

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

Труды Московского семинара
по газохимии 2012 – 2013 гг.
Выпуск 7

**ГАЗОХИМИЯ;
СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ В XXI ВЕКЕ**

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

Москва 2014

УДК 622.276.53

А43

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

Газохимия: состояние и пути развития в XXI веке //Труды Московского Семинара по газохимии 2012 – 2013 гг. Под редакцией А.И. Владимирова и А.Л. Лapidуса. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2014. – 140 с.

Сборник является седьмым выпуском, посвященным работе московского научного семинара по газохимии в 2012 и 2013 гг., по традиции отражающий итоги очередных двух лет работы семинара.

Настоящий сборник научных трудов содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии в 2012-2013 годах. Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина (руководитель – заведующий кафедрой газохимии чл.-корр. РАН А.Л. Лapidус).

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.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие (Владимиров А.И., Лапидус А.Л.)	4
Современное состояние и перспективы развития мировой и отечественной нефтегазохимической промышленности (Брагинский О.Б., Центральный экономико-математический институт РАН)	6
Новые технические решения освоения нетрадиционных трудноизвлекаемых источников углеводородного сырья (Крейнин Е.В.)	28
Перспективы добычи и направления переработки углеводородного сырья северных месторождений Тюменской области (Ишмурзин А.В., Лебедев Ю. В., Управление по переработке газа, газового конденсата, нефти ОАО «Газпром»)	52
Новые направления в окислительной конверсии природных и попутных газов (Арутюнов В. С., Институт химической физики имени Н.Н.Семёнова РАН)	59
Переработка углей в газообразные и жидкие топлива: состояние и перспективы (Малолетнев А. С., Наумов К.И., Московский государственный горный университет)	75
Модульные энерготехнологические установки «Энергосинтоп» (Лишинер И.И., Малова О.В., Толчинский Л.С., Объединенный институт высоких температур РАН)	90
Мембранное разделение газовых смесей: современное состояние и перспективы разработки мембран и процессов (Тепляков В. В., Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН)	110
Перспективные направления развития газохимии (Лапидус А.Л., Голубева И.А., РГУ нефти и газа имени И.М.Губкина)	135

Предисловие

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные в 2012-2013 гг. на Московском семинаре по газохимии, действующем в Российском государственном университете нефти и газа им. И.М. Губкина более 14 лет.

Тематика докладов, заслушанных на семинаре в последние два года, во многом отразила тот переломный период, который сегодня переживает нефтегазовая промышленность нашей страны – по целому ряду позиций складываются уникальные возможности, связанные с системой взаимодействия топливно-энергетического комплекса с индустрией химической переработки углеводородного сырья в продукты потребления. Эта кооперация, по-видимому, явится основой для создания "газохимических кластеров", запланированных на ближайшие годы. Нефтяная промышленность вступает в фазу стабилизации объемов добычи. Газовая промышленность должна перейти к разработке огромных ресурсов природного газа на полуострове Ямал, в Восточной Сибири и Якутии, на Дальнем Востоке и шельфе.

Производство химической продукции с повышенной добавленной стоимостью на основе перечисленных выше ресурсов может стать решающим для развития экономики России.

Многие вопросы, связанные с квалифицированной химической переработкой углеводородных газов, обсуждались на заседаниях научного семинара в последние два года. Учитывая, что многие из перечисленных месторождений характеризуются высоким содержанием в газах гелия и этана, исключительно важным является разработка и внедрение современных методов разделения газов, этой проблеме был посвящен доклад, рассматривающий перспективный метод мембранного разделения газовых смесей, его современное состояние и перспективы разработки мембран и процессов

Были рассмотрены проблемы и перспективы развития процессов "газ в жидкость" (GTL), предусматривающих получение жидких моторных топлив (бензинов, дизельных и реактивных) из природного газа, в том числе опытно-промышленные установки GTL для переработки углеводородных газов. На семинаре были обсуждены новые направления окислительной конверсии природных и попутных газов. Эти проблемы были рассмотрены наиболее широко в докладе "Современное состояние и перспективы развития мировой и отечественной нефтегазохимической промышленности".

Горячая дискуссия развернулась на семинаре при обсуждении вопросов, связанных с получением на основе газового и угольного сырья различных видов альтернативных топлив. Рассматривалось освоение нетрадиционных ресурсов углеводородного сырья: уголь и угольный метан,

сланцевый газ, газовые гидраты, газ плотных песчаников, горючие сланцы, тяжелые нефти и битумы

Представители Газпрома осветили перспективы добычи и направленной переработки углеводородного сырья северных месторождений Тюменской области, что вызвало большой интерес аудитории.

Академик РАН Каторгин Б.И. и член-корр. РАН Стороженко П.А. в своих докладах рассказали о применении продуктов газохимии в ракетных двигательных установках, для космических ракет и специальной техники, о научных разработках материалов, без которых невозможно обойтись в современной авиации и космонавтике, об исследованиях в таких перспективных областях, как водородная и солнечная энергетика. Несмотря на то, что участники семинара работают над различными проблемами газохимии, вопросы, задаваемые ими докладчикам, свидетельствовали об интересе их к прослушанному материалу и о глубоком понимании многих тонких нюансов исследований, проведенных под руководством докладчиков, что свидетельствует о высоком профессиональном уровне и эрудиции участников семинара.

Этот сборник научных трудов – седьмой за 14-летний период работы семинара. Как и предыдущие сборники, он включает доклады, заслушанные на семинаре в течение очередных двух лет его работы. Авторы докладов – ведущие ученые, работающие в области газохимии в академических, отраслевых и учебных институтах страны, руководители и сотрудники 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
Зав.кафедрой газохимии

(проф. А.И. Владимиров)
(чл.-корр. РАН А.Л. Лапидус)

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ И ОТЕЧЕСТВЕННОЙ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ*

Брагинский О.Б. (ЦЭМИ РАН)

Нефтегазохимическая промышленность является связующим звеном между нефтегазовым комплексом и перерабатывающими отраслями. Развитие этой отрасли важно для многих стран, но особенно для стран с большой долей сырьевого сектора, когда благодаря развитию нефтегазохимии стране удастся осуществить заметные сдвиги в структуре национальной экономики в сторону высокотехнологичных перерабатывающих отраслей.

Современная мировая нефтегазохимия, получившая широкое развитие во многих странах мира, является выгодным бизнесом. Если бы это было не так, то нефтегазохимические производства не возникали «как грибы после дождя» во многих странах мира. Крупнейшие нефтегазовые компании мира имеют в своем составе нефтегазохимические сектора, так называемые «нефтехимические крылья», которые по масштабам производства нефтегазохимической продукции превосходят аналогичные показатели крупнейших химических фирм. Более того, в период потрясений на мировом рынке нефти (например, резкое падение цены нефти) нефтегазовые компании за счет увеличения выпуска нефтегазохимической продукции частично компенсируют потери от снижения цены нефти.

Нефтегазохимическая промышленность имеет большой экономический, социальный, экологический эффект. Об экономическом эффекте свидетельствуют показатели рентабельности производства нефтегазохимической продукции. Социальный эффект заключается в том, что при развитии нефтегазохимии создаются новые высокотехнологичные рабочие места, причем не только в самой подотрасли, но и в обеспечивающих и потребляющих продукцию нефтегазохимии отраслях (мультипликативный эффект). Практика показывает, что создание одного рабочего места в нефтегазохимической промышленности обеспечивает создание двух новых рабочих мест в смежных отраслях. Экологический эффект достигается благодаря тому, что в производстве нефтегазохимической продукции используются малоотходные и даже безотходные технологии, а отдельные виды продукции нефтегазохимии используются для очистки воды, воздуха и других элементов окружающей среды.

Нефтегазохимическая продукция – важнейший элемент инноваций, помогающих решать проблемы в энергетике и других отраслях экономики.

Для мировой нефтегазохимической промышленности характерными являются такие черты, как: глобализация, консолидация, постоянная технологическая модернизация, высокие темпы роста, превышающие темпы

*Статья подготовлена при финансовой поддержке Российского гуманитарного научного фонда (проект РГНФ №14-02-00332)

роста экономики в целом, инновационность, зависимость (хотя и непропорциональная) от изменения цен на нефть и газ.

Имманентной (внутренне присущей) чертой для нефтегазохимической промышленности является фактор цикличности ее развития. Проявляется эта цикличность в том, что в современной нефтегазохимии прирост мощности осуществляется, как правило, за счет крупных и сверхкрупных установок. Ввод в эксплуатацию таких установок сдвигает равновесие спроса и предложения в сторону роста предложения. В такие моменты из-за переизбытка предложения цена на продукцию подотрасли падает, производства начинают работать с неполной нагрузкой, снижаются прибыли, наступает фаза спада. Это заставляет усилить внимание к модернизации производства, экономии затрат. За счет увеличения спроса растут цены на продукцию подотрасли, доходы компаний, позволяющие делать новые инвестиции в развитие производства. Начинается фаза подъема. За счет регулирования и стабилизации циклов бизнеса в современной нефтегазохимической промышленности мира удается сокращать длительность фазы спада и увеличивать продолжительность фазы подъема.

Анализ основных показателей развития мировой нефтегазохимической промышленности говорит о том, что на протяжении длительного периода темпы роста этой отрасли в мире были выше, чем темпы роста мирового внутреннего продукта (ВВП) (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение темпов роста ВВП и продукции химкомплекса (включая продукцию нефтегазохимии) в мире

Период	1990-1997 гг.	1998-2004 гг.	2005-2007 гг.	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2000-2011 гг.
Темпы роста ВВП, % в год	2.9	3.1	3.1	2.5	1.0	2.5	2.8
Темпы роста нефтегазохимии, % в год	3.8	4.6	4.7	2.2	1.9	4.0	6.3
«Коэффициент опережения»	1.31	1.48	1.52	0.88	1.9	1.6	2.2

Источник: Брагинский О.Б. *Мировой нефтехимический комплекс*. – М.: Academia, 2009; 2009-2011 гг. (данные CEFIC).

