водного аммиака (NH_4OH). В результате чего осажденный $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и водный раствор NH_4NO_3 многократно промывается свежей водой для удаления нитрата аммония. После этого вода максимально возможно сливается и водная суспензия $\text{Fe}(\text{OH})_2$ разбавляется необходимым объемом турбинного масла ТП-22. После этого суспензия, состоящая из масла, воды и гидроксида железа с промоторами подается в смеситель, где происходит предварительное смешивание. Далее суспензия подается непосредственно в реактор, где происходит окончательное смешивание винтовым насосом с подогревом ТЭН с температурным градиентом нагрева $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры $300\text{ }^\circ\text{C}$. В результате чего происходит испарение водной фазы. За этим процессом следует начало восстановления катализатора при температуре $350\text{ }^\circ\text{C}$ в токе синтез-газа. После шестичасового цикла восстановления в реакторе стартует реакция Фишера-Тропша.

Литература

1. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2003. – 640 с.
2. *Варшавский Я.М.* Каталитические, фотохимические и электролитические реакции. – М.: Изд-во: Иностранной литературы, 1960. – 348 с.
3. *Жоров Ю.М.* Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. – М.: Химия, 1985. – 464 с.
4. *Каган Д.Н., Кречетов Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Малостадийный процесс получения синтетических моторных топлив из природного газа на малогабаритных установках низкого давления. Технология. Экономика // Препринт ОИВТ РАН. – 2004. – № 8–473. – 59 с.
5. *Каган Д.Н., Кречетов Г.А., Шпильрайн Э.Э.* Актуальные проблемы газохимии. Показатели малостадийной технологии переработки природного газа в синтетические дизельные и реактивные топлива на 12 малогабаритных установках низкого давления. – М.: РГУ имени нефти и газа, 2004. – С. 63–77.
6. *Каган Д.Н., Лapidус А.Л., Шпильрайн Э.Э.* Технология получения синтетического жидкого топлива на основе переработки твердых горючих ископаемых и природного газа // Химия твердого топлива. – 2008. – № 3. – С. 6–8.
7. *Каган Д.Н., Шпильрайн Э.Э., Лapidус А.Л.* Разработка малостадийной

технологии производства СЖТ на установках низкого давления // Газохимия. – 2008. – № 2. – С. 50–58.

8. *Кирычек В.Г., Филипченко С.А.* Сларри-процесс Фишера-Тропша для мало- и среднетоннажных установок переработки попутного нефтяного газа // Рос. хим. ж. – 2010. – Т. LIV. – № 5. – С. 70–75.

9 *Учкин М.С.* Обоснование возможности по увеличению добычи газа в России с использованием технологий получения синтетических жидких углеводородов / М.С. Учкин. Диссер. 2005. – 178 с.

10. *Химические вещества из угля* / Под ред. Ю. Фальбе – М.: Химия, 1980. – 614 с.

11. DRP 763307 (1952); 764705 (1953); 766025 (1953); DBP 907648 (1954); Rheinpreussen; Erf.: J. Kolbel u. P. Ackermann.

12. DRP 914374 (1954); Rheinpreussen; Erf.: J. Kolbel u. P. Ackermann.

13. DBP 973384 (1960); DRP 755822 (1953); Rheinpreussen; Erf.: H. Kolbel u. P. Ackermann.

14. Kolbel H u. P. Ackermann, Chem.-Ing.-Tech. 28, 381 (1956).

15. Kolbel H, P. Ackermann u. F. Engelhardt, Erdol und Kohle 9, 153, 225, 303 (1956).

16. Kolbel H u. R. Ruschenburg, Brenston-Chem. 35, 161 (1954).

17. Radchenko M. N., Kagan D. N., Krechetova G. A. Synthetic hydrocarbon motor fuel from natural gas. – М.: IVTAN, 1998. 233 p.

БЛОЧНО-МОДУЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

*П.А. Горбачев, В.Г. Кирячёк, С.А. Филипченко,
В.Г. Михайлуца (ЗАО «РЕНФОРС-НТ»)*

Правительство РФ своим Постановлением от 08.01.2009 г. № 7 «О мерах по стимулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках» установило целевой показатель сжигания попутного нефтяного газа (ПНГ) на факельных установках на 2012 и последующие годы в размере не более 5 процентов от объема добытого попутного нефтяного газа. Плата за выбросы вредных (загрязняющих) веществ, образующихся при сжигании попутного нефтяного газа на факельных установках, рассчитывается:

– для объема, соответствующего значению целевого показателя – в соответствии с пунктами 2–4 «Порядка определения платы и ее предельных размеров за загрязнение окружающей природной среды, размещение отходов, другие виды вредного воздействия», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 28 августа 1992 г. № 632;

– для объема, превышающего значение целевого показателя и определяемого как разница между объемом сожженного попутного нефтяного газа и объемом попутного нефтяного газа, соответствующего значению целевого показателя, – в соответствии с пунктом 5 указанного Порядка как за сверхлимитное загрязнение. В этом случае при расчете к нормативам платы применяется дополнительный коэффициент, стимулирующий хозяйствующих субъектов к сокращению загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках, равный 4,5. С 1 января 2012 г. при отсутствии средств измерения и учета, подтверждающих

фактический объем образования, использования и сжигания на факельных установках попутного нефтяного газа, значение указанного дополнительного коэффициента принимается равным 6.

В настоящее время нефтяные компании России используют следующие методы утилизации ПНГ:

1. Закачка газа в пласт.
2. Использование ПНГ на электростанции собственных нужд.
3. Использование ПНГ на электростанции, работающие на оптовый рынок энергии и мощности.
4. Поставка газа на ГПЗ.
5. Поставка подготовленного ПНГ в систему ОАО «Газпром».
6. Переработка ПНГ (метанол, СПГ, GTL).

Почему же сжигается попутный нефтяной газ?

На наш взгляд, основная причина кроется в низкой экономической эффективности используемых в настоящее время методах утилизации ПНГ и в высоких затратах на поддержание уровня нефтедобычи.

Чтобы остаться хотя бы на существующем уровне нефтедобычи, компаниям нужно бурить новые скважины, а для этого нужны колоссальные инвестиции. Не способствует развитию отрасли и достаточно жесткое налогообложение российской нефтяной отрасли, которое не мотивирует компании увеличивать инвестиции.

Средняя себестоимость добычи одного барреля нефти в мире в целом по индустрии составляет сегодня примерно 15 долларов. В отдельных странах она может быть значительно ниже. Например, в Саудовской Аравии 5–7 долларов, в России 5–10 долларов. В Норвегии и Канаде 10–15 долларов, поэтому инвестиции, направленные на решение проблемы ПНГ, ложатся на себестоимость добычи нефти, что не выгодно самим компаниям. Даже повышение в 6 раз платы за загрязнение атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках во много раз меньше, чем необходимый объем инвестиций для решения этой проблемы. По этой причине принимая решение о применении того или иного мето-

Таблица 1

**Сравнительный анализ экономической эффективности
различных методов утилизации для 60 млн. м³ ПНГ в год
(ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии», 2010 г.)**

№ п/п	Метод утилизации	Объем ПНГ, млн. м ³	Для комплекса без сероочистки ПНГ					
			Кап. вложения, тыс. руб.	Экспл. затраты, тыс. руб.	Приведен. затраты, тыс. руб.	Выручка, тыс. руб.	Прибыль до налогообложения за год, тыс. руб.	Прибыль до налогообложения за 10 лет за вычетом кап. затрат, тыс. руб.
1	ГТЭС мощностью 24 МВт (собственных нужд 1,8 руб/кВтч)	60	787 908	136 097	214 888	315 360	179 263	1 004 722
1.1	ГТЭС мощностью 24 МВт (продажа на оптовый рынок 0,9 руб/кВтч)	60	787 908	136 097	214 888	157 680	21 583	-572 078
2	Установка по получению синтетической нефти методом ФТ (50 \$/баррель = 11,4 тыс. т) БМК-50 ЗАО «Ренфорс-НТ»	60	336 500	185 482	219 132	307 800	122 318	886 680
3	Смешанная установка по получению синтетической нефти методом ФТ (50\$/баррель = 11,4 тыс. т) и выработ-	64	582 667	133 052	191 319	319 200	186 148	1 278 813

Продолжение табл. 1

№ п/п	Метод утилизации	Объем ПНГ, млн. м ³	Для комплекса без сероочистки ПНГ					
			Кап. вложения, тыс. руб.	Экспл. затраты, тыс. руб.	Приведен. затраты, тыс. руб.	Выручка, тыс. руб.	Прибыль до налогообложения за год, тыс. руб.	Прибыль до налогообложения за 10 лет за вычетом кап. затрат, тыс. руб.
	ка электрической энергии для собственных нужд (5МВт) БМК-50 ЗАО «Ренфорс-НТ»							
4	Смешанная установка по получению синтетической нефти методом ФТ с выработкой электрической энергии для собственных нужд (5МВт) и 9 МВт (ПТ) на оптовый рынок по 0,9 руб/кВтч БМК-50 ЗАО «Ренфорс-НТ»	64	872 667	139 705	226 971	384 225	244 520	1 572 537
5	Установка по получению метанола (37 200 т в год, 4 500 руб/т)	64	1 055 320	213 781	319 313	167 400	-46 381	-1 519 130
6	Установка компримирования газа для транспорта на ГПЗ (584 руб/1000 м ³)	64	683 498	105 218	173 568	37 387	-67 831	-1 361 808

7	Установка по получению синтетической нефти, высокооктанового бензина (16 500т/год 18 тыс. руб/т)	64	1 570 716	262 820	419 892	297 000	34 180	-1 228 916
8	Установка подготовки газа с внутренним холодильным циклом для ОАО «Газпром» (1200 руб/1000 м ³)	64	821 825	146 703	228 886	76 800	-69 903	-1 520 855
9	Установка подготовки газа с внешним холодильным циклом, транспорт газа до магистрального газопровода по газопроводу высокого давления для ОАО «Газпром» (1200 руб/1000 м ³)	64	896 603	161 129	250 789	76 800	-84 329	-1 739 893
10	Установка компримирования газа для закачки в водоносный сеноманский слой	64	777 604	136 874	214 634	0	-136 874	-2 146 344

Примечание. 1. Цветом выделено оборудование ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии». 2. Капитальные затраты указаны для Самарской области России и без затрат на транспортировку оборудования на площадку монтажа.

да утилизации ПНГ, нефтяные компании, в основном, оценивают объем необходимых инвестиций – чем они меньше, тем лучше, так как до сегодняшнего дня практически все методы утилизации были затратными и малоэффективными или даже убыточными.

Приведем оценку эффективности вариантов утилизации попутного нефтяного газа.

По приведенным затратам (кап. вложения/10 + эксплуатационные затраты)

Самые низкие приведенные затраты имеет установка компримирования газа для транспорта на ГПЗ (п.6), но за счет низкой выручки проект убыточен.

По капитальным затратам

Комплекс по получению синтетической нефти методом Фишера-Тропша (ФТ) БМК-50 ЗАО «Ренфорс-НТ» (п.2) имеет самые низкие затраты и относительно высокую выручку. Проект окупается через 2,75 года (без учета налогов); за 10 лет разница между суммой прибыли и капитальными затратами составила 0,89 млрд. руб.

Проект зависит от уровня цен на нефть и для работы комплекса необходима свободная электрическая мощность газотурбинных электростанций на месторождении.

По прибыли до налогообложения

Самая высокая выручка у комплекса БМК-50 ЗАО «Ренфорс-НТ» при выработке синтетической нефти методом ФТ, при получении электрической энергии газотурбинными электростанциями собственных нужд (5 МВт) и паротурбинной электростанцией (ПТ), работающей на утилизируемой тепловой энергии комплекса (п. 4). Самая высокая выручка – проект окупается через 3,57 года (без учета нало-

гов); самая большая разница между суммой прибыли и капитальными затратами за 10 лет = 1,57 млрд. руб.

Проект зависит от уровня цен на нефть и электрическую энергию. Необходим потребитель электроэнергии 9 МВтч.

При отсутствии потребителя электрической энергии 9 МВтч, следующим по прибыли является комплекс БМК-50 ЗАО «Ренфорс-НТ» при совместной выработке синтетической нефти методом ФТ и электрической энергии газотурбинными электростанциями собственных нужд (5 МВт) (п. 3). Проект окупается через 3,13 года (без учета налогов); за 10 лет разница между суммой прибыли и капитальными затратами составила 1,28 млрд. руб.

Проект зависит от уровня цен на нефть

Экономический анализ показывает, что на сегодняшний день только два метода заслуживает внимания нефтяников, это выработка электрической энергии для собственных нужд месторождения нефти (п. 1) и переработка ПНГ в синтетическую нефть на блочно-модульных комплексах БМК-50 компании ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии» (п. 2, п. 3., п. 4).

Расчеты и практика показывают, что для утилизации 60 млн. м³ ПНГ в год требуется построить электростанцию мощностью 24 МВт, а из практики для месторождения требуется в среднем только 3–4 МВтч.

Выручка от реализации синтетического топлива в 6,4 раза больше, чем от реализации газа по средневзвешенной цене в России.

ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии» разработала блочно-модульные комплексы по переработки ПНГ в синтетическую нефть и в синтетическое топливо, готовит их к запуску в производство. Подписаны соглашения о сотрудничестве с ведущими предприятиями России по выпуску составных частей комплексов, а также договоры с ведущими научно-исследовательскими институтами России на испы-

Таблица 2

Сравнение выручки от реализации газа и продуктов его переработки на двух блочно-модульных комплексах БМК-50 с выручкой полученной от продажи осушенного газа ОАО «Газпром»

Реализация	Выручка, млн. руб.
Газа – 100 млн. м ³	
Продажа ОАО «Газпром» по средневзвешенной цене газа 1191 руб./1000 м ³ (цена 2009 г.)	119,1
Продажа 50 тыс. т синтетической нефти по цене 60 долларов за 1 баррель (13,8 тыс. руб. за 1 т), из которой можно выработать:	690,0
35 тыс. т синтетического дизельного топлива, 18 тыс. руб. за 1 т	630,0
15 тыс. т нефти, 9 тыс. руб. за 1 т	135,0
ИТОГО синтетическое топливо	765,0

тание, сертификацию комплексов и продукции. На сегодняшний день в России еще отсутствует работающий промышленный комплекс. Нефтяные компании «Русснефть», «Альянс», «Башнефть», «ТНК-ВР» предложили компании «Ренфорс-Новые Технологии» построить такой комплекс на собственные средства, но у компании «Ренфорс Новые Технологии» в настоящий момент средств на строительство пилотного комплекса нет.

ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии» ищет частных инвесторов и хозяйствующих субъектов, которые реально заинтересованы во внедрении технологии утилизации ПНГ по методу ФТ и хотели бы принять в этом участие.

Хозяйствующими субъектами могут быть:

- во-первых, относительно небольшие нефтедобывающие компании, работающие на удаленных и разбросанных месторождениях с небольшими объемами ПНГ и не имеющие шансов сдать их в газопроводную систему или на газоперерабатывающие заводы либо переработать в электроэнергию, которую можно было бы реализовать на месте;

– во-вторых, компании, научно-исследовательские и проектные организации, занимающиеся разработкой соответствующего оборудования;

– в-третьих, компании и заводы – потенциальные производители такого оборудования;

– и, наконец, региональные власти, заинтересованные в улучшении экологической обстановки, в повышении экономической стабильности, увеличении количества рабочих мест и объема производства в своем регионе. Например, Ямало-Ненецкий национальный округ (ЯНАО) имеет собственную генерацию энергии 216 МВт, получает извне 1265 МВт. При переработке 7 млрд. м³ ПНГ ЯНАО может задействовать паротурбинные электростанции общей мощностью 1120 МВт, работающие на утилизируемой тепловой энергии комплексов и не потребляющие углеводородного топлива. При этом округ получит вдобавок еще и дизельное топливо порядка 2,4 млн т.

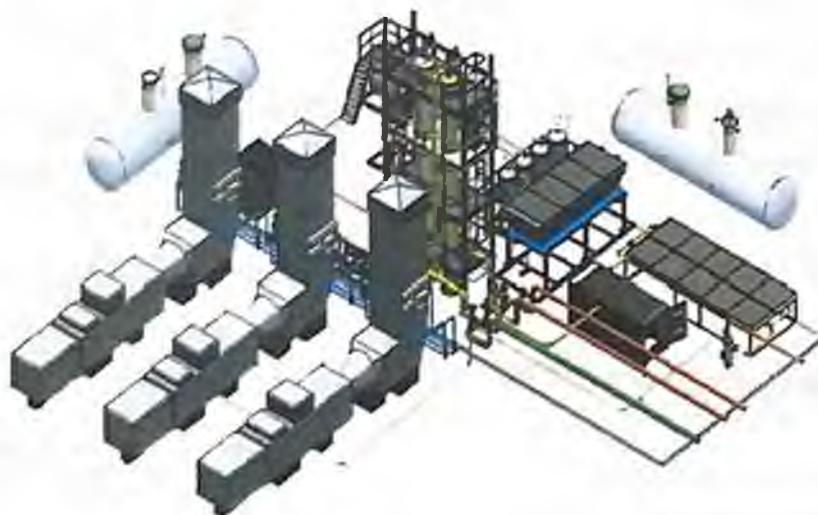


Рис. 1. Блочно-модульный комплекс

Ни одна из этих категорий по отдельности могут не обладать достаточным потенциалом и ресурсами для решения проблемы, поэтому необходима определенная кооперация между ними.

Что представляет собой блочно-модульный комплекс для переработки газа в синтетическую нефть?

ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии» разработала GTL технологию и спроектировала блочно-модульные комплексы по методу Фишера-Тропша в модульном исполнении с переработкой 10 и 50 млн. $\text{нм}^3/\text{год}$.

Состав типовой установки:

- модуль первичной сероочистки газа;
- модуль доочистки газа;
- модуль газокompрессорной станции;
- реакторный блок;
- модуль воздушно-компрессорной станции;
- модуль подготовки катализатора;
- блок теплообмена;
- модуль водоподготовки;
- энергоблок;
- модуль управления.

Возможными объектами применения блочно-модульных комплексов для переработки природного и попутного нефтяного газа являются:

1. Месторождения, как действующие, так и вновь осваиваемые:
 - газовые,
 - нефтяные (непосредственно на УПН, УПСВ),
 - газонефтяные,
 - газоконденсатные,
 - нефтегазоконденсатные,
 - сланцевые месторождения.
2. Нефтеперерабатывающие заводы.
3. Газоперерабатывающие заводы.

Сырьем для переработки служит как природный, так и попутный нефтяной газ (ПНГ).

Производством, вырабатываемой БМК, в зависимости от конъюнктуры рынка, может быть:

- электрическая энергия, вырабатываемая газотурбинными электростанциями собственных нужд комплекса;
- синтетическая нефть;
- электрическая энергия, вырабатываемая паротурбинной электростанцией, работающей на утилизируемой тепловой энергии комплекса;
- синтетическое топливо.

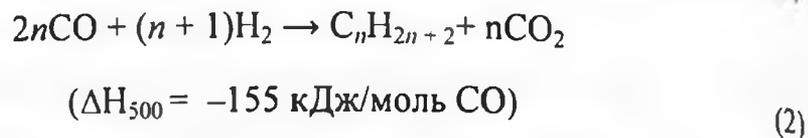
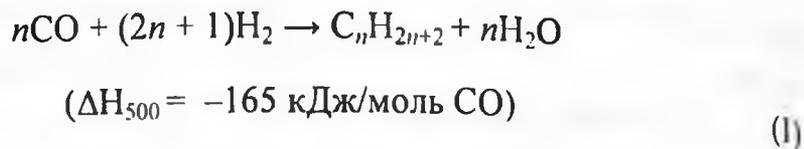


Рис. 2. Варианты комплектования блочно-модульного комплекса по переработке газа

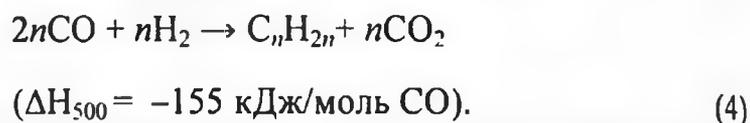
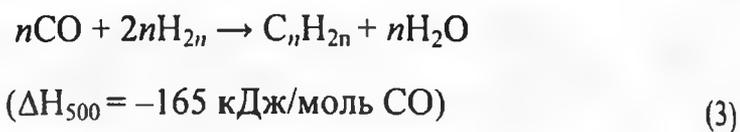
ЗАО «Ренфорс–Новые Технологии» выбран один из самых оптимальных и простых, с технической точки зрения, способов производства жидких углеводородов – трехфазный синтез ФТ (сларри-

процесс). Процесс производства синтетических жидких углеводородов из синтез-газа, полученного конверсией природного, «сланцевого» и попутного нефтяного газа, осуществляется по следующим реакциям [1.1–1.6] (каталитический гидрополимеризационный процесс синтеза Фишера-Тропша, ФТ-синтез, ФТС):

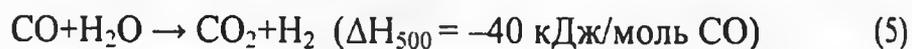
– синтез парафиновых углеводородов:



– синтез олефиновых углеводородов:



Основными сопутствующими реакциями являются реакция водяного газа



и реакция Будуара (пиролиз CO)



Трехфазный синтез ФТ (сларри-процесс) начали разрабатывать в 1938 г. в Германии как альтернативу стационарному процессу, недостатками которого были:

1) сложность отвода тепла из-за низкой теплопроводности слоя катализатора;

2) неравномерное распределение газового потока в реакторе;

3) невозможность переработки газов с высоким содержанием оксидов углерода из-за реакции Будуара;

4) ограниченная гибкость в изменении состава образующихся продуктов;

5) необходимость применения холодильников с большой удельной поверхностью (250 м² на 1000 м³ синтез-газа) и трудности загрузки и выгрузки катализатора.

Трехфазный процесс синтеза ФТ (сларри-процесс), обладает следующими достоинствами:

1) великолепный отвод тепла из реактора;

2) возможность переработки синтез-газа с высоким содержанием СО;

3) устойчивость процесса к реакции Будуара;

4) возможность использования низкокалорийного синтез-газа;

5) простота изготовления реакторов, выполненных из обычной углеродистой стали;

6) технологическая гибкость и быстрая переналаживаемость производства;

7) возможность совмещения синтеза с процессом гидрокрекинга;

8) возможность непрерывной замены катализатора с его регенерацией.

Поэтому этот процесс оказался более предпочтительным.

Состав получаемой синтетической нефти и его сравнение с классическим дизельным топливом показаны на рис. 3.

Синтетическая нефть (синтетические жидкие продукты), получаемые в процессе Фишера-Тропша на кобальтовом катализаторе, представляют собой, в основном, линейные углеводороды, идентичные содержащимся в природной нефти.

Согласно Государственному стандарту РФ «Нефть. Общие технические условия» от 01.07.2002 (ГОСТ Р 51858-2002) нормируемыми показателями нефти являются:

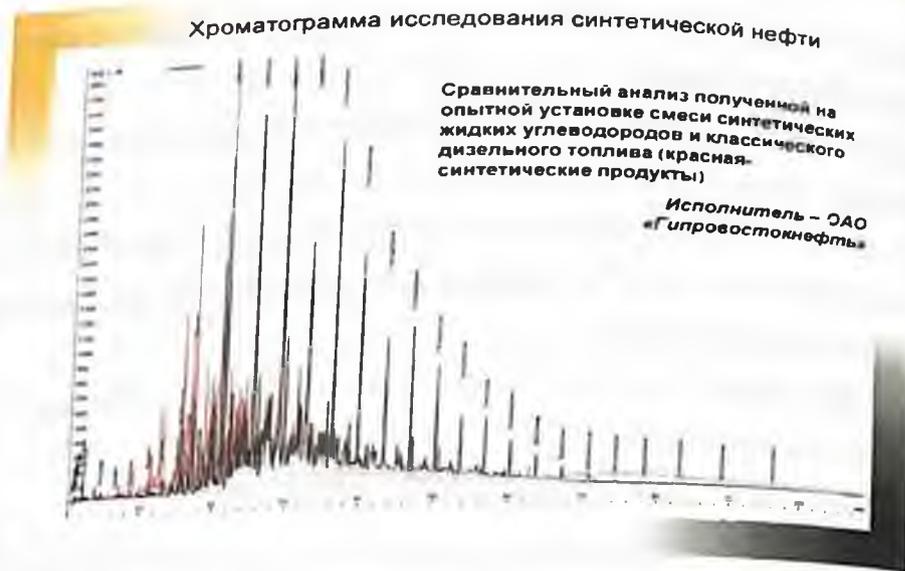


Рис. 3. Хроматограмма исследования синтетической нефти

1. Класс нефти определяется массовой долей серы. Одним из главных преимуществ СЖУ является практически полное отсутствие серы, следовательно, СЖУ должны быть отнесены к наиболее ценному 1 классу (малосернистая нефть с содержанием серы до 0,60 % включительно).

2. Тип нефти определяется ее плотностью при заданной температуре (15 и 20 °С), выходом фракций с температурой кипения 200 и 300 °С, а также массовой долей парафинов. Все эти параметры определяются условиями проведения процесса Фишера-Тропша и могут быть отрегулированы так, чтобы полностью удовлетворять требуемым показателям.

3. Группу нефти определяют ряд показателей:

- массовая концентрация хлористых солей, массовая доля механических примесей и органических хлоридов – все эти компоненты не содержатся в СЖУ;

- массовая доля воды в СЖУ может быть приведена в соответствие с нормой наиболее ценной группы 1 (не более 0,5 %);

- давление насыщенных паров, которое также определяется отбо-

ром жидкой фракции СЖУ и может быть приведено в соответствие с требованиями группы 1 (не более 66,7 кПа). Более легкие фракции, в небольшом количестве образующиеся в процессе Фишера-Тропша, могут быть рециркулированы.

Таким образом, синтетические углеводородные углеводороды (СЖУ) также могут быть приведены в соответствие с наиболее ценным классом 1.

4. Виды нефти определяются массовой долей сероводорода и массовой долей метил- и этилмеркаптанов. Поскольку эти соединения отсутствуют в СЖУ, они должны быть отнесены к наиболее ценному виду 1.

Непредельные углеводороды, в небольшом количестве (около 5 %), являются практически единственным не содержащимся в природной нефти классом соединений, образующимся в заметных количествах при проведении процесса на кобальтовых катализаторах. Их содержание в нефти не нормируется, а их получение является одной из основных целей нефтехимической переработки природной нефти.

Таким образом, по всем показателям, определяемым Государственного стандарта РФ «Нефть. Общие технические условия» от 01.07.2002 г., СЖУ могут быть отнесены к наиболее ценным сортам нефти. С экономической точки зрения, наиболее рациональным использованием СЖУ была бы их отдельная транспортировка с промыслов как более ценного и дорогостоящего продукта, особенно с точки зрения отсутствия серосодержащих соединений и высокой концентрации легких (светлых) фракций.

Однако трудность и высокая стоимость такой отдельной транспортировки диктует более реальную схему их транспортировки в составе добываемой нефти; при этом за счет разбавления СЖУ потребительские качества нефти возрастают.

Проведенные ведущими мировыми компаниями исследования синтетического топлива показывают явное преимущество синтетических топлив перед натуральными. Результаты приведены на рис. 4.

DAIMLERCHRYSLER					
Characteristics of the Four Test Fuels					
Test fuels were: EU S-free Diesel, GTL Diesel and 2 blends, 20% and 50% GTL					
Property	Unit	EU S-free Diesel	GTL Diesel	20% GTL Blend	50% GTL Blend
Density @ 20°C	kg/L	0.832	0.821	0.802	0.785
Lower Heating Value	kJ/kg	43 073	43 200	43 500	43 836
Kinematic Viscosity @ 40°C	cSt	2.17	2.19	2.54	1.97
Cetane Number	-	53	58	62	75
Cold Filter Plugging Point	°C	-17	-17	-18	-19
Total Sulphur	ppm wt	8 (<10)	8	4	<1
Total Aromatics	% wt	28.0	21.5	13.5	8.14
H/C Ratio (molar)	-	1.81	1.91	1.98	2.10
Flash Point	°C	62	76	66	59
Lubricity Index (HFRR)	µm	334 (<400)	3400	(>400)	310 (<400)
ASTM D86 Distillation 10%	°C	221	212	203	187
ASTM D86 Distillation 95%	°C	351	328	327	321

Рис. 4. Характеристики четырех исследованных топлив

Синтетическое дизельное топливо, полученное по технологии GTL (газ – в жидкость), соответствует современным экологическим требованиям Евро-5 и Евро-6, а по эксплуатационным показателям превосходит топливо, полученное из природной нефти. Кроме того, синтетическое дизельное топливо, в отличие от газомоторного, не требует внесения изменений в конструкцию двигателя и создания отдельной инфраструктуры для его доставки, хранения и заправки.

Испытательные полеты на синтетическом авиационном керосине ведут компании «AIRBUS», «BOEING», BBC США, в сентябре 2010 г. завершила сертификацию 100 % синтетического авиационного керосина компания «SASOL».

Созданная в 2006 г. в Европе ассоциация «ASFЕ» производителей моторного топлива («SHELL», «SHEVRON», «SASOL» и др.) и потребителей («DAIMLER-CHRYSLER», «RENAULT», «VOLKSWAGEN» «TOYOTA» и др.) определила стратегическим моторным топливом на ближайшие десятилетия синтетическое дизельное топливо.

Специалисты ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии» разработали и

запатентовали метод производства из ПНГ синтетической нефти и синтетического дизельного топлива на блочно-модульных комплексах. Изготовлена опытно – лабораторная установка GTL, в которой применены оригинальные технические решения, позволившие резко снизить стоимость технологии.

Отработаны различные режимы работы, подобраны соответствующие катализаторы.

В настоящее время готовы проекты блочно-модульных установок GTL с объемами переработки, кратными 10 млн.м³/год по сырьевому газу и 50 млн. м³/год. Предусматривается блок очистки газа от сероводорода и меркаптанов. Выход «синтетической нефти» из 1 нм³ газа составляет в среднем 500 г. Срок окупаемости блочно-модульного комплекса GTL (зависит от ряда условий – состава газа, давления, объема и т.д.) не более 3–5 лет.

Применение блочно-модульных комплексов GTL позволит в дополнение к текущей добыче природного газа и нефти, задействовать ресурсы газа удаленных от магистральных газопроводов месторождений, использовать ресурсы низконапорного газа, нефтяного попутного газа, перерабатывая их в синтетическую нефть, получить на месторождениях синтетическое дизельное топливо и снизить расходы для северных районов на «Северный завоз».

Заказы наиболее успешной – нефтегазовой промышленности будут способствовать развитию высокотехнологичного машиностроения России.

Блочно-модульное оборудование и продукты переработки – синтетическая нефть и синтетическое дизельное топливо – имеют высокий экспортный потенциал.

Предлагаемый ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии» блочно-модульный комплекс утилизации ПНГ с получением электрической, тепловой энергии и синтетической нефти отличается от других технологий следующим:

– оборудование, включая газотурбинные электростанции, выпол-

нено в блочно-модульном исполнении, производится серийно на машиностроительных предприятиях отдельными модулями, поставляется на месторождения в полной заводской готовности и не требует капитального строительства;

– использование модульной технологии позволяет замещать одни модули другими и регулировать производительность комплекса утилизации количеством модулей;

– использование в комплексах утилизации ПНГ технологического тепла и давления газа двигателей энергоустановок (особенно высокопотенциального тепла и давления газа газотурбинных двигателей) снижает капитальные и эксплуатационные затраты нефтедобывающих компаний в разы и делает оборудование окупаемым (срок окупаемости до пяти лет).

В зависимости от объемов добычи ПНГ и наличия необходимого оборудования у нефтяников оборудование комплекса может быть предложено в различных вариантах:

1. Энергокомплекс 5МВт с системой подготовки топливного газа и системой очисткой газа от сероводорода.

2. Комплекс получения синтетической нефти с дополнительным модулем для получения синтетического топлива.

3. Смешанный вариант: энергокомплекс с системой подготовки топливного газа и системой очисткой газа от сероводорода и комплекс получения синтетической нефти с дополнительным модулем для получения синтетического топлива.

Вариант утилизации ПНГ – путем производства электроэнергии на газотурбинных энергоустановках.

Утилизация ПНГ на блочно-модульных комплексах с получением синтетической нефти и синтетического дизельного топлива.

Синтетическая нефть (смесь дизельного топлива, прямогонного бензина и керосина), при отсутствии потребителей вблизи месторождения, может смешиваться с природной нефтью и транспортироваться по нефтепроводу для дальнейшей переработки.



Рис. 5. Блочно-модульные энергокомплексы переработки ПНГ

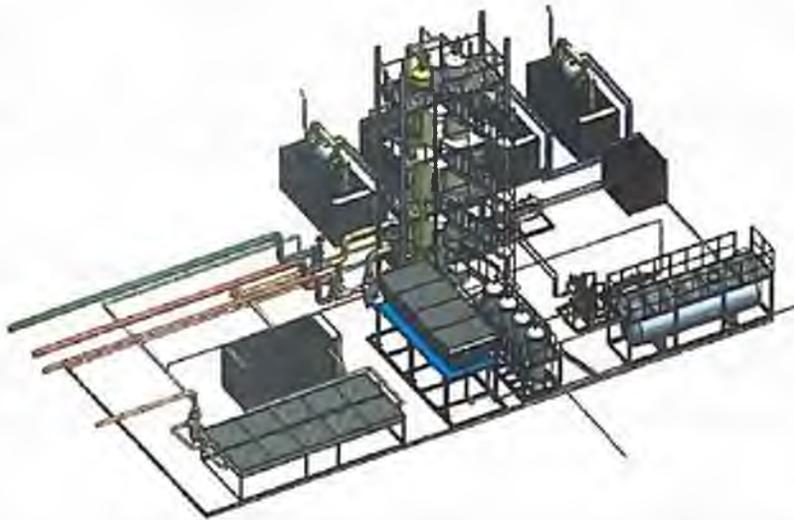


Рис. 6. Блочно-модульные комплексы производства синтетической нефти

Крупнотоннажные заводы ведущих мировых компаний «Shell», «Shevron», «Sasol» по переработке природного газа в жидкие синтетические продукты требуют капитального дорогостоящего строительства. Окупаемость таких заводов свыше 20 лет, для их эксплуатации требуется развитая инфраструктура.

Для России, с учетом её территориальных особенностей России и

большинства нефтегазодобывающих стран данные технологии не приемлемы, а с выходом на мировой рынок сланцевого газа меняется не только стратегия в добыче и поставке газа, но и в его переработке. Следует ожидать резкого роста спроса на мало и среднетоннажные процессы, покрывающие локальные потребности в химических продуктах и топливе за счет местных ресурсов.

Совмещенный вариант утилизации ПНГ представлены на рис. 7.



Рис. 7. Комбинированные блочно-модульные комплексы производства синтетической нефти и выработки электрической энергии

При утилизации ПНГ для производства электрической, тепловой энергии и получения синтетической нефти и синтетического дизельного топлива нефтегазовое или газоконденсатное месторождение становится абсолютно энергонезависимым, уровень утилизации ПНГ превышает 95 %.

С учетом колебаний собственного энергопотребления месторождения, в зависимости от технологических особенностей, сезона и т.д., производство синтетической нефти и синтетического дизельного топлива становится потребителем всего избыточного объема ПНГ и своеобразным компенсатором его утилизации до уровня не менее 95 %.

Переработка ПНГ в синтетическую нефть дает возможность компании получать монопродукт – нефть. Исключает необходимость: реализации непрофильных для нее продуктов, таких как электриче-

ская энергия, пропан-бутан, газовый бензин и других, создания дополнительной инфраструктуры, что особенно актуально на удаленных месторождениях.

Ориентировочные удельные затраты на создания комплекса для нефтяной компании в Иркутской области представлены в табл. 3.