«Коэффициент опережения» можно считать визитной карточкой мировой нефтегазохимической промышленности. Только в кризисном 2008 г. темпы роста нефтегазохимии мира были ниже, чем темпы роста ВВП. Нефтегазохимическая промышленность поглощает в среднем 6,5% мирового потребления нефти, причем в развитых странах эта доля составляет 8-10%, развивающихся 2,5-5,0%.

Объем продукции нефтегазохимии (совместно с производством химической промышленности, т.е. объем продукции мирового химического комплекса) достиг в 2010 г. гигантской суммы порядка 3 трлн долл., что сопоставимо с объемом мировой торговли нефтью. Значительный прирост

объема производства продукции имел место и в период 2010-2012 гг. В частности, по данным CEFIC объем производства химикатов в 2012 г. составил почти 4 трлн долл. Доля непосредственно продукции нефтегазохимии и полимеров составила примерно половину этой суммы. Ежегодные инвестиции в развитие мировой нефтегазохимической промышленности составляют в настоящее время порядка 25 млрд долл. в год.

В ВВП ведущих стран мира доля продукции химкомплекса достаточно высока (в США в 2011 г. – 4%, в Германии – 7.5%, Китае – 9.0%, в РФ – только чуть больше 2%).

В структуре производства развитых стран на долю химического комплекса приходится от 12% (США) до 16% (Германия) суммарного объема перерабатывающих отраслей. По величине ежегодных темпов роста и по показателю капиталовложений на одного занятого химический комплекс (включая продукцию нефтегазохимии) занимает второе место, уступая только фармацевтике.

В 2012 г. в мире было произведено 711 млн т продукции нефтегазохимии, в т.ч. олефинов – 220 млн т, пластиков – 199 млн т, метанола – 57 млн т, ароматических углеводородов – 107 млн т, прочих нефтегазохимических продуктов – 128 млн т.

За прошедшие более чем 30 лет в мире произошли заметные территориальные сдвиги (табл. 2).

Таблица 2

Региональная структура производства нефтегазохимической продукции в мире в период 1980-2011 гг., %

Регионы и страны мира	1980 г.	1995 г.	2011 г.
Северная Америка	32.0	27.1	17.1
Европа (страны ЕС и др.)	31.0	33.5	23.4
Япония	13.0	14.5	6.4
Страны АТР	24.0	14.4	45.6
Прочие страны		10.5	7.5
Итого	100.0	100.0	100.0

Особенно впечатляющим является рост производства нефтегазохимической продукции в Китае, где эта отрасль обгоняла по темпам роста ВВП (самый высокий в мире из мировой двадцатки) еще в 1.3-1.5 раза.

Особенностью нефтегазохимической промышленности мира является существенное увеличение ценности продукции по мере роста добавленной стоимости. Цепочка добавленной стоимости и динамика соотношения цен на продукцию представлены на рис. 1.

Еще совсем недавно классификация мировой продукции нефтегазохимии выглядела следующим образом: исходное сырье, базовые полупродукты, нефтегазохимикаты, конечные продукты отрасли (изделия из поли-

меров и т.п.). В свое время автором было обнаружено, что основных видов сырья единицы, наиболее крупнотоннажных базовых полупродуктов – 10, крупнотоннажных нефтегазохимикатов – 100, массовых видов полимеров и изделий из них – 1000, т.е. имеет место увеличение числа наиболее крупнотоннажных видов сырья, полупродуктов, нефтегазохимических продуктов и полимеров и изделий из них на порядок [1].

Современная классификация мировой нефтегазохимической продукции выглядит уже по-другому [2]. Вся гамма продуктов, перечисленная выше, входит в группу базовых нефтегазохимических продуктов (basic). Это – базовые нефтехимикаты и полимеры массового использования (этилен, пропилен, бензол, метанол, бутадиев, спирты, кислоты, гликоли, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, ПЭТФ, синтетические каучуки, и др.). Следующую группу нефтегазохимических продуктов высоких пределов (performance products) образуют конструкционные пластмассы, функциональные полимеры, композиты, спецкаучуки и т.п.). Наконец, в третью группу новых нефтегазохимических материалов (market driver products) входят нано-материалы, биотехнологические продукты и т.п. По мнению экспертов эффективность производства и использования продукции возрастает по мере перехода от базовых продуктов к продукции более высоких пределов и, наконец, к новым материалам – драйверам рынка нефтегазохимической продукции (табл. 3) [2].

Таблица 3

Средняя рентабельность секторов нефтегазохимической промышленности

Сектор	Рентабельность, %
Базовые полупродукты, нефтехимикаты и полимеры	12-15
Нефтегазохимических продукты высоких пределов	15-18
Производство новых материалов	18-30

Сырье	Производство нефтегазохимического сырья	Базовые нефтегазохимические полупродукты	Крупнотоннажные полимеры, нефтехимикаты	Изделия из полимеров и высокотехнологичная продукция
сырая нефть и природный газ	нафта, ШФЛУ, сжиженные нефтяные газы (СУГ) и др.	этилен, пропилен, бутадиев, бензол, толуол, метанол и др.	полиолефины, ПВХ, полистирол, спирты, альдегиды, кетоны, гликоли и т.п.	изделия из полимеров, наукоемкая продукция, спец. полимеры.
Цена исходной нефти 100%	Цена нефтегазохимического сырья + 150%	Цена базовых полупродуктов + 195	Цена продукции нефтегазохимии +150%	Цена изделий +180%
Соотношение цен 1	1.5	2.9	4.4-6.4	8-12

Рис. 1. Цепочка добавленной стоимости в нефтегазохимии и рост цен на продукцию отрасли

По мнению многих экспертов, развитие производства нефтегазохимических продуктов высоких переделов и новых материалов, иначе говоря, продукции нового поколения и новых ассортиментов – это путь к новой цивилизации человечества.

Можно констатировать, что глобализация и реструктуризация в нефтегазохимической промышленности мира, которые произошли в последние несколько десятилетий, проявились главным образом в следующем:

- расширилось технологическое и институциональное присутствие ведущих стран в развитии нефтегазохимии в развивающихся странах, прежде всего в тех, которые располагают большими запасами углеводородного сырья и относительно недорогой рабочей силой;

- произошло сосредоточение ведущих мировых компаний по производству наукоемкой, высокотехнологичной средне- и малотоннажной продукции специального назначения;

- происходил заметный перелив капитала, осуществлялась региональная специализация, в частности, богатых углеводородными ресурсами стран на выпуске крупнотоннажной нефтегазохимической продукции относительно невысоких переделов, но с высокой эффективностью;

- осуществился выход крупных компаний на емкие региональные рынки, не обремененные жестким экологическим законодательством;

- началась в ряде развитых стран, прежде всего, в США и Канаде, добыча углеводородного сырья из нетрадиционных источников, что позволило влить новые силы в начавшуюся было стагнировать в этих странах нефтегазохимическую промышленность;

- увеличилась роль и значение инновационных разработок, венчурных компаний, научных центров, ставших впоследствии форпостами нового технологического развития;

- проводилось большое количество сделок по слиянию и поглощению с целью расширения крупнейшими компаниями доли на рынке и аккумуляции ресурсов.

В современной мировой нефтегазохимической промышленности весьма важную роль играют крупнейшие нефтегазовые компании (мэйджоры) в лице своих нефтехимических подразделений, или как их называют «нефтегазохимических крыльев». Доля этих компаний в мировом производстве ароматических углеводородов доходит до 95% общемирового, пропилена – до 60%, этилена – до 50%, бутадиена – до 40%, метанола – до 35%, полиолефинов – до 20-30%. В суммарном валовом выпуске нефтегазовых компаний и в составе их чистой прибыли доля нефтегазохимикатов доходит до 10%.

Роль и значение производства нефтегазохимической продукции крупнейшими нефтегазовыми компаниями обусловлена эффектом синергии, который возникает за счет «эффекта масштаба» (укрупнения установок); экономии капитальных и эксплуатационных затрат при использовании общих

объектов инженерной и социальной инфраструктуры; оптимизации потоков сырья, полупродуктов, целевой и побочной конечной продукции; снижения транзакционных издержек за счет использования трансфертных (внутрикорпоративных) цен; регулирования и стабилизации циклов бизнеса нефтяного, газового и нефтегазохимических секторов за счет изменения структуры и координации выпуска продукции.

Современная мировая нефтегазохимия представлена примерно 200 крупными центрами по производству нефтегазохимической продукции, из которых 70 являются газохимическими. Практически все из них представляют собой конгломерации кластерного типа. Это означает, что внутри нефтегазохимических кластеров имеется ядро, состоящее из комплекса нефтегазодобывающих, нефтегазоперерабатывающих, нефтегазохимических производств, предприятий по производству и переработке полимеров. Интеграция нефтегазопереработки, нефтегазохимии, переработки полимеров и производства продукции с высокой долей добавленной стоимости обеспечивает эффективную работу подобных кластеров за счет указанного выше синергетического эффекта, а также за счет сглаживания последствий внутренне присущей нефтегазохимии цикличности.