Таблица 3

Ориентировочные удельные затраты на создание комплекса для нефтяной компании в Иркутской области

Уд. затраты	\$ США за баррель в день при курсе 30 руб./\$
БМК-50 на природном газе	26 476
БМК-50 на ПНГ	31 777
Энергоблок 5МВт на природном газе	29 155
Энергоблок 5МВт на ПНГ	29 211
Общий на природном газе	55 632
Общий на ПНГ	60988

Вывод

В настоящее время кипят нешуточные страсти, в основном, вокруг «Закона о попутном газе». Такой закон, безусловно, необходим. Но совершенно очевидно, что он не решит проблему. Можно прописать в законе сколь угодно жесткие меры наказания, но до тех пор, пока государство, законодатели и нефтегазовые компании не озаботятся созданием технических средств его учета и утилизации, закон будет бесполезен из-за невозможности, по крайней мере, для небольших компаний и отдельных удаленных промыслов, его безубыточно-го исполнения. Доступные сегодня средства его реализации, такие как обратная закачка в пласт, транспортировка на ближайший газоперерабатывающий завод (на всю Россию их чуть больше 20), переработка в электроэнергию и т.п. для небольшого нефтеперерабатывающего предприятия даже в центре России глубоко убыточны. Эконо-

мические потери от утилизации ПНГ любым из этих способов многократно перекрывают любые штрафы. И только угроза отзыва лицензионных мер, а, возможно, просто вынудит его прекратить свою деятельность. Так что остается только уповать на известное наблюдение, сделанное еще Н.М. Карамзиным, что «строгость российских законов смягчается необязательностью их исполнения».

Единственным универсальным способом безубыточной или почти безубыточной утилизации ПНГ в специфических условиях российских добывающих регионов остается их малотоннажная конверсия в жидкие продукты непосредственно на промыслах. Причем при всей кажущейся привлекательности получения таких дорогостоящих и высоколиквидных продуктов, как бензин, дизтопливо, метанол и другие, видимо, наиболее приемлемым, для большинства добывающих предприятий, будет получение синтетической нефти (синтетических жидких углеводородов, СЖУ), которую можно будет транспортировать и реализовывать непосредственно в составе и по цене добываемой сырой нефти. Это не только существенно упрощает процесс конверсии и снижает стоимость оборудования, но и решает не менее сложную задачу транспортировки с промыслов и реализации дополнительно получаемой продукции.

Но проблема в том, что сейчас таких работающих малотоннажных газохимических технологий конверсии ПНГ в СЖУ нет ни в России, ни за рубежом. В общепринятом понимании, химической технологией процесс может называться только тогда, когда есть хотя бы одна успешно действующая установка промышленного или полупромышленного масштаба, демонстрирующая его возможности и стабильность работы. И это неудивительно, так как создание химической технологии на уровне пилотной установки требует затрат в несколько миллионов долларов. К сожалению, те российские топливно-энергетические компании, которые реально располагают такими средствами, не проявляют заинтересованности в создании таких технологий,

видимо, полагая, что дешевле будет тем или иным способом договориться с законом или просто надеяться на наш известный «авось».

Необходимо специально отметить, что малотоннажная газохимическая конверсия попутного газа – технически очень сложная задача по целому ряду причин. Во-первых, в отличие от товарного природного газа, который фактически представляет собой чистый метан, попутный газ – продукт эфемерный, не имеющий какого-либо определенного состава. Не только нет двух месторождений с одинаковым составом газа, но и для одного и того же месторождения его состав изменяется как в процессе разработки, закономерно обогащаясь тяжелыми фракциями, так и в зависимости от сезона года и даже времени суток из-за обычно значительного перепада суточных температур в наших климатических условиях. И любая технология должна учитывать эти изменения и адаптироваться к ним.

Во-вторых, также непостоянен объем извлекаемого газа. По мере разработки месторождения он нарастает, а затем, по мере падения добычи, снижается. Поэтому невозможно решить проблему гашения факелов на промысле на базе одной установки определенной мощности. Такая установка будет работать сначала с недогрузкой, потом ее мощности будет не хватать (и неизбежно появится факел), а потом снова будет недогрузка. Необходим модульный принцип постепенного ввода по мере разработки месторождения установок небольшой мощности и такого же постепенного их вывода по мере падения добычи. Оптимальный объем годовой производительности по газу такого модуля, по нашим оценкам, составляет 10–50 млн. м³/г.

В-третьих, существующие в настоящее время у нас и за рубежом газохимические процессы (получение метанола, GTL на основе процесса Фишера-Тропша и др.) экономически оправданы только при очень больших масштабах производства, начиная от нескольких сотен миллионов кубических метров в год. Их обратное масштабирование в сторону малотоннажного производства приводит к многократному росту удельных капвложений, и только в редких случаях может

быть экономически оправдано. Единственный реализованный недавно пример малотоннажного процесса получения метанола производительностью 12,5 тыс. т/г (компания ОАО «НОВАТЭК», разработчик ЗАО «Метапроцесс») фактически обозначил нижнюю границу такого масштабирования. По данным разработчика, переход от годовой производительности 50 тыс. т к годовой производительности 10 тыс. т более чем вдвое повышает удельные капитальные затраты. Необходимы новые, более эффективные малотоннажные процессы.

Такие малотоннажные процессы разработала компания ЗАО «Ренфорс-Новые Технологии». Для их реализации требуется объединение хозяйствующих субъектов, которые реально заинтересованы в разработке технологий утилизации ПНГ и могли бы принять в этом участие. Удастся или нет организовать такое взаимодействие – это и будет определять реальный успех в утилизации ПНГ в России. А ставка здесь достаточно велика. Если принять среднюю производительность по газу одной установки в 50 млн м³/г, а объем подлежащего утилизации газа хотя бы в 60 млрд. м³/г, то речь пойдет о тысячах современных автоматизированных установок стоимостью несколько десятков миллионов долларов каждая, т.е. рынке емкостью в миллиарды долларов. Выход на мировой рынок, где таких технологий пока нет, а объем сжигаемого газа достигает 150 млрд. м³/г., в несколько раз увеличивает емкость рынка. Так что при наличии желания и воли, помимо экономии ресурсов и решения экологических проблем, у отечественной промышленности появится возможность освоить новый и пока не занятый сектор производства высокотехнологичного современного оборудования.

Нефтегазовая отрасль – локомотив машиностроения. Мировой кризис показал, какие последствия влечет экспортно-сырьевая ориентация отечественной промышленности. Восстановление экономики России без развития машиностроения, переработки сырьевых ресурсов, может оказаться ничтожным на фоне активно развивающихся экономик других стран, например, Китая, Индии. В сложившейся си-

туации наиболее перспективным направлением для машиностроения является производство современного перерабатывающего оборудования для нефтегазовой отрасли.

Постоянно возникающие проблемы с транзитом природного газа, снижение спроса на Российский газ в странах Евросоюза, туманные перспективы возможных поставок газа в Китай и низкие цены на энергоносители наносят урон бюджету страны, сдерживают освоение новых месторождений нефти и газа. Эффективным вариантом решения этих проблем является газохимическая переработка (GTL – международное обозначение «Gas to Liquid» – газ-в жидкость) природного газа и сжигаемого в факелах попутного нефтяного газа в синтетическую нефть и синтетическое жидкое топливо (СЖТ).

Данная технология успешно развивается зарубежными компаниями (к 2015 году компания «Shell» прогнозирует 15%-ную долю производства синтетического дизельного топлива из газа от 100 % мирового объема), особенно в странах, имеющих запасы природного газа, но удаленных от рынков сбыта.

Продукт переработки газа по технологии GTL – синтетическая нефть – имеет:

- высокую добавленную стоимость по сравнению с природным газом;
- может транспортироваться как нефть и нефтепродукты (по существующему нефтепроводу, морским, железнодорожным, автомобильным транспортом) без создания дополнительной инфраструктуры;
- превосходит природную нефть по качеству и по стоимости;
- синтетическое моторное топливо, произведенное по технологии GTL, соответствует стандартам Евро-4 и Евро-5.

Моторное топливо, полученное с использованием технологии GTL по эксплуатационным показателям превосходит топливо, полученное из природной нефти.

Однако газохимические технологии GTL компаний «Shell», «Shevron», «Sasol» и других, рассматриваемые в настоящее время

Российскими нефтегазодобывающими компаниями для возможного использования в перспективных проектах переработки газа, предусматривают капитальное строительство заводов стоимостью в миллиарды долларов с окупаемостью 20 лет и более. В России такие технологии ввиду особенностей географического положения и климата внедрять экономически нецелесообразно.

В то же время в России имеются экономически эффективные технологии переработки неиспользуемых ресурсов газа на мобильных блочно-модульных комплексах в высоколиквидный, с высокой добавленной стоимостью транспортабельный продукт, не требующий создания отдельной инфраструктуры – синтетическую нефть – непосредственно на месторождениях.

Важными преимуществами такой технологии являются:

- невысокая стоимость оборудования, что позволяет привлечь к работе в нефтегазовой отрасли средний и малый бизнес;
- возможность увеличения или снижения объемов переработки газа за счет количества модулей на месторождении и их производительности;
- отсутствие капитальных строений и, как следствие, небольшие сроки окупаемости оборудования (не более 4 лет).

В России имеются громадные ресурсы газа, который экономически неэффективно закачивать в магистральный газопровод и который может быть переработан в синтетические продукты на модульных установках:

- природный газ с низким давлением (меньше 20 ат – в районе г. Надым – 5 триллионов м³);
- газ месторождений, удаленных от магистральных газопроводов;
- газ месторождений с повышенным содержанием серы;
- сгораемый в факелах попутный нефтяной газ – ПНГ.

По разным данным всего более 15 триллионов м³ неиспользуемого газа на доступных и на освоенных месторождениях.

Переработка части природного газа и неиспользуемых ресурсов газа в синтетическую нефть позволит восполнить прогнозируемое сокращение добычи природной нефти и одновременно повысит оперативность и гибкость транспортировки российских энергетических ресурсов на мировые рынки.

Серийное производство мобильных блочно-модульных комплексов на отечественных предприятиях машиностроения для наиболее платежеспособной отрасли промышленности – нефтегазовой – будет способствовать их развитию, переоснащению современным оборудованием, созданию новых рабочих мест и снижению социальной напряженности в регионах.

Совершенствованию технологии производства синтетической нефти с целью оптимизации затрат на оборудование и его эксплуатацию, а также развитие других газохимических технологий, придадут значимость отечественной науке, образованию и подготовке специалистов для высокотехнологичных отраслей промышленности.

Производство синтетического моторного топлива непосредственно на месторождениях решит проблему обеспечения топливом удаленных регионов России – проблему «Северного завоза».

Наиболее подходящим регионом для серийного производства газохимического оборудования в России является Самарская область, на одном из предприятий которой уже имеется отработанная технология производства синтетической нефти на блочно-модульных комплексах, не имеющая аналогов в России. Наличие в Самарской области профильных институтов, предприятий оборонно-промышленного комплекса, высокотехнологичного машиностроения (ОАО «АВТОВАЗ») и нефтедобывающих компаний («Роснефть», «Татнефть» и др.), поможет наладить серийный выпуск комплексов различной мощности для переработки природного и попутного нефтяного газа в синтетическую нефть и синтетическое моторное топливо.

За основу проекта производства оборудования для нефтегазового комплекса на машиностроительных предприятиях России может быть взят проект «Программы разработки энергосберегающих, экологически эффективных технологий и производство на их основе оборудования на предприятиях Самарской области для утилизации попутного нефтяного газа и переработки неиспользуемых ресурсов природного газа в Российской Федерации и других странах».

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕАКТОР ПАРОУГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

И.О. Геращенко (ООО «Объединенный центр исследований
и разработок»)

Первым и самым дорогостоящим этапом технологии GTL является получение синтез-газа, которое осуществляется конверсией попутного или природного газа. Стоимость блока конверсии по разным оценкам, составляет 45–60 % от общей стоимости всей установки переработки попутного или природного газа в жидкие углеводороды [1].

Современные газохимические технологии располагают широким спектром методов получения синтез-газа, потребность в котором непрерывно возрастает в связи с развитием таких процессов, как синтез высших углеводородов, аммиака, метанола и др.

Технология получения синтез-газа на промышленных установках хорошо отработана. Наиболее распространенными являются:

- А) паровая конверсия,
- Б) углекислотная конверсия,
- В) парциальное окисление.

Вышеперечисленные процессы используются в промышленности как каждый в отдельности, так и в их комбинациях, в зависимости от того, какой состав синтез-газа необходим для дальнейшего синтеза.

Паровая конверсия природного газа является наиболее распространенной в современной промышленности технологией получения синтез-газа [1].

Углекислотная конверсия используется в промышленности значительно реже, чем паровая.

Парциальное окисление рассматривают в двух вариантах: каталитическом и некаталитическом. Единственная крупная установка гомогенного окисления метана (процесс фирмы Shell) работает без ка-

Соотношение $H_2:CO$ в синтез-газе при различных видах конверсии природного газа

Таблица 1

Процесс (тип конверсии)	Соотношение H_2/CO в синтез-газе
Паровая конверсия	3-6
Углекислотная конверсия	1
Пароуглекислотная конверсия	1-3
Парциальное окисление	1,7-1,8

тализатора в Бентулу (Малайзия). Основным аппаратом процесса является реактивный двигатель космической системы «Аполлон». Реакция протекает при температурах 1100–1300 °С [1].

Как видно из табл. 1, различные виды конверсии природного газа позволяют получить синтез-газ разного состава [2].

Для лабораторной установки пароуглекислотная конверсия представляется наиболее привлекательной, поскольку этот процесс позволяет варьировать в широком диапазоне соотношение водорода и монооксида углерода в получаемом синтез-газе.

Пароуглекислотная конверсия метана

Пароуглекислотная конверсия метана является комбинацией углекислотной конверсии и парового реформинга.



Для синтеза Фишера-Тропша оптимальное соотношение $H_2:CO = 2$. Тогда



Поскольку при углекислотной конверсии метана соотношение $H_2:CO=1$, а при паровом реформинге $H_2:CO=3$, комбинация этих двух

процессов дает возможность регулировать состав синтез-газа по соотношению $H_2:CO$ в диапазоне от 1 до 3.

Реактор пароуглекислотной конверсии природного газа

В ООО «Объединенный Центр Исследований и Разработок» был создан и испытан реактор пароуглекислотной конверсии природного газа, технические характеристики которого представлены в табл. 2.

Таблица 2

Технические характеристики реактора конверсии природного газа

Производительность, л/ч	Рабочая температура, °С	Рабочее давление, атм	Объем зоны реакции, см ³	Используемый катализатор
100–780	800–950	1–20	130	НИАП-03-01

На рис. 1 представлена схема блока пароуглекислотной конверсии природного газа.

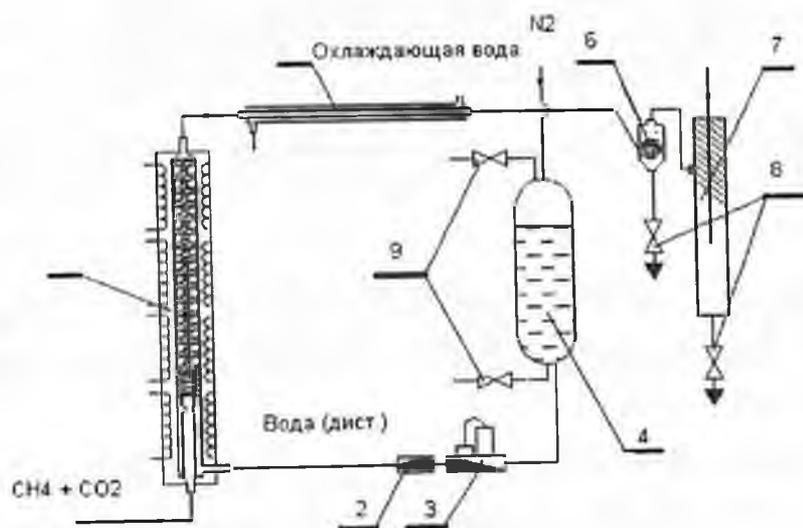


Рис. 1. Схема блока пароуглекислотной конверсии метана:

- 1 – реактор конверсии метана, 2 – обратный клапан, 3 – расходомер, 4 – баллон с дистиллированной водой, 5 – холодильник, 6 – циклон, 7 – сепаратор, 8 – вентили для залива/слива воды

Реактор конверсии испытывался в режиме работы «stop & go», который является не самым оптимальным для работы, однако даже в таких условиях получаемый синтез-газ по всем параметрам (соотношение $H_2:CO$, содержание CO_2 и CH_4) отвечал требованиям для газа, идущего в реактор синтеза Фишкра-Тропша.

В табл. 3 представлены данные по составу синтез-газа, полученного в ходе проведения испытаний с использованием исходных реакционных смесей различного состава.



Рис. 2. Общий вид установки пароуглекислотной конверсии природного газа

Испытание технологии пароуглекислотной конверсии метана при каждом составе реакционной смеси проводили в течение 6 часов при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 5\text{ атм.}$

Состав получаемого синтез-газа определялся по лабораторной методике с использованием хроматографа «Кристаллюкс 4000М». Капиллярные колонки: 1 – молекулярные сита, 2 – оксид алюминия.

Как видно из данных табл. 3, содержание диоксида углерода в получаемом синтез-газе ни в одном из опытов не превышало 6 %об.

Таблица 3

Экспериментальные данные по пароуглекислотной конверсии метана
($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 5\text{ атм}$)

№	Состав синтез-газа				
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ :CO
1	61,99	30,14	3,76	4,11	2,06
2	62,22	30,04	3,22	4,52	2,07
3	61,56	30,56	2,97	4,91	2,01
4	62,45	29,71	2,8	5,04	2,12
5	63,05	29,25	2,63	5,07	2,15
6	63,21	29,07	2,56	5,16	2,17
7	60,34	31,25	2,49	5,92	1,93

Выводы

1. Установлено, что разработанный в ООО «Объединенный Центр исследований и разработок» реактор конверсии природного газа позволяет обеспечить получение синтез-газа с соотношением H₂:CO = 1,93–2,17.

2. Получаемый в испытанном реакторе синтез-газ может быть направлен в реактор Фишера-Тропша без применения дополнительных блоков корректировки состава.

3. Конструкция реактора позволяет производить линейное масштабирование с изготовлением опытно-промышленного реактора с производительностью по синтез-газу до 200 м³/ч. Такой реактор конверсии способен обеспечить синтез-газом установку GTL с производительностью по жидким углеводородам 480 кг/сут или 160 т/год.

Литература

1. Липидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия: Учебное пособие. – М.: Изд-во «ЦентрЛитНефтеГаз», 2008. – С. 70, 357 – 361.
2. Липидус А.Л., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г., Емельянов В.Е. Альтернативные моторные топлива. – М.: Изд-во «ЦентрЛитНефтеГаз», 2008. – С. 85–88.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

*Н.Я. Усачев, В.В. Харламов, Е.П. Беланова, А.В. Казаков,
Т.С. Старостина, В.П. Калинин, С.А. Канеев
(ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)*

Развитие российской газохимии тесно связано с эффективной переработкой попутного нефтяного газа (ПНГ) в ценные продукты: метанол, олефины, моторные топлива, ароматические углеводороды. Наиболее рациональное использование всех компонентов ПНГ, включая метан, может быть достигнуто в результате конверсии высших алканов в синтез-газ, который служит сырьем для производства конечной продукции. Однако на этом пути возникает ряд серьезных проблем, обусловленных, в первую очередь, термодинамикой окислительных превращений алканов, а также их различной реакционной способностью. Новое решение этих проблем открывает применение окислительно-металлических систем, содержащих активный решеточный кислород, что дает возможность получения синтез-газа из смесей углеводородов без предварительного разделения ПНГ.

Руководство Российской Федерации неоднократно указывало на необходимость квалифицированного использования ПНГ. На совещании по вопросу развития нефтегазовой отрасли 6 августа 2007 г. (Москва, Кремль) В.В. Путин сказал: «По самым минимальным оценкам, у нас каждый год сжигается более 20 миллиардов кубометров попутного газа. Такое расточительство недопустимо! Меры, которые необходимо предпринять, хорошо известны и уже доказали свою эффективность во многих странах мира: это введение системы учета, увеличение экологических штрафов, ужесточение лицензионных требований недропользователям. Нужно создать такие условия, когда выгодно будет работать в этом направлении».

Сегодня выгодно сжигать, а перерабатывать – невыгодно, вот и сжигают».

8 января 2009 г. Правительство Российской Федерации выпустило постановление № 7 «О мерах по симулированию сокращения загрязнения атмосферного воздуха продуктами сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках», в котором, в частности, говорится: «1. Установить целевой показатель сжигания попутного нефтяного газа на факельных установках на 2012 год и последующие годы в размере не более 5 процентов от объема добываемого попутного нефтяного газа...».

Из послания Д.А. Медведева Федеральному Собранию РФ (12 ноября 2009 г. Москва, Большой Кремлёвский дворец): «Вопиющим фактом или примером неэффективного использования энергоресурсов остаётся сжигание попутного газа. Загрязняется и окружающая среда, и десятки миллиардов рублей превращаются в дым. Правительство ещё раз недавно обратилось к этой теме и обещало покончить с этим безобразием. Действовать нужно решительно и быстро, и никаких отговорок от добывающих компаний не принимать. Эта тема, кстати, весьма популярна. На проблему «разбазаривания» попутного газа меня просил обратить внимание во время встречи, которую я проводил с Советом Федерации, Николай Иванович Рыжков».

На выездном заседании Научно-экспертного совета при Председателе Совета Федерации Федерального Собрания РФ по теме: «Инновационные технологии переработки и использования попутных нефтяных газов» в РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина 10 февраля 2010 г. С.М. Миронов сказал о том, что процесс утилизации попутного нефтяного газа необходимо сделать экономически выгодным... Мы слабо задействуем потенциал отечественных инновационных разработок. Для их успешного развития и применения необходим спрос на новые процессы со стороны бизнеса. К сожалению, интерес российских компаний к технологиям переработки попутного газа

очень низок. Полагаю, что в этой ситуации законодательство должно создать необходимые условия и стимулы».

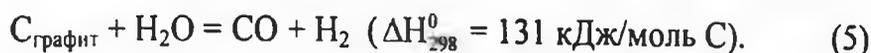
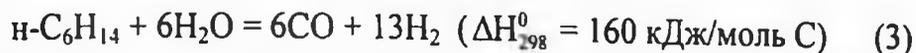
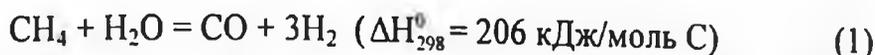
Уничтожение ценного химического сырья и нанесение ущерба окружающей среде является следствием несбалансированности добычи нефти и переработки ПНГ. Трудности утилизации газообразных углеводородов вызваны отсутствием инфраструктуры для отбора ПНГ, его транспортировки, очистки, сепарации и закачки в магистральные трубопроводы, поскольку создание такой системы требует колоссальных инвестиций. Другой путь решения этой национальной проблемы заключается в переработке ПНГ в моторные топлива, метанол и другие ценные продукты непосредственно на нефтепромыслах [1]. Однако отсутствие приемлемых технологий является препятствием для химической утилизации всех компонентов ПНГ.

Один из главных путей переработки углеводородов включает получение синтез-газа [2–10], который используется в производстве многих ценных продуктов. Отношение H_2/CO , оптимальное для синтеза тех или иных соединений, достигается путем подбора окислителя (H_2O , CO_2 , O_2) или их смесей с учетом состава перерабатываемого сырья. Окисление углеводородов с помощью H_2O или CO_2 требует больших затрат энергии, поэтому более предпочтительным выглядит использование кислорода. Однако в последнем случае возникают новые проблемы, связанные с дорогостоящим выделением O_2 из воздуха и взрывоопасностью кислород-углеводородных смесей. Поэтому в последние годы прилагаются большие усилия, направленные на создание конверторов с кислородпроводящими мембранами. Другое решение этих проблем связано с использованием ряда оксидов металлов, способных окислять углеводороды. Восполнение решеточного кислорода и удаление образовавшегося кокса осуществляется при регенерации восстановленных металлоксидных систем воздухом, что, в конечном счете, позволяет получать синтез-газ, не разбавленный азотом. Преимущества металлоксидных систем в наибольшей степени проявляются при получении синтез-газа из ПНГ, содержащего угле-

водороды, которые сильно отличаются по своей реакционной способности. Использование традиционных каталитических процессов в данном случае становится практически невозможным вследствие интенсивного отложения кокса и быстрой дезактивации катализатора [9, 10].

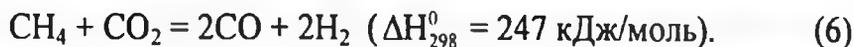
Термохимические аспекты конверсии углеводородов в синтез-газ

Паровая конверсия углеводородов и углерода протекает с поглощением тепла, причем значение ΔH_{298}^0 , отнесенное на моль окисляемого углерода, зависит от природы исходного соединения:

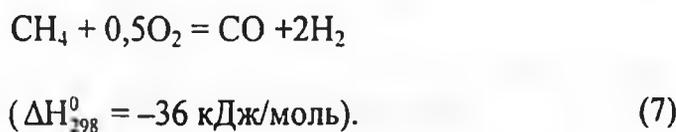


Наибольшее значение ΔH_{298}^0 имеет место при конверсии метана, что отражает максимальную теплоту его образования по сравнению с аналогичным параметром для других веществ с учетом числа атомов углерода в них.

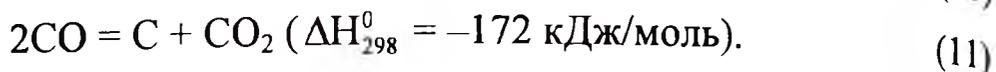
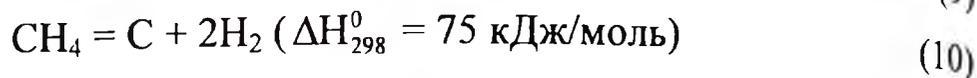
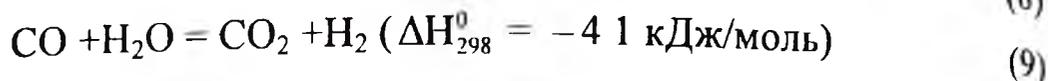
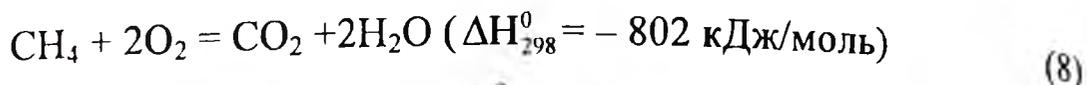
При окислении CH_4 диоксидом углерода эндотермический эффект больше, чем в случае паровой конверсии:



Парциальное окисление метана в синтез-газ кислородом протекает с выделением тепла:



Наряду с целевыми (H_2 , CO) возможно образование побочных продуктов (H_2O , CO_2 , кокс) вследствие протекания следующих реакций:



Все методы конверсии углеводородов в синтез-газ имеют общие черты. Согласно термодинамическим расчетам [3], высокая конверсия сырья и приемлемая селективность по целевым продуктам достигается только при высоких температурах процессов (800°C и выше). Авторы работы [11] на основании значений термодинамических равновесий парового реформинга (1), взаимодействия $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ (9) и крекинга метана (10) определили границы образования углерода в зависимости от температуры и соотношения $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ в реакционной смеси (рис.1). Видно, что область образования C увеличивается с понижением температуры и ростом отношения $\text{C}/(\text{H}+\text{O})$. Эти данные позволяют сделать предварительную оценку состава исходной смеси, превращение которой может обеспечить наибольший выход синтез-газа. В то же время имеется много примеров отклонения от равновес-

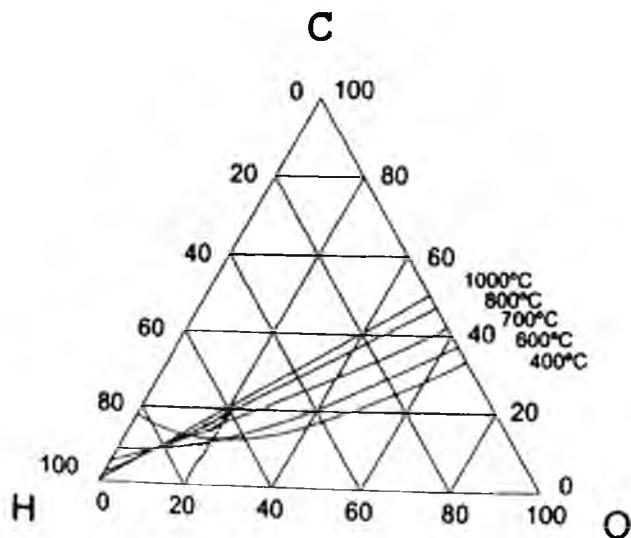


Рис. 1. Области образования углерода при различных температурах и соотношениях $\text{C}:\text{H}:\text{O}$ в реакционной смеси [11]

ных значений, что может быть обусловлено кинетическими факторами.

Способы снижения коксообразования в условиях каталитического реформинга углеводородов в синтез-газ

Образование углерода при конверсии углеводородов в синтез-газ является одной из сложных проблем, на решение которой направлены многочисленные исследования. Их актуальность связана как с оптимизацией технологического процесса и повышением выхода целевых продуктов, так и с устранением причин, вызывающих дезактивацию катализаторов и даже полное разрушение их гранул. Сложность решения этой проблемы обусловлена тем, что катализаторы конверсии углеводородов в синтез-газ и их крекинга содержат одни и те же активные компоненты – металлы VIII группы [7]. Дополнительные осложнения возникают при переработке смесей углеводородов, имеющих различную реакционную способность. В ряду *n*-алканов C_1 – C_7 значения констант их образования уменьшается на много порядков [9], что указывает на снижение их стабильности с увеличением молекулярной массы и повышение вероятности образования углерода. Наиболее распространенные подходы к снижению коксообразования включают подбор состава катализаторов (природа активных компонентов и промоторов, тип носителя), регулирование их состояния (размер частиц активной фазы, текстура носителя) в результате применения различных методов приготовления (пропитка носителя, осаждение, твердофазная кристаллизация, золь-гель-метод и др.). Для повышения скорости удаления кокса с поверхности катализаторов в их состав вводят компоненты, проявляющие высокую активность в реакциях окисления, например оксид церия [10].

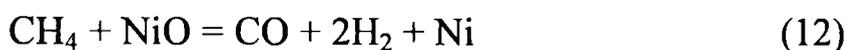
Перспективы парциального окисления углеводородов в синтез-газ

Большое потребление энергии при проведении паровой и углекислотной конверсии делают привлекательным парциальное окисление углеводородов в синтез-газ, которое протекает с выделением тепла. Для осуществления этого процесса, как правило, необходимо использовать чистый кислород, а не воздух, чтобы избежать разбавления синтез-газа азотом. Однако разделение воздуха требует значительных затрат, которые достигают 40 % от стоимости синтез-газа [12]. Еще один серьезный недостаток парциального окисления углеводородов заключается во взрывоопасности смесей углеводородов O_2 . В связи с этим, во многих научных центрах ведутся исследования, направленные на решение этих проблем. Основные усилия сосредоточены на создании конверторов с кислородпроводящими мембранами, а также на получении синтез-газа с использованием в качестве окислителя решетчатого кислорода оксидов металлов.

Интенсивные исследования по созданию мембран с высокой электронной и ионной проводимостью были проведены в конце прошлого века ведущими мировыми компаниями при финансовой поддержке правительства США [9]. На основе материала $SrFe-Co-O$ методом пластической экструзии был изготовлен трубчатый реактор, в котором при $900\text{ }^\circ\text{C}$ конверсия CH_4 составила 98 % при 90%-ной селективности по CO . Однако, несмотря на большие усилия, направленные на создание мембранных реакторов (стоимость исследований составила около \$100 млн.), остались нерешенными очень серьезные проблемы, препятствующие коммерциализации этого способа получения синтез-газа. Они связаны с механической прочностью мембран, которая снижается из-за высокого градиента концентрации ионов O^{2-} между стенками реактора. Разрушение мембранного реактора может произойти и при герметичном соединении его с металлическими деталями установки, поскольку коэффициенты расширения металла и

керамики сильно различаются. Последние исследования в области мембранных материалов направлены на повышение их проводимости и оптимизации их механических свойств путем создания сложных композиций, содержащих Pt или Pd, оксиды различных металлов, например, РЗЭ и Та [10].

Парциальное окисление углеводородов решёточным кислородом катализаторов открывает новый путь к решению проблем, связанных с разделением воздуха и взрывоопасностью смесей $C_nH_m + O_2$. После стадии получения синтез-газа восстановленный катализатор окисляют воздухом. Таким образом, для получения смеси $CO + H_2$, не разбавленной азотом, не требуется чистый кислород и повышается безопасность процесса. Он может быть представлен следующими реакциями (на примере взаимодействия метана с оксидом никеля):



Суммарный тепловой эффект этих реакций (12) и (13) будет равен количеству тепла, выделяющегося при парциальном окислении CH_4 (36 кДж/моль).

Простые и сложные оксиды металлов, для которых выявлена способность окислять C_nH_m , содержат Sn, W, Cu, Fe, Co, Ni, Ce, причем наибольшее внимание уделяется системам, содержащим церий. Индивидуальный CeO_2 окисляет метан уже при 600 °С, причем в продуктах реакции наблюдались H_2 и CO , соотношение которых было равно 2. Модифицирование CeO_2 оксидами Gd и Nb препятствовало накоплению кокса. Введение благородных металлов оказывает существенное влияние на активность Ce-содержащих систем в окислении метана в отсутствие газофазного кислорода.

Важным параметром твердых окислителей является содержание в них решеточного кислорода ($[O]$), который способен взаимодействовать с углеводородом. В случае оксида церия максимальное значение $[O]$ составляет 4,5 масс.% при восстановлении CeO_2 до Ce_2O_3 . Ис-

пользование систем, содержащих элементы VIII группы 4-го периода, открывает перспективы существенного повышения [O]. Оптимизация состава катализатора NiO–Cr₂O₃–MgO позволила повысить значение [O] до 12,4 масс.%. При 700 °С селективности по CO, H₂ и коксу составляли 70, 90 и 10 % соответственно, при конверсии метана ~90 %. При уменьшении [O] до 6,3 масс.% в результате снижения содержания NiO селективность по H₂ увеличивалась до ~99 %, а выход кокса возрастал в 3,5 раза. После регенерации NiO–Cr₂O₃–MgO воздухом при 700 °С катализатор проявлял первоначальную активность [13].

В Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН разработаны NiCo-системы, содержащие до 20 масс.% активного кислорода [9, 10, 14, 15]. Из табл. 1 следует, что в 1-ом импульсе конверсии CH₄ и [O] составляют 92 и 85 % соответственно. Эти значения свидетельствуют о высокой реакционной способности решеточного кисло-

Таблица 1

Превращение метана на NiCo-системе в импульсном режиме, 800 °С

№ имп. CH ₄	Конв. CH ₄ , %	Селективность, %				H ₂ /CO (моль/моль)	[O], масс.%
		H ₂	CO	CO ₂	C		
1	92,4	27,4	21,5	63,0	15,5	2,5	16,5
2	63,1	99,8	29,7	24,8	45,5	6,7	2,9
3	45,6	100	5,7	0	94,3	34,9	0,2
Регенерация воздухом: [O] _{рег.} = 19,6 масс. %; [C] = 3,8 масс.%							Σ = 19,4

рода NiCo-системы. По мере ее восстановления метан подвергается, главным образом, крекингу до H₂ и углерода, который протекает на металлической фазе системы. В ходе обработки ее воздухом происходит не только полное окисление металлов, но и удаление кокса. После многократных циклов (реакция-регенерация) [O] не снижается и NiCo-система сохраняет свои исходные свойства.

Методом рентгенофазового анализа изучено состояние промоти-

рованной NiCo-системы и ее активных компонентов (рис. 2). Размер-частиц оксидов Ni и Co, полученных разложением нитратов, превышает 150 нм, в то время как аналогичные параметры для промотированной NiCo-системы составляют ~30 нм. Подобные различия имеют место и для образцов, содержащих металлические частицы после восстановления метаном. После регенерации NiCo-системы воздухом или парами воды оксидная фаза находится в высокодисперсном состоянии. Это является необходимым условием достижения обратимо-

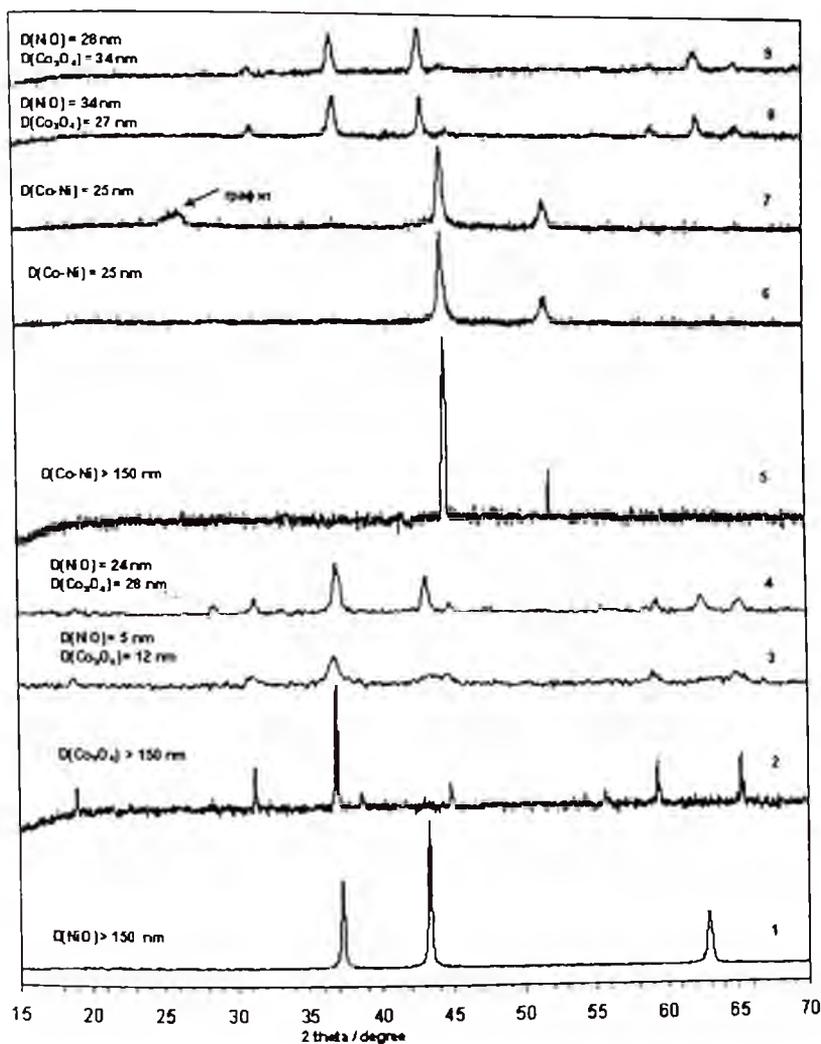


Рис. 2. Спектры РФА образцов, содержащих Ni и Co:

1 – оксид никеля; 2 – оксид кобальта; 3 – NiCo-система, прокаленная при 500 °С; 4 – NiCo-система, прокаленная при 800 °С; 5 – образец, полученный восстановлением смеси оксидов Ni и Co метаном при 800 °С; 6 – NiCo-система после восстановления метаном при 800 °С; 7 – образец NiCo-системы после восстановления метаном и зауглероживания при 800 °С; 8 – образец 7 после регенерации воздухом при 800 °С; 9 – образец 7 после обработки парами воды при 800 °С

сти окислительно-восстановительных переходов. Данные термического анализа восстановительной оксиднометаллической системы (рис. 2) показывают, что полное окисление металлической фазы протекает при температуре до 500 °С. В тех же условиях непромотированный образец, полученный восстановлением смешанного оксида Ni-Co-O, начинает окисляться с заметной скоростью лишь при температуре выше 700 °С.

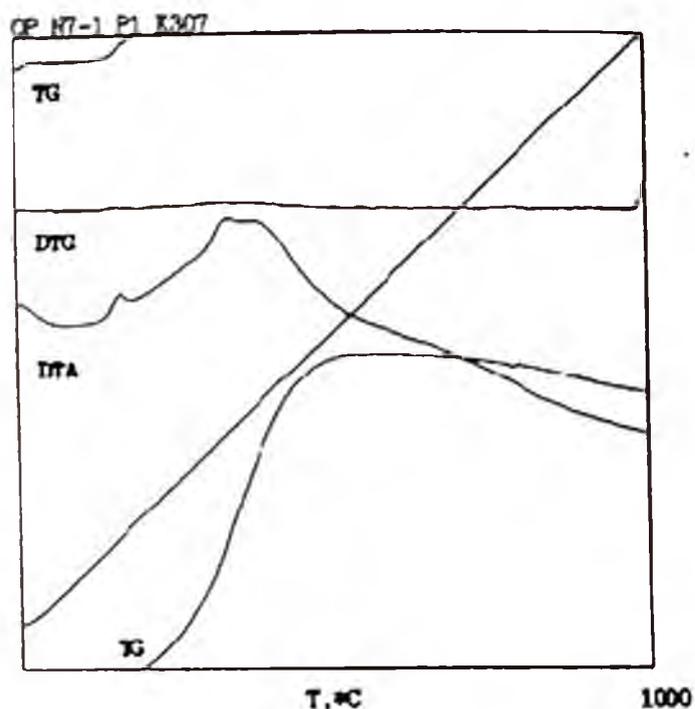


Рис. 3. Спектры ДТА и ТГ окисления восстановленной NiCo-системы (атмосфера воздуха, скорость разогрева образца 10 °С/мин)

В большинстве случаев окисление метана проводят путём попеременного пропускания через слой катализатора углеводорода и воздуха. Такой способ имеет серьезный недостаток, обусловленный взаимодействием CH_4 с частично восстановленным катализатором, что приводит к образованию кокса. Эта проблема может быть решена при осуществлении процесса в реакторе с движущимся катализатором при определенном времени контакта реагентов. В табл. 2 представлены результаты, полученные при окислительной конверсии метана при различных временах контакта (τ). Видно, что при $\tau = 3$ с

Таблица 2

Окислительная конверсия метана на движущемся слое NiCo-системы при 800 °С и различных временах контакта (τ)

τ , с	[O]/CH ₄	K _{CH₄} , %	K _[O] , %	Состав продуктов, % об.			
				CH ₄	H ₂	CO	CO ₂
0,3	1,23	23,6	12,8	57,3	33,1	9,6	0
0,7	1,03	43,7	56,1	39,3	41,0	18,2	1,5
3,0	0,98	94,5	95,6	2,4	64,3	31,7	1,6

конверсия метана и активного кислорода достигает ~95 %, а содержание водорода и монооксида углерода в продуктах реакции составляет 64 и 32 % соответственно. Важно, что в выбранных условиях конверсия метана в кокс составляет лишь 1,5 %.

Рассматривая проблему получения смесей CO и H₂ из попутного нефтяного газа, следует отметить, что его состав не одинаков для различных месторождений (табл. 3). ПНГ содержат, наряду с метаном, значительные количества этана и пропана (до 40 масс.%), а содержание фракции C₄₋₅ достигает 20 масс.%. Использование в качестве сырья таких углеводородных смесей сильно затруднено из-за повышения их реакционной способности с ростом молекулярной массы (табл. 4). При переходе от CH₄ к C₂H₆ и C₃H₈ селективность (*S*) образования CO снижается с 39 до 25 % при одновременном росте коксообразования. Значение *S*(C) возрастает от 43 до 50 %, в результате чего количество кокса увеличивается в два раза (от 4,5 до ~10 %). В продуктах превращения этана и пропана присутствует метан (*S* = 3,6–4,3 %), образующийся в результате крекинга этих углеводородов. На восстановленной системе в ряде случаев протекает дегидрирование с образованием этилена. Эти результаты показывают, что в жестких условиях, которые необходимы для глубокой конверсии метана в синтез-газ, другие углеводороды подвергаются расщеплению с образованием углерода, который дезактивирует катализатор. С другой стороны, переработка только углеводородов C₂₊, например, в ароматические соединения, приведет к потерям метана.

Таблица 3

Усредненный состав ПНГ различных нефтяных месторождений, масс. % [1]

Месторождение	CO ₂	N ₂	Метан	Этан	Пропан	<i>i</i> -Бутан	<i>n</i> -Бутан	<i>i</i> -Пентан	<i>n</i> -Пентан
Даниловское	1,07	2,13	84,18	2,38	4,28	3,55		C ₅ -1,44; C ₆₋₁₀ -1,59	
Барсуковское	0,96	1,80	80,78	5,81	4,27	2,04	2,00	1,16	0,65
Самотлорское	0,59	1,48	60,64	4,13	13,05	4,04	8,6	2,52	2,65
Варьеганское	0,69	1,51	59,33	8,31	13,51	4,05	6,65	2,2	1,8
Тарасовское	0,48	1,47	54,16	12,5	16,44	4,2	6,39	1,98	1,58
Советское	1,02	1,53	51,89	5,29	15,57	5,02	10,33	2,99	3,26
Узеньское	—	2,30	50,20	20,2	16,80	—	7,7	—	3,0
Аганское	0,5	1,53	46,94	6,89	17,37	4,47	10,84	3,36	3,88
Ромашкинское	1,5	8,0	38,80	19,1	17,80	—	8,0	—	6,8
Бавлинское	0,4	8,4	35,00	20,7	19,90	—	9,8	—	5,8

Таблица 4

Окислительная конверсия метана, этана и пропана на NiCo-системе.
(импульсный режим, 800 °С, [O]/C ~ 1,0)

Алкан	Конв.%	Селективность, %					[C], масс.%	[O], масс.%
		H ₂	CO	CO ₂	C	CH ₄		
CH ₄	91,3	77,2	38,4	19,1	42,5	—	4,3	16,4
C ₂ H ₆	100	83,4	32,7	18,4	45,3	3,6	7,7	17,4
C ₃ H ₈	93,6	79,4	24,9	20,5	50,7	3,9	9,8	16,8

Рентабельность переработки ПНГ может быть достигнута при одновременной конверсии всех компонентов ПНГ в синтез-газ непосредственно на нефтепромыслах. Весьма перспективным представляется проведение процесса в мобильных установках малой и средней мощности на NiCo-системах с высоким содержанием активного кислорода. Использование воздуха на стадии регенерации резко снизит потребление энергии и обеспечит безопасность производства. Окис-

длительная обработка восстановленной системы не только повысит содержание активного кислорода до исходного уровня, но и приведет к полному удалению отложений углерода.

Это следует из данных термического анализа NiCo-системы, содержащей 45 масс.% кокса (рис. 4). Образец был приготовлен в условиях длительного контакта со смесью углеводородов C_{1-4} при 800 °С. Видно, что с повышением температуры протекают два экзотермических процесса, связанных с окислением металлической фазы (увеличение массы) и углерода (потеря массы), причем последний процесс заканчивается при температуре 700 °С. Также было установлено, что регенерацию NiCo-системы с углеродными отложениями можно проводить парами воды или диоксида углерода, после чего система проявляет исходную окисляющую способность.

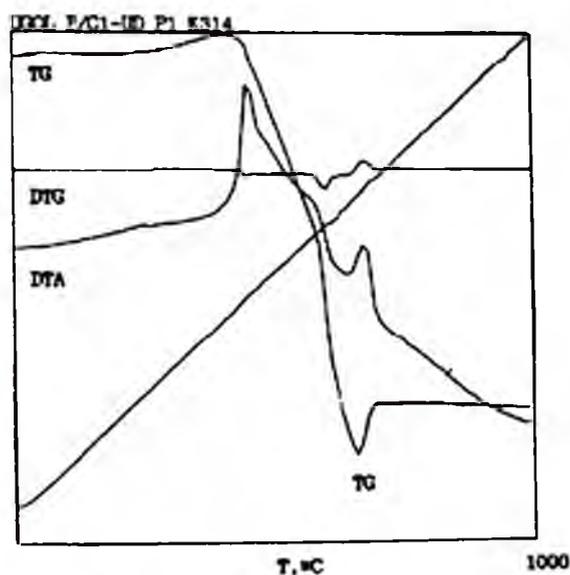


Рис. 4. Спектры ДТА и ТГ окисления восстановленной NiCo-системы, содержащей 45 масс.% кокса (атмосфера воздуха, скорость разогрева образца 10 °С/мин)

Таким образом, использование эффективных систем с высоким содержанием активного кислорода в производстве синтез-газа из смесей углеводородов открывает следующие перспективы: а) резкое снижение энергозатрат; б) использование воздуха в качестве окислителя (а не чистого кислорода) без разбавления азотом получаемых

смесей ($H_2 + CO$); в) исключение образования взрывоопасных смесей углеводороды-кислород; г) предотвращение дезактивации катализатора в результате удаления кокса на стадии регенерации; д) возможность одновременной переработки всех компонентов смесей без их предварительного выделения; е) получение значительных количеств чистого азота, который необходим для закачки в скважины с целью повышения их нефтеотдачи. Кроме того, использование мобильных установок малой и средней мощности открывает перспективу конверсии метана на низконапорных месторождениях, а также тяжелых нефтяных остатков, что увеличит глубину переработки нефти.

Литература

1. Соловьянов А.А., Андреева Н.Н., Крюков В.А., Лятс К.Г. Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации. – М.: ЗАО «Редакция газеты «Кворум», 2008. – 320 с.
2. Усачев Н.Я., Миначев Х.М. Метан-сырье химической промышленности // Нефтехимия, 1993. – Т. 33. – № 5. – С. 387–405.
3. Peña M.A., Gómez J.P., Fierro J.L.G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production // Appl. Catal., A, 1996. V. 144. P. 7–57.
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. – М.: Наука, 1998. – 361 с.
5. Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J.K. Hydrogen and synthesis gas by steam-and CO_2 reforming // Adv. Catal., 2002. V. 47. P. 65–139.
6. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии, 2005. – Т. 74. – № 3. – С. 1216–1245.
7. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Рос. хим. ж. Ж(Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 22–33.
8. Арутюнов В.С. Роль газохимии в инновационном развитии России // Газохимия, 2008. – № 1. – С. 10–21.
9. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В. Новый подход к комплексной переработке попутного нефтяного газа в моторные топлива и другие ценные продукты // Газохимия, 2009. – № 6. – С. 68–71.
10. Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Казаков А.В., Старостина Т.С., Канаев А.С. Проблемы и перспективы конверсии углеводородов в синтез-газ // Нефтехимия, 2011. – Т. 51. – № 2. – С. 107–117.
11. Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., Eguchi K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts // Appl. Catal. A, 2003, V. 241. P. 261–269.

12. *Hu Y. H., Ruckenstein E.* Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Adv. Catal.* 2004. V. 48. P. 297–345.
13. *Nakayama O., Ikenaga N., Miyake T., Yagasaki E., Susuki T.* Попутный нефтяной газ – нанотехнологии – моторные топлива // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 2. P. 526–534.
14. *Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В., Беланова Е.П.* Попутный нефтяной газ – нанотехнологии – моторные топлива // *Oil Market*, 2009. – № 2. – С. 84.
15. *Усачев Н.Я., Харламов В.В., Казаков А.В., Беланова Е.П.* Наноструктурированные оксиднометаллические системы – катализаторы для переработки природного и попутного нефтяного газа (ПНГ) в ценные продукты // *Молекулярные технологии*, 2010. – Т. 4.1. – С. 27–43.

БИОЭТАНОЛ В ЭНЕРГЕТИКЕ И ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ – СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ

В.Ф. Третьяков (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Московская государственная Академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова)

В связи с ростом численности населения увеличение нагрузки на окружающую среду резко возрастает, что является характерной чертой промышленной революции, которая в последние годы развивается быстрыми темпами. Нарастание экологической напряженности не только в развитых, но и развивающихся странах ставит серьезные проблемы как международного, так и внутреннего характера и заставляют нещадно эксплуатировать свои запасы природных, особенно, энергетических ресурсов, основными из которых являются нефть, природный газ и каменный уголь. Однако запасы нефти на планете безграничны и начало 21 века многие специалисты характеризуют как окончание эры дешевой нефти. Сокращение запасов нефти, пригодной для производства современных моторных топлив, находит отражение в наблюдающейся тенденции удорожания нефтяных топлив и других продуктов ее переработки, используемых в нефтехимической промышленности. Одним из основных направлений развития топливно-энергетического комплекса становится уменьшение его зависимости от нефти путём сокращения объёмов потребления нефтяных топлив за счёт использования альтернативных возобновляемых источников сырья.

Альтернативные топлива включают в себя вещества, которые могут быть использованы в двигателях внутреннего сгорания или в энергетических установках вместо топлив нефтяного происхождения.

Обычно в качестве альтернативы нефти рассматривают природный газ или уголь, однако они, также как и нефть, относятся к невоз-

зобновляемым источникам энергии, а их сжигание в энергетических установках приводит к увеличению содержания CO_2 в атмосфере, что создает немаловажную проблему, связанную с парниковым эффектом.

Пока использование альтернативных нефти горючих веществ, таких как метан, пропан-бутановая фракция, водород, метанол, спирты и эфиры, в качестве топлива ограничено, но в отсутствие нефти они способны заменить традиционные бензин и дизельное топливо. К тому же успехи, достигнутые в разработке альтернативных топлив, показывают, что их применение становится более экологически безопасным, поскольку они обеспечивают более «чистый» выхлоп, а основная концепция энергетики будущего – совместимость с окружающей средой.

В последние годы внимание исследователей всего мира приковано к спиртовым топливам, преимуществам и недостаткам их использования в двигателях внутреннего сгорания. Наибольшее распространение получили низшие алифатические спирты: метанол и этанол. Высшие спирты могут использоваться в качестве стабилизирующих добавок. В настоящее время для производства метанола используют синтез-газ – в основном продукт паровой конверсии метана, а этанол получают прямой гидратацией этилена. Однако в последние годы, в связи с дефицитом и увеличением стоимости этилена, всё большее количество этанола производится из возобновляемого сырья – растительной биомассы [1, 2].

С энергетической точки зрения, преимущества спиртов заключаются, главным образом, в их высокой детонационной стойкости, что определяет преимущественное использование спиртов в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. Более полное сгорание спиртового топлива, меньшая температура отработавших газов, интенсивный теплоотвод, а также возможность увеличения степени сжатия делают КПД двигателя, работающего на спиртах, выше, чем при работе на традиционном нефтяном топливе.

Кроме того, спирты являются более экологически чистыми топливами, поскольку при их использовании увеличивается полнота сгорания топлива, снижается эмиссия CO и углеводородов, а также уменьшается сажеобразование [3].

В настоящее время одним из возможных главных заменителей нефти рассматривается этанол, полученный переработкой биомассы. Использование этанола в качестве энергетического сырья считается реальным способом снижения выбросов CO₂ в атмосферу. Этанол, как топливо, по своим эксплуатационным характеристикам лучше метанола. Он менее гигроскопичен, имеет большую теплоту сгорания и меньшую теплоту испарения, и к тому же этиловый спирт гораздо менее токсичен, чем метиловый. Растущий интерес к этанолу обусловлен возможностью его производства из возобновляемого растительного сырья. По существующим оценкам ежегодно в процессе фотосинтеза образуется столько биомассы, что из неё можно выработать энергии в восемь раз больше, чем в настоящее время даёт всё топливо на основе ископаемого сырья [4]. Ежегодный объем органических отходов (биомассы) в СНГ составляет 500 млн т. Их переработка потенциально позволяет получить до 150 млн т условного топлива в год: 100–110 млн т – за счет производства биогаза (120 млрд. м³), 30–40 млн. т – этанола [5].

Переработка биомассы в этиловый спирт является одним из наиболее эффективных способов её использования. Основное преимущество растительного сырья состоит в том, что для его переработки используются экологически чистые технологии, основанные на процессах конверсии веществ ферментами биологического происхождения [6–11]. Технический этанол получают прямой термофильной анаэробной биоконверсией ассоциациями целлюлолитических и этанологенных бактерий. Отходы и побочные продукты переработки биосырья также могут быть подвергнуты биологической конверсии, что позволяет создавать практически безотходные технологии [6].

Основным производителем этилового спирта в мире является Бра-

зилия. В этой стране весь этанол, а это 15 млрд. л/год, то есть 57 % мирового объёма производства, получают из сахарного тростника. В США, которые занимают второе место по объёму производства этанола, вырабатывается 14 млрд. литров спирта в год, в Испании 225 млн., во Франции 125 млн. литров в год [12]. При этом необходимо отметить, что 80 % вырабатываемого в мире биоэтанола используется в качестве автомобильного топлива.

За рубежом в карбюраторных двигателях практическое применение нашли смеси 10–20 % этанола с нефтяными бензинами, получившие название «газохол» [3, 13]. Согласно стандарту ASTM, разработанному национальной комиссией по спиртовым топливам США, газохол с 10 % этанола характеризуется следующими показателями: плотность 730–760 кг/м³, температурные пределы выкипания от 25 до 210 °С, теплота сгорания 41,9 МДж/кг, теплота испарения 465 кДж/кг, давление насыщенных паров (38 °С) 55–110 кПа, вязкость (–40 °С) 0,6 мм²/с [14]. По большинству показателей газохол отвечает требованиям, предъявляемым к автомобильным бензинам.

По результатам испытания бензинов, содержащих 5–10 % этанола, проведённых в ВНИИ НП, такие топливные смеси были допущены к применению в России [15]. В Бразилии с 1930 года используются топливные смеси, содержащие 2–8 % этанола. Около четверти современного автомобильного парка этой страны работает на спиртосодержащем топливе, которое также называется газохол и представляет собой бензин с добавкой 26% этанола. Кроме того, в Бразилии в последние годы разработаны двигатели, работающие на этаноле с содержанием его 92,6 %об. В Швеции, Финляндии и США эксплуатируется бензин марки Е85, в состав которого входит 85 % этанола [12]. К 2010 году Европа планирует на 6 %, Китай и Индия на 5 % заменить бензин этанолом собственного производства получаемого из биомассы.

Абсолютный этанол гигроскопичен в меньшей степени, чем метанол. Тем не менее, в реальных условиях хранения и транспортировки

бензино-спиртового топлива неизбежно его обводнение за счёт попадания воды в бензин различными путями. Бензино-этанольная смесь поглощает влагу в количестве, пропорциональном содержанию в ней этанола, при этом происходит расслоение смеси, и на дне ёмкости с топливом образуется водно-спиртовой слой, а содержание этанола в топливе снижается и, как следствие, уменьшается октановое число топлива. При использовании обводнённого этанола в условиях пониженных температур окружающей среды для предотвращения расслоения в смесь необходимо вводить стабилизаторы, в качестве которых используют пропанол, изобутанол и другие спирты. Так, добавка 2,5–3,0 % изобутанола обеспечивает устойчивость смеси этанола, содержащего 5 % воды, с бензином при температуре до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [12].

Мероприятия по переводу работы двигателя на чистый этанол или смесевое топливо сводятся к увеличению степени сжатия, вместимости топливного бака и перерегулировке карбюратора для работы при больших расходах на бедных смесях. Благодаря низким температурам горения и повышенной полноте сгорания спиртовых топлив в отработавших газах автомобиля снижается содержание таких токсичных соединений, как оксиды азота, монооксид углерода и канцерогенные ароматические углеводороды, например, бензаперены. При этом отмечается повышенное содержание ацетальдегида в выхлопе. К тому же из-за низкого давления насыщенных паров и высокой теплоты испарения этанола запуск карбюраторных двигателей невозможен уже при температурах ниже $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для улучшения пусковых качеств в спирты добавляют 4–6 % изопентана или 6–8 % диметилового эфира, что обеспечивает нормальный пуск двигателя при температуре окружающего воздуха от -20 до $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для устойчивой работы двигателя при повышенных нагрузках требуется дополнительный подогрев топливной смеси с помощью, например, отработавших газов [2]. Однако при всех экологических преимуществах этанола, в холодных районах применение его осложняется из-за указанных технических проблем, особенно связанных с расслаиванием и вымерзанием воды.

которую он интенсивно поглощает из воздуха. Поэтому переработка этанола в глобальные виды моторных топлив (бензина, дизельного топлива и др.) задача весьма актуальная.

В связи с резким ростом цен на нефть и необходимостью экономии ресурсов нефтяных топлив применение биоэтанола, как топливной добавки и как сырья для получения синтетического бензина или его высокооктановых компонентов (алкилароматических углеводородов и алканов изостроения), становится реальной альтернативой. Первая попытка в России осуществить реакцию восстановительной дегидратации ряда циклических и алифатических спиртов реализована в ИНХС им. А.В. Топчиева РАН [4, 16, 17]. Предложен способ превращения спирта в углеводороды на железотитановых гидридных каталитических системах.

С учётом экологических требований, предъявляемых к автомобильному транспорту, особое внимание уделяется углеводородному составу топлив. Именно этим и обусловлен повышенный спрос на изоалканы, которые обеспечивают экологическую приемлемость топлива. Поэтому способ получения изоалканов для моторных топлив из биоэтанола является весьма перспективным по сравнению с традиционными способами их получения из нефтяного сырья.

Важным стратегическим направлением также является использование этанола как базового сырья для нефтехимической промышленности. Так в 30-х годах был реализован промышленный процесс получения бутадиена из биоэтанола по методу С.В. Лебедева как стадия синтеза искусственного каучука. Однако в последствии биоэтанол был вытеснен из этого процесса более дешевыми углеводородами, получаемыми из нефти.

К проблеме конверсии этанола вернулись только в середине 70-х годов, во время первого нефтяного кризиса и в связи с появлением катализаторов на основе цеолитов. Было показано, что в декатионированной форме некоторые цеолиты способны не только осуществлять дегидратацию спиртов, но и проявлять олигомеризующую ак-

тивность. К настоящему времени в промышленности реализована только технология конверсии метанола, являющаяся стадией процесса превращения угля или природного газа в жидкие углеводороды. Конверсия этанола из-за его относительно высокой стоимости и доминировании нефти, как основного углеводородного сырья, до промышленной реализации доведена не была.

Нами разработана новая реакция дегидратации ряда алифатических спиртов C_2-C_5 , приводящая к образованию углеводородов, содержащих как минимум удвоенный углеводородный остов исходного спирта. В качестве катализаторов для превращения этанола в углеводороды были выбраны цеолиты ZSM-5 [18] с различными структурирующими добавками.

Обычно для синтеза цеолитов HZSM-5 используются соли тетрапропиламмония [19], благодаря пространственной конфигурации которых атомы кремния и алюминия образуют требуемую структуру цеолита. Производство данных солей сопряжено с реализацией новой сложной технологической схемы, что увеличивает их стоимость и, как следствие, стоимость получаемого цеолита. В данной работе в качестве структурообразующих добавок были исследованы различные вещества производственного цикла капролактама: основное сырье – гексаметилендиамин (ЦКЕ-Г), и отходы – Х-масло (ЦКЕ-ХМ) и спиртовая фракция (ЦКЕ-СФ), которые обеспечивали различную степень кристалличности получаемых цеолитных катализаторов и, в сочетании с различными силикатными модулями, существенным образом влияли на конверсию и селективность процесса превращения этанола.

Эксперименты по конверсии этанола проводили на установке проточного типа при температуре 400 °С, давлении до 3 атм, объемной скорости подачи сырья 10 ч^{-1} в течение 2 часов. Газовую фракцию анализировали, в среднем, каждые 40 мин, жидкую фракцию анализировали после окончания эксперимента.

Состав газообразных продуктов конверсии этилового спирта оп-

ределяли хроматографически на приборе «Кристалл Люкс-4000М»: насадочная колонка длиной 2 м, диаметром 3 мм, фаза – Рогарак Q, газ-носитель гелий 30 см³/мин, термопрограммированный режим 30–150 °С (5 °С/мин). Концентрации газов на выходе из колонки определяли с помощью детектора по теплопроводности. Для точного отнесения пиков проводили как калибровку по индивидуальным компонентам (метан, этан, СО₂, пропан-бутановая смесь, изобутилен), так и эксперименты с одновременным детектированием ПИД-катарометра. Анализ жидкой углеводородной фракции проводили на хроматографе «Кристалл Люкс-4000М»: капиллярная колонка длиной 30 м, диаметром 3 мм, фаза – SE-30, газ-носитель гелий 20 см³/мин, термопрограммированный режим 30–175 °С (5 °С/мин). Концентрации компонентов на выходе из колонки определяли с помощью пламенно-ионизационного детектора. Для точного отнесения пиков проводили сравнение с методом внутреннего стандарта. В качестве внутренних стандартов использовали химически чистые н-гексан, н-гептан, циклогексан, н-нонан, н-декан, бензол, толуол, ортоксилол, нафталин, диэтиловый эфир и этанол (96 %). Время выхода остальных компонентов было определено с помощью таблиц удерживания и индексов Ковача.

Результаты наших исследований показали, что на всех синтезированных катализаторах была достигнута 100%-ная конверсия этанола, однако по селективности результаты существенно различались в зависимости от условий синтеза и природы структурирующей добавки (табл. 1).

Из таблицы 1 видно, что наибольшей селективностью по жидким углеводородам обладает катализатор ЦКЕ-Г. При этом содержание пропан-бутановой фракции достигает 74 % масс., которую можно использовать в качестве бытового топлива или сырья для производства олефинов включая диеновых, с последующей реализацией их в промышленных процессах получения синтетических каучуков и других полимерных материалов. Катализатор ЦКЕ-ХМ обладает высокой ак-

Таблица 1

Соотношение продуктов реакции конверсии этанола на цеолитах группы HZSM-5 ($Si/Al = 50$) приготовленных с различными структурообразующими добавками ($T = 400\text{ C}$, $W_{\text{эт}}(\text{ж}) = 10\text{ ч}^{-1}$, $P = 3\text{ атм}$)

Катализатор	Суммарный состав продуктов за 2 часа реакции, % масс.					
	УВ _ж	Метан	Этилен	Этан	C ₃	C ₄
ЦКЕ-Г	21	0,7	1,3	3	41	33
ЦКЕ-ХМ	3	2	90	1	2	2
ЦКЕ-СФ	12	5	10	13	40	20

тивностью в реакции дегидратации этанола в этилен, обеспечивая выход этилена до 90 % масс. Поэтому его можно использовать для создания технологии получения чистого этилена из этанола. В настоящее время этилен получают, в основном, крекингом нефтяного сырья; он является одним из основных продуктов нефтехимической промышленности, применяется для синтеза полиэтилена, винилхлорида, этиленоксида и многих других органических веществ. Добавка спиртовой фракции в процессе синтеза цеолита приводит к росту активности катализаторов в реакции олигомеризации по сравнению с добавкой X-масла. Добавка гексаметилендиамина в ходе синтеза цеолита ZSM также существенно повышает олигомеризующую активность его декатионированной формы в реакции конверсии этанола, увеличивая выход жидких продуктов (табл. 1).

Получение из биоэтанола этилена и лёгких олефинов C₃–C₄, а также жидких алканов и, преимущественно ароматических углеводородов, которые могут быть использованы как сырьё нефтехимического синтеза или компоненты моторного топлива [18–43] позволит существенно образом расширить сырьевую базу для этих технологий. В работе [20] предложен маршрут реакций каталитического превращения спирта на цеолитсодержащих катализаторах ZSM-5 в углеводороды, где этилен – продукт дегидратации спирта – является про-

межуточным соединением. Далее происходит образование насыщенных и ароматических углеводородов по реакциям олигомеризации, циклизации, гидрирования. Олефины C_3-C_4 являются сырьём для синтеза многих органических веществ, используются в качестве реагентов процесса алкилирования ароматических углеводородов и мономеров для производства синтетических каучуков. Основной путь получения пропилена и бутиленов – пиролиз нефтепродуктов. При недостатке нефтяного сырья возможность получения лёгких олефинов из биоэтанола можно рассматривать как альтернативу существующим промышленным технологиям.

Состав полученного нами углеводородного продукта конверсии этанола приведен в табл. 2.

Таблица 2

Состав продуктов конверсии этанола на катализаторе ЦКЕ-Г(Si/Al = 50), % масс. ($T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $W_{\text{эт}} (\text{ж}) = 10\text{ ч}^{-1}$)

Компонент	$p = 1\text{ атм}$	$p = 3\text{ атм}$
Метан	0,07	0,18
Этан	5,42	1,37
Этилен	2,05	1,81
Пропан-пропилен	24,02	29,79
C_4 -фракция	33,17	31,47
C_{5-7} -фракция	18,55	12,43
C_{8+} -фракция	1,18	0,89
Бензол	0,91	1,47
Толуол	5,07	6,76
Этилбензол	1,03	1,13
м-,п-Ксилолы	4,84	5,40
о-Ксилол	1,14	1,46
Метилэтилбензолы	2,61	3,23
Алкилбензолы	0,67	0,97
Нафталины	0,27	1,65
Всего жидкой фракции	20,61	26,20
из них ароматических	86,21	90,80

Как видно из табл. 2, выход жидких продуктов составляет 26 % при давлении 3 атм, которые содержат олефины, углеводороды бензинового ряда и широкий набор ароматических углеводородов. Приведенные данные говорят о возможности получения широкого спектра органических соединений на основе технического биоэтанола, что создает вполне реальные экономические предпосылки для его доминирующего положения в структуре производства более дешевых моторных топлив и сырья для нефтехимической промышленности. К тому же это позволит снизить зависимость от невозобновляемых природных углеводородов.

Нами показано, что цеолиты, синтезированные с добавкой гексаметилендиамина, не уступают по активности ранее исследованным традиционным цеолитам HZSM-5, синтезированным с добавкой солей тетрапропиламмония [18]. Ряд активности катализаторов ЦКЕ (Si/Al=50) в реакции олигомеризации можно представить следующим образом:



Эти данные хорошо согласуются с величиной степени кристалличности образцов, что указывает на прямую связь между этими двумя параметрами, которые в сочетании позволяют существенным образом влиять на состав полученного углеводородного продукта при конверсии этанола, расширяя тем самым технические возможности синтеза различных углеводородов для нефтехимии.

Конверсия этанола на разработанных нами катализаторах типа HZSM-5 приводит к образованию насыщенных и ненасыщенных углеводородов, в том числе толуола, ксилолов и других ароматических углеводородов (табл. 2). Октановое число образующегося жидкого продукта при конверсии этанола на цеолите ЦКЕ-Г50 составило 98 по исследовательскому методу. И, учитывая отсутствие в его составе серы и азота, а также низкое содержание бензола, его можно использовать в качестве высокооктанового, экологически более чистого мо-

торного топлива отвечающего качеству Евро-3–4, по сравнению с топливом, получаемым из нефти. Кроме того, эти катализаторы можно рассматривать как перспективные для получения из этанола олефинов и ароматических углеводородов важных продуктов для нефтехимической промышленности.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют рассматривать цеолитные катализаторы на основе HZSM-5 как перспективные и открывающие возможность получения этилена, пропанпропеновой и бутан-бутеновой фракций, углеводородов бензинового ряда и ароматических углеводородов из биоэтанола. В отсутствие нефти получение их из возобновляемого сырья станет необходимостью.

При варьировании состава цеолитного катализатора и условий проведения процесса конверсии этанола можно увеличить содержание тяжелых (в том числе и с конденсированными ядрами) ароматических углеводородов в жидкой фракции, последующее гидрирование которых водородом позволяет трансформировать их в нафтеновые углеводороды, составляющие основу топлив для реактивных двигателей.

Процесс гидрирования полученной углеводородной фракции проводили в автоклаве объемом 100 мл при давлении водорода 100 атм в присутствии Pt-содержащего катализатора (промышленный катализатор 3 % Pt на активированном угле). После продувки реактора азотом и водородом и подогрева до 250 °С, при интенсивном перемешивании процесс проводился в течение 3 часов с периодической подачей водорода.

После процесса конверсии биоэтанола и после гидрирования газовая и жидкая фазы анализировались на хроматографе «Кристалл-Люкс 4000М».

Схема экспериментальной установки для изучения каталитического гидрирования ароматических углеводородов приведена на рис. 1.

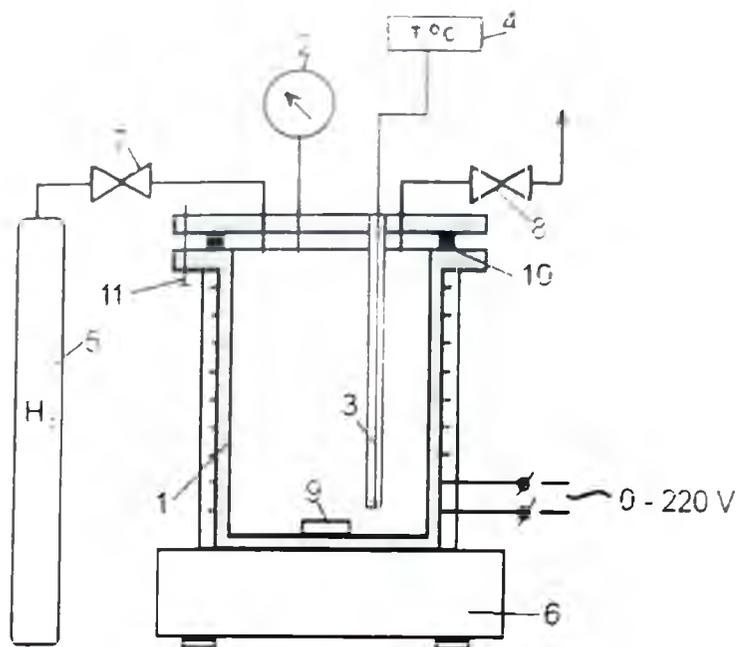


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – автоклав, 2 – манометр, 3 – термопара, 4 – измеритель ОВЕН, 5 – баллон с водородом (110 атм), 6 – плитка с магнитной мешалкой, 7, 8 – вентили, 9 – мешалка, 10 – тефлоновая прокладка, 11 – болт

С помощью хромато-масс-спектрометра была получена хроматограмма продуктов гидрирования. Из хроматограмма (рис. 2) видно, что количество ароматических соединений уменьшается, а количество нафтеновых соответственно, увеличивает.