Кроме основного ядра в состав нефтегазохимических кластеров входят объекты периферии, из которых следует назвать контрактные, инжиниринговые, проектно-строительные и сервисные компании, обеспечивающие процесс проектирования, строительства, пуска и сервисного обслуживания производств, входящих в кластер. Кроме этого, в состав периферии кластера входят научно-исследовательские центры, учебные заведения, консалтинговые организации, которые снабжают предприятия кластера новейшими технологическими разработками, осуществляют подготовку и переподготовку кадров, оказывают консалтинговые услуги. Наконец, в состав периферии кластера входят организации, обеспечивающие юридическую поддержку, оказывающие финансовые, информационные и другие бизнес-услуги, а также координирующие деятельность предприятий кластера (промышленные ассоциации и т.п.).

Самые крупные нефтехимические кластеры созданы в США (в штатах Техас и Луизиана), Канаде (пров. Альберта), Великобритании (Грейнджмут), Франции (район Марселя), Германии (район Кельна), Нидерландах (район Роттердама), Бельгии (район Антверпена), Японии (район Токийского залива), Саудовской Аравии (Аль-Джубайль, Ямбу),

Крупные нефтегазохимические кластеры сложились в России, прежде всего в Татарстане (гг. Нижнекамск, Казань, технопарки), Башкирии (гг. Уфа, Салават, Стерлитамак).

Современные центры нефтегазохимической промышленности имеются в Южной Корее, Бразилии, Мексике; создаются также центры в Индии, Иране, ОАЭ, Омане, Кувейте, Азербайджане, Узбекистане, Туркмении и ряде других стран.

Создание новых центров нефтегазохимической промышленности в странах Юго-Восточной Азии, Ближнего Востока, Латинской Америки серьезно изменило региональную структуру производства таких наиболее крупнотоннажных базовых полупродуктов, как олефины, метанол в пользу этих регионов, значительно уменьшив долю некогда преобладающего региона Северной Америки. Однако развитие в США добычи сланцевого газа, в Канаде – нефти из битуминозных песчаников и использование других нетрадиционных источников углеводородов может уже в ближайшем будущем привести к ренессансу некоторых полупродуктовых нефтегазохимических производств в США, Канаде и ряде других стран.

Эффективность нефтегазохимических кластеров, как правило, выше, чем отдельных производств нефтегазохимической промышленности. Факторами конкурентоспособности кластеров является, кроме упомянутого выше синергетического эффекта, достаточность и многообразие сырья, близость к рынкам сбыта, эффект логистики, благоприятная бизнес-среда, переход от операционной эффективности (уменьшения издержек) к стратегическому позиционированию, т.е. созданию спектра конкурентных преимуществ.

В качестве ряда новых нефтегазохимических кластеров можно упомянуть сингапурский кластер, Рейнско-Рурский нефтехимический кластер, вновь создаваемый кластер в Саудовской Аравии.

Сингапурский кластер – комбинирование нефтепереработки, нефтехимии и портовой деятельности на о. Джуронг. В состав кластера входят три нефтяных терминала, три крупных нефтеперерабатывающих завода, ряд нефтегазохимических производств, среди которых и крупнотоннажные полупродукты, нефтегазохимических продукты, пластики массового использования и относительно небольшие производства специальных пластиков и изделий из них, а также продукции биотехнологий. В работе кластера участвуют сингапурские фирмы, а также компании Exxon Mobil и Shell.

Рурско-Рейнский нефтегазохимический кластер включает в свой состав широкий набор нефтегазохимических производств, расположенных в г.г. Кёльн, Дюссельдорф, Дормаген, Леверкузен, Кнаппзак, Весселинг, а также индустриальный парк «Рейн». Координирует работу кластер компания Bayer.

Разработан проект и идет процесс создания крупного нефтегазохимического кластера в районе г. Аль-Джубайль (Саудовская Аравия). В создании кластера участвуют компании Саудовской Аравии и американская компания Dow Chemical.

В современной мировой нефтегазохимической промышленности идет активный процесс консолидации путем реализации сделок по слиянию и поглощению. Американская компания «Dow Chemical» еще в 1999 г. приобрела известную нефтехимическую компанию «Union Carbide» и, тем са-

мым, расширила бизнес в секторе базовых нефтехимикатов, а в 2009 г. приобрела за крупную сумму в 18,8 млрд долл. компанию «Rohm and Haas», специализирующуюся в производстве продукции тонкого органического синтеза. Сама компания «Dow» продала в 2010 г. половину своего полистирольного бизнеса «Styron» из-за утраты перспектив.

Одна из крупнейших в Германии химическая компания «BASF» приобрела в 2009 г. за 5,5 млрд долл. швейцарскую компанию «CIBA», специализирующуюся на производстве продукции с высокой добавленной стоимостью.

Американская компания Apollo Management Access Ind. приобрела в 2010 г. за 9,9 млрд долл. интернациональную компанию «Lyondell Basell» – мирового лидера в производстве полиолефинов и владельца лучших технологий получения этих полимеров.

Компания «SABIC» из Саудовской Аравии приобрела за 11,6 млрд долл. подразделение пластмасс энергетического гиганта «General Electric», а многопрофильная индийская компания Reliance Industries приобрела за 2,9 млрд долл. госкомпанию Indian Petrochemical Industries. В период 2007-2011 гг. ежегодный объем сделок по слиянию и поглощению в нефтегазохимической промышленности мира составлял в среднем 50 млрд долл. в год. Основной эффект от этих сделок заключался в аккумулировании ресурсов для развития новых видов бизнеса, приобретения новых рынков и ниш для сбыта продукции, приобретения технологий и производств специального назначения, обмена активами для изменения долгосрочной стратегии компаний.

В современной мировой нефтегазохимической промышленности осуществляется безжалостное закрытие неконкурентных производств. Происходит развитие выпуска продукции более высоких переделов, нано- и биотехнологической продукции, новых материалов. Фокусирование направлено на вопросы реструктуризации бизнеса, стоимости и логистики, сквозного контроля и оптимизации. Менеджеры отрасли осуществляют тонкую настройку балансов спроса и предложения, создают новые центры прибыли. Идут активные процессы внедрения информационных технологий и систем, осуществляется подготовка кадров, умеющих работать в условиях жесткой конкуренции и кризиса. В отрасли идет процесс увеличения единичных мощностей с целью использования эффекта масштаба. Происходит постоянное обновление продукции, ориентация на спрос, на конкретного потребителя.

Хотя мировая нефтегазохимическая промышленность работает в сугубо рыночных условиях, государство осуществляет регулирование деятельности отрасли, а именно, создает благоприятную институциональную и бизнес-среду, применяет гибкую систему налоговых льгот, различные системы государственно-частного партнерства, участвует в создании объектов инфраструктуры, а иногда (хотя и редко) осуществляет прямое финансиро-

вание при реализации проектов нефтегазохимии. Используются целевые национальные программы, регулируется экологическая составляющая производства.

К сожалению, отечественную нефтегазохимию отмеченные мировые тенденции обходят стороной. Занимавший во времена СССР устойчивую вторую позицию (после США) наряду с Японией и ведущими европейскими странами, нефтегазохимическая промышленность России откатилась во вторую половину первой десятки стран. Затухание развития российской нефтегазохимии началось в 1990-е годы, когда падение объемов производства составило больше 50%. Некоторое восстановление объемов производства началось в 1998-1999 гг., но оно было неустойчивым. Небольшой подъем начался в 2000-е годы, но и он прервался из-за кризиса 2008-2009 гг. В российской нефтегазохимии накопилось много проблем и если промедлить с их разрешением, не исключена ситуация, когда может быть пройдена «точка невозврата» и по уровню производства продукции нефтегазохимии на душу населения Россия может быть отброшена на уровень стран третьего мира.

Основные проблемы современного состояния российской нефтехимии известны и неоднократно анализировались экспертами. В табл. 4 показана динамика производства продукции отрасли за период 1990-2012 гг. Ниже перечислена часть проблем, а именно:

- образовались дисбалансы между развитием производства базовых полупродуктов, непосредственно нефтегазохимикатов и полимеров, а также изделий из них;

- возникло несовпадение структуры спроса и предложения продукции; структура спроса заметно изменилась, а структура производства как бы замерла на уровне конца 1980-х годов;

- стали все более наглядно проявляться технологическая отсталость и высокий износ оборудования; отрицательную динамику имели показатели удельной ресурсо- и энергоёмкости; невысоким оставалось качество продукции, узким был ассортимент;

- стала сказываться недостаточная интегрированность производств нефтегазохимического комплекса;

Таблица 4

Динамика производства ряда крупнотоннажных продуктов нефтегазохимии России

Виды продукции	Ед. изм.	1990	1998	2000	2003	2007	2009	2010	2011	2012
Этилен	млн т	2,32	1,17	1,30	2,09	2,12	2,24	2,38	2,47	2,30
Бензол	–	1,61	0,54	0,87	1,05	1,20	1,05	1,10	1,10	1,07
Метанол	–	2,51	1,18	1,91	2,90	3,53	2,34	2,94	3,08	3,34
Пластмассы и синте-	–	3,26	1,59	2,25	3,05	4,35	4,33	4,95	5,40	5,41

тические смолы	млн т	0,77	0,59	0,92	1,14	1,2	1,40	1,53	1,65	1,41
в т.ч. полиэтилен	млн т	0,10	0,15	0,23	0,27	0,49	0,60	0,62	0,68	0,66
полипропилен	млн т	0,49	0,27	0,48	0,53	0,59	0,53	0,60	0,64	0,62
поливинил-хлорид	млн т	0,20	0,03	0,09	0,11	0,27	0,26	0,30	0,35	0,35
полистирол										
Синтетический каучук	млн т	2,16	0,62	0,84	1,07	1,21	0,97	1,19	1,25	1,48
Шины пневматические	млн шт.	47,7	23,5	29,9	39,0	43,3	28,2	35,0	40,4	40,2
Химические волокна	млн т	0,67	0,13	0,16	0,19	0,15	0,11	0,13	0,14	0,14

Источник: Вестник химической промышленности. – М.: ОАО «НИИТЭХИМ», 1998–2013
 снизилась инновационная активность, из-за чего медленно вводились новые продукты и технологии;

проявилась недостаточность инвестиций и их низкая эффективность; между тем фактор инвестиций, обусловленный высокой капиталоемкостью производств нефтегазохимического комплекса и возможными рисками невозврата капитала, для этого комплекса является весьма значимым;

возникли инфраструктурные ограничения, проявившиеся в слабом развитии продуктопроводов, терминалов, перевалочных баз и т.п.;

– стал проявляться кадровый дефицит, обусловленный «постарением» кадров и перекосом в подготовке молодых специалистов;

обозначились недостатки нормативно-правового регулирования, обусловленные устареванием существующих строительных норм и правил и других нормативных документов, что стало причиной удорожания смет, замедления сроков строительства объектов;

выявились инертность государства в реализации химических и нефтегазохимических проектов и нежелание нефтегазовых компаний (за исключением Газпрома, Лукойла и, в последнее время, Роснефти) реализовывать такие проекты;

углубилась тенденция преобладания в структуре экспорта химической и нефтегазохимической продукции товаров низких переделов, в а структуре импорта – продукции высоких переделов, наукоемкой продукции.