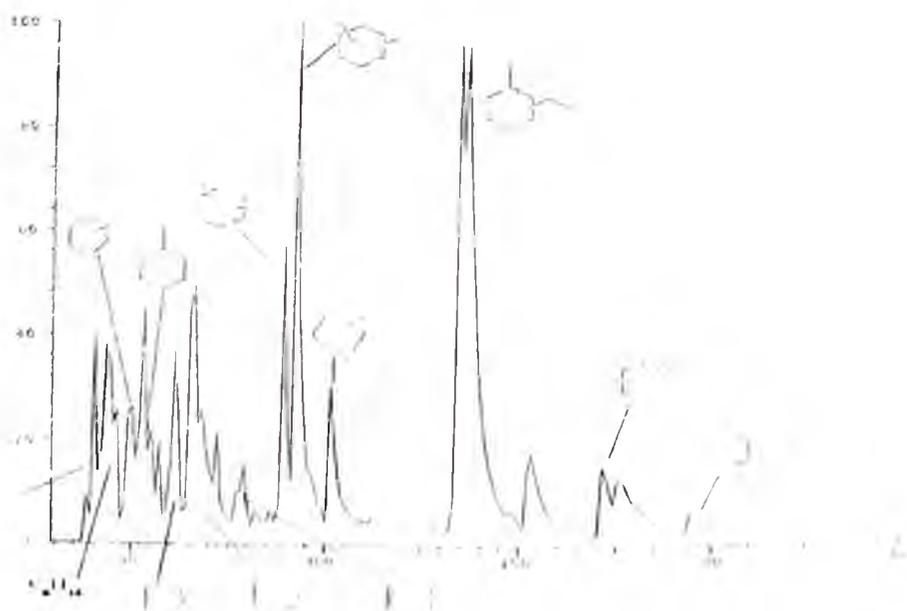


Рис. 2. Хроматограмма продуктов гидрирования

Таблица 3

Результаты гидрирования смесей, полученных конверсией этанола

Состав жидкой фракции	% масс.		
	до гидрирования	после гидрирования	
		1,5 ч	3 ч
C ₁ -C ₂	4,19	1,42	1
C ₃	8,3	7,36	6,48
C ₄	3,26	5,17	4,93
C ₅	6,91	7,21	6,99
бензол	1,08	0,01	0,01
C ₆	11,51	22,41	22,34
толуол	4,16	0,01	0
C ₇	10,9	24,08	27,03
этилбензол	2,26	0,96	0,63
мета-, параксиллол	9,01	0,42	0,33
C ₈	0,1	1,19	1,05
ортоксиллол	2,03	0,25	0,21
C ₉	3,65	9,88	18,17
метил-, этилбензол	15,53	10,05	1,34
C ₁₀ ароматика	17,11	9,58	9,49
сумма	100	100	100
сумма ароматики	51,18	21,28	12,01

Приведенные в табл. 3 экспериментальные результаты показывают, что, количество ароматических углеводородов снижается по сумме от 51 % (в зависимости от глубины гидрирования), до 12–21 %. При этом в конечном продукте практически отсутствует бензол. Таким образом, полученная фракция после гидрирования может быть использована как реактивное топливо.

В табл. 4 приведены фактические численные значения нормируемых техническими требованиями основных показателей реактивного топлива. Как видно из таблицы, опытный образец № 4 соответствует нормативным требованиям к синтетическому биотопливу для авиационных газотурбинных двигателей.

Основные показатели реактивного топлива

Таблица 4

Показатель	Нормы по ТТ	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	755	775	755	855	790
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120				43100
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25				31
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	28				25
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-60				Ниже -60
Массовая доля ароматических углеводородов, %, не более	22	51,18	18,64	51,39	6,9
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	4				3,0
Массовая доля общей серы, %, не более	0,1	Отсутствие			
Массовая доля нафталиновых углеводородов, %, не более	1,5				0,06

Таким образом, впервые в России по Техническим требованиям ЦИАМ в МИТХТ им. М.В. Ломоносова совместно с ЦИАМ созданы опытные образцы жидкого синтетического углеводородного топлива для авиационных газотурбинных двигателей из биосырья.

Для увеличения плотности жидкого углеводородного сырья, получаемого конверсией биоэтанола, использовали спиртовые смеси этанол-изопропанол, этанол-бутанол, этано-изобутанол различного соотношения. Влияние других спиртов на качество продуктов, полученных в процессе конверсии указанных смесей, приведены в табл. 5.

Из полученных данных видно, что сумма ароматических углеводородов и удельный вес в ней тяжелой фракции существенно возрастает

Таблица 5

Продукты конверсии смесей спиртов на цеолитных катализаторах
 $T = 390-410\text{ }^{\circ}\text{C}$, объемная скорость (по жидкому сырью) = 2ч^{-1}

Компоненты	Этанол	Этанол + изопропанол (25 %)	Этанол + бутанол (10 %)	Этанол + изобутанол (25 %)
C ₁ -C ₂	0,5	0,88	0,15	0,18
C ₃	0,13	0,64	4,58	5,84
C ₄	0,09	3,57	4,43	4,73
C ₅	2,52	2,31	1,41	1,5
бензол	2,54	0,83	0,48	0,71
C ₆	35,62	21,38	13,63	9,25
толуол	0,54	11,85	13,99	12,32
C ₇	4,72	9,81	8,43	5,78
эт. бензол	4,41	4,44	4,68	4,37
м-п-ксилол	21,54	16,65	17,36	16,64
C ₈	0,2	1,04	0,2	0,4
о-ксилол	4,93	4,05	3,97	3,89
C ₉	1,53	2,05	0,73	1,54
м-, э – бензол	3,03	5,47	3,95	4,33
C ₁₀ -аром	17,7	15,03	22,01	28,52
Сумма	100	100	100	100
Сумма ароматики	54,69	58,32	66,44	70,78

тает под влиянием изобутанола. Сумма ароматики повышается от 55 до 70 %, а концентрация C₁₀ ароматики увеличивается от 18 до 29 %.

Таким образом, разработанная технология для двухстадийного превращения этанола позволяет получать биотопливо с заданными характеристиками, что позволяет рекомендовать рассмотренный каталитический процесс к промышленной реализации.

Представленные данные свидетельствуют, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья.

В заключение необходимо отметить, что на мировом рынке в последнее время происходит существенное увеличение объемов производства топливного этанола – продукции лучшего качества, более

экологичной и социально значимой, способствующей развитию смежных отраслей, обеспечивающих создание дополнительных рабочих мест и, в целом, увеличению ВВП. При этом, если в некоторых случаях стоимость топливного этанола может быть выше нефтяного топлива, в зависимости от ситуации на рынке нефтяного сырья, то во всех странах, производящих биоэтанол, включается государственное экономическое регулирование в виде льготного налогообложения, снижения акцизных сборов и увеличения государственных дотаций.

Правительство Бразилии, стимулируя производство топливного биоэтанола, не облагает его акцизными сборами. В США правительство существенным образом влияет на рост производства этанола в стране путем предоставления налоговых льгот компаниям, использующим этанол в производстве моторных топлив, одновременно применяя жесткие экологические стандарты относительно нефтяных бензинов и состояния воздуха в крупных городах. Во Франции и Швеции налоговое законодательство освобождает от налога топлива, содержащие биоэтанол, а Европейский парламент в своей резолюции подчеркивает, что в связи с важностью использования биологического топлива для сохранения окружающей среды, а также для повышения его конкурентноспособности на рынке нефтепродуктов, биологическое топливо будет освобождаться от налогов. Украина, Казахстан и страны Балтии идут по пути Европы и разрабатывают специальные законы, стимулирующие производство биоэтанольного топлива.

В настоящее время Россия, обладая значительными запасами нефти, пока остается в стороне от мировых тенденций по производству и применению топливного этанола. В России нет законодательно утвержденного понятия «топливный этанол», а любой производимый этиловый спирт считается пищевым и облагается высоким акцизом. Учитывая высокие темпы мирового развития производства топливного этанола правительству России необходимо провести значительную реконструкцию экологического законодательства, направленного на

сближение с принятыми европейскими нормами. Решив законодательные и технические проблемы и встав на путь развития производства и применения топливного этанола, получаемого из биологического сырья, Россия получит: дополнительный рост ВВП; рабочие места, особенно в депрессивных сельских районах; рост доходов фермеров, оживление региональной экономики; альтернативные технологии производства исходных продуктов для нефтехимической промышленности; контроль цен на бензин; чистый воздух в мегаполисах.

Литература

1. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – № 6. – С. 53.
2. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. Моторные топлива из ненефтяного сырья // Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – № 6. – С. 48.
3. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки // Российский Химический Журнал. – 2003. – Т. XLVII. – № 6. – С. 4.
4. Волков В.В., Фадеев А.Г., Хотимский В.С., Бузин О.И., Цодиков М.В., Яндиева Ф.А., Мусеев И.И. Экологически чистое топливо из биомассы // Российский химический журнал. – 2004. – Т. XLVII. – № 6. – С. 71.
5. Кухаренко А.А., Винаров А.Ю., Сидоренко Т.Е., Бояринов А.И. Интенсификация микробиологического процесса получения этанола из крахмал- и целлюлозосодержащего сырья. – М.: Бюллетень «Новые технологии», 1999. – 93 с.
6. Wheals A.E., Basso L.C., Alves D.M., Amorim H.V. Trends in biotechnology. 1997, V. 17, P. 482.
7. Zalvidar J., Nielsen J., Olsson L. // Applied Microbiology and Biotechnology. 2001, V. 56, P. 17.
8. Nieves R.A., Ehrman C.I., Adney W.S., Elander R.T., Himmel M.E. // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 1998, V.14, P. 301.
9. Boudetl M., Kajita S., Grima-Pettenati J., Goffner D. // Trends in plant science. 2003, V. 8, P. 576.
10. McMillan J.D. // Renewable energy. 1997, V. 10, P. 295.
11. Рассказчикова Т.В., Капустин В.М., Карпов С.А. Этанол как высокооктановая добавка к автомобильным бензинам // Химия и технология топлив и масел. – 2004. – № 4. – С. 3.
12. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. – М.: Химия. – 1989. – С. 272.

13. Емельянов В.Е., Аксёнов В.И., Понадий О.М., Оноиченко С.Н., Евдукушин С.П. Бензино-этанольное топливо и способ определения содержания этанола и других оксигенатов в бензине// Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 11. – С. 10.
14. Пат. 2220941 (РФ). Способ получения смеси изоалканов C_4 – C_6 . Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Мордовин В.П., Моисеев И.И., Гехман А.Е. 2004.
15. Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Клизгер Г.А., Глебов Л.С., Микская А.И., Заикин В.Г., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Гехман А.Е., Моисеев И.И. Восстановительная дегидратация спиртов: путь к алканам// Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45. – № 6. – С. 1–13.
16. Третьяков В.Ф., Макарефи Ю.И., Третьяков К.В., Французова Н.А., Талышинский Р.М. // Катализ в промышленности. – 2010. – № 5. – С. 10.
17. Otake M. // Zeolites. 1994. 14. № 1. P.
18. Talukdar A.K., Bhattacharyya K.G., Sivasanker S. // Applied Catalysis. – 1997. – V. 148. – P. 357.
19. Le Van Mao R., Nguyen T.M., Mclaughlin G.P. // Applied Catalysis. – 1989. – V. 48. – P. 265.
20. Alldrige G. A., Verikios X. E., Mutharasan R. // Industrial and engineering chemistry. Process design and development. – 1984. – V. 23. – P. 733.
21. Costa E., Uguina A., Aguado J., Hernandez P.J. // Industrial and engineering chemistry. Process design and development. – 1985. – V. 24. – P. 239.
22. Oudejans J.C., Van Den Oosterkamp P.F., Van Bekkum H. // Applied Catalysis. – 1982. – V. 3. – P. 109.
23. Пат. 4621164 (США). Hydrocarbon production. / Chang M.M., Tsao G.T., Anderson A.W. 1986.
24. Bun S., Nishiyama S., Tsuruay S., Masai M. // Applied Catalysis. – 1990. – V. 59. – P. 13.
25. Le Van Mao R., Levesque P., Mclaughlin G., Dao L.H. // Applied Catalysis. – 1987. – V. 34. – P. 163.
26. Пат. 4698452 (США). Ethylene light olefins from ethanol. / Le Van Mao R., Dao Le H. 1987.
27. Moser W.R., Thompson R.W., Chiang C., Tong H. // Journal of catalysis. – 1989. – V. 117. – P. 19.
28. Nguyen T.M., Le Van Mao R. // Applied Catalysis. 1990, V. 58, P. 119.
29. Le Van Mao R., Nguyen T.M., Yao J. // Applied Catalysis. 1990, V. 61, P. 161.
30. Tsakiris C., Pop G., Ivanescu D., Florea C., Muntean O., Bozga G. // Revista de chimie. 1995, V. 46, P. 214.
31. Vestberg T. Conversion of methanol, ethanol and acetone to hydrocarbons over H-ZSM-5 zeolite in spinning basket reactor. Acta Academia Aboensis, Ser. B, 1985, V. 45, P. 11
32. Chang C.D., Lang W.H., Smith R.L. // Journal of catalysis. 1979, V. 56, P. 169.

33. Anunziata O.A., Orio O.A., Herrero E.R., Lopez A.F., Perez C.F., Suarez A.R. // Applied Catalysis. 1985, V. 15, P. 235.
34. Пат. 3928483 (США). Production of gasoline hydrocarbons. / Chang C.D., Silvestri A.J., Smith R.L. 1975.
35. Пат. 3936353 (США). Conversion of carbohydrate materials to petroleum type hydrocarbons. / Chen N.Y. 1976.
36. Пат. 4156698 (США). Conversion of alcohols or ethers using rare earth crystalline aluminosilicate in an alumina matrix. / Dwyer F.S., Schwartz A. B. 1979.
37. Пат. 4690903 (США). Process for preparing organic fuels and chemicals from biomass. / Chen N.Y., Miale J.N. 1987.
38. Choudhary V.R., Sansare S.D. // Applied Catalysis. 1984, V. 10, P. 147.
39. Chaudhuri S.N., Halik C., Lercher J.A. // Journal of molecular catalysis. 1990, V. 62, P. 289.
40. Aguayo A.T., Gaubo A.G., Tarrio A.M., Atutxa A., Bilbao J. // Journal of chemical technology and biotechnology. 2002, V. 77, P. 211.
41. Семтерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – 520 с.

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

*Ю.А. Колбановский, А.А. Борисов, К.Я. Трошин, В. Костина, Г.И. Бондаренко,
И.В. Билера, И.В. Россихин, Ю.А. Борисов (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН,
ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН)*

Основа углеродных материалов – копоть (или сажа), известная с древнейших времен, как и первый химический реактор в истории человечества – сложенный из камней очаг. Значительно позже жилища стали отапливать различными печами – русской, на которой можно было и готовить, и голландской. Веками коптило и освещение. Сначала лучина, потом лампы, свечи, керосиновые лампы.

Углероды сопровождают человека на протяжении всей его жизни, являясь одним из основных материалов его жизнеобеспечения. Две недавние Нобелевские премии по химии (1996 г.) и физике (2010 г.) были присуждены именно за получение углеродных материалов – фуллеренов и графенов. Кроме того, хорошо известно, что в последние годы научились получать углеродные нанотрубки из газа и что газовая сажа, как еще в 1972 году отметил Павел Александрович Теснер [1], состоит практически из чистого углерода, а содержание в ней водорода не превышает 0,3–0,5 % вес., т. е. один атом водорода приходится на 17–27 атомов углерода. Аналогичные результаты были получены в [2, 3] и совсем недавно были подтверждены при изучении весьма чувствительных к наличию С-Н-связей ИК-спектров отражения различных образцов сажи [4].

Нужно отметить, что получаемый в экспериментах элементный состав сажи не моделируется в рамках современных концепций сажеобразования, которые, по-видимому, нуждаются в дополнениях. Действительно, существующая в настоящее время теория сажеобразования построена на превращениях полиароматических структур (см.,

напр., [5]). Считается [6], что эта концепция при моделировании хорошо описывает эксперимент.

Однако элементный состав сажи, полученной из метана в экспериментах, соответствует практически чистому углероду [1–3], что не согласуется с общепринятой схемой. Вопросы остаются не только к заключительным, но и к начальным стадиям схемы сажеобразования. Так, например, в качестве первой стадии процесса сажеобразования (образование первого ароматического кольца) в работе [5] приводится реакция рекомбинации двух радикалов C_3H_3 . При этом авторы ссылаются на схему из 160 элементарных реакций, приведенную в табл. 6.1 той же работы. Однако ни в этой схеме, ни в других недавних работах, напр. [7], где приведено 144 элементарных стадии при горении пропана, нет ни одной, которая приводила бы к образованию этого радикала. Вместе с тем, экзотермическая элементарная реакция образования радикала C_3H_3 из метана рассчитана квантово-химическими методами [8] и обнаружена экспериментально [9]. Другое дело, что это лишь одна из реакций, протекающих с участием молекулярного углерода, включение которых в схему сажеобразования помогло бы снять ряд замечаний к общепринятым подходам.

Сажа, которую мы получали при горении богатых смесей метана, полностью согласуется с данным Теснера. Другое дело, что и Теснер, и автор работы [10] писали, что при образовании сажи в ламинарном пламени метана ее удельная поверхность не превышает 200 м^2 на грамм, выход ее не превышает 4 % вес., при увеличении которого удельная поверхность сажи снижается.

На основании впервые полученных Г. Н. Бондаренко и Ю. В. Костиной на ИК-микроскопе (Hyperion 2000, Bruker) спектров отражения от поверхности образцов сажи в области поглощения водородсодержащих связей СН и ОН, где чувствительность очень высока, по ничтожно малой интенсивности соответствующих полос можно судить о том, что суммарное содержание водорода на поверхности не превышает 0,01 % (рис. 1). Поскольку в спектре образца са-

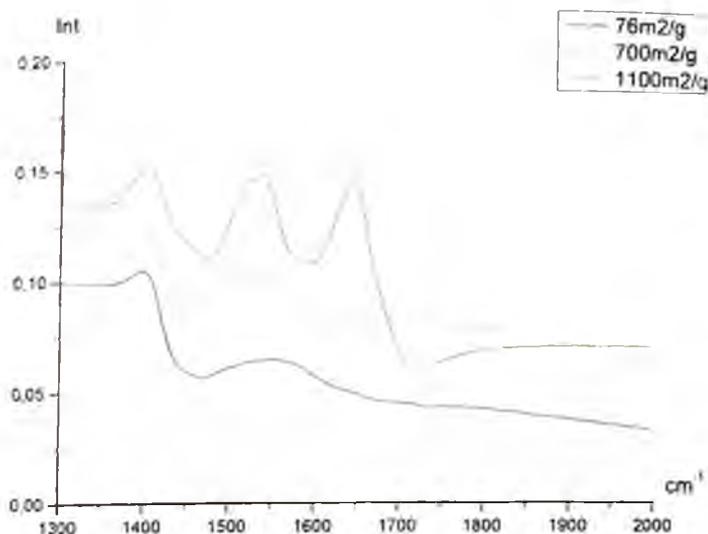


Рис. 1. ИК-спектры отражения образцов сажи в области поглощения ароматических графитоподобных структур

жи с поверхностью $1100 \text{ м}^2/\text{г}$ относительно других образцов велико содержание связей СН, относящихся к насыщенным углеводородам, то, по-видимому, они адсорбированы на поверхности.

Эти данные свидетельствуют о хорошей корреляции между объемными и поверхностными свойствами сажи. В связи с этим, естественно, возникает вопрос: действительно ли велика роль гетерогенных процессов в сажеобразовании на пути от природного газа к новой твердой фазе, о чем постоянно говорят, и есть ли в структуре элементов поверхности сажи какая-либо специфика, отличающая их от структуры элементов объема? На основании данных рентгенофазового анализа можно говорить, что качественных отличий, скорее всего, нет.

В связи с тем, что образцы сажи с удельной поверхностью порядка $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ при горении метана были получены впервые, представляло интерес привлечь для их изучения еще один метод – спектр лазерного комбинационного рассеяния (КР). КР-спектры регистрировали на спектрометре Senterra (Bruker), оснащенный микроскопом Olympus BX51 и CCD-матрицей. Регистрацию спектров проводили на возбуж-

дающей линии лазера 532 нм. Время накопления 40 секунд. Спектральное разрешение 3см^{-1} .

На рисунке 2 в КР-спектре отчетливо видны две полосы 1590 и 1346см^{-1} , относящихся, соответственно, к E_{2g} и A_{1g} фундаментальным колебаниям sp_2 , гибридованных углеродных атомов в графитоподобных структурах. В работах [11–13] рассматривается интерпретация данных таких КР-спектров.

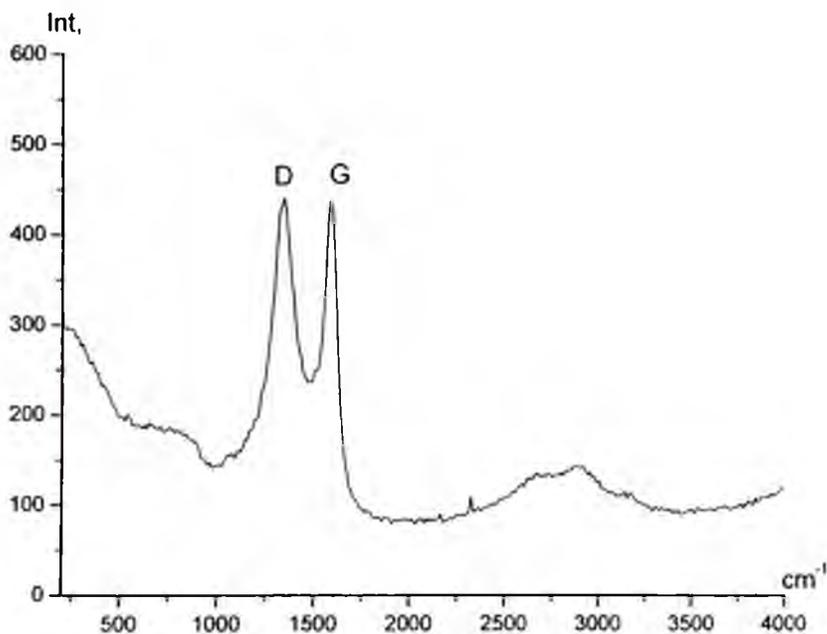


Рис. 2. КР-спектр сажи

Так, отношение интенсивностей этих полос используют для определения размеров графитоподобных кластеров по формуле

$$I_D/I_G = \gamma L^2, \quad (1)$$

где I_D и I_G – соответственно интенсивности КР-полос, γ – коэффициент пропорциональности равен 0,005, L^2 – размер графитоподобного кластера вдоль поверхности графита.

В монокристалле графита есть только полоса на 1575см^{-1} , в графите, подвергнутом высокотемпературному воздействию, и в древесном угле появляется полоса на 1355см^{-1} [11]. В КР-спектре нашего образца высокодисперсной сажи наблюдаются полосы 1590 и

1346 см^{-1} , имеющие очень близкие интенсивности, отношение которых I_D/I_G равно 0,99. Тогда по формуле (1) при $\gamma = 0,005$ определяем размер графитоподобных кластеров: $13,3 \text{ \AA}$ или $1,3 \text{ нм}$. Нужно признать, что этот результат не кажется нам вполне надежным, поскольку в формулу (1) входит эмпирический коэффициент γ , точность определения которого остается неизвестной.

Может возникнуть совершенно законный вопрос о правомерности сопоставления содержания графитоподобных фаз, определенного по данным рентгенофазового анализа, т.е. характеристики объема образца и его удельной поверхности.

По нашим данным, при горении метана можно получать сажу с удельной поверхностью до 1100 м^2 на грамм с выходом, достигающим 12 % вес. по отношению к взятому метану. В связи с этим, представляет интерес оценка теоретического предела удельной поверхности углеродных материалов, построенных из атомов углерода.

Оценка верхней границы удельной поверхности углеродных материалов $S_{уд}$

- 1 моль углерода – $6 \cdot 10^{23}$ атомов;
- 1 г углерода – $5 \cdot 10^{22}$ атомов;
- на 1 см^2 помещается 10^{15} атомов С или 10^{19} атомов на 1 м^2 ;
- частное величин ат/г и ат/ м^2 дает максимальное значение теоретически возможной удельной поверхности углеродных материалов, построенных из атомов С: $S_{уд} = 5 \cdot 10^{22} \text{ ат/г} : 10^{19} \text{ ат/м}^2 = 5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из таблицы 1 видно, что в зависимости от режима горения метана удельная поверхность сажи в разных экспериментах изменялась от 76 до $1100 \text{ м}^2/\text{г}$. В соответствии с приведенной оценкой поверхность сажи с $S_{уд} = 1100 \text{ м}^2/\text{г}$ соответствует 22 % от максимально возможной. Также из данных табл. 1 следует, что чем выше в образце сажи относительное содержание графитоподобной фазы – уровень графитиза-

Исследование различных образцов сажи

P_0 , атм	$S_{y,l}$, м ² /г	$C_{отн}$, %		Параметры Γ_ϕ , Å			
		Γ_ϕ	A_ϕ	d_{002}	L_c	L_a	C_r
15	76	68	32	3,64	30	60	0,95
40	700	83	17	3,56	30	75	1,4
~45	1100	90	10	3,46	35	80	2,4
?	800*	100	–	3,61	22	75	0,85

*Образец коммерческой сажи, Япония. Γ_ϕ – графитоподобная фаза, A_ϕ – аморфная фаза, d_{002} – основной рефлекс (для графита – 3,35Å), уровень графитизации $C_r = \frac{L_c \cdot 10^{-2}}{d_{002} - 3,35}$.

ции (по данным рентгенофазового анализа), тем больше ее удельная поверхность.

Сажа вызывает непреходящий интерес ученых, так как она является основным углеродным материалом, получаемым в больших масштабах.

К углеродным материалам относятся фуллерены и нанотрубки. Существование фуллеренов было предсказано сотрудниками ИНЭОС Д.А. Бочваром и Е.Г. Гальперном в 1973 году. Позже сотрудники американской телефонной компании Bell пропускали струю гелия через вольтовую дугу, горевшую между двумя графитовыми электродами. Из струи осаждалась сажа, из которой потом экстрагировали фуллерены. Даже термин такой появился: «фуллереновая сажа».

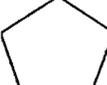
Потом появилось сообщение о получении фуллеренов путем лазерного испарения графита (Nature, 1985, 1990) и даже в ацетилен-кислородном пламени (Chem.&Ind. 1989, № 1, p. 9).

Теперь известно, что фуллерены могут содержать различное количество атомов углерода. Оно всегда четное и может достигать 960. Наиболее распространенные – это фуллерены C_{60} и C_{70} . Построены они из 5- и 6-угольников. По теореме Эйлера на замкнутой поверхно-

сти должно быть не менее 12 пятиугольников, а число шестиугольников m может быть различным. Поскольку каждый поверхностный атом имеет трех ближайших соседей, то связь между числом атомов в молекуле фуллерена n и числом поверхностных шестиугольников m определяется по формуле $n = 20 + 2m$. Таблица 2 иллюстрирует содержание 5- и 6-угольников на поверхности различных фуллеренов.

Таблица 2

Многоугольники на поверхности фуллерена

	C_{20}	C_{60}	C_{70}	C_{76}	C_{84}
	0	20	25	28	32
	12	12	12	12	12

Видно, что замкнутая квазисферическая оболочка молекулы C_{60} образована двадцатью шестиугольниками и двенадцатью пятиугольниками. Фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{76} и C_{84} содержат соответственно 20, 25, 28 и 32 поверхностных шестиугольников, тогда как простейшая структура C_{20} , в которой шестиугольников нет ($m = 0$), содержит 20 атомов углерода и образована двенадцатью пятиугольниками, все вершины которых лежат на квазисфере.

Конечно, кажется невероятным, чтобы с поверхности графитовых электродов вольтовой дуги вылетали такие «шары», тем более что в графите нет ни пятиугольников, ни тем более шаров.

В 90-х годах в Nature прошла серия публикаций о присутствии фуллеренов в различных метеоритах. В настоящее время известны большие обзоры по применению фуллеренов в катализе (Нефтехимия, 2000) и их самих как катализаторов жидкофазного окисления (Нефтепереработка и нефтехимия, 2010).

Что может послужить строительным материалом для фуллеренов,

нанотрубок и наносфер, может ли быть что-то общее в процессах образования безводородной сажи и перечисленных углеродных материалов?

Знаменитому естествоиспытателю Томасу Гексли (1825–1895) принадлежат слова: «Природа проста и не роскошествует излишними причинами». Опираясь на этот мудрый принцип, рассмотрим возможность образования углеродных материалов из однотипного исходного строительного материала.

Вопросами сажеобразования при горении занимаются в разных странах и уже давно. Все современные концепции при различных трактовках механизма, в конечном счете, сходятся в том, что полициклические ароматические углеводороды различной структуры являются стартовой позицией для получения сажи в конечной форме. В таблице 3 показано содержание водорода в некоторых из них. Видно, что оно на порядок величины превышает содержание водорода в саже, о которой писал Теснер [1], сообщала Энциклопедия химической технологии [2] и которая получается при горении богатых смесей метана.

Таблица 3

Содержание водорода в различных углеводородах

Соединение		H, % вес.
Ацетилен	C_2H_2	8,3%
Бензол	C_6H_6	8,3%
Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	6,0
Пентацен	$C_{22}H_{14}$	5,3,
Пирен	$C_{16}H_{10}$	5,2
Бензпирен	$C_{20}H_{12}$	5,0

Здесь возможны две качественно различные точки зрения: первая – образующиеся вначале сложные структуры потом каким-то образом избавляются от водорода, и вторая – сам строительный материал его не содержит. Скорее всего, как это уже не раз бывало в исто-

рни естествознания, крайние точки зрения потом корректируются и частично объединяются. Возможно, что именно так обстоит дело с образованием сажи.

Другое дело – образование таких углеродных материалов, как фуллерены и нанотрубки. Получение их в результате дегидрирования каких-либо полуфабрикатов даже в теории наводит на мысли об избыточной сложности.

Простой и естественный путь – построение их через углеродные материалы, вообще не содержащие водорода. Украинский философ Г.С. Сковорода (1722–1794) сказал когда-то: «Слава Создателю, сотворившему все сложное ненужным и все ненужное сложным». Простим философу XVIII века это высказывание, но к началу XXI века многие ученые укрепились во мнении, что в основе новых научных подходов часто лежат простые модели.

Среди различных саж хорошо известна так называемые ацетиленовая сажа, а при горении метана появление ацетилена в продуктах горения предшествует образованию той самой сажи, в которой водорода практически нет. Что же происходит с ацетиленом в условиях горения?

Из данных табл. 4 [8] следует, что наряду с образованием молекулярного углерода C_2 при высокотемпературном пиролизе ацетилена

Таблица 4

Энтальпии реакций образования C_2

Реакция	Процесс	ΔH , ккал/моль
$C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$	Пиролиз	127,8
$C_2H \rightarrow C_2 + H$	Пиролиз	122,3
$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	Горение	20,1
$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	Горение	29,8
$C_2H + OH \rightarrow C_2 + H_2O$	Горение	14,7
$C_2H + H \rightarrow C_2 + H_2$	Горение	24,4

(при температуре около 5000 К, в ударной трубе) C_2 образуется из ацетилена при взаимодействии с интермедиатами процесса горения при относительно небольших значениях энтальпий реакций. По спектрам продуктов пиролиза ацетилена известно, что молекулярный углерод образуется не только в виде C_2 , но и C_3 , выход которого заметно меньше. Проще всего представить образование пятичленных циклов, присутствующих в фуллерене, не только из C_2 , но из C_3 . Отметим, что в фуллерене C_{60} двадцать шестиугольников и всего 12 пятиугольников, и это хорошо коррелирует с соотношением C_2 и C_3 , образующихся из ацетилена. Но как гласит французская поговорка, сравнение – не доказательство («comparaison n'est pas raison»).

Рассматривая вопрос о перспективах реакций с участием молекулярного углерода, О.М. Нефёдов отмечал, что при высоких температурах концентрации дикарбеновых частиц будут возрастать и их реакции смогут приобрести практическое значение. Он же совершенно точно определил, что молекула C_2 в основном электронном состоянии является синглетным дикарбеном [14].

Интерес к молекулярному углероду проявили многие выдающиеся ученые, в частности, нобелевский лауреат Роалд Хоффман. Интересуются молекулярным углеродом и специалисты в области плазмы: во всех видах разрядов, где присутствуют соединения углерода, образуется C_2 [15]. Молекулярный углерод имеет чрезвычайно богатый спектр, который мы приведем по данным [16] (рис. 3).

В настоящее время известны также многослойные замкнутые сфероидные структуры углерода. Они образованы на основе графитовых слоев, имеют различные размеры и формы и в литературе часто обозначаются термином «луковицы» («onions»).

Заметим, что уже 16 лет тому назад технология получения и очистки фуллеренов была хорошо развита и стоимость 1 г C_{60} составляла всего \$100.

Почему характеристика C_2 именно как синглетного дикарбена имеет принципиальное значение?

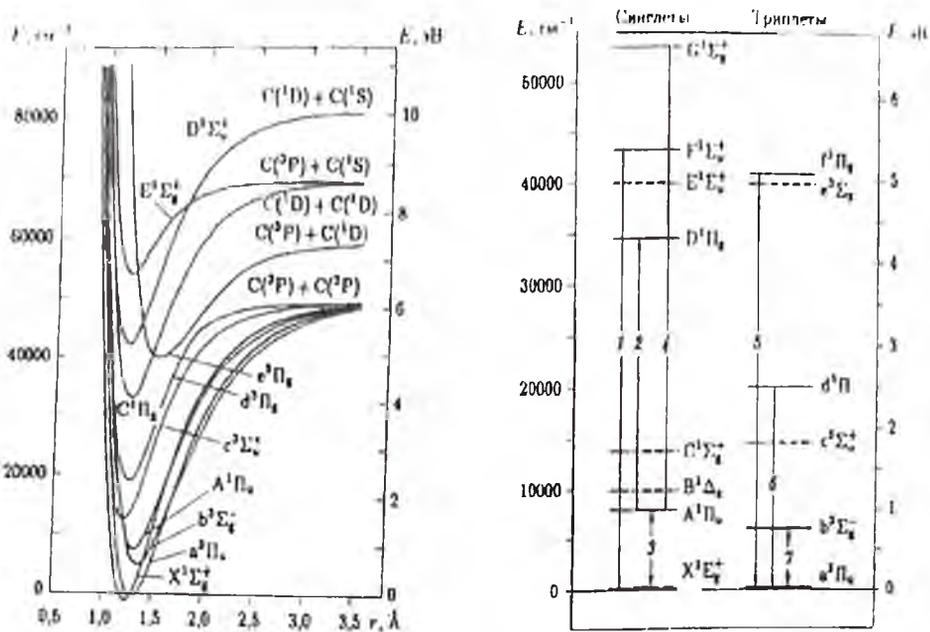


Рис. 3. Потенциальные кривые и системы переходов в C_2

Мы все хорошо знаем, что интермедиаты термических процессов, имеют ли они радикальную или карбеновую природу, при встрече со своим аналогом всегда превращаются в стабильные продукты другого химического класса. Это касается и радикалов, и карбенов.

Однако с дикарбеном молекулярного углерода дело обстоит совсем не так. Хотя, как и другие карбены, он димеризуется при встрече с тождественной частицей, но остается в своем классе. На рис. 4 представлены результаты неэмпирических квантово-химичес-

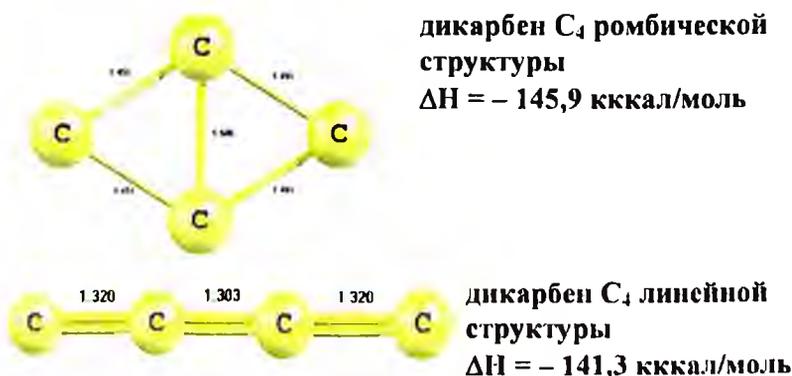
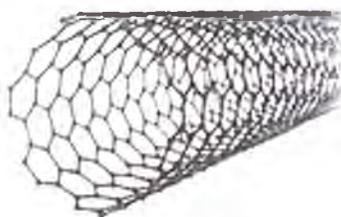


Рис. 4. C_4 – димеры дикарбенов C_2

ких расчетов [8], из которых следует, что при димеризации C_2 может образоваться как линейный, так и ромбический димер C_4 . Однако их природа остается неизменной: оба они являются дикарбенами, остаются химически активными и могут принимать участие в процессах роста различных углеродных структур.

К новым углеродным материалам относятся углеродные нанотрубки – УНТ.



А. Однослойная нанотрубка. схема



Б. Горение метана.
Образец нанотрубки.
Инициатор – ферроцен

Рис. 5. Нанотрубки

Широчайший диапазон их свойств обусловлен многообразием их типов, характеризующихся числом слоев, геометрическими размерами и хиральностью, зависящей от угла ориентации графеновой решетки относительно оси трубки. Отметим, что в недавно вышедшем толковом терминологическом словаре «Углеродные материалы» на аббревиатуру «УНТ» приведено 18 примеров. Так, известны ахиральные УНТ типа «зигзаг» (обе стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси трубки) и «кресло» (обе стороны каждого шестиугольника перпендикулярны оси трубки). Хиральные УНТ определяют как УНТ, в которых любая пара сторон каждого шестиугольника расположена по отношению к оси трубки вне интервала $0-90^\circ$. Расчеты показывают, что чем меньше диаметр УНТ и, соответ-

ственно, больше кривизна ее поверхности, чем выше ее реакционная способность и, в частности, возможность образования агломератов. УНТ характеризуются эффективными диаметрами от 0,7 нм, а длина их достигает от сотен нанометров до нескольких сантиметров. Концы нанотрубок часто закрыты полусферическими «шапочками», строение которых близко к фуллеренам (комбинации пяти- и шестичленных циклов). В связи с интересом к их практическому применению резко возросло число публикаций, в которых УНТ входит в ключевые слова. В частности, в 2009 г. их было 2840.

Известно, что УНТ могут участвовать в реакциях радикального присоединения и что микроволновый нагрев ускоряет этот процесс. Ускоряет его и низкотемпературная плазма. Известно и много других способов модифицирования и использования УНТ. Например, у них обнаружена способность аккумулировать большое количество водорода, что определило возможность их использования в составе легких миниатюрных источников тока. Известна также возможность создания композитных материалов с УНТ. При этом УНТ вводят в полимерную матрицу. Помимо чисто физического наполнения возможны варианты образования ковалентных связей УНТ с полимерной матрицей.

Многие особенности структуры графита сохраняются и в нанотрубках. В частности, в многослойных нанотрубках расстояния между слоями близко к межплоскостному расстоянию в графите. На рис. 5А видно, что однослойная нанотрубка представляет собой свернутый графеновый лист, цилиндрическая поверхность которого выполнена правильными шестиугольниками с атомами углерода в вершинах. Известен интересный эксперимент, когда при контакте открытого конца трубки с поверхностью расплавленного свинца она под действием капиллярного эффекта заполняется металлом, превращаясь при этом в тончайший провод диаметром менее 1,5 нм в углеродной оболочке. Свойства металла внутри трубки отличаются от свойств мак-

роскопического металла, а его взаимодействие с углеродной оболочкой ведет к дополнительному увеличению этих отличий.

Наноразмерные частицы металлов имеют основные характеристики, например температуру плавления, существенно отличающиеся от табличных данных для массивных образцов. Очень хорошие данные такого рода с иллюстрациями приведены в монографии Я.Е. Гегузина «Физика спекания» (1967).

Особого рассказа заслуживает тема однослойного графита – графена (Нобелевская премия по физике 2010 г.). Как ни странно, но никто не вспомнил, что два члена нашей академии – Рудольф Пайерлс (иностраный член АН СССР с 1984 г., а с 1991-го – РАН) и Л.Д. Ландау – еще в 30-х годах доказали, что дальний порядок в двумерном кристалле невозможен, так как из-за флуктуаций такой кристалл деформируется и превращается в некую трехмерную структуру. Может быть поэтому «свободные» плоские графены неизвестны. Они все закреплены на подложках, однако при этом на их поверхности имеются рипплы (пузыри высотой ~1 нм).

Из этого следует, что, строго говоря, «свободный» графен – структура неравновесная и что в принципе возможно образование и других неравновесных структур углерода, в частности, имеющих моноклинную и кубическую структуру, рис. 6 [17]. Дополнительно заметим, что число равновесных структур всегда ограничено и исчисляется единицами, а число неравновесных структур может быть много больше. Релаксация неравновесных структур в твердой фазе – процесс, связанный с активированной диффузией, и поэтому такие структуры могут сохраняться долго [18].

В заключение упомянем, что уже в этом году академик А.Г. Мержанов опубликовал большое эссе [19]. Поскольку тираж этой книги всего 300 экземпляров, приведем здесь его идею о развитии неравновесного материаловедения – нового направления исследований, которое таит в себе много интересного и непредвиденного, в частности, по теме развития газо-химического материаловедения, в

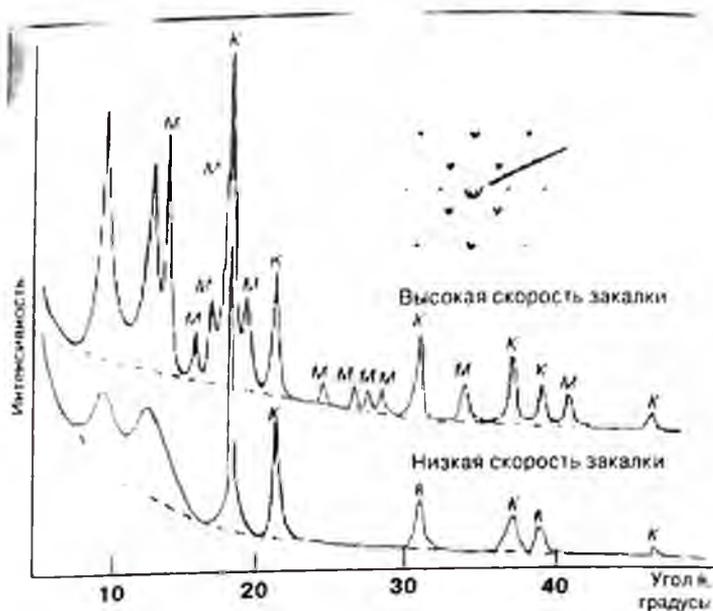


Рис. 6. Неравновесные структуры углерода (М – моноклинная, К – кубическая)

том числе и неравновесного. Действительно, пока даже трудно представить, какие неравновесные формы твердого углерода могут быть получены из газа и какими окажутся их свойства. В связи с отмеченными выше трудностями процессов релаксации в твердой фазе они могут сохраняться годами. Действительно, эксперименты, в которых моноклинные и кубические структуры углерода были получены, проведены в середине 1980-х годов, а исследование этих материалов – совсем недавно [17].

О том, какие перспективы существуют в области неравновесных структур, свидетельствуют последние результаты в этой области, за которые их автору, Даниэлю Шехтману, присуждена нобелевская премия по химии 2011 года. Эти структуры, получившие название квазикристаллов, были получены им при быстром охлаждении сплава Al_6Mn . Эти эксперименты были выполнены в 1982 г., но статья об этом дважды была отклонена, а позднее принята с сокращениями. Предсказания о существовании икосаэдрической структуры в квазикристаллах были сделаны в 1981 г. Кляйнертом и Маки. В 2009 г. впервые в природе на Корякском нагорье (Чукотский автономный

округ, побережье Берингова моря) были обнаружены породы с Fe-Cu-Al-квазикристаллами [20].

Хотя в настоящее время считается, что все такие структуры метастабильны, их существование в природе ставит под сомнение это утверждение.

Литература

1. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М.: Химия, 1972. – 136 с.
2. Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 4th Ed. – N.Y. – 1992. – V.4. P. 949–1117.
3. Систер В.Г., Богданов В.А., Колбановский Ю.А. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 6. – С. 1–7.
4. Колбановский Ю.А., Билера И.В., Костина Ю.В. и др. От природного газа к углеродным материалам // Газохимия. – 2011. – № 2. – С. 33–39.
5. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – Гл.18. – С. 304–321.
6. Агафонов Г.Л., Власов П.А., Смирнов В.Н. Образование сажи при пиролизе бензола, метилбензола и этилбензола в ударных волнах // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – № 3. – С. 368–381.
7. Титова Н.С., Кулешов П.С., Старик А.М. Кинетический механизм воспламенения и горения пропана в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 3–19.
8. Колбановский Ю.А., Борисов Ю.А. Образование и превращение молекулярного углерода C₂ в условиях получения синтез-газа при горении метана // ДАН. – 2010. – Т. 433. – № 3. – С. 1–3.
9. Woodall J., Agundez M., Markwick-Kemper A.J., Millar T.J. // Astron. Astrophys., 2007, V.466, P.1197.
10. Шурупов С.В. Закономерности образования дисперсного углерода при изотермическом пиролизе углеводородного сырья // Газохимия. – 2009. – № 5 (9). – С. 64–72.
11. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // J. Chem.Phys., 1970. V.53, № 3. P. 1126–1130.
12. Сморгонская Э.А., Звонорева Т.К., Иванова Е.И. и др. Однофононные рамановские спектры углерода в композитных пленках, полученных модифицированием аморфного гидрированного углерода медью и кобальтом // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45. – Вып.9. – С. 1579–1589.
13. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Phys. Rev. B, 2000, Vol.61, N 20, P. 14095–14107.

14. *Нефедов О.М., Иоффе А.И., Менчиков Л.Г.* Химия карбенов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.

15. *Герасимов Ю.А., Лебедев Ю.А.* Эмиссионные спектры разряда постоянного тока и СВЧ- разряды при пониженных давлениях в смеси $\text{Ag}+\text{CH}_4$. Сравнительный анализ // Оптика и спектроскопия. – 1985. – Т. 59. – № 3. – С. 704–706.

16. *Очкин В.Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М.: Физматлит, 2006. – 472 с.

17. *Королев Ю.М.* Новые формы кристаллического углерода // Доклады РАН. – 2004. – Т. 394. – № 1. – С. 1–3.

18. *Колбановский Ю.А., Полак Л.С.* Образование равновесных и неравновесных структур частиц новой твердой фазы // ДАН СССР. – 1984. – Т. 274. – № 4. – С. 847–851.

19. *Мержанов А.Г.* С мыслями об академии // Горение и взрыв. – Вып. 4 / Под ред. С.М. Фролова. – М.: Торус Пресс, 2011. – С. 379–418.

20. Квазикристаллы, Википедия.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ НИЗШИХ АЛКАНОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

М.Ю. Синева (ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН)

Низшие алканы (НА) являются главными компонентами природного, попутного и всевозможных технологических газов. На сегодня главным направлением их практического использования является получение энергии путем сжигания, тем или иным способом и утилизации выделяющейся энергии в виде тепла и электроэнергии. Значительная часть добываемого газового сырья теряется безвозвратно (сбрасывается в атмосферу, подвергается факельному сжиганию) из-за трудностей сбора и транспортировки, особенно в случае попутного нефтяного газа. В этом вопросе ситуация в России гораздо более тяжелая, чем в среднем в мире.

Потенциал НА, как химического сырья для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью, используется лишь в незначительной степени. Из крупнотоннажных традиционных химических производств на базе, например, природного газа, можно упомянуть синтез аммиака, метанола, синильной кислоты, ацетилен. При этом, первые два – реализованные в наиболее крупных масштабах – основаны на предварительном конвертировании метана в синтез-газ. На том же принципе основаны технологии типа «газ в жидкость» (gas-to-liquid, GTL), позволяющие получать высшие углеводороды и связанные общим названием синтеза Фишера-Тропша.

С химической точки зрения, процессы получения превращения метана в метанол и высшие углеводорода через синтез-газ выглядят парадоксально: сначала разрывается четыре C–H связи, органическое сырье превращается в смесь неорганических веществ (CO+H₂), которые, в свою очередь, затем вновь превращаются в соединения, близкородственные исходному сырью. С технической точки зрения, глав-

ные недостатки таких технологий – многостадийность, высокая металло- и энергоемкость стадии получения синтез-газа, а в случае синтезов типа Фишера-Тропша – еще и относительно низкая селективность по целевым фракциям углеводородов и сложность регулирования теплового режима процесса. В итоге, приемлемая экономичность, например, процессов GTL, достигается только при чрезвычайно высоких объемах производства, превышающих 1 млн. т продукции в год. Это сильно сужает сырьевую базу газохимии, так как позволяет вовлекать в переработку лишь газ крупнейших месторождений, причем расположенных в местах с развитой локальной инфраструктурой и минимальной стоимостью строительства. Это делает практически неприемлемыми такие технологии для основных регионов газо- и нефтедобычи в Российской Федерации. Попытки добиться высокой экономичности при относительно небольших объемах производства делаются постоянно, однако ни одна из них пока не дала результатов, которые можно было бы назвать готовым техническим решением.

Тем не менее, в последние десятилетия именно эти процессы развивались наиболее интенсивно. Привлекательными сторонами их являются высокая степень использования исходного сырья и, что очень важно, отработанность всех технологических составляющих, включая катализаторы, реакторы различных типов, стадии очистки и выделения, тепловой баланс отдельных стадий и процесса в целом. Но даже с учетом этого следует признать, что процессы получения химической продукции через синтез-газ «закрывают» далеко не все технологические ниши, в которых требуется химическая переработка НА.

Альтернативой описанным процессам могли бы быть процессы прямого превращения НА в целевые продукты – непредельные углеводороды и функциональные органические соединения. Примерами реализации такого подхода являются уже упомянутый синтез синильной кислоты и ацетилена из метана, а также получение этилена пиролизом этана, малеинового ангидрида окислением бутана. В по-

следние годы интенсивно разрабатываются процессы окисления и окислительного аммонолиза пропана в акриловую кислоту и акрилонитрил, соответственно.

Особенностью реакций НА является то, что их активация связана исключительно с разрывом прочных С–Н-связей. Все их термические превращения являются эндотермическими, а значит требуют высоких энергозатрат. Термодинамических ограничений не имеют и подвода тепла извне не требуют окислительные превращения НА. Однако сложность их реализации связана с тем, что, как правило, целевые продукты являются более реакционноспособными по сравнению с исходными соединениями. В результате, в условиях активации исходных НА целевые продукты претерпевают последовательные превращения, в том числе в продукты неселективного окисления, что приводит к снижению селективности и эффективности использования сырья.

Указанные причины вызывают необходимость внимательного изучения окислительных превращений НА – общих закономерностей, кинетики, принципов подбора катализаторов и исследования механизма их действия, а также разработки подходов к моделированию и масштабированию этих процессов. Ниже эти вопросы более подробно освещаются применительно к получению низших олефинов на основе окислительных превращений НА.

Низшие олефины – этилен, пропилен, бутены – являются основой нефтехимического синтеза. Они являются основными полупродуктами (интермедиатами) при получении всех базовых полимеров, синтетических каучуков, высокооктановых присадок к топливам, базовых масел. В области основного и тонкого органического синтеза низшие олефины являются основными «кирпичами», на которых может быть построен синтез практически любого вещества. По этой причине совершенно неудивительно, что мировое потребление олефинов постоянно растет. Уровень как производства, так и потребления олефинов можно считать одним из критериев развитости национального хими-

ческого комплекса. Однако, к сожалению, по этому показателю Россия многократно уступает как всем развитым, так большинству развивающихся стран. В результате одной из основных статей российского химического импорта являются как полимерные материалы высоких степеней передела, так и конечные изделия из пластиков, каучуков и пр. Даже в условиях огромного объема импорта, уровень потребления полимерной продукции в РФ существенно отстает от достигнутого в странах с развитой экономикой. И это является наглядным выражением того, что можно было бы назвать термином «недопотребление» в условиях, когда сырьевая база нефтехимии в стране позволяет беспрепятственно развиваться такого рода производствам. Это дало основание некоторым аналитикам называть обеспеченность России нефтехимическим сырьем «избыточной». На наш взгляд, этот термин некорректен в принципе. Можно лишь говорить об ущербности и примитивном уровне и структуре соответствующей отрасли промышленности.

Основные технологии, используемые в настоящее время для получения низших олефинов, основаны на процессах пиролиза и крекинга углеводородов. В некоторых случаях это легкие компоненты нефти, получаемые при ее первичной нехимической переработке (нафта). Однако, например, в США основу производства этилена составляет процесс пиролиза этилена. В обоих случаях получение олефинов связано с разрывом прочных связей C—C и C—H, и, следовательно, как уже указывалось, является эндотермическим и обратимым.

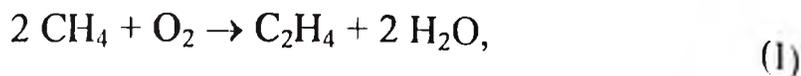
Для достижения достаточно высоких степеней превращения процесс приходится вести при очень высоких температурах (до 1000 °C) и с высокими энергозатратами.

Поиски альтернативных путей получения низших олефинов ведутся постоянно. В рамках настоящей работы отметим, что в области промышленной газохимии уже существует альтернатива пиролизным процессам получения этилена и пропилена. Это так называемые тех-

нологии МТО и МТР (Methanol-to-Olefins и Methanol-to-Propylene, соответственно). Они предполагают превращение исходного сырья (например, метана, природного газа) в синтез-газ, получение из него метанола и превращение метанола в олефины (как правило, смесь этилена и пропилена) на цеолитном катализаторе. Особое внимание к этим технологиям вызвано тем, что сегодня уже действуют установки синтеза метанола мощностью более 1 млн. т в год, которые вполне могут поставлять сырье для получения олефинов. Кроме того, ввиду опережающего роста спроса на пропилен, привлекательность указанных процессов связана с возможностью изменения соотношения этилен/пропилен варьированием катализатора и условий реакции и ее направления в сторону преимущественного синтеза пропилена. При этом, как можно видеть, такому процессу должны быть свойственны все разобранные выше недостатки технологий, включающих стадию образования синтез-газа. В дополнение к ним сама стадия синтеза олефинов не свободна от недостатков, главный из которых связан с необходимой регенерацией цеолитного катализатора, который подвергается дезактивации в результате отложения на нем высокомолекулярных продуктов последовательных превращений олефинов. Кроме того, получение 1 т олефина связано с образованием почти 1,3 т реакционной воды, неизбежно содержащей примеси вредных веществ (в первую очередь метанола), что также может создавать определенные сложности при огромной производительности установок.

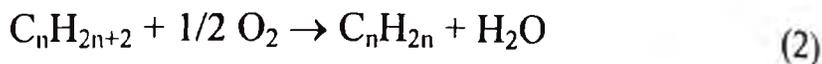
Альтернативой существующим технологиям является семейство процессов, исследования которых ведутся с разной степенью интенсивности в течение последних 30 лет. Это семейство включает окислительные превращения низших алканов, протекающие со значительным тепловыделением и не требующие подвода энергии извне. К нему относятся следующие реакции:

1) каталитическая окислительная конденсация метана (ОКМ) в этилен:

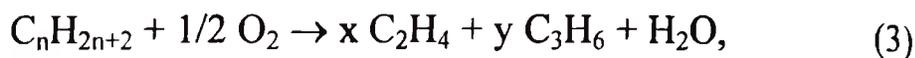


где $n \geq 2$;

2) каталитическое окислительное дегидрирование низших алканов (ОДНА) в соответствующие олефины:



3) каталитический окислительный крекинг низших алканов (ОКНА); процесс в идеальном случае может быть описан уравнением:



где $n = 2x + 3y$ ($n \geq 4$).

При $n = 2$, $y = 0$ и $n = 3$, $x = 0$ уравнение (3) описывает реакции окислительного дегидрирования этана и пропана, соответственно.

Все три процесса имеют ряд общих черт. Все они наиболее эффективно протекают в присутствии катализаторов, не содержащих благородных металлов и катионов металлов с переменной степенью окисления. Наиболее эффективны индивидуальные и смешанные оксиды металлов, принадлежащих к группе щелочноземельных и редкоземельных; часто они дополнительно модифицируются ионами щелочных металлов и галогенами (преимущественно хлором в виде хлоридов). На данный момент из описанных в литературе наиболее эффективным в процессе ОКМ является катализатор, разработанный в Институте химической физики (г. Ланьчжоу, Китай) и имеющий качественный состав $\text{NaWMnO}_x/\text{SiO}_2$. Соотношение отдельных элементов может варьироваться в достаточно широких пределах без существенного изменения каталитических свойств. Важным фактом является то, что свойства этого катализатора, в отличие от многих других, заявленных в публикациях и патентах, хорошо воспроизводятся при попытках его синтеза в различных лабораториях.

Катализаторы ОКМ проявляют высокую активность в процессах ОДНА и ОКНА. При этом окислительное дегидрирование C_{3+} алканов, как правило, сопровождается частичным разрывом С–С-связей,

т.е. одновременно с окислительным дегидрированием протекает процесс ОКПА.

Все три процесса протекают на катализаторах описанного типа при достаточно высоких температурах – существенно выше 500 °С. При этом с ростом температуры возрастает не только скорость реакции (конверсия исходного алкана), но и селективность по целевым продуктам. Особенно это выражено в случае процесса ОКМ, в котором целевые продукты (углеводороды C_{2+}) образуются с заметной селективностью при температурах не ниже 650 °С.

Имеется, однако, еще одна группа катализаторов, которые способны вести процесс ОДНА при гораздо более низких температурах. Типичные катализаторы этой группы (смешанные оксиды переходных металлов, в первую очередь V, Mo, W и др.), как правило, не активируют превращения метана – главного компонента природного и попутного нефтяного газов. Кроме того, целевой процесс окислительного дегидрирования сопровождается побочными реакциями парциального, глубокого и деструктивного окисления (с образованием оксидов углерода и оксигенатов), что приводит к снижению селективности, усложнению процессов разделения реакционной смеси, возникновению высокой коррозионной активности продуктов и пр. Однако на базе наиболее активных низкотемпературных катализаторов ОДНА были созданы катализаторы, позволяющие получать с высокой селективностью акриловую кислоту и акрилонитрил, соответственно, при окислении и окислительном аммонолизе пропана. Если учесть, что пропан является намного более дешевым и доступным сырьем, чем пропилен (который, в основном, и используется сейчас для производства акрилатов), создание на базе таких систем действующей технологии является весьма привлекательным.

Далее каждый из указанных трех процессов рассматривается более подробно. При этом необходимо отметить следующее. В большинстве случаев приходится говорить лишь о тех данных, которые

опубликованы в открытой печати. Не представляет никакого сомнения то, что многие компании ведут исследования и разработки, не афишируя своих усилий. В некоторых случаях об этом можно судить по косвенным признакам, иногда (редко!) такого рода информация проникает в научные публикации или сообщения средств массовой информации. Нельзя исключить и намеренного «отвода глаз» и информационных «операций прикрытия», проводимых с целью дезинформации потенциальных конкурентов. Некоторые примеры такого рода будут приведены ниже.

Окислительная конденсация метана

Впервые образование C_2 -углеводородов (этана) при каталитическом окислении метана было зафиксировано в совместной работе группы исследователей из двух институтов химической физики – Москвы и Еревана [1]. Однако авторы этих исследований ставили целью получение кислородсодержащих соединений (формальдегида) и не придали должного значения образованию относительно небольших количеств этана.

Мощный импульс работам в области переработки метана, как основного компонента природного газа, в полупродукты органического и нефтехимического синтеза был дан нефтяным кризисом конца 70-х годов XX века. Однако и тогда две первых публикации в области превращения метана в высшие углеводороды – патент США [2] и краткое сообщение в *Journal of Catalysis* [3] – остались практически незамеченными. Взрыв публикаций по процессу ОКМ связан с появлением статьи сотрудников компании Union Carbide Дж. Келлера и М. Басина [4], исследовавших протекание конденсации метана в присутствии широкого круга простых оксидов и показавших возможность получения смеси C_2 -углеводородов (этана и этилена) в отсутствие кислорода с выходами, достигающими нескольких процентов на пропущенный метан.

Вскоре за этим последовали сообщения двух групп – М. Баернса из Германии [5] и Дж. Лансфорда из США [6] – о создании ими каталитических систем, способных вести процесс ОКМ при стационарной подаче метан-кислородной смеси. В последующие годы этот процесс стал одним из наиболее широко представленных в литературе – как по прикладному катализу, так и по исследованию механизма каталитических реакций. После 1982 г. число работ, посвященных процессу ОКМ, бурно росло. Как видно из рис. 1, учитывающего в основном информацию, находящуюся в распоряжении издательства Elsevier и не учитывающую в значительной степени литературу, опубликованную в национальных изданиях (в том числе на русском языке), и материалы различных научных форумов, максимум публикаций приходится на 1988–1993 гг. Всего, по некоторым оценкам, по тематике ОКМ опубликовано более 3000 научных статей и создано более 1000 изобретений, защищенных патентами.

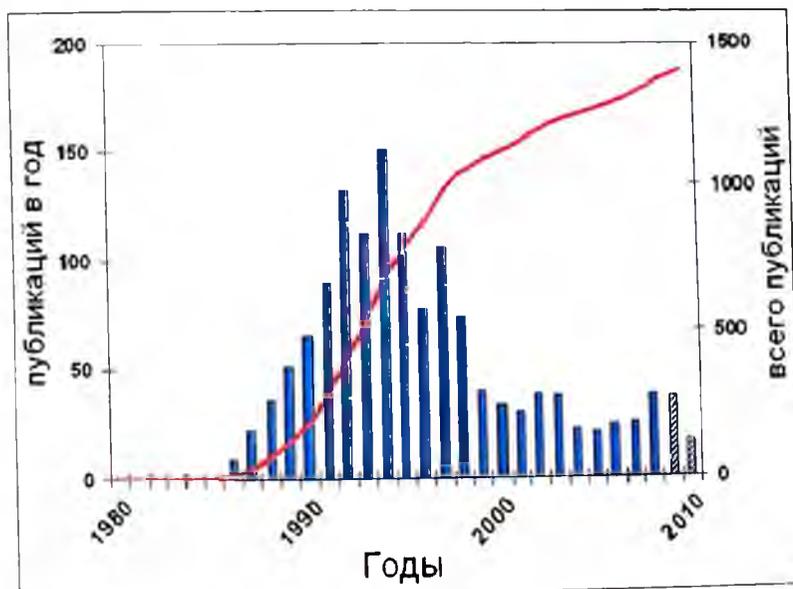


Рис. 1. Динамика изменения числа публикаций по процессу ОКМ по годам (по данным J.W. Thybaut, J. Sun, G.B. Marin, L. Olivier, A.C. Van Veen, C. Mirodatos. *Eurocombiat* 2009, Gandia, Spain, April 26–29, 2009 и <http://www.scopus.com.scopesprx.elsevier.com>)

Большая часть опубликованных работ посвящена подбору и исследованию катализаторов. В качестве последних используются,

главным образом, простые и смешанные оксиды различных металлов, иногда с добавлением галогенидов металлов в качестве промоторов. В оптимальных условиях для лучших катализаторов достигаются близкие результаты, что связано, по-видимому, с кинетическими ограничениями, в первую очередь, с неблагоприятным соотношением реакционных способностей метана и целевых продуктов (этана и этилена) [7, 8]. Максимальный – подтвержденный – выход (т.е. доля исходного метана, превращающаяся в данный продукт) углеводородов C_2 (этилен и этан) за один проход реакционной смеси составляет 17–20 %. Выход может быть несколько увеличен многократным разбавлением исходной смеси инертными газами. Это, однако, совершенно бессмысленно с технической точки зрения, так как приводит к существенному повышению затрат на выделение продуктов. На рис. 2 суммированы некоторые данные различных исследователей. Из него видно, что выходы, превышающие 20 %, получаются при более чем двукратном разбавлении исходной смеси.

Из приведенного рисунка также можно заключить, что селективность процесса уменьшается с увеличением степени превращения метана. Однако в данном случае это не совсем так: приведенные данные относятся в основном к условиям полного превращения кислорода, который в процессе ОКМ всегда является лимитирующим реагентом, то есть его концентрация в исходной смеси намного ниже, чем это требуется по стехиометрии процесса. Таким образом, величина конверсии метана определяется числом его молекул, которые могут быть конвертированы взятым в реакцию кислородом. Но ввиду того, что потребление кислорода на процесс глубокого окисления намного выше, чем на образование этана и этилена (1,5–2 моля и 0,25–0,5 моля на 1 моль метана соответственно), предельная конверсия метана при прочих равных условиях, будет выше в случае более селективных катализаторов. Иными словами, приведенный график отражает зависимость предельной конверсии от селективности, что определяется стехиометрией протекающих реакций. Таким образом, селек-

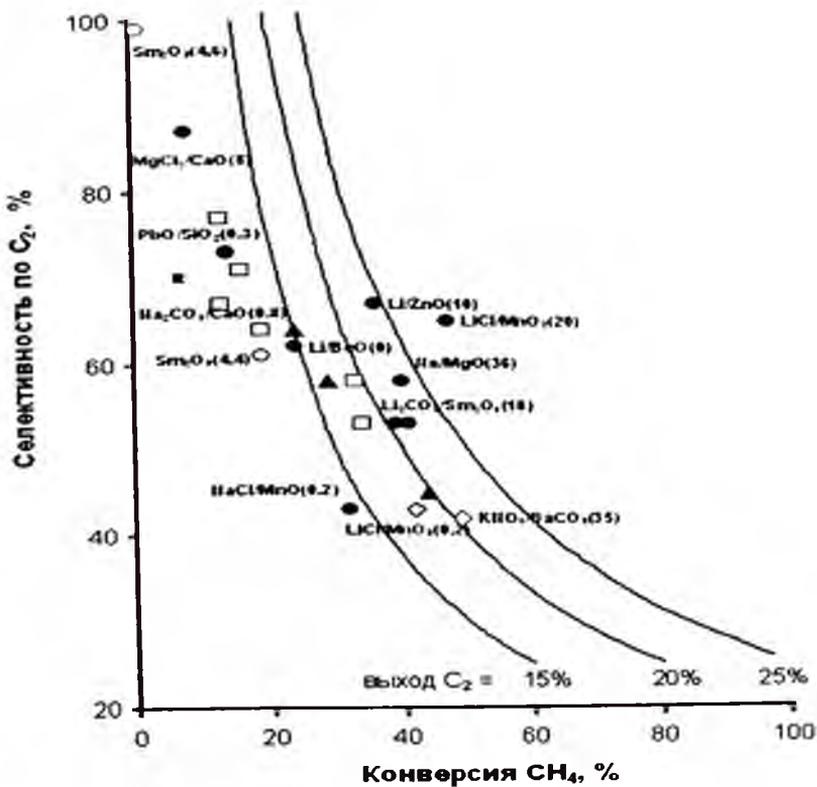
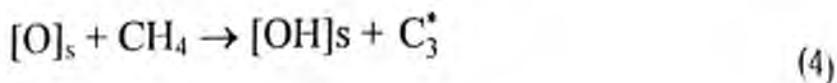


Рис. 2. Зависимость селективности по C_2 -углеводородам от конверсии метана для разных катализаторов (цифры в скобках – степень разбавления реакционной смеси инертным газом)

тивность является ключевым свойством, определяющим эффективность катализаторов ОКМ.

На начальном этапе (в 1980–90 годах) значительным был и интерес к исследованию механизма процесса ОКМ. Это связано с тем, что уже достаточно рано была выявлена уникальная природа этого процесса – его протекание по так называемому гетерогенно-гомогенному механизму [9–11]. Это означает, что в отличие от абсолютного большинства гетерогенно-каталитических реакций, полностью протекающих на поверхности или в порах катализаторов, процесс ОКМ протекает в двух «реакционных зонах». При взаимодействии молекул метана из газовой фазы с окисленным активным центром катализатора $[O]_s$ происходит образование не связанных с поверхностью свободных метильных радикалов, которые при рекомбинации в газовой фазе дают первичный продукт ОКМ – этан:



Этилен образуется последовательно из этана, причем и в этом случае вероятным является протекание процесса через образование свободных (в данном случае этильных) радикалов. Реактивация (реокисление) активного центра происходит с участием газообразного кислорода и с выделением воды, в результате чего каталитический цикл замыкается. Таким образом, в процесс оказываются нераздельным образом вовлеченными как поверхность катализатора, так и газовая фаза. Реакция ОКМ явилась одним из первых подробно изученных процессов гетерогенно-гомогенной природы, открыв новое направление в исследовании механизмов каталитических реакций [12–15].

С началом 90-х годов интерес к процессу ОКМ постепенно пошел на убыль. Это может быть связано с рядом обстоятельств. Во-первых, миновал острый кризис в обеспечении промышленно развитых стран нефтяным сырьем: несмотря на постепенную выработку месторождений и рост цен на нефть, она остается главным и наиболее «удобным» источником углеводородного сырья для промышленности.

Во-вторых, в ряде стран были осуществлены и доведены до пилотных испытаний программы по созданию промышленных процессов, в том числе по производству жидких моторных топлив, включающих получение этилена через ОКМ в качестве ключевой стадии; таким образом, можно считать, что эти процессы отработаны и лишь «ждут своего часа».

В-третьих, как уже отмечалось, все процессы прямого получения ценных продуктов (метанола, формальдегида, этилена) из метана имеют серьезные ограничения по выходу, связанные с более высокой реакционной способностью целевых соединений по сравнению с метаном. В связи с этим, для первого, достаточно поверхностного,

взгляда они выглядят не очень привлекательными с точки зрения величины достигаемых выходов за один проход реакционной смеси. Следует, однако, отметить, что и с этой точки зрения процесс ОКМ имеет предпочтение, обеспечивая гораздо более высокий выход по сравнению с получением метанола (не более 1,5–2 % за проход) и формальдегида (5–7 %).

Наконец, за годы интенсивного изучения процесса ОКМ были описаны все основные его особенности, лежащие «на поверхности». Оставшиеся невыясненными вопросы являются более сложными и требуют весьма серьезного подхода. Например, упомянутый выше гетерогенно-гомогенный характер процесса создает дополнительные сложности и для его описания, и для его организации в реакторном узле потенциальной промышленной установки. Кроме того, процесс ОКМ оказался весьма высокотемпературным – его оптимум в присутствии большинства известных катализаторов лежит в диапазоне 750–900 °С. При этих температурах с высокой скоростью могут протекать и чисто гомогенные газофазные процессы с участием метана и более реакционноспособных целевых продуктов – этана и в особенности этилена (как окислительные, так и анаэробные). Это вызывает необходимость искать нестандартные пути организации процесса, дизайна реакторов и пр. Однако в силу указанных выше причин вложения в исследования в данном направлении резко сократились.

Здесь необходимо упомянуть еще один – более субъективный – фактор. Момент спада интереса к процессу ОКМ совпал с началом интенсивных разработок промышленных процессов типа GTL и метатоннажного синтеза метанола. Компании-разработчики (а к их числу относятся все «гранды» мировой нефтяной и нефтехимической промышленности) сделали многомиллиардные вложения в разработку этих технологий. Все основные средства, выделяемые на НИОКР, были сосредоточены именно на этих проектах, да и развитие альтернативных технологий, по-видимому, понималось, как создание кон-

курении «магистральному направлению». Однако, как выяснилось, даже при отсутствии технических затруднений и сбоев, все эти «мегапроцессы» имеют очень строгие ограничения на широкую их реализацию, прежде всего экономического характера.