В нефтегазохимическом комплексе происходила частая смена владельцев, имели место рейдерские захваты собственности, что не содействовало стабильной работе предприятий. Да и владельцы химических и нефтегазохимических предприятий в период высоких цен на продукцию комплекса не воспользовались как следует благоприятной конъюнктурой, расходуя значительную часть прибыли не на модернизацию предприятий, а на выплату дивидендов.

Особенно заметной стала проблема дисбаланса сырьевой составляющей нефтегазохимического комплекса с производством базовых полупродуктов, химикатов и нефтехимикатов, полимеров и изделий из них. По масштабам потенциальной сырьевой базы российский нефтегазохимический комплекс принадлежит к числу наиболее богатых сырьем. Усилиями малого и

среднего бизнеса достаточно активно развивалась переработка нефтегазохимических продуктов и полимеров, а вот производство базовых полупродуктов, в первую очередь, этилена и пропилена, замерло на уровне конца 1980-х годов и, по сути дела, стало узким местом в развитии комплекса.

Перечисленное выше обуславливает ряд отрицательных моментов в дальнейшем развитии российского нефтегазохимического комплекса.

Главное – потеря конкурентоспособности отечественной химической и нефтегазохимической продукции из-за удорожания всех факторов производства (сырья, материалов, энергоресурсов, рабочей силы, транспортных тарифов), больших расстояний, а также из-за того, что в ряде стран, обладающих значительными ресурсами нефтегазового сырья, в частности странах Персидского залива (прежде всего в Саудовской Аравии), некоторых государствах Южной Америки, а также в Китае было налажено производство дешевой химической и нефтегазохимической продукции. Наиболее показательным можно считать опыт ряда стран, искусственно поддерживающих цены на сырье на низком уровне, например Саудовской Аравии, где под контролем государства (в лице государственной компании «SABIC») и при наличии существенных преференций и закрепленных законом чрезвычайно низких цен на углеводородное сырье выросла мощная нефтегазохимическая отрасль. Высокие доходы от экспорта нефти Саудовская Аравия использовала в том числе для развития нефтегазохимии. В стране были созданы специальные промышленные зоны с необходимой производственной и социальной инфраструктурой, наличием сервисных, консалтинговых, инвестиционных, научно-исследовательских и других организаций, в целях возможного размещения в этих промышленных зонах нефтегазохимических производств. В настоящее время в центре нефтегазохимии этой страны в г. Аль-Джубайль создается мощный нефтегазохимический кластер. По пути Саудовской Аравии пошли Иран, Объединенные Арабские Эмираты и другие страны Персидского залива. В Китае, где ресурсы нефтегазового сырья ограничены, государство выделяло крупные ассигнования на развитие собственных химических и нефтегазохимических производств, в том числе на базе угля, цены на который также регулируются государством. В ряде развивающихся стран по зарубежным технологиям «под ключ» строятся крупномасштабные химические и нефтегазохимические производства, обеспечивающие за счет «эффекта масштаба», технологических преимуществ, государственных преференций, в том числе в отношении низких цен на сырье, и недорогой рабочей силы, выпуск наиболее дешевой крупнотоннажной химической и нефтегазохимической продукции, которая беспощадно вытесняет продукцию российских производителей не только на мировом, но и на внутрироссийском рынке.

Большинство химических и нефтегазохимических предприятий стали акционерными обществами и частными предприятиями и государство, по сути дела, утратило контроль за деятельностью этого важного промышленного комплекса.

В стране стала углубляться зависимость от импорта химической и нефтегазохимической продукции высоких переделов, которую в принципе могли

производить на отечественных предприятиях. Совокупность этих обстоятельств наводит на тревожную мысль, что российский нефтегазохимический комплекс отстал настолько, что близок к «точке невозврата», т.е. к такому состоянию, когда этот комплекс окажется на уровне стран «третьего мира».

В последнее время пришло, наконец, понимание важности развития нефтегазохимического комплекса, как одного из реальных направлений структурной перестройки российской промышленности.

В 2008 г. Правительством Российской Федерации была утверждена «Стратегия развития химической и нефтехимической промышленности России на период до 2015 г.» («Стратегия-2015»). Разработка «Стратегии-2015» осуществлялась рядом корпоративных структур, промышленных предприятий, научных и проектных организаций под руководством Департамента химико-технологического комплекса и биоинженерных технологий Минпромторга РФ. В «Стратегию-2015» включен ряд проектов, в т.ч. крупных. К сожалению, начало реализации программы пришлось на кризисный период, в силу чего ряд намеченных программой целевых нормативов достигнут не был, а по ряду намеченных проектов, включая крупные, сроки реализации были сдвинуты на более поздний срок. Мониторинг 2009-2012 гг. показал, что в настоящее время говорить о реализации стратегии развития химической и нефтехимической промышленности в период до 2015 г. не представляется возможным, потому что достичь основных параметров стратегии будет возможно только за пределами 2015 г.

В 2011 г. Министерство энергетики Российской Федерации разработало «План развития нефтехимии (включая газохимию) на период до 2030 г.» (именуемый в дальнейшем «План-2030»). По мнению разработчиков основными задачами «Плана-2030» являются:

- 1) устранение диспропорций в производстве конечной продукции, базовых полупродуктов и сырья;
- 2) насыщение внутреннего спроса и поиск новых экспортных ниш;
- 3) использование конкурентных преимуществ России, прежде всего, обильной и относительно дешевой сырьевой базы;
- 4) овладение искусством управления инвестициями ввиду высокой капиталоемкости нефтегазохимических производств и наличия многочисленных рисков;
- 5) отклонение взаимоисключающих и необоснованных проектов, координация в деятельности предприятий отрасли, налаживание взаимодействия между государством и бизнесом и т.п.;
- 6) изменение стандартов на продукцию, устаревших строительных норм и правил;
- 7) кластерная организация производства.

План развития нефтегазохимии на период до 2030 г. содержит перечень ключевых инвестиционных проектов с указанием состава производств, уровней мощностей, видов, объемов и источников используемого сырья, включая проекты продуктопроводов для транспортировки углеводородного сырья с

соответствующими сроками строительства и ввода объектов. В «Плане-2030» выделены основные нефтехимические кластеры (Западно-Сибирский, Поволжский, Северо-Западный, Каспийский, Восточно-Сибирский, Дальневосточный), определены основные специализации кластеров и направления научного, образовательного, финансового, инфраструктурного и др. сопровождения в каждом из кластеров.

Для реализации намечаемой программы развития нефтегазохимии в Плане-2030 предложен ряд механизмов экономико-организационного характера.

Безусловно, разработка «Плана-2030» имеет большое значение для комплекса, нынешнее положение которого оставляет желать лучшего. Но «План-2030» имеет ряд недостатков:

- ✓ В соответствии с мировыми тенденциями опережающего развития нефтегазохимического комплекса (а именно, превышения темпов роста мирового нефтегазохимического комплекса над темпами роста мирового ВВП), желательно соблюдать эту тенденцию и в отношении отечественного комплекса. В «Плане-2030» темпы роста приняты на уровне темпов роста ВВП.

- ✓ В «Плане-2030» не учитывается конфликт интересов в отношении распределения ресурсов легкого углеводородного сырья, в частности, сырья северных районов Тюменской области. Этот конфликт может возникнуть между химическими и нефтехимическими кластерами Западной Сибири, Урало-Поволжья и Северо-Запада.

- ✓ В «Плане-2030» недостаточно учтены возможности использования ценных углеводородов природного (богатого этаном) газа.

- ✓ В «Плане-2030» наблюдается тенденция следования советам западных консультантов, рекомендующих России сосредоточиться на экспорте сырья (углеводороды C_{2+} , широкая фракция легких углеводородов, газовый конденсат) и на выпуске крупнотоннажных химических и нефтехимических продуктов низких переделов. Представляется более целесообразным выстраивать продуктовые линейки, т.е. цепочки наращивания добавленной стоимости, руководствуясь критерием максимизации интегральной дисконтированной разности между стоимостью продукции более высоких переделов и капитальными и эксплуатационными затратами на производство этих продуктов.

- ✓ В «Плане-2030» отсутствует вариантность масштабов реализации намечаемых объемов и структуры производимой продукции, альтернативность предложенных проектов по их составам и мощностям, сырью, обеспечению, срокам строительства и ввода, их эшелонированию, что сужает оптимизационные возможности корректировки отдельных позиций плана.