Следует также особо подчеркнуть, что почти все указанные выше причины охлаждения интереса к процессу ОКМ имеют актуальность для таких стран, как США, государства Евросоюза, Япония. При этом, с точки зрения промышленных и в целом экономических интересов России, особенно средне- и долгосрочных, они несущественны. При огромных запасах природного газа и неоправданно высокой цене его транспортировки, Россия кровно заинтересована в создании целой «линейки» технологий, основанных на переработке газового сырья. Эти технологии должны быть достаточно гибкими, чтобы соответствовать широкому спектру условий и потребностей, имеющих в регионах основной добычи и потребления газового сырья. С этой точки зрения, заслуживает пристального внимания опыт в исследовании процесса ОКМ, накопленный в российских научных и технологических организациях в предыдущий период.

Надо отметить, что с самого начала «метанового бума», то есть с первой половины 80-х годов XX века, в исследования в данном направлении включилось большое число организаций академического, отраслевого и вузовского профиля практически всех регионов страны. Следует, в первую очередь, назвать Институты РАН (в то время АН СССР), такие как Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова и его филиал в г. Черноголовка (ныне – Институт проблем химической физики), Институт структурной макрокинетики, в Сибирском отделении – Институт катализа им. Г.К. Борескова и Институт природного минерального сырья (г. Красноярск). Из вузов – РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Томский Государственный университет. Несколько позже к этим работам подключились Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова и Институт нефтехимиче-

ского синтеза им. А.В. Топчисва, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ВНИИ-ОС. Достаточно интенсивно велись работы по ОКМ и в союзных республиках, в частности, в Институте химической физики АН Армении (г. Ереван) и в ряде институтов в г. Баку.

Отечественные исследователи внесли достойный вклад в достигнутый на данный момент уровень понимания природы процесса ОКМ. Однако практически полностью прекратившееся финансирование работ в данном направлении привело не только к замедлению темпа дальнейшего продвижения, но и к подчас полному исчезновению целых мощных исследовательских коллективов, работавших над данной проблемой.

Такой итог является весьма удручающим. Тем не менее, даже в столь неблагоприятных условиях в немногих местах всё же проводились работы, продолжавшиеся в инициативном порядке (в ряде случаев – на голом энтузиазме, подкрепленном лишь убежденностью в важности развития данного направления). До настоящего времени работы, посвященные различным аспектам процесса ОКМ, публикуются двумя российскими группами исследователей – сотрудниками Института химической физики РАН (в том числе – совместно с ЗАО «ШАГ») и РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (в этих работах также принимают участие сотрудники ИОНХ и ИНХС РАН). В других организациях эти работы либо не ведутся, либо (что маловероятно) выполняются в «закрытом» (т.е. конфиденциальном) порядке по договорам или контрактам.

Следует также отметить, что акцент в публикациях по тематике ОКМ резко сместился в сторону инженерных аспектов: моделирования, тестирования укрупненных реакторов различных типов, выбора оптимальной схемы производства. Это может отражать, в какой-то мере, поступление в исследовательские группы некоторого финансирования от заказчиков, заинтересованных в создании работоспособной технологии ОКМ и ее практической реализации.

Одним из примеров такого рода публикаций является статья [16],

в которой предложен некий «базовый» вариант организации процесса ОКМ. Хотя вероятность того, что реальное производство будет работать на основе таких простейших решений, невелика, тем не менее сделанные оценки дают представление о возможных технико-экономических показателях процесса.

Технологическая схема процесса и параметры ее основных узлов базируются на результатах, полученных в лабораторных условиях в три этапа. Катализатор на основе оксидов щелочноземельных и редкоземельных элементов был изготовлен и испытан в лабораторном микрореакторе с загрузкой катализатора менее 1 г в Лаборатории гетерогенного катализа ИХФ РАН. После этого он был передан в ОАО «ВНИИОС», где прошел испытания на проточной лабораторной установке, включающей кварцевый реактор с внутренним диаметром 13 мм и объемом катализатора 3–5 мл. На рис. 3 показана зависимость селективности и выхода углеводородов C_2 от степени превращения (конверсии) метана для одного из катализаторов, отобранных для испытаний на пилотной установке. С ростом конверсии метана до определенного предела растет выход углеводородов C_2 и падает селективность процесса по ним. Соответственно, имеется область параметров, при которых выход целевых продуктов максимален.

Процесс ОКМ протекает с большим выделением тепла; одним из возможных режимов его организации в промышленном реакторе является адиабатический, при котором тепло реакции идет, в основном, на нагрев газового потока. В этом случае конверсия метана в реакторе определяется максимально достижимой температурой в слое катализатора, а та, в свою очередь, связана с соотношением CH_4/O_2 на входе в реактор. Осуществить адиабатический режим можно только в сравнительно большом реакторе, поэтому были проведены дополнительные эксперименты в реакторе диаметром 50 мм с объемом катализатора 120 мл («укрупненный реактор» – данные на рис. 3).

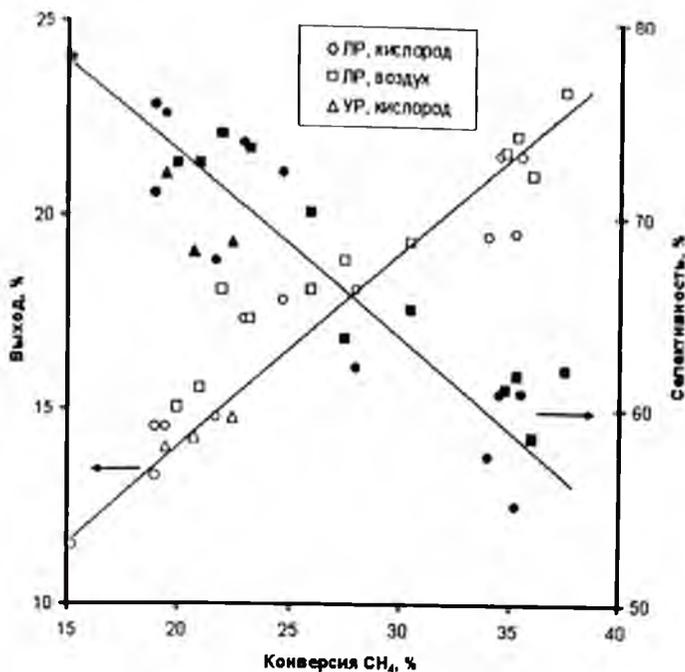


Рис. 3. Зависимость селективности и выхода углеводородов C_2 от конверсии метана при испытаниях в лабораторном реакторе (ЛР, внутренний диаметр 13 мм, объем катализатора 3–5 мл) и укрупненном реакторе (УР, диаметр 50 мм, объем катализатора 120 мл); светлые символы – выход, темные символы – селективность

Из рисунка 3 видно, что при использовании в качестве окислителя воздуха выходы углеводородов C_2 и селективность процесса по ним несколько выше, чем при использовании кислорода. Это связано с небольшим разбавлением исходного потока азотом, что, как уже указывалось, способствует улучшению параметров процесса. При этом, однако, происходит разбавление реакционной смеси инертным газом и снижение концентрации в ней целевых продуктов, что должно привести к возрастанию затрат на их выделение.

На том же рисунке приведены результаты, полученные на укрупненном реакторе с объемом катализатора 120 мл. При одинаковых степенях превращения метана выход и селективность по углеводородам C_2 в нем ниже, чем в реакторе диаметром 13 мм. По-видимому, это связано с менее благоприятным профилем температуры в большем реакторе – как по длине слоя катализатора, так и по радиусу. При автотермическом (приближающемся к адиабатическому) протекании процесса в крупных реакторах профили температуры устанавли-

ливаются автоматически. Маленькие же реакторы требуют дополнительного подогрева для поддержания заданной температуры. В связи с этим, устанавливается принципиально иной радиальный профиль распределения температуры: при автотермическом режиме максимум температуры устанавливается в центре, а при принудительном подогреве извне – у стенки реактора. Могут отличаться и профили температуры вдоль направления потока газа. В результате, в разных реакторах одна и та же степень превращения может достигаться при различающихся условиях, что приводит к несовпадающим результатам по другим показателям (например, селективности).

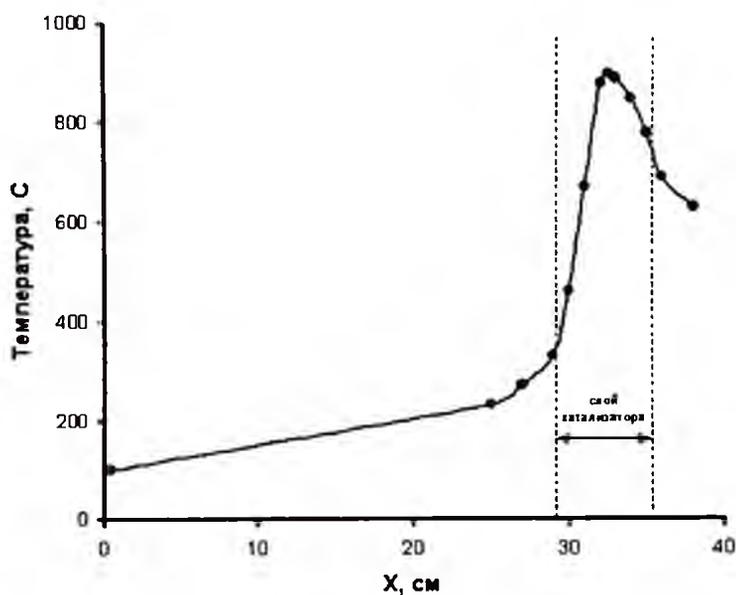


Рис. 4. Профиль температуры вдоль оси укрупненного реактора при автотермическом режиме

В качестве примера установившегося температурного режима на рис. 4 приведен профиль температуры в реакторе при соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 6,0$. Расчеты показывают, что в промышленном реакторе автотермический режим с выходом целевых продуктов, близким к оптимальному, может осуществляться при соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5-7$ в зависимости от селективности катализатора. Реактор может работать в автотермическом режиме после запуска без предварительного подогрева исходного потока газа.

Технологическая схема и типы реакторов синтеза этилена по методу ОКМ

Реакционный узел рассматривается авторами работы [16] в двух вариантах: превращение метана в одном реакторе или в каскаде из 2-х реакторов. Соответственно, на выходе из реакторного узла возможно получение реакционных смесей двух разных составов. В таблице 1 приведены некоторые показатели процесса для этих случаев. Эти показатели легли в основу технологической схемы производства этилена полимеризационной степени чистоты. Блок-схема производства показана на рис. 5.

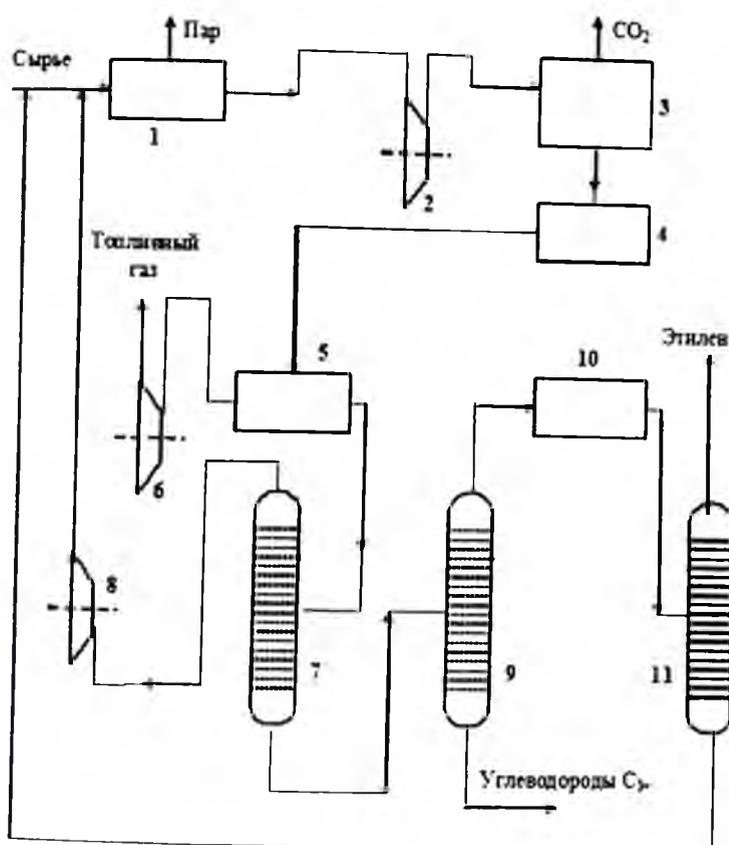


Рис. 5. Блок-схема технологической установки получения этилена каталитической окислительной конденсацией метана

Исходный природный газ вместе с рецикловым метаном и этаном поступает в реакционный блок 1, который состоит из одного реактора или каскада из двух реакторов. Выходящий из реакторов поток с температурой 860–890 °С охлаждается в закально-испарительных аппара-

Таблица 1

Работа реакторного узла окислительной конденсации метана [16]

Параметры	1 реактор	2 реактора т (каскад)
Соотношение CH_4/O_2	5,9	3,0
Конверсия метана, %	24,75	33,8
Селективность по C_{2+} , %*	59,0	56,2
Выход C_{2+} (за проход), %*	14,6	19
Состав продуктов, % об.		
H_2	0,8	1,1
N_2	1,0	0,9
CH_4	81,2	70,2
O_2	0,1	0,2
CO	3,5	8,6
CO_2	4,3	7,7
C_2H_4	5,45	8,05
C_2H_6	1,9	2,4
C_2H_2	0,08	0,08
C_3H_6	0,2	0,32
C_4H_6	0,15	0,2
C_6H_6	0,15	0,25
Максимальная температура, °С	850–870	
*С учетом углеводородов C_{3+} .		

ратах с генерацией пара высокого давления. Далее поток охлаждается до 30 °С с конденсацией реакционной воды и поступает в компрессор реакционного газа 2. Очистка газа от основного количества CO_2 производится в узле этаноламиновой очистки 3. В узле 4 происходит доочистка потока щелочной промывкой, осушка и охлаждение до минус 100 °С с помощью пропиленового и этиленового холодильных циклов. В узле 5 происходит выделение топливного газа, в который уходят водород, оксид углерода, азот, остатки кислорода и небольшая

часть метана. Этот поток дросселируется до давления 0,3–0,5 МПа через турбодетантер 6. В колонне 7 выделяется непрореагировавший метан, который через турбодетандер 8 возвращается в реакционный узел. Из куба колонны 7 выводится фракция C_{2+} , которая поступает в колонну 9. С верха этой колонны выводится этан-этиленовая фракция, содержащая ~ 0,4 % ацетилена. Удаление ацетилена производится промывкой диметилформамидом 10. Выделение товарного этилена производится в колонне 11. Кубовый продукт этой колонны – этан – возвращается в реакционный блок.

Представляют интерес и другие рассматриваемые способы организации процесса ОКМ, в первую очередь, возможность использования реакторов различных типов. В доступных источниках рассматривается два основных типа реакторов ОКМ – уже упомянутый реактор со стационарным адиабатическим слоем и различные модификации реакторов с кипящим (псевдооживленным) слоем катализатора (см., например, [17–18]). Каждый из них имеет определенные преимущества и недостатки применительно к рассматриваемому процессу. Главным преимуществом реактора с псевдооживленным слоем является возможность эффективно реализовать процессы тепло- и массопереноса. В результате можно избежать относительно медленного нагрева исходной газовой смеси до оптимальной температуры реакции и, тем самым, избежать существенного превращения реагентов при пониженных температурах, при которых в основном образуются продукты глубокого окисления. При этом к катализаторам, работающим в таких условиях, предъявляется комплекс достаточно жестких требований:

- повышенная устойчивость к механическому истиранию;
- отсутствие слипания и спекания;
- узкое распределение частиц по размерам при достаточно малом среднем размере частиц (порядка десятков-сотен мкм);
- желательно – правильная сферическая форма.

Для некоторых многотоннажных каталитических процессов во-

прос производства катализаторов, обладающих такого рода свойствами решен. Примером является процесс каталитического крекинга нефтепродуктов, для которого созданы высокоэффективные микросферические катализаторы. В их состав входит активный компонент (цеолит) и связующее, обеспечивающее комплекс механических свойств. В случае же процесса ОКМ в открытой литературе нет сведений о создании подобного рода систем. Более того, имеются сложности принципиального характера, не позволяющие создавать катализаторы процесса ОКМ по тому же принципу («активная фаза + инертная связка»). Ввиду высокой температуры реакции и высокой химической активности реакционной среды практически любые твердые вещества проявляют каталитическую активность в превращениях метана, целевых продуктов (этан, этилен) и, в особенности, промежуточных соединений – свободных радикалов. При этом в абсолютном большинстве случаев ускоряются преимущественно процессы, ведущие к образованию продуктов глубокого окисления. Таким образом, создание композитных материалов, обладающих высокой активностью в окислении метана и одновременно высокой селективностью в отношении образования продуктов ОКМ – чрезвычайно сложная задача.

Имеется и еще одна специфическая сложность при реализации процесса ОКМ в кипящем слое катализатора, связанная с тем, что в таком слое происходит существенное увеличение доли газового объема, приходящегося на единицу веса (или поверхности) катализатора, по сравнению с плотным (насыпным) слоем [17]. Как уже говорилось, с точки зрения микрокинетики (т.е. если рассматривать его протекание на уровне элементарных стадий), процесс ОКМ протекает одновременно в двух реакционных зонах: первичные интермедиаты (метильные радикалы) генерируются в гетерогенном процессе активации молекул метана, а первичный продукт ОКМ – этан – образуется при рекомбинации метильных радикалов в газовой фазе. Побочные процессы образования продуктов глубокого окисления протекают как

гетерогенно, так и гомогенно, причем с участием как молекулярных, так и радикальных компонентов реакционной системы. Кроме того, длина цепи превращений в объеме газовой фазы при определенных условиях может стать значительной, что должно неизбежно изменить все параметры процесса в целом, в том числе состав продуктов, скорости и величины разогревов и т.д. Таким образом, изменение соотношения между относительной долей каталитической поверхности и свободным объемом неизбежно должно приводить к изменению соотношения между вкладами реакций разных типов. Это предъявляет очень серьезные требования к качеству кинетических моделей, которыми должен описываться процесс, если его реализация предполагается в реакторе с кипящим слоем катализатора, для обеспечения его надежного моделирования и масштабирования.

В открытой литературе сведения о работах по аппаратурному оформлению процесса ОКМ весьма скудны. Однако недавно были доложены результаты экспериментов, проведенных в Иранском институте нефти [19], авторы которых были вынуждены сделать неутешительный вывод о плохой воспроизводимости результатов предварительных испытаний катализатора в микрореакторе с неподвижным слоем при попытке реализации процесса в реакторе с псевдооживленным слоем при формально тех же параметрах (температура, скорость подачи реагентов). Если в присутствии уже упоминавшегося катализатора в «плотном» слое удастся добиться выхода C_2 -углеводородов выше 20 % за один проход реакционной смеси, то при проведении реакции в кипящем слое того же катализатора выход падает примерно вдвое. При этом испытаний на длительность (т.е. исследований катализатора на механическое разрушение частиц, спекание и пр.) не проводилось.

Следует указать и на работы, в которых предлагается проводить реакцию ОКМ при отдельной подаче реагентов – метана и окислителя (кислород, воздух). В частности, именно по такому пути пошли разработчики процесса фирмы Atlantic Richfield Co. [20], в работе ко-

торых рассматривался вариант использования реактора с восходящим потоком твердого контакта, способного окислять метан в направлении образования C_2 -углеводородов за счет кислорода решетки оксидной системы. В качестве таковой рассматривались различные Mn- и Pt-содержащие сложные оксиды, как правило модифицированные фосфатами и боратами. Восстановленный в такого рода реакторе оксид переносится реакционным потоком в другой аппарат, в котором обрабатывается окислителем для регенерации решеточного кислорода. Преимущества такого разделения очевидны:

- снижается вероятность образования взрывоопасных смесей углеводород-окислитель;

- снижается вклад гомогенных процессов образования побочных продуктов;

- происходит разделение процессов тепловыделения между двумя аппаратами и появляется возможность дополнительного контроля температуры процесса;

- уменьшаются затраты на газоразделение, так как реакционная смесь не разбавляется инертным газом (при проведении окисления воздухом) и не требуется получения чистого или даже обогащенного кислорода (восстановленный катализатор может окисляться обычным воздухом в аппарате, отделенном от того, где происходит окисление метана решеточным кислородом).

Однако имеются серьезные ограничения, связанные прежде всего с тем, что оксидные системы, имеющие высокую селективность в процессе ОКМ, не обладают емкостью по решеточному кислороду, достаточной для того, чтобы такой отдельный процесс не был бы сопряжен с огромными энергозатратами на циркуляцию неоправданно больших масс твердого материала между аппаратами. Кроме того, по мере выработки решеточного кислорода скорость восстановления оксида и селективность образования различных продуктов меняются. Это приводит к дополнительному усложнению вопроса масштабирования такого процесса.

Добавим также, что к материалам, используемым в процессах с восходящим потоком, предъявляются требования по механическим свойствам и спекаемости, аналогичные указанным выше для катализаторов, работающих в кипящем слое. Они дополнительно усугубляются требованиями по закоксуыванию, поскольку твердый материал значительное время пребывает в восстановительной среде, содержащей соединения, способные к образованию смолистых продуктов и предшественников кокса и сажи (в первую очередь – олефины).

В рамках проекта OSMOL [21], финансируемого Еврокомиссией, рассматривается еще один вариант проведения процесса ОКМ – с подачей кислорода в зону катализа через плотную керамическую мембрану. При отсутствии подробных данных о полученных результатах можно полагать, что основные сложности в этом случае связаны с созданием мембран, обладающих достаточной проводимостью по кислороду и с сопряжением процессов на границе мембрана-катализатор, поскольку материалы, являющиеся хорошими кислородными проводниками, как правило, обладают высокой каталитической активностью в глубоком окислении метана.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что на данном этапе вопрос о наиболее приемлемом типе реактора для проведения процесса ОКМ остается открытым.

Технико-экономические показатели производства этилена методом ОКМ

Вернемся к данным работы [16], где приводятся некоторые технико-экономические показатели процесса получения этилена по методу ОКМ на основании расчета представленной на рис. 5 технологической схемы; была сделана оценка капиталовложений в производство и расходных коэффициентов по сырью и энергоносителям. В таблице 2 приведены удельные (на 1 т товарного этилена) расходы потребляемых ресурсов.

Таблица 2

Расчет стоимости 1 т этилена из природного газа (Россия, 2004 г.);
 мощность 200 тыс. т этилена в год; капитальные затраты
 (оборудование и строительно-монтажные работы),
 включая установку получения кислорода, 196 млн. USD

№	Статьи затрат	Единицы измерения	Количество	Цена, USD	Общая стоимость, USD
1	Сырье – метан – кислород	т т	2,24 3,64	28,0 Без цены *	62,7
2	Вспомогательные материалы	–	–	–	10,0
3	Энергоресурсы – электроэнергия – охлаждающая вода – химически очищенная вода – пар – прочие	1000 квт-ч 1000 м ³ м ³ Гкал –	0,08 0,73 0,2 9,0 –	25,0 17,0 3,0 10,0 –	2,0 12,4 0,6 90 4,0
4	Зарплата с начислениями	–	–	–	9,0
5	Амортизация (10 % от стоимости оборудования и строймонтажа)	–	–	–	93,0
6	Цеховые и заводские расходы (25 % от п. 3-5)				52,5
	<i>Общая стоимость</i>	<i>USD</i>			335,2
7	Побочные продукты: – тепловая энергия Реакционная вода (50 % стоимости очищ. воды) – двуокись углерода	Гкал т т	10,0 2,9 0,97	10,0 1,5 –	-100,0 -4,3 –
	<i>Заводская стоимость</i>	<i>USD</i>			230,9
8	Налоги (18 % от заводской стоимости)	USD			41,6
9	Прибыль (10 % от вложенного капитала)	USD			98,0
	Полная цена	USD			370,5

* – Учтен в стоимости кислородной установки.

расчет в работе [16] сделан в ценах начала 2004 г. Капиталовложения рассчитаны с учетом стоимости сооружения кислородной установки и составляют 196 млн. долл. Удельные расходы на 1 т этилена полимеризационной чистоты определены: при цене природного газа 20 долл. (600 руб.) за тыс. м³ и пара 10 долл. (300 руб.) за Гкал. В этих условиях расчетная себестоимость производства этилена методом ОКМ составляла около 370 долл. (или 11000 руб.) за тонну. В то же время цена этилена, полученного традиционным способом на начало 2004 г. составляла 550 долл. (15000 руб.) за тонну.

Достаточно хорошая экономика рассчитанного производства связана со сравнительно низкой ценой природного газа и большой выработкой пара (тепловой энергии). Себестоимость этилена, полученного по методу ОКМ, растет линейно при повышении цены природного газа (при постоянной цене пара – см. рис. 6).

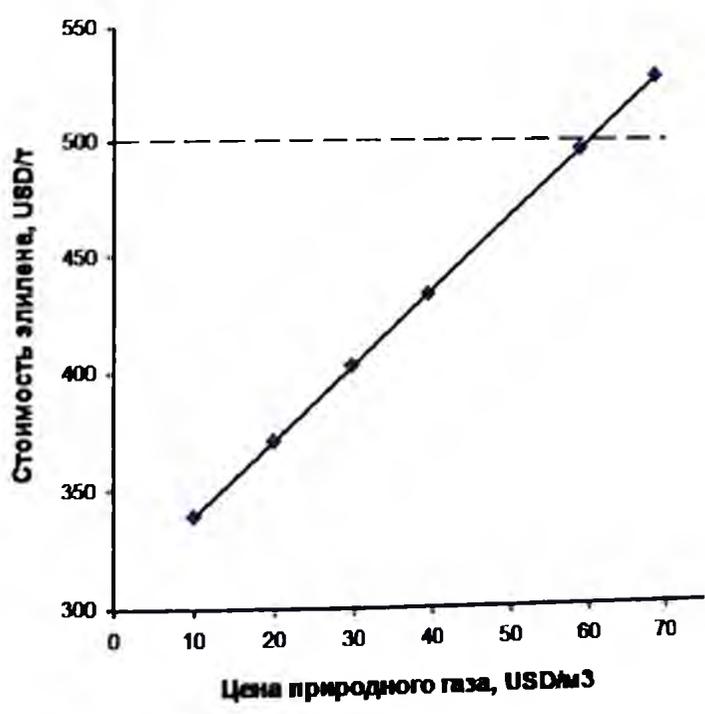


Рис. 6. Зависимость себестоимости этилена от цены природного газа (при цене пара 10 долл. США/Гкал или 300 руб/Гкал)

В работе выполнен расчет критической величины соотношения цен на этилен и природный газ, при котором анализируемая схема производства по методу ОКМ остается конкурентоспособной по

сравнению с существующими технологиями. Граничная величина себестоимости этилена, получаемого методом ОКМ, на начало 2004 г. была принята в 500 долл/т; тогда критическая цена природного газа составляет ~60 долл/тыс. м³ (см. рис. 6). Это означает, что минимальное соотношение стоимостей 1 т этилена/1 тыс. м³ природного газа составляет ~8,5. С запасом авторами эта величина принята равной 15.

В Западной Европе на тот момент это соотношение было равно 4–6 (350–450 долл/т этилена при 80–100 долл/тыс. м³ природного газа), поэтому там реализация этого процесса экономически нецелесообразна. Но в тех регионах, где оно превышает критическую величину, процесс мог быть экономически эффективен. Так в России это соотношение составляло >20, а в Иране – 40–50.

Не вызывает удивления тот факт, что в последние годы значительная часть публикаций по процессу ОКМ принадлежит иранским специалистам (см., например, [22–24]). Ими, в основном, публикуются работы по моделированию процесса, по отработке его проведения в укрупненных реакторах. Из этого можно сделать заключение о том, что в Иране уделяется значительное внимание вопросу создания работающей технологии получения этилена из природного газа по методу ОКМ.

Высокая активность сохраняется и в Китае, хотя эта страна и не располагает собственными крупными ресурсами «традиционного» природного газа. Однако, учитывая то, что в Китае сохраняется плановость развития и исследовательские работы строятся на основе долгосрочных прогнозов потребностей национальной экономики, можно полагать, что технологии такого рода создаются с учетом освоения перспективных видов сырья, например, сланцевого газа, запасы которого в Китае огромны. Учитывая колоссальные потребности страны в олефиновом сырье, которые в значительной мере покрываются за счет импорта, легко понять заинтересованность в создании собственных технологий, позволяющих диверсифицировать поставки этилена для покрытия этих потребностей. Нельзя также исключить,

что в качестве сырья рассматривается и природный газ, который уже начал поступать в Китай из России.

Уже упоминалась группа специалистов Института химической физики в г. Ланьчжоу (Шубен Ли и др.), которыми, в частности, впервые описан наиболее эффективный из известных на сегодня катализатор ОКМ – смешанный NaWMn/SiO_2 оксид [25]. Сотрудниками этого института проведен большой комплекс исследований, начиная от сравнительных испытаний катализаторов разных типов, исследования физико-химических свойств и генезиса активной фазы наиболее эффективной системы и заканчивая ее испытаниями в укрупненных реакторах с распределенными параметрами. Показательно, что эти работы ведутся уже почти в течение 20 лет, публикации по теме ОКМ появляются с завидным постоянством, а значит группа имеет надежное финансирование и поддержку со стороны планирующих органов.

Здесь же следует кратко рассмотреть и другие имеющиеся сведения о разработке процессов получения низших олефинов из газового сырья. В первую очередь это проект OSMOL, финансируемый Еврокомиссией, и рассматриваемые в его рамках возможности аппаратурного оформления процесса ОКМ. Полное название проекта – «Окислительная конденсация метана с последующей олигомеризацией [олефинов] в жидкость», иными словами, ставится задача создать технологию, альтернативную «классическому» GTL без стадии предварительной конверсии метана в синтез-газ. Его получение предполагается только в качестве «хвостового» процесса для увеличения степени использования метана, не прореагировавшего в реакторе ОКМ, и побочно образующегося CO_2 . Из синтез-газа планируется получать оксигенаты, также являющиеся основой получения жидких топлив (см. рис. 7).

В проекте ставится амбициозная задача – создать производство жидких топлив (от бензина до дизельного) и основ базовых масел (α -олефины) мощностью 100 тыс. т в год. К реализации этого процесс-

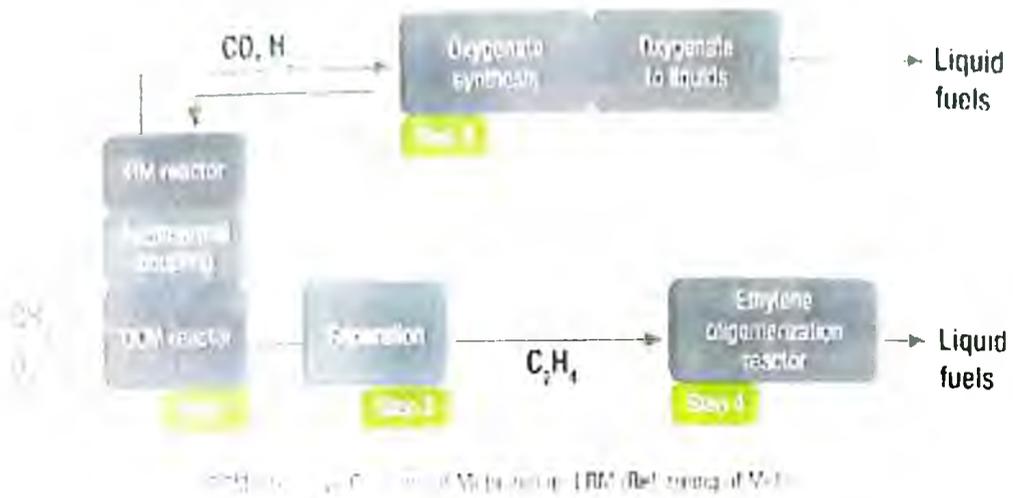


Рис. 7. Принципиальная схема процесса переработки метана (природного газа) в жидкие топлива, принятая в рамках проекта OSMOL

са подключены научные центры, являющиеся ведущими в Европе в области исследования процесса ОКМ. К их числу принадлежит Гентский университет (группа проф. Ги Марена/Guy Marin, являющегося координатором Проекта), Институт катализа (Лион, Франция; группа д-ра К. Миродатоса/Claude Mirodatos), ряд промышленных компаний (Bayer Technology Services GmbH, Johnson Matthey plc, LINDE AG, Compañía Española de Petróleos S.A. (CEPSA), Haldor Topsoe A/S, INEOS N.V., ENI S.p.A.). Каждый из участников отвечает за решение определенной задачи в рамках создания технологического процесса. Так, за процессы конверсии метана (ОКМ и риформинг) отвечает Bayer Technology Services GmbH, за процессы разделения – ENI S.p.A., за стадию олигомеризации – CEPSA, за синтезы на основе синтез-газа – Haldor Topsoe A/S. Ведение вопросами создания необходимых для новой технологии материалов и катализаторов возложено на компанию Johnson Matthey – одного из мировых лидеров в производстве катализаторов и высокотехнологичных материалов. За общее инженерное оформление процесса и экономические оценки отвечает LINDE AG.

Участие в проекте компаний, вовлеченных в мега-проекты получения различных продуктов через синтез-газ (Haldor Topsoe A/S,

INEOS N.V., Johnson Matthey) весьма симптоматично. Оно означает, что они уже не делают ставки исключительно на ставшие «классическими» в газохимии процессы, но активно идут на кооперацию по созданию технологий на базе «прямых» процессов переработки газового сырья.

На данный момент проект OSMOL следует рассматривать как наиболее серьезную из объявленных в открытой печати заявку на создание действующей технологии на базе процесса ОКМ.

Некоторое время назад появились сведения о разработке технологии на основе процесса ОКМ корейской компанией LG Chem [26]. В упомянутом сообщении говорилось о планах коммерциализации технологии в 2008 году, однако с тех пор о новых сведениях на данную тему нам не известно.

Имеются некоторые косвенные основания для уверенности в том, что и другие ведущие химические и нефтехимические компании либо разрабатывают аналогичные технологии, либо, по крайней мере, могут быть заинтересованы в этом. Так, во время проведения Европейского конгресса по катализу в г. Софии (Eurocat-VII) в ключевой лекции представителя компании UOP было сказано о том, что было бы весьма заманчиво увеличить при прямом окислении метана выход метанола до 9 % (?!), а из него получать олефины на цеолитном катализаторе. Заявление это показывает, что доказанный выход этилена в процессе ОКМ вполне удовлетворяет критериям UOP. При этом, однако, смысл появления такого заявления комментировать сложно.

В марте 2007 года американская Дау Кемикал Компани (Dow Chemical Co.) объявила конкурс на финансирование работ по превращению метана в низшие олефины – этилен и пропилен [27]. Акция, получившая звучное название «Метановый Вызов» (Methane Challenge), призвана наметить новые направления прямой химической переработки основного компонента природного газа в ценное химическое сырье. В объявлении о конкурсе было особо подчеркнуто, что заявки, в которых предлагаются маршруты получения конеч-

ных продуктов через синтез-газ, рассматриваться не будут. Таким образом, компания стимулировала заявителей к открытию своих соображений по возможности технического осуществления процессов, альтернативных высокоэнергозатратным маршрутам, предполагающим получение смеси СО и водорода в качестве первой стадии химической переработки природного газа. Этот подход находится целиком в русле политики компании, предполагающей резкое повышение сырьевой и энергетической эффективности за счет перехода на наиболее доступное и дешевое сырье для промышленности основного органического синтеза (уголь, природный газ).

Результаты конкурса были объявлены 28 января 2008 года [28]. Его победителями и обладателями трехлетних исследовательских грантов на общую сумму в 6,4 млн. долл. стали две группы исследователей, именуемых Cardiff и Northwestern по названию головных организаций, от имени которых представлены проекты – Университета Кардиффа (Великобритания) и Северо-Западного Университета (Эванстон, США). Именно им удалось убедить специалистов и менеджмент Dow в том, что предлагаемые подходы могут составить основу прорывных технологий в газохимии.

Более подробно о заявленных обеими группами направлениях и подходах можно узнать из информационного сообщения, размещенного на официальном сайте компании Dow Chemical Co. [29]. Несмотря на то, что детали представленных заявок по понятным причинам не раскрываются, следует отметить, что предложенные заявителями-победителями подходы и направления основываются на глубокой проработке фундаментальных основ процессов активации метана, молекулярных механизмов действия катализаторов различных типов. По-видимому, именно это привлекло Dow Chemical Co., которая имеет собственный штат высококвалифицированных исследователей и инженеров, способных использовать наработки «академических» групп в создании прорывных технологий. Так, до недавнего времени в компании (после поглощения ею Union Carbide) работала группа,

которой руководил Мадан Басин (Madan Bhasin), соавтор публикации, с которой начался «взрывной» интерес к процессу ОКМ. И этот процесс всегда оставался главной темой разработок в группе.

Среди совместных проектов по созданию технологии на базе процесса ОКМ следует назвать и один российский. Недавно защищенная в Москве диссертация (М.В. Магомедова «Аппаратурно-технологическое оформление процесса окислительной конденсации метана на LiWMn/SiO_2 катализаторе») является результатом работы нескольких коллективов, представляющих ИНХС и ИОНХ РАН, а также РГУ нефти и газа имени Губкина по созданию катализатора ОКМ и основ технологии на его базе [30–32]. Следует приветствовать появление такой работы, в которой впервые в доступной литературе проведен «сквозной» анализ технологии на основе процесса ОКМ. Особую ценность представляют соображения по организации процесса в каталитическом реакторе. При этом за пределами исследования остались многие важные аспекты, включая построение кинетической модели, основанной на знании механизма процесса и обладающей прогностическими возможностями, что необходимо для моделирования работы реактора за пределами параметров «базового» лабораторного эксперимента.

Резюмировать анализ состояния работ по процессу ОКМ можно следующим образом. Сразу после появления первых публикаций, в которых была показана возможность получения высших углеводородов при окислении метана [2–6], интерес к исследованиям в данной области стал огромным и поддерживался на высоком уровне более 10 лет. За это время были раскрыты основные закономерности механизма ОКМ и подбора катализаторов для него, разработаны первые кинетические модели и даже было заявлено о создании демонстрационных установок (см., например, [14] и цитируемую там литературу). Вскоре, однако, число публикаций на эту тему резко снизилось и создалось впечатление общего разочарования в этом направлении исследований. Оно было связано, прежде всего, с тем, что рядом авторов

независимо друг от друга на основании разных подходов было показано, что существует предел выхода продуктов ОКМ за один проход реакционной смеси, близкий к 20–25 %.

Важно отметить, что такие (или аналогичные) пределы характерны практически для всех процессов превращения низших алканов в непредельные и/или функциональные органические соединения. Причина этого проста: исходные алканы, как правило, имеют более низкую реакционную способность, чем целевые продукты, в связи с чем последние активно реагируют с образованием побочных продуктов в условиях, в которых активация исходных алканов протекает с приемлемыми скоростями.

Интересно, что с этой точки зрения процессы ОКМ и окислительного дегидрирования этана (который является частью полной схемы образования этилена в ОКМ) имеют преимущество перед большинством других процессов переработки низших алканов, так как энергия разрыва связи С-Н в молекуле этилена выше, чем в метане и этане. Это означает, что, по крайней мере, при активации молекулы углеводорода через стадию отрыва от нее атома Н константы скорости для этилена могут быть относительно (по сравнению с алканами) невысоки. Это не исключает, однако, возможности его быстрого окисления по двойной связи.

Если говорить об окислительных превращениях метана, то оцененный «кинетический предел» выхода целевого продукта в процессе ОКМ, более высокий в сравнении, например, с образованием метанола и формальдегида, для которых он не превышает единиц процентов [7,8]. Из этого следует, что нельзя сбрасывать со счетов возможности создания технологии переработки метансодержащих смесей углеводородов на основе процесса ОКМ. В пользу этого говорят такие дополнительные факторы, как доступность и высокая активность катализаторов ОКМ и возможность покрытия энергетических потребностей установки за счет тепла, выделяющегося в самом процессе.

Процесс ОКМ может быть использован при решении проблемы

GTL (превращения легких парафиновых газов, в первую очередь природного, в жидкое топливо). Выделенная этан-этиленовая фракция может быть превращена в жидкие углеводороды на цеолитном катализаторе или подвергнута олигомеризации с получением α -олефинов.

Сложности, которые необходимо преодолеть при создании эффективно действующей технологии на базе процесса ОКМ, связаны, в первую очередь, с высокой температурой (как правило, выше 800 °С) и необходимостью отвода из зоны реакции большого количества тепла. Также требуют решения вопросы выбора материалов для реактора, которые, с одной стороны, не оказывали бы отрицательного влияния на протекание целевого процесса, а с другой, были бы способны выдерживать долговременное воздействие высокой температуры и агрессивной реакционной среды, в которой одновременно присутствует большое разнообразие высокоактивных частиц, в том числе свободных атомов и радикалов различной природы, например, сильнейших окислителей (ОН, HO_2) и активных восстановителей (CH_3 , атомы Н).

Важнейшим является вопрос выбора типа реактора и оптимизации реакторного узла. «Собственная» производительность катализаторов ОКМ, как правило, чрезвычайно велика – порядка 10 кг/ч. C_2 углеводородов на 1 кг катализатора и даже более. Задача состоит в том, чтобы обеспечить столь же высокую производительность без потери селективности в реакторе промышленного масштаба.

На преодоление существующих сложностей направлены усилия исследователей ряда лабораторий и промышленных компаний за рубежом – США, Евросоюз, Иран, Китай, Республика Корея. Уже в ближайшее время можно ожидать успешного завершения стадии НИОКР и объявления о запуске действующих установок.

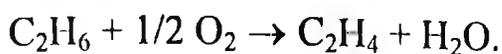
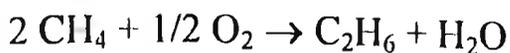
Остается только еще раз признать, что отсутствие какой-либо поддержки аналогичных исследований в рамках государственных программ в России усугубляет уже имеющееся технологическое от-

ставание и может привести к тому, что природный газ, добываемый в России, будет перерабатываться, в том числе в этилен, на сопредельных территориях. Это неизбежно вызовет рост нашей технологической зависимости от соседей при дополнительно увеличивающемся ценовом дисбалансе нашего экспорта-импорта.

Окислительный крекинг низших алканов

Потенциально процесс ОКНА (окислительный крекинг низших алканов) рассматривается как альтернатива получению олефинов методом термического («парового») крекинга нефти и алканов C_2-C_5 . Преимущества нового процесса очевидны: это, в первую очередь, отсутствие термодинамических ограничений на выход целевых продуктов и возможность дополнительного снижения температуры за счет использования эффективных катализаторов. В частности, существенного увеличения выхода олефинов удастся достигнуть при использовании оксидных катализаторов, не обладающих выраженными окислительно-восстановительными свойствами – аналогичных катализаторам ОКМ [33, 34]. Некоторые авторы (см., например, [35–37]) относят их высокую эффективность именно к отсутствию в их составе редокс-катионов, что может снижать вероятность доокисления целевых продуктов и приводить к снижению селективности.

В литературе присутствует как прямая, так и косвенная информация, указывающая на протекание и эффективность процессов ОДНА и ОКНА в присутствии типичных катализаторов ОКМ. Во-первых, имеются данные о проведении окисления алканов C_{2+} в присутствии таких катализаторов и в условиях, близких к тем, при которых протекает процесс ОКМ (эти данные более подробно рассмотрены ниже). Во-вторых, как уже указывалось, окислительное дегидрирование этана является частью общей схемы процесса ОКМ. В действительности этан образуется как первичный продукт, претерпевающий затем окислительное дегидрирование до этилена:



Некоторые данные кинетических исследований [38–42] показывают, что активация молекул метана и этана происходит однотипно (т.е. путем гомолитического разрыва С-Н-связи), причем с участием одних и тех же активных центров катализаторов. В связи с тем, что с ростом числа атомов углерода в молекуле алкана прочность С-Н-связи снижается, а число этих связей увеличивается, можно ожидать существенного возрастания величины константы скорости активации как за счет снижения энергии активации, так и за счет возрастания величины предэкспоненциального множителя. Кинетические данные, полученные при сравнении реакционных способностей метана и этана на различных катализаторах ОКМ [38, 39, 42], это подтверждают.

Имеется, однако, серьезный усложняющий фактор, не позволяющий прогнозировать результаты превращений даже индивидуальных высших алканов в присутствии типичных катализаторов ОКМ. Он заключается в свободно-радикальном характере превращений этих соединений на катализаторах указанного типа: при гомолитическом разрыве С-Н-связей образуются свободные алкильные радикалы, и суммарный результат реакции определяется всей совокупностью гомогенных и гетерогенных процессов, в которых принимают участие как эти первичные, так и вторичные радикалы различных типов. Механизм и кинетика этих превращений весьма сложны даже в случае метана (см., например, [10, 13–15, 42–46]).

Тем не менее, имеется надежная информация различных групп авторов (см., например, [33–37, 47–49]) о том, что типичные катализаторы ОКМ оказываются весьма эффективными в процессах окислительных превращений высших (в данном случае имеется в виду C_{3+}) алканов – в процессе ОКНА. В присутствии таких катализаторов, как простые и смешанные оксиды и оксихлориды РЗЭ, Li/MgO, протекают процессы образования олефинов $\text{C}_2\text{--C}_3$ при окислении (окисли-

тельном крекинге) даже таких углеводородов, которые являются жидкими при нормальных условиях.

Было показано [50], что подходы к описанию процесса ОКМ в рамках сложных гетерогенно-гомогенных моделей, основанных на детальном рассмотрении элементарных реакций свободных радикалов, позволяют анализировать, по крайней мере, качественные закономерности окислительного крекинга пропана в присутствии катализаторов, активных в генерации свободных радикалов. Однако сопоставление с экспериментальными данными показывает и то, что зачастую сложно предсказать поведение реакционной системы при переходе от одного катализатора к другому и при изменении условий процесса.

Особенно сложно предсказать взаимное влияние процессов окисления разных углеводородов при их одновременном присутствии в реакционной системе в сопоставимых количествах. Экспериментально показано [42, 51], что даже в случае метана и этана возникает явная неаддитивность, например, в образовании главного целевого продукта – этилена – и продуктов глубокого окисления, а это означает, что селективность превращения некоего насыщенного углеводорода в продукты определенного типа (например, в низшие олефины) зависит от присутствия его гомологов. Это имеет особое значение для переработки смесей НА в низшие олефины, например, попутного нефтяного газа (ПНГ) непосредственно в местах нефтедобычи.

В целом, высокая активность ряда исследовательских групп в создании процессов получения низших олефинов на базе процесса ОК-НА делает высокой вероятность его практической реализации уже в ближайшее время.

Окислительное дегидрирование низших алканов и родственные процессы

Выше уже говорилось, что наряду с высокотемпературными процессами окислительного крекинга низших алканов (ОКНА) возможно их дегидрирование, также окислительное, то есть принципиально не отягощенное ограничениями термодинамического характера. Работы в данном направлении велись во множестве лабораторий в течение нескольких десятков лет. Как правило, в качестве перспективных рассматривались сложные оксидные катализаторы, содержащие в своем составе типичные окислительно-восстановительные катионы, такие как V, Mo, W в различных сочетаниях, различной кристаллической структуры и с различными добавками, как массивные, так и нанесенные на различные носители. Имеется обширная литература по данному вопросу, опубликован ряд обзоров (см., например, [52–55]). Постепенно интерес к этому направлению стал угасать по причине, которая уже неоднократно указывалась: ввиду относительно низкой реакционной способности низших алканов по сравнению с продуктами их окислительного дегидрирования – соответствующими олефинами, селективность резко снижается с ростом степени превращения, что накладывает жесткие кинетические ограничения на выход целевого продукта. В результате оказывается, что процесс ОДНА в большинстве случаев не имеет преимуществ перед процессами термического (равновесного) дегидрирования, уже широко используемыми в промышленности.

Более того, имеются убедительные данные о том, что максимальные выходы олефинов при ОДНА получаются в тех случаях, когда в лобовом слое катализатора происходит глубокое окисление алкана, а в следующих слоях (после полного «выгорания» кислорода, который всегда берется в недостатке по сравнению со стехиометрическим количеством по отношению к углеводороду) – термическое дегидрирование алкана до олефина за счет тепла, выделившегося при глубоком

окислении. Таким образом, получается, что при такой организации процесса полное окисление (фактически – сгорание) части исходного сырья обеспечивает внутренний разогрев реакционной системы и является условием получения целевого продукта. Легко понять, что такой процесс является весьма неэффективным, поскольку в традиционном пиролитическом дегидрировании то же самое количество тепла может быть получено за счет сжигания более дешевых теплоносителей (например, метана или, тем более, горючей части побочных продуктов реакции).

Тем не менее, столь подробное исследование процессов имело весьма позитивные последствия для промышленной газохимии в целом. Во-первых, среди многочисленных исследованных катализаторов окислительного дегидрирования оказалась одна система, описанная в работах сотрудников компании Union Carbide еще в 1970-е годы, представляющая интерес в качестве прототипа катализаторов селективного парциального окисления. Речь идет о смешанных V-Mo-оксидах, которые являются весьма удобной «матрицей» для дальнейшего модифицирования [57].

Введение в них некоторых других переходных металлов (Nb, Ta, Sb) приводит к получению катализаторов, способных активировать молекулы C_{2+} – алканов при рекордно низких температурах (от 300 °C). При окислении этана высокая активность VMoNb-системы сочетается с весьма высокой селективностью по этилену. При окислении пропана за счет наличия в молекуле пропилена «слабых» атомов водорода в метильной группе происходит последовательное окисление образующегося продукта. Это обстоятельство, неприятное с точки зрения получения пропилена, привело к возникновению нового направления в промышленном использовании НА – получения на их основе ценных кислородсодержащих соединений, а именно – непредельных альдегидов, кислот и их производных.

Впервые возможность получения акриловой кислоты при окисле-

нии пропана с высоким выходом (выше 50 %) была продемонстрирована сотрудниками компании Mitsubishi Chemicals [58]. Впоследствии к созданию технологии производства акриловой кислоты окислением пропана подключились другие ведущие химические компании различных стран – Японии (Sumitomo Chemical, Toa Gosei и другие), Франции (ATOFINA), Германии (BASF), Саудовской Аравии (SABIC). Одна только компания Rohm and Haas (ныне подразделение Süd Chemie) в США защитила свои разработки десятками патентов, выпущенных в США и Европе (см., например, [59, 60]). Она разработала катализаторы, которые дают выходы акриловой кислоты до 70 % в условиях частичного рецикла C_3 -углеводородов.

К сказанному можно добавить, что наиболее эффективные катализаторы окисления пропана в акриловую кислоту обладают рекордной активностью и селективностью в окислительном дегидрировании этана в этилен при максимально низких (из достигнутых на данный момент) температурах, а также весьма эффективны в окислении пропилена в акриловую кислоту. Иными словами, удается одновременно оптимизировать в оксидной системе две каталитические функции – дегидрирования и внедрения кислорода в молекулу при наличии в ней метильной группы в непосредственной близости от двойной связи в олефине. В отсутствие такой группы (превращение этана в этилен) у оптимальных катализаторов ($V\text{MoNbTeO}_x$) почти нет активности в последовательном окислении этилена в продукты глубокого окисления. Также весьма низка их эффективность в активации метана.

Интересно, что если в присутствии типичных катализаторов ОКМ и ОКНА соотношение реакционных способностей метана и этана, в основном, определяется разницей в энергии гомолитического разрыва С-Н связи, то на катализаторах, содержащих V (Mo, W и пр.), метан является «инертном» в условиях, при которых достигаются высокие степени превращения, например, этана. Скорее всего, все эти факты говорят о том, что данная каталитическая система весьма эффективно

активирует одновременно две С–Н-связи, находящиеся при соседних атомах углерода в молекуле алкана, скорее всего, по так называемому концертному механизму. При этом в ней практически отсутствуют активные центры, катализирующие любые превращения по двойной связи $C = C$.

Заключение

Рассмотренные данные показывают, что в настоящее время имеется серьезный научный задел для создания технологических процессов прямой химической переработки низших алканов в олефины, являющиеся ценным сырьем для промышленности химического и нефтехимического синтеза. Тем не менее, характер этих процессов таков (высокие температуры и тепловыделение, высокая активность катализаторов и коррозионная активность реакционной смеси), что для работы над такими процессами требуются совместные усилия специалистов в различных областях – химиков, физико-химиков, материаловедов, инженеров. Этот подход реализуется в ряде стран и регионов мира. К сожалению, в Российской Федерации эти работы не находят никакой поддержки ни со стороны государства, ни со стороны крупных компаний, которые объективно должны быть заинтересованы в создании эффективных процессов такого рода либо в расширении сырьевой базы получения олефинов. В результате, имеющийся у отечественных научных коллективов «задел» остается невостребованным, а технологическая зависимость страны от зарубежья возрастает при сохраняющемся сырьевом типе экономики.

Литература

1. Марголис Л.Я., Нерсисян Л.А., Налбандян А.Б. Сборник трудов: Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. – М.: Изд. АН СССР, доклад № 75.
2. M.L. Mitchell, R.H. Waghorne. US Patent 4205194 (1980).

3. T. Fang, C. Yeh. *J. Catal.*, 69 (1981) 227.
4. G.E. Keller, M.M. Bhasin. *J. Catal.*, 73 (1982) 9.
5. W. Hinsén, W. Bytyn, M. Baerns. *Proc. VIII Int. Congr. Catal., Berlin (West)*, v.3, p.581, 1984.
6. T. Ito, J. H. Lunsford. *Nature (London)*, 314 (1985) 721.
7. M. Yu. Sinev, L.Ya. Margolis, V.Yu. Bychkov and V.N. Korchak, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 110 (1997) 327.
8. F.E. Cassidy and B.K. Hodnett, *CATTECH*, 2 (1998) 173.
9. D.J. Driscoll, W. Martir, J.-X. Wang, and J.H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 5062.
10. D.J. Driscoll, and J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4415.
11. Синеv М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В., Григорян Р.Р., Гарибян Т.А. и др. // *Кинетика и катализ.* – 1988. – 29. – С. 1105.
12. Синеv М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. *Успехи химии.* – 1989. – 58. – С. 38.
13. Синеv М.Ю., Марголис Л.Я., Корчак В.Н. *Успехи химии.* – 1995. – 64. – С. 349.
14. Арутюнов В.С., Крылов О.В. *Окислительные превращения метана.* – М.: Наука, 1998. – 361 с.
15. M.Yu. Sinev, *J. Catal.*, 216 (2003) 468.
16. Меньщиков В.А., Синеv М.Ю. *Катализ в промышленности.* – 2005. – № 1. – С. 25.
17. U. Pannek and L. Mleczko. *Chem. Eng. Sci.*, 52 (1997) 2429.
18. J. Herguido, M. Menéndez and J. Santamaría. *Catal. Today*, 100 (2005) 181.
19. S. Zarrinpashne, Z. Fakhroeiian and E. Zhale-Rajabi. *Novel Gas Conversion Symposium (NGCS 9), Lyon – France – 30 May-3 June 2010, Book of Abstracts*, p. 83.
20. A.C. Jones, J.J. Leonard and J.A. Sofranko US Patent 4665260 (1987).
21. <http://www.ocmol.eu/ocmol-process.html>
22. S. Zarrinpashne and S. Suzuki. NGCS 8, Natal, Brazil, May 29th, 2007.
23. A. Malekzadeh, A.K. Dalai, A. Khodadadi and Y. Mortazavi, *Catal. Commu.*, 9 (2008) 960.
24. A. Talebizadeh, Y. Mortazavi and A.A. Khodadadi. *Fuel Proc. Technol.* 90 (2009) 1319.
25. S.B. Li, *Chin. J. Chem.* 19 (2001) 16.
26. <http://www.rccnews.ru/Rus/Fertilizers/?ID=55741>.
27. *Chemical & Engineering News*, 85(12), March 19, 2007.
28. *Chemical & Engineering News*, 86(4), January 28, 2008.
29. <http://www.dow.com/methane/news/2008/20080124a.htm>.
30. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г. и др. *Росс. хим. журнал.* – 2008. – № 52. – С. 73.
31. Дедов А.Г., Махлин В.А., Подлесная М.В. и др. *Теор. основы хим. технол.* – 2010. – № 44. – С. 3.
32. Подлесная М.В., Зыскин А.Г., Махлин В.А. *Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90». Тезисы докладов.* – М.: НИФХИ, 2008. – С. 238.

33. M.V. Landau, M.L. Kaliya, A. Gutman, L.O. Kogan, M. Herskowitz, P.F. van den Oosterkamp. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 110 (1997) 315.
34. L. Leveles, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts. *J. Catal.* 218 (2003) 307.
35. L. Leveles, K. Seshan, J.A. Lercher, L. Lefferts. *J. Catal.* 218 (2003) 296.
36. C. Trionfetti, A. Agiral, J.G.E. Gardeniers, L. Lefferts, K. Seshan. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 4267.
37. C. Boyadjian, L. Lefferts, K. Seshan. *Appl. Catal. A*, 372 (2010) 167.
38. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. *Кинетика и катализ.* – 1989. – № 30. – С. 855.
39. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. *Кинетика и катализ.* – 1989. – № 30. – С. 860.
40. M.Yu. Sinev, Z.T. Fattakhova, V.I. Lomonosov and Yu.A. Gordienko. *J. Natural Gas Chem.*, 18 (2009) 273.
41. V. Lomonosov, Yu. Gordienko, Z. Fattakhova and M. Sinev. 9th Novel Gas Conversion Symposium, Lyon, France, May 30-June 3, 2010, Abstr. P. 207.
42. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. *Кинетика и катализ.* – 1987. – № 28. – С. 1376.
43. J.H. Lunsford. *Langmuir*, 5 (1989) 12.
44. M.Yu. Sinev. *Catal. Today*, 13 (1992) 561; *ibid.*, 24 (1995) 389.
45. M. Sinev, V. Arutyunov and A. Romanets. *Adv. Chem. Eng.*, 32 (2007) 167.
46. M.Yu. Sinev. *Russ. Phys. Chem. B*, 1 (2007) 329.
47. M.V. Landau, M.L. Kaliya, M. Herskowitz, P.F. Van den Oosterkamp and P.S.G. Bocqu . *CHEMTECH*, 26 (1996) 24.
48. S. Fuchs, L. Leveles, K. Seshan, L. Lefferts, A. Lemonidou and J.A. Lercher. *Topics in Catalysis*, 15 (2001) 169-174.
49. E.V. Kondratenko, S.A.R. Mulla, O.V. Buyevskaya and M. Baerns in: 5th International Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, Japan, September 25–30, 2005, p. 342 (Program, Abstracts).
50. E.V. Kondratenko and M.Yu. Sinev. *Appl. Catal. A: General*, 325 (2007) 353.
51. J.A. Labinger and K.C. Ott. *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2682.
52. H. Kung. *Adv. Catal.*, 40 (1994) 1.
53. E.A. Mamedov and V. Cortes Corberan. *Appl. Catal. A*. 127 (1995) 1.
54. S. Albonetti, F. Cavani and F. Trifir . *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 38 (1996) 413.
55. T.M. Blasco and J.M. L pez Nieto. *Appl. Catal. A*. 157 (1997) 117
56. M.Yu. Sinev, Z.T.Fattakhova, Yu.P.Tulenin, P.S.Stennikov and V.P.Vislovskii. *Catal. Today*, 81 (2003) 107.
57. E.M. Thorsteinson, T.P. Wilson, F.G. Young, P.H. Kasai. *J. Catal.*, 52 (1978) 116.
58. T. Ushikubo, H. Kinoshita and N. Watanabe, JP Patent Application 10-057813 A.
59. L.E. Bogan, A.M. Gaffney, S. Han, M.D. Heffner and R. Song, E P1254709(A2).
60. L.E. Bogan, S. Han, B.A. Jacobs, D.A. Bors, F.W. Kaiser, P.D. Klugherz, M. Lin, F.A.P. Cavalcanti and D.L. Zolotorofe, EP 1193240(A1).

ГЛУБИННОЕ АБИОГЕННОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЛЕЖЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В.Г. Кучеров (Королевский технологический университет г. Стокгольм,
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина)

Промышленная добыча нефти и природного газа ведется на протяжении более 170 лет, но проблема их происхождения до сих пор не ясна. Сегодня эта проблема перестала быть чисто научной. Для разработки реального сценария энергетического развития нашей цивилизации в текущем столетии необходимо объективно оценить имеющиеся запасы углеводородного сырья. Каковы запасы нефти и природного газа на нашей планете? Какой должна быть оптимальная стратегия разработки нефтегазовых месторождений? Ответы на эти вопросы невозможно получить без понимания природы механизмов происхождения углеводородов.

Полученные в течение последних десятилетий данные, такие как существование сверхгигантских месторождений нефти на глубине свыше 10 км (например, крупнейшее из найденных за последние десятилетия нефтяных месторождений лежит на глубине 10,7 км в Мексиканском заливе (*Tiber prospect*)); несоответствие между идентифицированными биогенными источниками и доказанными запасами углеводородов для большинства гигантских нефтегазовых месторождений, наличие крупных углеводородных залежей в кристаллическом фундаменте в отсутствие нефтематеринских свит могут быть объяснены только с точки зрения концепции глубинного абиогенного генезиса углеводородов. Концепция глубинного абиогенного происхождения углеводородов основана на представлениях о том, что их генезис происходит в мантийных очагах вследствие неорганического (абиогенного) синтеза. Согласно этой концепции, образовавшиеся в

глубине мантии Земли углеводороды по глубинным разломам мигрируют в земную кору и образуют месторождения углеводородов (рис. 1). Нефтегазоносность рассматривается как одно из проявлений природного процесса дегазации Земли, создавшего на ранних этапах ее гидросферу, атмосферу и биосферу. Развитие этой концепции тормозилось, главным образом, из-за отсутствия достоверных экспериментальных исследований, подтверждающих саму возможность абиогенного синтеза углеводородов в глубинных (мантийных) условиях. Появившиеся в последние годы результаты экспериментальных исследований позволяют говорить о том, что концепция абиогенного глубинного происхождения углеводородов превращается в стройную теорию, основанную на последних достижениях физики, химии и термодинамики.

Термобарические, окислительно-восстановительные условия и состав верхней мантии Земли

Современные представления о термобарических условиях Земли базируются на двух методах – сейсмографии и термобарометрии минералов. Сейсмологические данные, полученные как в результате землетрясений, так и в результате человеческой деятельности, используются в лабораторных экспериментах для моделирования прохождения сейсмических волн в конкретных минералах и разработки соответствующих моделей строения Земли. Геотермометрами и геобарометрами служат ксенолиты – минералы мантии, попавшие на поверхность во время активной вулканической деятельности. По их составу и структуре судят о свойствах материнской мантии, если минералы образцов ранее изучались в лабораториях и известны условия фазовых переходов, точек насыщения и т.д. Считается, что при мантийных температурах диффузия элементов между минералами происходит относительно быстро и состав обнаруживаемых пород отражает равновесное состояние. Некоторые обменные реакции мине-

ралов являются термочувствительными, другие барочувствительными.

Предполагается, что Земля состоит из нескольких отличающихся друг от друга своими физическими свойствами геосфер: коры, верхней и нижней мантии, внешнего и внутреннего ядра. Считается, что граница Мохо, где происходит резкий рост скоростей продольных и поперечных сейсмических волн и возрастание плотности вещества, отделяет земную кору от верхней мантии. Однако, это не совсем верно. Граница Мохо может не совпадать с границами земной коры. Правильнее сказать, что граница Мохо разделяет области различного химического состава: лёгкие кислые области земной коры и плотные ультраосновные мантийные. Под земной корой располагается твердый слой верхней мантии, который вместе с корой образует *литосферу*.

Исходя из данных по прочности и температуре плавления гранитов, базальтов и дунитов на разных глубинах в верхнем слое Земли, представленных Р. Аффеном и А. Джессопом (1963), на глубинах, в среднем, 60–250 км базальты могут быть расплавленными (гранитов там нет). Этот слой верхней мантии, содержащий расплавы легкоплавких компонент, распределенных в твердом скелете тугоплавких компонент, называется *астеносферой*. В отличие от литосферы астеносфера не обладает пределом прочности, и ее вещество может течь под действием даже очень малых избыточных давлений, хотя этот процесс из-за высокой вязкости астеносферного вещества развивается чрезвычайно медленно. Под континентами слой астеносферы занимает глубины, в среднем, 120–250 км, под океанами – 60–400 км, а под осями срединно-океанических хребтов подходит к поверхности дна. Вещество мантии представляет собой смесь растворов различных индивидуальных химических соединений, находящихся при одинаковом геостатическом давлении. При определенных условиях (изменение параметров состояния, перенасыщение) тот или иной компонент может выделяться в чистом виде (алмазы, пузырьки

газа). Термобарические условия верхней мантии представлены на рис. 2.

Современная наука считает, что литосфера разделена глубинными разломами, уходящими корнями в астеносферу, на блоки разной величины, которые перемещаются по разжиженному слою мантии относительно друг друга. А границы этих блоков, точнее пересечение этих границ, являются миграционными каналами, по которым мантийные флюиды поднимаются из глубины к поверхности.

Для оценки окислительно-восстановительных условий в геологии принято использовать такой параметр, как летучесть кислорода. Основными методами для вычисления летучести кислорода служат термодинамический расчет равновесий минералов с участием элементов переменной валентности и экспериментальное определение летучести кислорода отдельных минералов и пород в целом с помощью твердых электрохимических ячеек.

Для определения окислительно-восстановительных условий образования мантийных ксенолитов используются так называемые кислородные барометры или фугометры, построенные обычно на соотношении железа (II)/железа(III). Существуют две известные модели окислительно-восстановительной зональности мантии: первая – это модель Хаггерти и Томпкинс (1983), по которой с глубиной окисленность мантии растет, и вторая, противоположная ей, – Тэйлора и Грина (1989), по которой, наоборот, с глубиной окисленность падает. При этом следует отметить, что эти модели созданы, исходя из данных, полученных путем расчетов по шпинелевым кислородным барометрам. Если учесть еще неопределенности, связанные с возможностью превращений образцов ксенолитов во время выхода на поверхность и отличие образцов в вулканических каналах от аналогичных глубин стабильных областей, то использование монокристаллического магнетита, превращающегося в ходе эксперимента в железо кажется вполне адекватным для моделирования окислительно-восстановительных условий мантии.

А. Рингвуд предложил для вещества мантии минералогическую модель пиролита – смеси трех частей альпийского перидотита (оливин + 20 % пироксена) и одной части гавайского базальта. В пиролите содержится 45,16 % SiO₂, 37,47 % MgO, 8,04 FeO и 0,46 % Fe₂O₃, 3,54% Al₂O₃, 3,08 % CaO, 0,71 % TiO₂, 0,57 % Na₂O и т. д. В таблице 1 приведен компонентный состав пород верхней мантии, полученный в результате анализа изверженных мантийных пород. Наличие вюститита (FeO) позволяет говорить о возможности создания благоприятной восстановительной среды.

Таблица 1

Компонентный состав пород верхней мантии (Carlson et. al, 2005)

Компоненты	Породы, изверженные из под океанического дна	Породы, изверженные из под континентальной коры
SiO ₂	44,66	44,98
TiO ₂	0,01	0,08
Al ₂ O ₃	0,98	2,72
FeO	8,28	8,02
MgO	45,13	41,15
CaO	0,65	2,53
Прочие	0,29	0,52

Основные положения теории абиогенного глубинного происхождения углеводородов



Рис. 1. Основные положения теории абиогенного глубинного происхождения углеводородов

Термобарические условия в литосфере и астеносфере

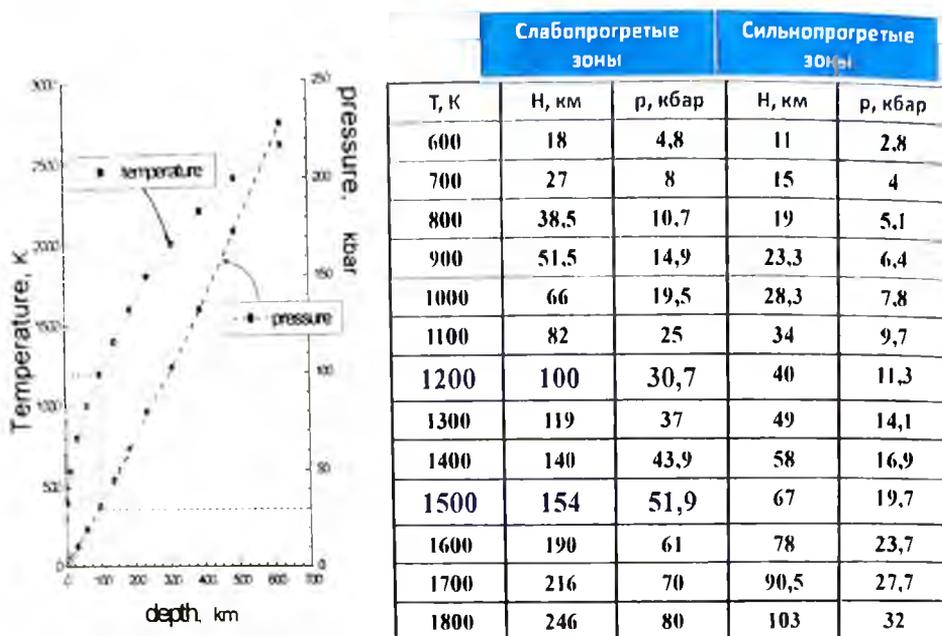


Рис. 2. Термобарические условия в литосфере и астеносфере

Результаты экспериментальных исследований абиогенного синтеза углеводородов при сверхвысоких параметрах состояния

Для синтеза углеводородов из неорганических веществ необходимы соответствующие термобарические условия, наличие доноров углерода и водорода и благоприятная восстановительная среда. Теоретические расчеты, основанные на методах современной термодинамики [1], показывают, что полимеризация углеводородов возможна при температуре 900–1700 °С и давлении 3–7 ГПа. Как следует из данных, приведенных выше, эти условия имеются в определенном слое верхней мантии Земли на глубинах 100–200 км. Как доноры углерода могут быть рассмотрены различные вещества: диоксид углерода (CO₂), графит, карбонаты (в частности, магнезит (MgCO₃)), как доноры водорода – вода и гидроксидные группы минералов. По данным современной науки в веществе мантии находится достаточное количество вышеперечисленных веществ [2–4], хотя количественные оценки их содержания значительно расходятся. Однако, количественное содержание веществ-доноров в

верхней мантии не играет существенной роли. Даже, исходя из нижнего предела содержания углерода в верхней мантии, равного 0,1 %, в работе [5] показано, что слой abiогенной нефти вокруг всей Земли может составлять 1 км, тогда как все открытые запасы нефти могли бы дать слой в несколько миллиметров.

Благоприятная восстановительная обстановка в мантийных условиях может создаваться наличием достаточного количества свободной, не связанной в металло-силикаты закиси железа (FeO) – вюстита. Наличие закиси железа в веществе мантии – общепризнанный факт. Анализ изверженных образцов (табл. 1) показывает наличие закиси железа в основных и ультраосновных породах верхней мантии в количестве нескольких процентов [6, 7].

Таким образом, благоприятные условия для abiогенного синтеза углеводородов могут возникать в основных и ультраосновных породах верхней мантии Земли с высоким содержанием вюстита при наличии достаточного количества веществ – доноров углерода и водорода. Возможная реакция синтеза в этом случае может выглядеть следующим образом: восстановленное вещество мантии + газы \rightarrow окисленное вещество мантии + углеводороды.

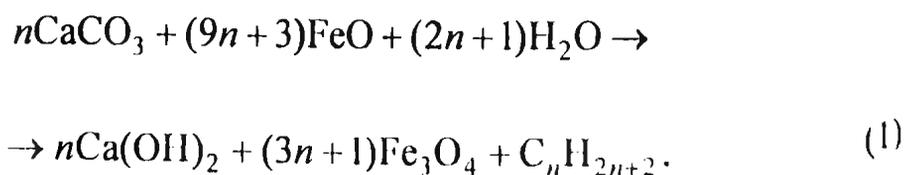
Первая попытка синтезировать углеводороды при термобарических условиях, соответствующих условиям верхней мантии, была предпринята в 1968 году [8]. Из смеси кварца, карбоната кальция, оксида железа (II) и воды при давлении до 7 ГПа и температурах 1400–2000 К была получена смесь углеводородов от метана до гексана. Однако, представленные в работе [8] результаты нельзя отнести к разряду достоверных из-за недостатков методики проведения эксперимента. Так, в ходе эксперимента не было достигнуто равновесие в реакционной камере, продукты реакции вступали в контакт с горячим воздухом, герметичность реакции не была обеспечена.