В контексте анализа предложений правительственных организаций автором рассмотрены некоторые угрозы и вызовы для нефтегазохимического комплекса России в перспективе и рекомендованы направления его дальнейшего развития.

Важнейшим направлением следует считать развитие внутреннего рынка химической и нефтегазохимической продукции.

Значительная часть российской химической и нефтегазохимической продукции ориентирована на внешний рынок. Мотивацией внешнеэкономического вектора в деятельности предприятий является в том числе неразвитость внутреннего рынка.

На самом деле это совсем не так. Российский рынок химической и нефтегазохимической продукции совершенно не насыщен: среднестатистическое потребление химикатов и нефтехимикатов в России в несколько раз ниже, чем в странах развитого нефтегазохимического комплекса.

При этом следует отметить, что проблемы внутреннего российского рынка химической и нефтегазохимической продукции – это не только проблемы отрасли, это проблемы экономики в целом. Структурные изменения в экономике, постепенный ее отход от сырьевой модели во многом связаны с развитием нефтегазохимического комплекса. Существует множество важных сфер в экономике, где использование продукции нефтегазохимического комплекса может внести в развитие этих сфер коренной перелом. К подобным сферам можно отнести развитие автомобилестроения на базе локализации производства автомобильных марок известных зарубежных компаний, а также шин и автокомпонентов на территории России. Крупнейшей сферой применения изделий из полимеров является жилищно-коммунальное хозяйство, в частности, такие его подотрасли, как водоснабжение и канализация, находящиеся в крайне запущенном состоянии, из которого может быть найден выход путем замены изношенных металлических труб и деталей полимерными. Аналогичная замена может быть в широких масштабах реализована при прокладке распределительных газовых труб в процессе газификации регионов. Крупнейшей сферой применения изделий из полимеров являются отрасли строительного комплекса (жилищное, промышленное, дорожное строительство). Весьма емкими сферами применения изделий из полимеров и другой химической и нефтехимической продукции являются отрасли агропромышленного комплекса, медицина, производство товаров народного потребления и др.

Без преувеличения можно сказать, что переработка полимеров и нефтегазохимических продуктов – это «точка роста» промышленности, в значительной мере национальный базис и основа для перехода от сырьевой модели экономики к инновационной. Кроме этого следует отметить социальную значимость переработки, поскольку малые и средние предприятия этой подотрасли могут появляться как в составе химических и нефтегазохимических кластеров, так и в небольших городах, рабочих поселках, обеспечивая население высокотехнологичными рабочими местами с вполне достойной заработной платой.

Спрос на продукцию нефтегазохимического комплекса в ряде отраслей потребления высок, однако потребители часто ориентируются на традиционные материалы (в частности, на металлические трубы вместо полимерных). Государству следовало бы вместо устаревших норм и правил, действующих в строительстве и других отраслях, ввести новые, в частности, учитывающие

обязательное использование нефтегазохимических и полимерных материалов. Более того, ряд производителей полимерных материалов готовы предоставлять свою продукцию потребителям в кредит с последующей оплатой, в том числе за счет эффекта от применения полимеров.

Важнейшей является также проблема сырьевого обеспечения нефтегазохимического комплекса, прежде всего углеводородным сырьем.

Углеводородного сырья в России много и оно относительно дешевое. Если сравнить потенциальные ресурсы углеводородного сырья и потребность в нем, то ни у кого не возникает сомнений в возможности удовлетворения спроса для нужд нефтегазохимии, нефтепереработки, экспорта, коммунально-бытового сектора и др. сфер. Однако следует учесть отрыв сырьевых регионов от перерабатывающих мощностей и регионов спроса на конечную продукцию нефтегазохимии, что обуславливает повышенные транспортные издержки и делает в ряде случаев невыгодным углубление переработки и не оставляет возможности конкурировать с интегрированными зарубежными мощностями.

Следует также принять во внимание конфликт интересов при распределении углеводородного сырья между крупными нефтегазохимическими комплексами (например, между Тобольским нефтегазохимическим комплексом, действующими и проектируемыми нефтегазохимическими производствами Татарстана и Башкирии, проектируемым комплексом в Северо-Ишанском округе), а также между экспортом углеводородного сырья и его внутренним потреблением.

Важным обстоятельством при расчете спроса на углеводородное сырье для нефтегазохимического комплекса является соблюдение складывающихся балансовых соотношений между компонентами сырьевых ресурсов (нефть, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы) и структурой спроса на базовые нефтегазохимические полупродукты (этилен, пропилен, бензол, ксилолы, бутadiен).

Учитывая то обстоятельство, что наиболее эффективными установками по переработке углеводородного сырья являются крупные и сверхкрупные установки, их обеспечение сырьем выходит за пределы возможностей одной компании и требует системы государственного регулирования в распределении сырьевых ресурсов путем заключения долгосрочных договоров. Что касается более эффективного использования ценных компонентов природного (богатого этаном) газа, то стоит напомнить о необходимости выделения в газотранспортной системе Уренгой – Надым – Пунга – Ухта - Грязовец – Выборг автономной нитки для подачи природного (богатого этаном) газа Северных районов Тюменской области и сооружении вдоль трассы нескольких газохимических комплексов. Подобные схемы следует рассмотреть и при разработке крупных источников природного (богатого этаном) газа в других регионах страны.

Для гармоничного развития нефтегазохимического комплекса важно организовать связывание крупных нефтегазохимических комплексов с сырьевыми источниками-продуктопроводами (этиленопроводами). Это является

обычной практикой в США, западноевропейских странах. Система «этиленового кольца» существует и в России. Она связывает ряд нефтегазохимических предприятий Татарстана, Башкирии, однако эта система маломощная и в достаточной степени изношенная.

Необходимость соединения сырьевых источников и крупных нефтегазохимических комплексов очевидна. В связи с этим намечены проекты соединения северных месторождений Тюменской области с пунктом переработки легкого углеводородного сырья (продуктопровод «Пуровский завод по переработке газового конденсата» – Южно-Балыкский газоперерабатывающий комплекс), а также расширение продуктопровода Ю. Балык – Тобольск. Это позволит значительно увеличить поставки легкого углеводородного сырья на переработку. Очевидным выглядит строительство продуктопровода «Тобольск – Уфа – Нижнекамск, который соединил бы добывающие районы с регионами эффективной переработки этого сырья, но тут вступает в силу вышеупомянутый конфликт интересов.

В случае реализации проекта создания газохимических комплексов на трассе «Северные районы Тюменской области – Выборг» с целью использования ценных компонентов природного (богатого этаном) газа может быть рассмотрен вопрос о создании этиленопровода Череповец – Казань и объединении в кольцо ресурсов углеводородного сырья и важнейшего базового полупродукта нефтегазохимии (этилена) трех крупнейших регионов (Западная Сибирь – Урало-Поволжье – Северо-Запад).

Объединение крупнейших центров добычи и переработки сырья, производства нефтегазохимической продукции в перспективе позволило бы оптимизировать сырьевые, полупродуктовые и продуктовые потоки, добываться тонкой настройки балансировок, особенно в моменты ввода крупных установок, дало бы возможность регулировать и стабилизировать циклы бизнеса нефтяных, газовых и нефтегазохимических компаний и сглаживать последствия внутренне присущей нефтегазохимии цикличности ее развития.

Серьезной проблемой перспективного развития химического комплекса является проблема финансового обеспечения реализации проектов. Дело в том, что современные химические и нефтегазохимические производства, объединяемые в промышленные комплексы, требуют инвестиции в объеме порядка 1-2 млрд. долл. и выше. Для финансового обеспечения таких объектов необходимы иностранные кредиты, однако инвесторы не всегда охотно идут в Россию, ссылаясь на высокие риски. Российские финансовые институты готовы финансировать новое строительство или модернизацию действующих производств нефтегазохимического комплекса, но под высокие проценты. Российские компании нефтегазохимического профиля часто финансируют строительство из собственных средств, но в силу их ограниченности строительство затягивается, эффективность проектов снижается. Конечно, государство может субсидировать ставки по кредитам, поддержать кредиты государственными гарантиями, ввести налоговые каникулы для новых и реконструируемых производств, создать особые экономические зоны в преде-

тах химических и нефтегазохимических кластеров, разрешить возможность ускоренной амортизации вводимых объектов, а также использовать другие экономические меры, но это делается лишь для отдельных объектов.

Для мирового нефтегазохимического комплекса характерной чертой является постоянное техническое совершенствование, внедрение новых технологий и продуктов, иначе говоря, инновационный путь развития. В принципе, большинство существующих в мире технологий производства химической и нефтегазохимической продукции доступны для любой страны, стремящейся развивать нефтегазохимию. Это касается и России. Некоторые эксперты высказывают лишь сомнение в возможности получения технологий производства продукции массового использования последнего поколения, а также технологий производства химической и нефтегазохимической продукции высоких переделов. Тем не менее, в проекты, составляющие основу инвестиционной программы, должны быть непременно заложены новейшие отечественные и зарубежные технологии, если этого не сделать, то имеющееся отставание будет пролонгировано и углублено на весь горизонт перспективного плана.