В 1999 г. группа китайских исследователей опубликовала работу по изучению превращений природных минералов (сидерит, исландский шпат, биотит, серпентин, оливин) при давлении около 1,5 ГПа

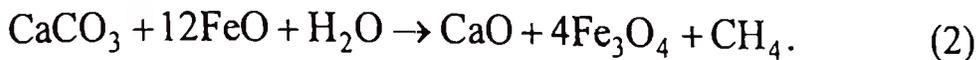
в температурном диапазоне 1100–1800 К [9]. В результате экспериментов была получена смесь углеводородов, состоящая из метана, этана и этена. Отсутствие методического описания определения термобарических параметров не позволяет оценить достоверность определения температуры и давления в этой серии экспериментов.

Интересные результаты представлены А.И. Чепуровым с соавторами [10]. При изучении процессов, связанных с синтезом алмазов, исследовались навески графита и воды при давлении 2,5 и 4 ГПа при температурах 1600 и 1900 К соответственно с использованием аппарата «разрезная сфера». Охлаждение полученных продуктов проводили в различных режимах – от быстрого (со скоростью 200 К/с (закалка)) до медленного (охлаждение в течение часа). Газохроматографический анализ газов показал наличие CH_4 , C_2H_2 и незначительного количества C_2H_4 – C_3H_8 . При медленном охлаждении в конечных продуктах наблюдались тяжелые углеводороды, которых не было в закаленных образцах.

Первые достоверные и воспроизводимые результаты по синтезу углеводородов в мантийных условиях были проведены группой российских ученых под руководством проф. В.Г. Кучерова в 1999–2002 гг. [11]. В этих экспериментах была использована аппаратура, позволяющая достигать химического равновесия при давлении до 5,0 ГПа и температуре до 1600 К при герметичности экспериментальных процессах на всех этапах. Исходными веществами для синтеза углеводородов служили химически чистые реактивы FeO , CaCO_3 и дважды дистиллированная вода. В результате была получена смесь углеводородов, сходная по своему составу с природными углеводородными системами. При этом была установлена следующая схема образования углеводородов при 3–5 ГПа и 1200–1500 К:



Группа американских исследователей [12] использовала аппаратуру высокого давления, позволяющую реализовать метод Рамановской спектроскопии в камере с алмазными наковальнями при лазерном нагреве. В результате экспериментов, где реагентами, как и в предыдущем случае, служили CaCO_3 , FeO и H_2O , при нагревании до 1700 К и давлении 7 ГПа *in-situ* было зафиксировано образование метана и была предложена следующая схема синтеза метана в мантийных условиях:



Сравнение результатов, указанных в реакциях (1) и (2), показывает их существенное различие. При одинаковых исходных веществах и сходных термобарических условиях были получены различные углеводороды: в первом случае сложная углеводородная смесь, во втором – метан. Отличие может быть объяснено тем, что во втором случае, в связи с очень малым объемом измерительной ячейки, количество других углеводородов, помимо метана, было незначительным и их невозможно было идентифицировать. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с чистым метаном с использованием аппаратуры высокого давления с алмазными наковальнями. Результаты экспериментов подтвердили возможность образования из метана более высокомолекулярных алканов – этана, пропана и бутана при изменении давления в диапазоне 2–5 ГПа в интервале температур 900–1500 К:

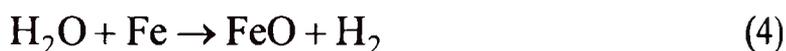


При этом относительные количества углеводородов, так же как и в предыдущих опытах, уменьшались с увеличением их молекулярных масс.

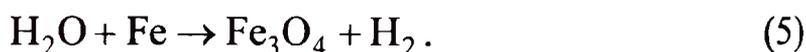
Дальнейшие исследования, проведенные автором данной статьи с соавторами на различном оборудовании высокого давления (КОНАК и «разрезная сфера») при термобарических условиях, соответствующим

щих мантийным, дали следующие результаты [13]. Хроматографические данные (табл. 2) позволяют говорить о том, что в результате экспериментов были синтезированы смеси углеводородов, похожие по своему составу на природный газ. При использовании CaCO_3 в качестве донора углерода содержание метана в полученной смеси соответствует составу природного («жирного») газа, богатого высокомолекулярными углеводородами (Вуктыльское месторождение). При использовании индивидуального углерода состав углеводородов соответствует составу «сухого» газа, в котором доминирует метан (Северо-Ставропольское месторождение). Сопоставление хроматографических данных с данными дифрактограмм позволили предположить следующие пути реакции синтеза углеводородов.

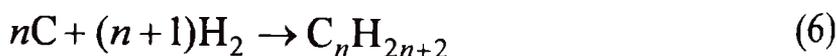
В случае закалки на первом этапе имеет место следующий процесс:



а в случае медленного охлаждения:



На втором этапе в обоих случаях можно предположить, что образование углеводородов из углерода и водорода происходит по схемам:



Причем, во время охлаждения происходит смещение равновесия реакции железа с водой в сторону образования водорода и более сильного окисления железа. Увеличение количества водорода в реакции (5) по сравнению с реакцией (4) приводит к появлению большего количества углеводородов в реакциях (6 и 7). Однако при очевидном влиянии времени закалки объяснение этого эффекта требует дальнейшего исследования.

Таблица 2

Синтезированный и природный газ	Концентрация, мол %					
	CH ₄	C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	C ₃ H ₈ /C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂
CaCO ₃ (104,5) + Fe(174?6) + H ₂ O (45,3), закалка	71,4	25,8	2,5	0,25	0	0
Вуктылское месторождение («жирный» газ)	73,8	8,7	3,9	18	–	0
C(21,3) + Fe(38,6) + H ₂ O(15,1), охлаждение 4 ч.	93,2	6,21	0,42	0,16	0	0
Северо-Ставропольское м-е («сухой» газ)	98,9	0,29	0,16	0,05	0	0,2

Таким образом, результаты экспериментальных исследований убедительно подтверждают возможность синтеза углеводородных систем, сходных по своему составу с природным газом, в мантийных условиях на глубинах 80–150 км. Если это так, то природный газ в составе мантийного флюида может поступать по глубинным разломам в фундамент и кору и аккумулироваться в ловушках. Этот процесс является одним из проявлений природного процесса дегазации Земли. Теория abiогенного глубинного генезиса углеводородов позволяет говорить о наличии в недрах Земли громадных, неисчерпаемых запасов углеводородов, дает возможность предложить новый подход к поиску и разработке месторождений углеводородов, пересмотреть структуру, размер и размещение мирового нефтегазового потенциала.

Литература

1. J.F. Kenney, V. Kutcherov, N. Bendiliani, and V. Alekseev (2002). The evolution of multicomponent systems at high pressure / Proc. Nat. Acad. Sci. 99:10976-10981.
2. Д.Е. Уайт, Г.А. Уоринг. Геохимия современных процессов. – М.: Мир, 1965. – 590 с.

3. M. Murakami, K. Hirose, H. Yurimoto, S. Nakashima, N. Takafuji (2002). Water in Earth's Lower Mantle / Science, 295:1885-1887.
4. M. Isshiki, t. Irifune, k. Hirose, s. Ono, y. Ohishi, t. Watanuki, e. Nishibori, m. Takata, m. Sakata (2004). Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle / nature, 427:60-62.
5. Двали М.Ф. О гипотезах неорганического происхождения нефти и об оценке перспектив нефтегазоносности с позиций этих гипотез: Тр. ВНИГРИ, вып. 27. – Л., 1968. – С. 120–127.
6. Йодлер Г.С. и Тилли К.Э. Происхождение базальтовых магм. – М.: Мир, 1965. – 416 с.
7. D.L. Anderson (1989). Composition of the Earth / Science, 243:367-370.
8. Чекалюк Э.Б., Бойко Г.Е., Бакуль В.Н. Проблемы сверхглубокого бурения на территории УССР Киев: Наукова Думка, 1968. – 186 с.
9. K. Weng, et al. (1999). Experimental study on hydrocarbon formation due to reaction between carbonates and water or water-bearing minerals in deep Earth / Chin. J. Geochem. 18(2)
10. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1997. – 198 с.
11. Kolesnikov A., Kutcherov V.G., Goncharov A.F. (2009). Methane-derived hydrocarbons produced under upper-mantle conditions / Nature Geosci. 2:566–570.
12. H.P. Scott, R.J. Hemley, H. Mao et al. (2004). Generation of methane in the Earth's mantle: In situ high pressure temperature measurements of carbonate reduction / Proc. Nat. Acad. Sci. 101(39): 14023–14026.
13. Кучеров В.Г., Колесников А.Ю., Дюжева Т.И. и др. Синтез сложных углеводородных систем при термобарических параметрах, соответствующих условиям верхней мантии: Докл. АН. – М., 2010. – № 433(3). – С. 361–364.

ГИДРАТЫ ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ: СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

В.А. Истомин (ООО Газпром ВНИИГАЗ)

Газовые гидраты – твердые кристаллические соединения, образующиеся при определенных термобарических условиях из воды (водного раствора), льда, водяных паров и низкомолекулярных газов (в том числе, компонентов природных газов – от метана до неопентана, а также азота, диоксида углерода и сероводорода). По внешнему виду напоминают лед или снег. Относятся к клатратным соединениям: образуется льдоподобный каркас из молекул воды, в котором имеются полости молекулярного размера, эти полости полностью или частично заполняются молекулами газов. Открыты гидраты более 200 лет назад. Их кристаллическая структура установлена в 50-е годы прошлого века рентгеноструктурными и нейтронографическими методами. Для газовой промышленности представляют интерес, в основном, две кубические структуры гидратов (называемые структурами I и II).

Область термодинамической стабильности гидратов природных газов охватывает как отрицательные, так и положительные температуры (по Цельсию). При умеренных давлениях (до 15–20 МПа) газовые гидраты природных газов в системах сбора и промысловой подготовки газа существуют вплоть до температуры плюс 20–25 градусов Цельсия. Интересное направление чисто научных исследований – изучение термодинамики газовых гидратов при высоких и сверхвысоких давлениях (несколько десятков и килобар); пионерами в этом направлении являлись российские химики. Так, при высоких давлениях некоторые газовые гидраты существуют даже при температурах выше 100 °С.

Газовые гидраты подразделяют обычно на:

1) *природные гидраты*, то есть скопления гидратов и их залежи на суше и в морских осадках. Природные газовые гидраты сейчас интенсивно изучаются во всем мире как возможный энергетический ресурс (нетрадиционный источник углеводородов), особенно это относится к странам Юго-восточной Азии (Япония, Китай, Корея);

2) *техногенные гидраты*. Речь идет о гидратообразовании в шлейфах, стволах скважин, УКПГ, газопроводах, а также о специально образованных гидратах для технологических целей.

Какие вопросы продолжают изучаться в последние годы?

1. Термодинамика и кинетика образования и разложения гидратов в свободном объеме и в пористой среде с использованием современных инструментальных методик (ЯМР, калориметрия, спектроскопия КР, использование синхротронного излучения и др.). На наш взгляд, наиболее интересным аспектом здесь является изучение кинетических закономерностей с выявлением метастабильных состояний газовых гидратов как при образовании, так и при разложении.

2. Проводится расчетное моделирование процессов образования и разложения гидратов методами статистической термодинамики, молекулярной динамики, решеточной динамики, а в последнее время начинают активнее использоваться квантово-химические методы.

3. Гидраты в природных условиях исследуются главным образом геофизическими методами; используется также метод отбора гидратов в придонных осадках.

Отметим основные направления современных исследований в технологиях газовых гидратов:

1. Совершенствование и разработка новых технологий предупреждения гидратообразования в системах сбора и промысловой подготовки газа.

2. Разработка технологий добычи газа из газовых гидратов.

3. Разработка технологий транспортировки природного и попутного нефтяного газа в гидратном состоянии.

4. Решение технических проблем бурения и эксплуатации скважин в толще мерзлых пород.

5. Исследование возможности использования газогидратных скоплений в криолитозоне для локального газоснабжения.

6. Разработка технологий разделения газов, основанных на процессах гидратообразования.

7. Разработка технологий опреснения морской воды с применением газовых гидратов.

8. Разработка технологий утилизации CO_2 , основанных на переводе CO_2 в гидратную форму и захоронение гидрата CO_2 на дне морей и в криолитозоне.

9. Оценка эмиссии метана и CO_2 в атмосферу при глобальном потеплении с учетом процессов образования и разложения природных гидратов.

В докладе рассмотреть все эти вопросы не представляется возможным, поэтому мы, в основном, остановимся на вопросах предупреждения техногенного гидратообразования, а также на перспективных газогидратных технологиях для целей газовой промышленности.

Где происходит или может происходить техногенное гидратообразование?

1. В призабойной зоне пласта. Это довольно редкое явление, наблюдалось впервые в начальный период разработки Мессояхского газ-газогидратного месторождения (1968 г.). В настоящее время подобное явление возможно с началом освоения надсеноманских (туронских) залежей месторождений Западной Сибири, а в перспективе при освоении ряда месторождений Восточной Сибири (например, Чандинского месторождения).

2. В стволах газовых, газоконденсатных и газонефтяных скважин. Это достаточно редкое явление для эксплуатационных скважин (по-

скольку, по возможности, подбираются «безгидратные режимы» эксплуатации скважин), но весьма характерное явление при газодинамических исследованиях скважин.

3. В нагнетательных скважинах (например, при водогазовом воздействии). В последние годы такое технологическое осложнение имело место при реализации водогазового воздействия на нефтяных месторождениях ОАО РИТЕК.

4. В системах внутрипромыслового сбора продукции скважин. Это технологическое осложнение типовое для газовых и газоконденсатных месторождений Западной Сибири.

5. В технологических процессах осушки газа (при дросселировании газа в аппаратах воздушного охлаждения «сырого» газа).

6. В низкотемпературных процессах обработки газов газоконденсатных месторождений.

7. При магистральном транспорте природного газа (если магистральный газ, по каким-либо причинам, был недоосушен или же после гидравлических испытаний трубопроводов) с образованием гидратной пробки в трубопроводе. Явление достаточно редкое. В последние годы (2004 г.) образование гидратной пробки имело место на предприятии Ахема (Литва) в технологическом газопроводе после его гидравлических испытаний.

8. При транспорте ШФЛУ и углеводородного конденсата.

9. В газораспределительных системах в узлах редуцирования газа (несмотря на то что газ осушен, гидратообразование может иметь место из-за резкого локального охлаждения газа на стадии его изотропного расширения).

*Как предупреждают гидратообразование
в газопромысловых системах?*

1. Выбором, по возможности, безгидратных режимов эксплуатации промысловых систем.

2. Использованием термодинамических ингибиторов (концентрированных растворов метанола и гликолей). Это типовое решение. В России используется практически только метанол. За рубежом при ингибировании морских газопроводов используется этиленгликоль.

3. Применением новых низкодозируемых ингибиторов, в том числе кинетических ингибиторов гидратообразования (водорастворимых полимерных композиций). В основном речь идет о стабильных термобарических условиях с небольшим «заходом» в гидратную область фазовой диаграммы, что может реализовываться в морских газопроводах «сырого» газа.

Методы сокращения эксплуатационных затрат по предупреждению гидратообразования в газопромысловых системах на российских месторождениях:

1. Вторичное использование отработанного метанола, а также применение рециркуляционных технологий (отдувка метанола в газовую фазу). Эти технологии в настоящее время реализованы на многих газоконденсатных месторождениях.

2. Регенерация водометанольного раствора низкой концентрации методом ректификации.

3. Автоматизация технологических процессов подачи и распределения ингибиторов. В последние годы это весьма активно развиваемое направление в ОАО «Газпром».

4. Разработка рентабельных технологий малотоннажного производства метанола из природного газа непосредственно в промышленных условиях. Технология малотоннажного производства метанола реализована в ОАО НОВАТЭК на Юрхаровском промысле (две промышленные установки, номинальной производительностью 12 и 40 тыс. тонн в год).

Подробнее остановимся на рециркуляционных технологиях применения летучего ингибитора гидратов – метанола, которые в последние двадцать лет стали типовыми технологическими процессами

для установок промышленной подготовки газа газоконденсатных месторождений.

С развитием масштабов добычи газа в России и вводом новых газовых и газоконденсатных месторождений, преимущественно в районах Крайнего Севера, возрастает и потребление ингибитора гидратообразования – метанола. На текущий момент потребность в метаноле в ОАО «Газпром» достигает 400 тыс. т/год. Для сравнения: у независимого производителя газа – ОАО НОВАТЭК – потребление метанола приближается к 40 тыс. т/год. Рост потребления метанола сопровождается увеличением его стоимости. В последнее время метанол на российском рынке предлагается на уровне 12–13 тыс. рублей и более за тонну (в р-не Нового Уренгоя). Доставка метанола на отдаленные промыслы Крайнего Севера (Юрхаровское ГКМ, месторождения п-ва Ямал и др.) увеличивает его стоимость в полтора-два раза. Поэтому вопросы сокращения расхода метанола, а в некоторых случаях развитие собственных мощностей по производству метанола в непосредственной близости от потребителей (в районах газодобычи), представляются актуальными.

Особенностью начального периода эксплуатации установок низкотемпературной сепарации (НТС) в Западной Сибири являются достаточно высокие температуры газа на устьях скважин и отсутствие необходимости в ингибировании систем промышленного сбора газа. Температура газа во входном сепараторе, как правило, превышала плюс 25 °С. Тогда как при давлении во входном сепараторе 12,0–12,5 МПа температура начала гидратообразования для валанжинского и ачимовского газов оказывается ниже плюс 2 °С.

Разработка отечественных технологий оптимального применения метанола на установках НТС Уренгойского НКМ начата сразу после ввода в эксплуатацию валанжинских залежей и обнаружения высоких концентраций метанола в низкотемпературных сепараторах и разделителях. Специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и ООО «Газпром добыча Уренгой» на основе проведенного в ООО «Газпром

ВНИИГАЗ» детального анализа физико-химических особенностей распределения по фазам летучего и растворимого в углеводородном конденсате ингибитора гидратов – метанола впервые была поставлена и решена задача оптимизации расхода метанола посредством рециркуляции потоков ВМР на одной и той же технологической линии подготовки газа (см. технологическую схему на рис. 1). Здесь использован эффект высокой растворимости паров метанола (метанолосодержания) в газовой фазе уже при температурах выше плюс 15–20 °С (напомним, что температура газа во входном сепараторе в начальный период эксплуатации, как правило, превышает 25 °С) и существенно нелинейный характер зависимости растворимости метанола в сжатом газе от давления. В рециркуляционных и отдувочных технологиях метанол испаряется из ВМР в голове технологического процесса и конденсируется в низкотемпературном узле установки. Тем самым метанол многократно рециркулирует, предупреждая гидратообразование на установке низкотемпературной сепарации. При этом «свежий» метанол вводится в систему подготовки газа только «на подпитку» для компенсации его технологических потерь с газом сепарации и с нестабильным углеводородным конденсатом. Позже аналогичная технология была разработана во Французском институте нефти (процесс Ифпексол).

На схематической технологической схеме НТС с промежуточным сепаратором (рис. 1) приведены потоки водного раствора летучего ингибитора. Здесь ВМР из низкотемпературного разделителя подается в теплообменник перед промежуточной ступенью сепарации, а ВМР из промежуточного сепаратора поступает на отдувку во входной сепаратор-десорбер.

Эта технология была представлена в изобретении по патенту РФ № 1350447. В данном случае мы имеем два контура рециркуляции метанола как летучего ингибитора (из-за наличия в схеме промежуточного сепаратора).

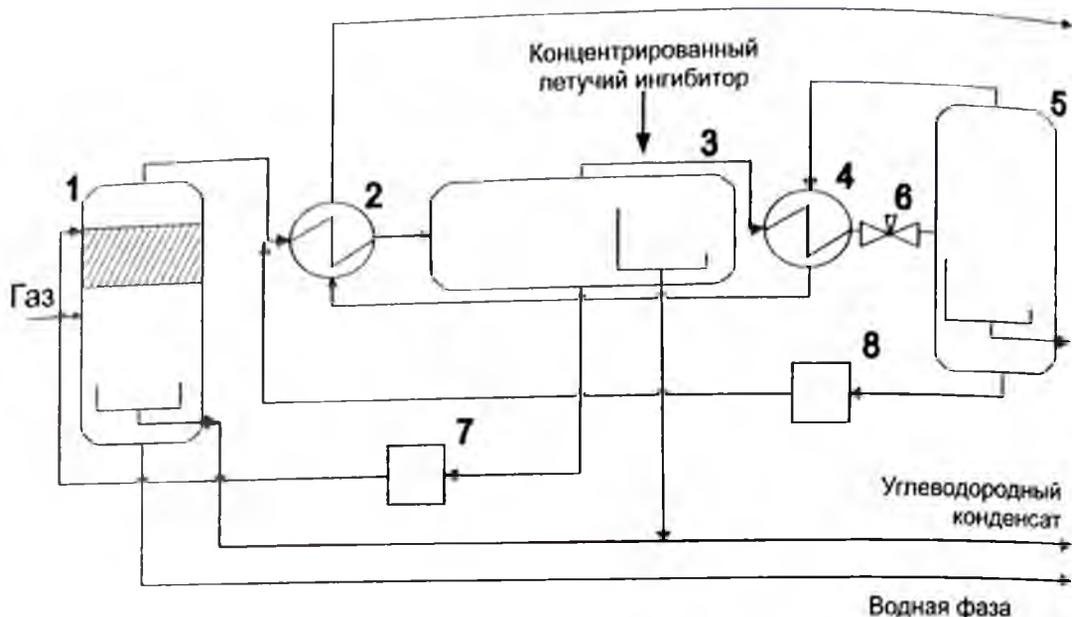


Рис. 1. Технология прямоточно-противоточной рециркуляции метанола по патенту РФ № 1350447 (концентрированный метанол подается в линию перед теплообменником 4):

1 – сепаратор первой ступени С-1; 2, 4 – рекуперативные теплообменники; 3 – промежуточный сепаратор; 5 – низкотемпературный сепаратор С-2; 6 – дроссель, 7, 8 – насосы ВМР

Имеются варианты рассматриваемой технологии, например, одновременная подача потоков ВМР из низкотемпературного и промежуточного сепараторов (точнее, разделителей) в десорбер-сепаратор и др. Реализация того или иного варианта определяется массообменной эффективностью процесса десорбции метанола. Сепаратор и десорбер могут быть как отдельными аппаратами, так и объединенными в один аппарат – десорбер-сепаратор (также роль десорбера-сепаратора может выполнять модернизированный входной сепаратор С-1, верх которого дополняется массообменной секцией). Массообменная секция десорбера конструктивно может быть исполнена в виде массообменных тарелок либо в виде насадки (использование регулярной насадки представляется в настоящее время наиболее перспективной).

В случае технологической схемы НТС с двухступенчатой сепарацией (т.е. отсутствия промежуточного сепаратора) технология рециркуляции метанола (рис. 1) упрощается и переходит из двухконтурной в одноконтурную. В отсутствие десорбера (десорбционной секции)

технология рециркуляции ВМР также переходит в одноконтурную: подача ВМР из низкотемпературного сепаратора осуществляется перед теплообменником Т-1, то есть десорбция (отдувка) метанола из ВМР осуществляется непосредственно в Т-1, а ВМР с низкой концентрацией метанола из промежуточного сепаратора утилизируется. Такое техническое решение реализовывалось первоначально на УКПГ 5В и 8В Уренгойского НГКМ еще в конце 80-х годов. С учетом имевшегося «запаса по дроссель-эффекту» использовался теплый режим теплообменника Т-1 (т.е. теплообменник Т-1 практически байпасировался). По проведенному тогда анализу промысловых данных эффективность отдувки в теплообменнике Т-1 составляла не менее одной теоретической ступени контакта (возможно даже несколько выше из-за различия в скоростях жидкой и газовой фаз).

Технология рециркуляции и отдувки метанола допускает ряд модификаций. Реализации тех или иных модификаций определяется организационно-техническими возможностями и экономическими расчетами. Опыт эксплуатации сепаратора-десорбера на УКПГ-2В Уренгойского НГКМ позволил рекомендовать технологию отдувки метанола в качестве типового проектного решения при обустройстве валанжинской залежи Ен-Яхинского НГКМ (УКПГ-11В, эксплуатируется с 2004 г.). На этой установке НТС, в отличие от других валанжинских УКПГ в технологическую схему уже на стадии технологического проектирования были включены специализированные тарельчатые аппараты – десорберы-сепараторы. Также эта технология была рекомендована и реализуется для ачимовских УКПГ.

Теперь обсудим модификации отдувочных метанольных технологий применительно к валанжинским УКПГ в компрессорный период их эксплуатации (т.е. на поздней и завершающей стадиях эксплуатации газоконденсатного месторождения).

На поздней стадии (например, при текущих термобарических режимах работы валанжинских УКПГ Уренгойского НГКМ) рассмотренный выше вариант отдувочных технологий ингибирования УНТС

теряет свою эффективность из-за повышения концентрации метанола в водной фазе во входных сепараторах (и увеличения, тем самым, количества паров метанола в отдувочном газе). Таким образом, в ходе эксплуатации установок НТС постепенно происходит снижение эффективности процесса отдувки метанола из его водного раствора (ВМР), что связано с возрастанием концентрации метанола в водной фазе во входном сепараторе. Поэтому с целью утилизации метанола из ВМР достаточно низких концентраций, отделяемого на первой степени сепарации, проектировщики часто ставят вопрос о строительстве на УКПГ установки регенерации метанола из ВМР низких концентраций методом ректификации. В связи с тем, что в ВМР присутствуют соли (из-за смешения с пластовой минерализованной водой), в технологии регенерации таких растворов методом ректификации имеется несколько осложняющих моментов.

В то же время, после подключения ДКС в голове технологического процесса УНТС появляется новая возможность для утилизации и отдувки метанола без строительства установки регенерации метанола методом ректификации. В ООО «Газпром добыча Уренгой» совместно с ООО «Газпром ВНИИГАЗ» разработали новую модификацию технологии отдувки метанола – технологический процесс «Оптимет» (рис. 2). Отличие технологической схемы по рис. 2 от схемы по рис. 1 состоит в том, что на отдувку подается ВМР не только с последующих, но и с предыдущей ступени сепарации (в данном случае – из входного сепаратора, куда поступает ВМР из шлейфов кустов скважин). Особенности практической реализации разработанной технологической схемы состоят в подборе оптимального количества отдувочного газа, поступающего в десорбер в зависимости от его температуры при заданном количестве ВМР и концентрации метанола в нем. Наличие оптимума связано с тем, что при достаточно высокой температуре отдувочного газа (выше 70–75 °С) из-за недонасыщенности горячего потока газа по влаге, весь ВМР (т.е. и вода и метанол) может испариться в газовую фазу. Поэтому, помимо регулирования

количества отдувочного газа, для компенсации эффекта испарения воды в технологию по схеме рис. 2 дополнительно введен контур рециркуляции ВМР на технологическом участке десорбер-сепаратор-промежуточный сепаратор.

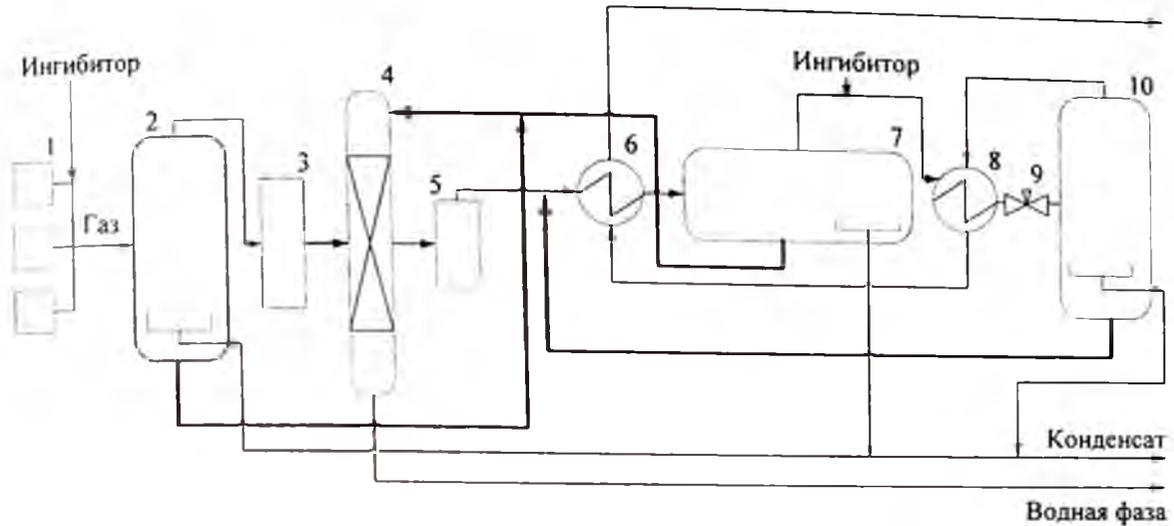


Рис. 2. Технология «Оптимет» рециркуляции потоков ВМР с отдувкой метанола в десорбере-сепараторе на горячем потоке газа после ДКС:
 1 – кусты газоконденсатных скважин; 2 – первичный сепаратор; 3 – дожимная компрессорная станция; 4 – десорбер; 5 – аппарат воздушного охлаждения газа; 6, 8 – теплообменники «газ-газ»; 7 – промежуточный сепаратор; 9 – дроссель; 10 – конечной низкотемпературный сепаратор

Таким образом, в принципиальном отношении технология «Оптимет» и её модификации применимы для любой низкотемпературной технологии промышленной подготовки газа газоконденсатных залежей при подключении ДКС в голове технологического процесса. Важно отметить гибкость данной технологии, то есть ее способность адекватно реагировать на изменения параметров работы УКПГ. Отметим еще раз, что на поздней стадии разработки валанжинских залежей альтернативной «Оптимету» технологией является регенерация метанола из ВМР низких концентраций (ниже 20 масс. %). Выбор того или иного варианта обусловлен технико-экономическими показателями и организационно-техническими причинами.

Подведем итоги вышеприведенного анализа рециркуляционных и отдувочных технологий применения летучего ингибитора гидратообразования – метанола на газоконденсатных месторождениях.

1. Рассмотренные технологии направлены, прежде всего, на резкое сокращение потерь метанола с водной фазой (в благоприятных случаях сводя их практически к нулю). Это означает, что в определенных случаях можно отказаться от регенерации насыщенного раствора ВМР по методу ректификации, а процесс отдувки метанола из ВМР можно рассматривать как «саморегенерацию» метанола в газовом потоке. В отличие от энергетически затратного процесса ректификации, для процесса отдувки требуются только насосы для перекачки ВМР, а дополнительные потери эксергии газового потока при этом минимальны (отметим, что испарение-конденсация паров метанола идут с частичной рекуперацией теплоты).

2. Десорбер-сепаратор для отдувки метанола из ВМР может быть оформлен как тарельчатый, так и насадочный аппарат. Как показывают технологические расчеты, количество теоретических ступеней массообмена (ТСМ) в десорбере должно быть на уровне 2,0–2,5. В благоприятных случаях может оказаться достаточным 1,0–1,5 ТСМ.

3. При подключении ДКС в голове технологического процесса НТС при подаче метанола на кусты скважин возможна эффективная организация процесса отдувки метанола на горячем потоке газа, где десорбер и устанавливается. При повышении температуры отдувочного газа возникает необходимость в элиминации паразитного эффекта – испарения в газ из ВМР и влаги, наряду с метанолом. В таком случае технология отдувки дополняется рециклом ВМР с промежуточного сепаратора. Технологический процесс получил название «Оптимет». При концентрации метанола в ВМР во входном сепараторе, по крайней мере, до 20 масс. % технология «Оптимет» имеет лучшие технико-экономические показатели, чем непосредственно регенерация ВМР из входного сепаратора методом ректификации.

4. Понижение температурного уровня процесса (имеются в виду промышленные версии технологических процессов типа НТСР на температурном уровне до (-50) – $(-60$ °С), направленные на практически полное извлечение в промышленных условиях углеводородов C_{3+} , а также значительной части этана) естественным образом приводит к сокращению потерь метанола с газом сепарации и с углеводородным конденсатом. Таким образом, эффективность рециркуляционной технологии применения метанола возрастает при понижении температуры в конечном сепараторе. Использование детандер-компрессорных технологий также способствует повышению эффективности рециркуляционных технологий (из-за некоторого понижения температурного уровня процесса, а также понижения рабочего давления в низкотемпературном сепараторе до уровня давления максимальной конденсации метанола).

Теперь перейдем к краткому обсуждению газогидратных технологий как актуальному направлению технологического развития газовой промышленности. Прежде всего, речь идет о переводе природного газа в твердое газогидратное состояние для его последующей транспортировки. В настоящее время подобные технологии развиваются, главным образом, в Японии, однако специалисты ОАО «Газпром» их тщательно отслеживают.

Отметим существенные физико-химические особенности гидратов с точки зрения реализации газогидратных технологий (ГГТ):

- большой объем газа в единице объема гидрата (до $160 \text{ м}^3/\text{м}^3$);
- создание высокого давления при разложении газогидрата;
- производства холода при разложении гидрата;
- принципиальные возможности процесса гидратообразования для разделения газовых смесей, изотопов, концентрирования водных растворов.

Все эти особенности ранее были использованы в значительных патентных проработках (более 500 ед.)

Разумеется, что ГГТ не имеют принципиальных преимуществ по

сравнению с традиционными физико-химическими технологиями, но, тем не менее, они могут занять свои локальные технологические ниши. В газовой промышленности газогидратные технологии принципиально могут быть использованы:

1. Для разработки малых и средних месторождений природного газа, нерентабельных при других методах.
2. При разработке месторождений для целей местного газоснабжения.
3. При разработке шельфовых газоносных провинций.
4. Для утилизации попутного газа нефтяных месторождений.
5. Для небольших газогидратных ПХГ (нивелирование локальных пиковых нагрузок газопотребления).

При оптимизации подобных технологий важно детальное изучение процессов разложения газовых гидратов с образованием метастабильных состояний. Здесь отметим только эффекты самоконсервации и принудительной консервации газовых гидратов, которые были открыты отечественными специалистами.

1. *Самоконсервация* газового гидрата – замедление разложения гидрата при отрицательной температуре (по Цельсию) и атмосферном давлении за счет образования на поверхности гидрата слоя льда (термодинамически стабильного при заданных условиях).

2. *Консервация гидрата* – замедление разложения гидрата при положительных и отрицательных (по Цельсию) температурах при различных давлениях с образованием поверхностного слоя другого гидрата (термодинамически стабильного при заданных термобарических условиях).

Использование этих эффектов в принципе позволяет оптимизировать технологии транспорта газа в газогидратном состоянии.

Литература

1. *Истомин В.А., Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И.* Направления современных исследований газовых гидратов//Газохимия. – 2009. – № 1(5). – С. 56–63.
2. *Ланчаков Г.А., Ставицкий В.А., Цветков В.А.* и др. Опыт применения технологий предупреждения гидратообразования на северных газовых и газоконденсатных месторождениях России: Сб. «Проблемы освоения месторождений Уренгойского комплекса». – М.: Недра, 2008. – С. 109–121.
3. *Мельников В.Б. Истомин В.А.* Промысловый сбор и переработка газа и газового конденсата//Газовая промышленность. – 2010. – № 644. – С. 67–71.
4. *Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И., Поденок С.Е., Истомин В.А.* Гидратные технологии для газификации районов России//Газовая промышленность. – 2009. – № 640. – С. 75–79.
5. *Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И.* Анализ конкурентных преимуществ газогидратных технологий в газовой промышленности: Сб. ВНИИГаза «Аналитик», 2010. – С. 4–27.
6. *Mel'nikov V.P., Nesterov A.N., Reshetnikov A.V., Istomin V.A., Kwon V.G.* Stability and growth of Gas Hydrates below the ice-hydrate-gas-equilibrium line on the P-T- phase diagram, Chem. Eng. Sci, v.65 (2010), pp. 906-914.
7. *Istomin V.A., Kvon V.G., Dolgaev S.I., Nesterov A., Reshetnikov A., Chuvilin E.*, Metastability in gas hydrates formation and decomposition, // Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011), Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17–21, 2011; 11p.
8. *Истомин В.А., Нестеров А.Н., Чувилин Е.М.* и др. Разложение гидратов различных газов при температурах ниже 273 К//Газохимия. – 2008. – № 1. – С. 30–44.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГАЗОХИМИИ

Труды Московского семинара по газохимии
2011–2012 гг.

Редактор *Л.А. Суаридзе*
Компьютерная верстка *И.В. Севалкина*

Подписано в печать 16.02.2012. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п.л. 15,0. Тираж 200 экз. Заказ № 49

Издательский центр
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
Ленинский просп., 65
Тел./Факс: 8(499)233-95-44