При разработке долгосрочной стратегии развития нефтегазохимического комплекса важным моментом является соблюдение координации в деятельности участвующих компаний. Пока такой координации нет. В частности, в упомянутом «Плане-2030» речь идет о перспективах развития нефтегазохимических производств. Одновременно продолжает действовать «Стратегия-2015», где предложена стратегия развития химических производств. Тем самым повторяется ошибка советских времен, когда развитие отраслей химического комплекса курировало Министерство химической промышленности, а нефтегазохимии – Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

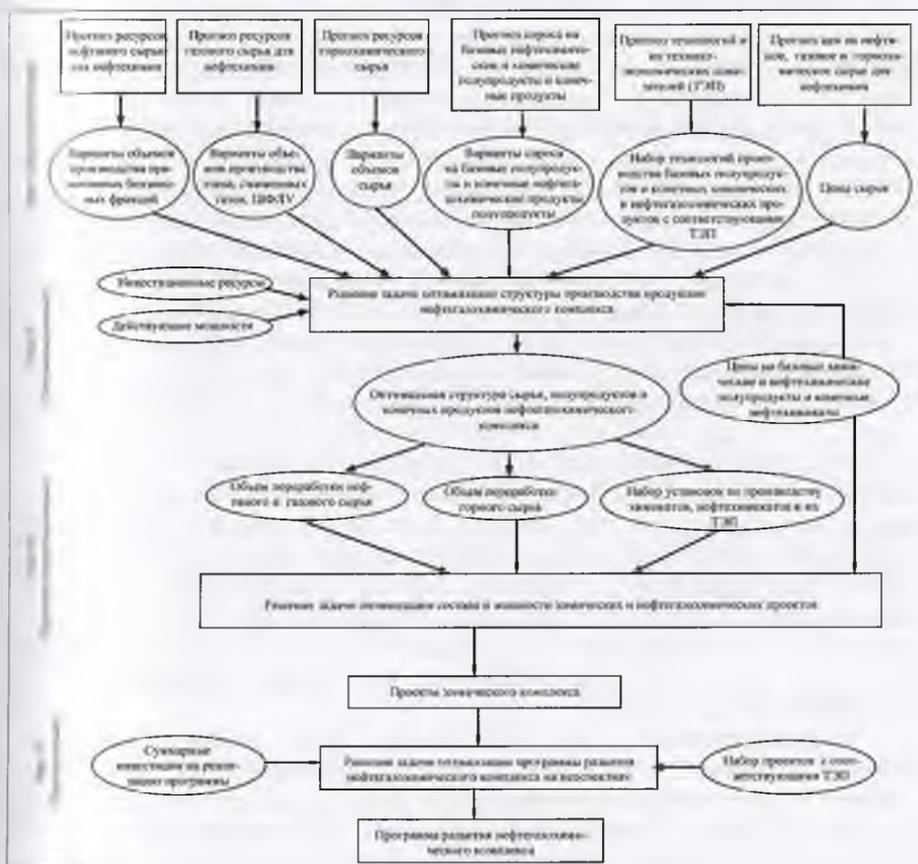
Отсутствие координации приводит к дисбалансам. В частности, ряд компаний сосредоточили свое внимание на весьма выгодном продукте, в котором ощущался явный дефицит, а именно, на полипропилене. В результате несколько компаний практически одновременно вводят крупные установки по выпуску полипропилена, что может привести к избытку продукта и падению цены на него.

Еще более сложная задача возникает при координации деятельности предприятий и реализации проектов, связанных в одну технологическую цепочку, а также при обосновании производств взаимозаменяемых продуктов. Возникают серьезные разбалансировки в деятельности предприятий, производящих сырье, базовые полупродукты, химикаты и нефтехимикаты и продукты их переработки. В результате периоды дефицита сменяются периодами избытка, не всегда увязываются сроки и объемы производства и переработки. Для разработки долгосрочной стратегии развития нефтегазохимического комплекса разработана четырехэтапная схема использования прогнозных и оптимизационных расчетов [3]. Схема представлена на рис. 2.

По трем этапам рекомендованной четырехэтапной схемы были выполнены расчеты по увязке химического комплекса с обеспечивающими и по-

требляющими отраслями [4], по обоснованию оптимальной сырьевой базы химии и нефтегазохимии, выбору сбалансированной структуры производства и потребления базовых полупродуктов и конечной продукции, оптимизации составов и мощностей проектов отдельных производственных комплексов [5], а также по обоснованию перспектив развития нефтегазохимического комплекса на перспективу [6].

На первом (прогностическом этапе с использованием известных методов прогнозирования (экстраполяционные, нормативные, межстрановые сравнения, экспертные оценки) определены масштабы и структура спроса на конечные химические и нефтегазохимические продукты. С использованием прогнозных данных о развитии нефтяной, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности, балансов добычи, экспорта и внутреннего потребления нефти, нефтепродуктов определены возможные ресурсы основных видов нефтегазохимического сырья (прямогонных бензинов или, по международной классификации, нефти, а также сжиженных углеводородных газов, этана, широкой фракции легких углеводородов). С использованием методов технологического прогнозирования, главным образом, экспертных оценок, определен набор основных технологических процессов химического и нефтегазохимического синтеза с набором соответствующих технико-экономических показателей (расход сырья, выход целевой и побочной продукции, мощность типовой установки, операционные затраты). Также с помощью экспертных оценок определены цены на сырье, промежуточную и конечную продукцию химических и нефтехимических процессов. При прогнозировании спроса широко использовались материалы маркетинговых исследований консалтинговых компаний. На первом (прогностическом этапе с использованием известных методов прогнозирования (экстраполяционные, нормативные, межстрановые сравнения, экспертные оценки) определены масштабы и структура спроса на конечные химические и нефтегазохимические продукты. С использованием прогнозных данных о развитии нефтяной, газовой и нефтеперерабатывающей промышленности, балансов добычи, экспорта и внутреннего потребления нефти, нефтепродуктов определены возможные ресурсы основных видов нефтегазохимического сырья (прямогонных бензинов или, по международной классификации, нефти, а также сжиженных углеводородных газов, этана, широкой фракции легких углеводородов). С использованием методов технологического прогнозирования, главным образом, экспертных оценок, определен набор основных технологических процессов химического и нефтегазохимического синтеза с набором соответствующих технико-экономических показателей (расход сырья, выход целевой и побочной продукции, мощность типовой установки, операционные затраты).



Чис. 2. Четырехэтапная схема разработки программы развития нефтегазохимического комплекса на перспективу с использованием методов прогнозирования и экономико-математического моделирования.

Также с помощью экспертных оценок определены цены на сырье, промежуточную и конечную продукцию химических и нефтехимических процессов. При прогнозировании спроса широко использовались материалы маркетинговых исследований консалтинговых компаний.

Результатом первого этапа явилось формулирование целей развития химического комплекса страны, выраженных в показателях производства, экспорта и внутреннего потребления основных видов продукции комплекса, потенциальных сырьевых ресурсов и наборе технологий с соответствующими технико-экономическими показателями. Показатели спроса, потенциальных ресурсов сырья определены, как правило, по крайней мере в двух вариантах (минимальный, максимальный). В основном эта работа выполнена (хотя и по ограниченному кругу продуктов) в «Плане-2030» и «Стратегии 2015».

На втором (оптимизационном) этапе осуществляется выбор оптимальной структуры производства основных химических и нефтегазохимических полупродуктов, конечных продуктов; определяется также оптимальная сырьевая база комплекса. С учетом выявленных на первом этапе показателей спроса, ресурсов сырья, набора технологий и их технико-экономических показателей формулируется задача оптимизации структуры, в которой ограничениями являются масштабы спроса и ресурсов сырья (по вариантам), набор конкурирующих технологий с соответствующими экономическими оценками. Критерием задачи является минимизация затрат на выпуск продукции, удовлетворяющей спрос при соблюдении ограничений или максимизация прибыли при соблюдении ограничений по сырью и минимальному уровню спроса на продукцию комплекса. Главной целью этапа является достижение сбалансированности между сырьевыми ресурсами, выпуском полупродуктов и конечных нефтехимикатов, а также выбор лучших из возможных технологий.

На третьем этапе (проектном) формируются варианты проектов, а именно, набор технологических установок определенной мощности с соответствующим сырьевым обеспечением, инвестиционными и операционными затратами, сроками строительства и освоения. Расчеты по обоснованию экономической эффективности выполняются, как правило, с использованием классической методологии обоснования эффективности инвестиционных проектов и на основании таких расчетов осуществляется выбор проектов для включения их в инвестиционную программу развития нефтегазохимии на долгосрочную перспективу.

На четвертом этапе (программном) выполняется оптимизация инвестиционной программы в виде набора проектов, подготовленных на предыдущем этапе. При этом предусматриваются наличие возможности менять допустимые размеры и конфигурацию проектов, сроки начала строительства и ввода объектов. Возможности варьирования проектов в допустимых размерах позволяют вписать всю совокупность проектов в оптимизационную модель. На этом этапе предполагается консолидация финансовых ресурсов для реализации программы в единый бюджет, реинвестирование прибыли от деятельности проектов, а также перераспределение инвестиционных ресурсов между проектами, иначе говоря, возможность оптимизации инвестиционной программы развития комплекса. Методология оптимизации инвестиционной программы нефтегазохимического комплекса и анализа результатов экспериментальных расчетов описаны в [7].

Литература

1. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука, 2003
2. Кудинова О. Стратегия модернизации химпрома развитых стран // The Chemical Journal, 2011, № 8, с. 20.
3. Брагинский О.Б. Методология и практика разработки программ развития многоотраслевого комплекса (на примере нефтехимического комплекса) // Журнал новой экономической ассоциации, 2012, № 4(16) с. 127-146.
4. Брагинский О.Б., Кричевский И.Е., Куницына Н.Н. и др. Анализ и моделирование взаимосвязи отраслевого комплекса с обеспечивающими и потребляющими отраслями. Препринт ЦЭМИ РАН, -М.: 2005, 50 с.
5. Брагинский О.Б., Кричевский И.Е., Куницына Н.Н. Прогнозирование и моделирование взаимодействия внутрикорпоративных структур в нефтегазовом комплексе. Препринт ЦЭМИ РАН, -М.: 2007, 47 с.
6. Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефте- и газохимии (коллективная монография), -М.: Экон-информ, 2012, 806 с.
7. Брагинский О.Б., Татевосян Г.М., Седова С.В. и др. Методология обоснования инвестиционных программ и их оптимизации при ограниченных финансовых ресурсах. Препринт. -М.: ЦЭМИ РАН, 2013, 84 с.

НОВЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОСВОЕНИЯ НЕТРАДИЦИОННЫХ ТРУДНОИЗВЛЕКАЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Крейнин Е.В.

Аннотация

В последнее время мировая энергетика вынуждена активно заниматься проблемой освоения нетрадиционных газов (угольный метан, сланцевый газ, природные газовые гидраты, газ подземной газификации углей и др.). Энергетическая безопасность и устойчивость будущего общества требуют вовлечения этих нетрадиционных источников углеводородного сырья в промышленное потребление.

Кроме того, нетрадиционные газы особенно значимы для регионов, далеко расположенных от источников трубопроводного природного газа. К ним, в первую очередь, следует отнести регионы с угольными и сланцевыми месторождениями.

В статье представлены новые технические решения извлечения таких источников углеводородного сырья.

Ключевые слова: нетрадиционные углеводородные источники, угольный метан, сланцевые месторождения, тяжелые нефти, горизонтальные буровые скважины, огневая термическая технология, гидравлический разрыв пласта, зоны повышенной дренирующей способности.

Введение

Современные тенденции развития мировой энергетики направлены на вовлечение в ее топливно-энергетический баланс нетрадиционных трудноизвлекаемых углеводородных источников. К ним относят метан угольных, сланцевых и газогидратных месторождений, в том числе содержащийся в малопроницаемых породных коллекторах. Велики также ресурсы высоковязких нефтей и битумов, извлечение которых пока весьма проблематично.

На рис. 1 обобщены отдельные данные по ресурсам основных видов трудноизвлекаемых топлив.

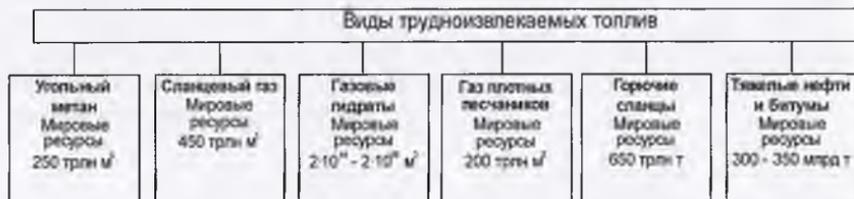


Рис. 1. Виды трудноизвлекаемых топлив

Учитывая ограниченность доступных запасов нефти и природного газа (по экспертным оценкам их хватит на 30 - 50 лет), возникает острая проблема, с одной стороны, повышения степени их извлечения и, с другой стороны,

отношения нетрадиционных топливных ресурсов. Нужны новые технологии, характеризующиеся минимальными материальными затратами и эффективными техническими решениями.

Метан угольных месторождений

Метан угольных месторождений впервые начали добывать в США в восьмидесятых годах двадцатого века. Сегодня его добывают в Канаде, Австралии, Китае и других странах (рис. 2). Примечательно, что в 2011 г его промышленная добыча в США составила 55 млрд м³, в Канаде – 9,3 млрд м³, в Австралии – 5,5 млрд м³, в Китае – 1,4 млрд м³ [1]. В Индии и Российской Федерации осуществляют первые попытки по опытному его извлечению.



Рис. 2. Масштабы промышленной добычи метана из угольных пластов в мире в 2011 г

При этом извлечение угольного метана одновременно решает несколько проблем:

- снижение рисков взрывов метана при добыче угля в шахтах за счет существенного сокращения метаноносности;

- дополнительная (к углю) добыча газообразного углеводородного энергоносителя;

- предотвращение выброса в атмосферу метана, характерного для традиционной добычи угля, путем заблаговременного и предварительного его извлечения, а следовательно, сокращения эмиссии парникового газа в угледобывающих регионах.

Успешный опыт добычи угольного метана в США привлек внимание специалистов ряда стран, которые обладают крупными запасами каменных углей, и уже начали или планируют начать в ближайшем будущем освоение и разработку запасов угольного метана на своей территории.

Установлено, что перспективы добычи угольного метана во многих странах, в т.ч. и в Российской Федерации, достаточно велики и заслуживают пристального внимания.

Хотя угольные пласты содержат значительные объемы метана, однако газообильность углей непостоянна и зависит от степени метаморфизма (катагенеза) углей, которая возрастает от 4 до 50 м³/т при переходе от бурых уг-

лей к антрацитам [3]. Метан угольных месторождений в пластовых условиях находится в адсорбированном и абсорбированном видах или в свободном состоянии. Некоторая часть метана растворена в пластовых водах. Сорбированный углем и плотными породами метан составляет 90 % его общих ресурсов [4].

Существующая в Российской Федерации технология дегазации малоэффективна. Основана она на бурении скважин с земной поверхности и из шахтных выработок с последующим осуществлением через них гидроразрыва (гидрорасчленения) угольного пласта. Создаваемые буровые каналы и щели гидроразрыва в угольном пласте, в том числе закрепленные песком, имеют ограниченные поверхности фильтрации, а следовательно, и малые притоки к ним угольного метана. Скважины отводят, как правило, не более 2000 - 3000 м³/сут газа с концентрацией метана до 20 % - 30 %. Такую технологию можно отнести к разряду экстенсивных и для того, чтобы увеличить количество капируемого метана, необходимо, соответственно, значительно увеличивать количество буровых каналов (кустовые и горизонтальные протяженные скважины).

Анализ состояния дегазации угольных пластов в США свидетельствует о заметном отставании Российской Федерации. Активная добыча угольного метана в США осуществляется с пятидесятих годов двадцатого века. При этом дегазация производится в угольных бассейнах с метаноносностью, начиная от 5 м³/т. В 2011 г. в США добыли из угольных пластов 55 млрд м³ метана, при этом его концентрация достигала 90 % - 95 %.

Большинство угольных бассейнов Российской Федерации обладают колоссальными ресурсами метана, который сосредоточен как непосредственно в угольных пластах, так и во вмещающих их породах. Запасы метана на угольных месторождениях Российской Федерации исчисляются десятками триллионов кубических метров [5].

По существующим оценкам, Кузнецкий угольный бассейн является наиболее перспективным для промышленной добычи метана. Это, прежде всего, связано с благоприятными предпосылками для поиска залежей свободного газа в угольных пластах, о чем свидетельствуют разнообразие марочного состава углей с высокой природной метаноносностью, их большая мощность и газопроявления в процессе проведения горных работ.

Низкая газопроницаемость каменноугольных пластов обуславливает их невысокую метаноотдачу. Отсюда, очень важно при дегазации применять методы искусственного увеличения метаноотдачи углепородного массива путем его гидравлического разрыва.

Для интенсификации притока метана к дегазационным скважинам до 10 - 20 тыс м³/сут нужны новые технологии воздействия на метаноугольные пласты.

Большая часть угольного метана (75 % - 80 %) находится в сорбированном состоянии и главная задача для его извлечения заключается в разрыве прочной и устойчивой физико-химической связи «уголь-метан», что возмож-

но только при интенсивном разупрочнении угленосной толщи (прежде всего, угольного пласта) и его разгрузке. В связи с этим, на наш взгляд, много практически полезного по созданию в угольном пласте искусственных коллекторов (микро- и макроразмеров) как необходимых конструктивных элементов подземных газогенераторов накоплено в подземной газификации углей. И задача метанугольной подотрасли – максимально использовать этот накопленный инженерный потенциал.

Первое опробование процесса гидроразрыва угольного пласта в Кузбассе было проведено в 1960 г. на Южно-Абинской станции «Подземгаз» (на чистой воде и без песка). На опытном газогенераторе № 4 было пробурено шесть вертикальных скважин на пласт «VI Внутренний» и на глубину 10 м [6]. Одной из основных целей эксперимента было соединение всех пяти скважин в один канал.

Гидроразрыв угольного пласта на этой глубине, как правило, начинался при давлении 8,0 - 8,5 МПа.

Для иллюстрации процесса гидроразрыва угольного пласта «VI Внутренний» на рис. 3 показано изменение основных его параметров на одной из скважин.

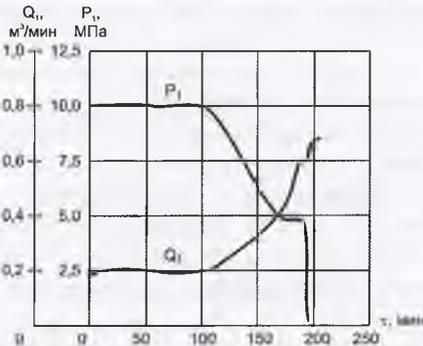


Рис. 3. Изменение давления и расхода воды во времени при гидроразрыве угольного пласта «VI Внутренний»

Через 2 ч давление нагнетания воды стало падать, а расход расти. Щель гидроразрыва достигла соседней открытой скважины, удалённой на 25 м от нагнетательной скважины. По прошествии трех часов давление нагнетания упало практически до нуля, а темп закачки вырос с 200 до 700 л/мин.

Механизм и развитие процесса гидравлического разрыва угольного пласта водой целесообразно рассмотреть на рис. 4.

На первом участке прием воды с ростом давления увеличивается по прямой. Это свидетельствует о том, что вода движется в угольном пласте (в этом интервале изменения давления нагнетания) по природным порам и трещинам без их структурного изменения.

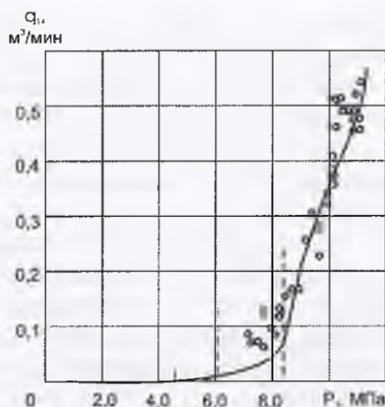


Рис. 4. Зависимость расхода воды, нагнетаемой в угольный пласт, от давления

На втором участке восходящая ветвь кривой поднимается все круче и круче по мере роста давления нагнетания. Это связано с началом изменения структуры природных пор и трещин, что вызывает более быстрый, чем на первом участке, рост приема воды скважиной при увеличении давления нагнетания.

В пределах третьего участка прием воды увеличивается пропорционально росту давления нагнетания. Однако угол наклона прямой здесь во много раз превосходит угол наклона прямой на первом участке графика. Это объясняется движением воды в угольном пласте теперь уже в основном по новым трещинам и щелям, гидравлическое сопротивление которых значительно меньше, чем в нетронутом угольном пласте неизменяемой структуры.

Прием воды начинался только при давлении 2,5 МПа, так как в момент испытаний над горизонтом нагнетания воды был статический столб подземных вод, равный 200 - 220 м.

Итак, при достижении критического давления наступает структурное изменение угольного пласта. Характерно, что величина этого критического давления, названного давлением разрыва угольного пласта, зависит от глубины его залегания, механической прочности и удельного веса покрывающей толщи пород.

Аналогичные кривые характерны для всех случаев гидроразрыва угольного пласта.

На опытном газогенераторе № 4 на Южно-Абинской станции «Подземгаз» [7], применяя различные гидродинамические методы, удалось соединить все 5 скважин в одну щель (87 м). Пропускная способность этой щели была достаточно высокой (4800 м³/ч воздуха при давлении нагнетания 0,3 МПа), хотя естественная газопроницаемость угольного пласта на этой глубине составляла всего лишь 4 - 5 мД.

Путем попеременного (по величине давления от 0,2 до 6 МПа) пневмогидравлического циклического воздействия на щель гидроразрыва «вода»

воздух» на поверхность было выброшено через скважины диаметром 150 мм 10–12 т угля [8, 9]. Среднее сечение созданного искусственного коллектора, определенное по массе вынесенного на поверхность угля и по гидравлическому сопротивлению этого канала, соответствовало диаметру 0,35–0,4 м.

Так, еще в 1961–1962 гг. был разработан инженерный способ создания в нетронутом угольном пласте искусственных коллекторов достаточно большого сечения. Естественно, это сечение не одинаково по длине канала, так как переменные динамические нагрузки (удары) приводили к механическим разрушениям стенок коллектора, неравнозначным по его длине.

Созданные с помощью межскважинной кавитации искусственные коллекторы обладают высокой дренирующей способностью и могут эффективно использоваться для интенсифицированной дегазации угольных пластов.

Второй перспективной технологией создания коллекторов с развитой трещиновой поверхностью является применение протяженных направленных буровых каналов по угольному пласту.

Использование таких буровых каналов для дегазации угольных пластов уже само по себе достаточно перспективно, так как по величине поверхности фильтрации для угольного метана они соизмеримы со щелями гидроразрыва.

Главные направления совершенствования технологии извлечения угольного метана через скважины хорошо проявляются при анализе линейной законной фильтрации Дарси (формула Дюпюи):

$$Q = \frac{\pi \cdot k \cdot l_k \cdot (P_1^2 - P_2^2)}{\mu \cdot \ln \frac{R}{r_k}} \quad (2)$$

где Q – дебит флюида при нагнетании или извлечении, $\text{см}^3/\text{с}$;

k – коэффициент газопроницаемости, Д;

l_k – длина открытого забоя скважины, см;

P_1 – давление на контуре области питания, $\text{кг}/\text{см}^2$;

P_0 – давление флюида в скважине, $\text{кг}/\text{см}^2$;

μ – вязкость флюида, сП;

R – радиус контура питания, м;

r_k – радиус скважины, м.

В соответствии с этим выражением, дебит метана в канал прямо пропорционален его длине, поэтому протяженные горизонтальные буровые каналы по угольному пласту вполне оправданы. Значимость радиуса канала весьма ограничена, поэтому диаметр бурения не имеет принципиального значения. Расстояние до контура питания, измеряется сотнями метров. Если пробурить скважину вблизи места скопления метана или трещиноватой зоны, то есть уменьшить расстояние до контура питания в сотни раз, то можно существенно увеличить приток метана в канал. Особое значение имеет величина газопроницаемости угольного пласта, измеряемая на глубине 1000 м всего

лишь 0,01 - 0,001 мД. Поэтому любые методы увеличения газопроницаемости угольного пласта заслуживают пристального внимания.

Однако новая предлагаемая технология позволяет более эффективно использовать такие буровые каналы. Для этого необходимо расширять их путем перемещения очага горения навстречу нагнетаемому в канал воздушному дутью [10].

На рис. 5 представлен метод контроля за положением фронта горения вдоль канала. В процессе огневой проработки угольного канала фиксируют величину его гидравлического сопротивления ΔP .

В процессе перемещения очага горения между двумя скважинами (в течение трех суток) наблюдалось непрерывное снижение гидравлического сопротивления канала (как разности гидравлических сопротивлений дутьевой и газоотводящей скважин) с 0,35 до 0,05 МПа.

Коллектор, созданный таким образом, характеризуется высокой дренирующей способностью, а следовательно, потенциально повышенной метаноотдачей.

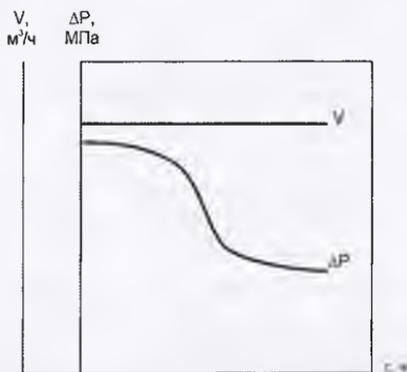


Рис. 5 — Изменение гидравлического сопротивления расширяемого бурового канала во времени

Оценка эффективности предлагаемых технологий дегазации угольных пластов возможна только путем сравнения их с существующими технологиями. Ограниченность фактических данных (технических и экономических) затрудняет сравнение различных методов, но, используя практические данные по широко применяемой в США технологии, а также экспериментальные данные, накопленные в Российской Федерации [11, 12], такое сравнение было проведено. Данные по четырем технологиям создания каналов дегазации, находящиеся на различной стадии практической реализации, обобщены в табл. 1.

Геометрические параметры создаваемых каналов определены по фактическим данным бурения, вскрытия щелей гидроразрыва и расчетных данных огневого расширения. В качестве основного критерия эффективности каналов принят ожидаемый приток метана.

Таблица 1

Результаты оценки дебитов метана

Каналы дегазации	Параметры канала		Приток метана	
	Поверхность, м ² /м	Сечение, м ²	м ³ /ч	м ³ /сут
Гидравлический разрыв пласта по традиционной технологии (сечение 20×5 см, L = 400 м)	0,41	0,01	302	7250
Гидравлический разрыв пласта по новой технологии после огнегидравлического промывания (сечение 40×40 см, L = 400 м)	1,60	0,16	1180	28300
Протяженный буровой канал по угольному пласту (диаметр 15 см, L = 400 м)	0,47	$0,44 \times 10^{-2}$	345	8300
Протяженный буровой канал после огневого расширения (диаметр 75 см, L = 400 м)	2,35	0,11	1730	41500

Подводя итог, можно сказать, что перед энергетикой Кузбасса поставлена традиционная задача в 2015 г. извлечь угольный метан в объеме 4 - 5 млрд м³ и в 2020 г. – 18 - 20 млрд м³. Программа 2015 г. направлена на замену поменского природного газа собственным углеводородным сырьем, извлеченным из угольных месторождений.

Однако реализация программы 2015 г. при применяемой сегодня технологии добычи угольного метана с помощью вертикальных скважин потребует одновременной их эксплуатации в количестве более 2000 шт.

Получаемое таким образом газообразное топливо вряд ли может быть рентабельным. Нужны новые технические решения.

Рассмотренные выше инновационные технологии (частично проверенные при подземной газификации угля) способны повысить эффективность извлечения угольного метана. Для практической реализации этого необходимы не только инвестиции на демонстрационную (пилотную) установку, но и создание федерального координационного центра в Кузбассе по этой проблеме.

Для того, чтобы встретить 2015 г. промышленной добычей угольного метана в количестве 4 - 5 млрд м³, необходимо ускорить испытание новых технических решений, в частности, рассмотренных выше.

Сланцевые месторождения

На территории бывшего СССР в середине двадцатого века были выполнены первые попытки разработки залежей горючих сланцев. Горючие слан-

цы Эстонии и Ленинградской области, залегающие на глубинах до 50 - 60 м, извлекались в основном карьерным или шахтным способом и термически перерабатывались в специальных наземных аппаратах. Основными продуктами были низкокалорийный горючий газ, который использовали, как правило, в теплоэнергетических установках, и жидкая углеводородная фракция [13, 14].

Первые попытки подземной (бесшахтной) переработки эстонских горючих сланцев, залегающих на глубине 50 - 60 м, были выполнены в начале пятидесятых годов двадцатого века учеными Института горючих ископаемых. Отневая обработка залежи сланцев оказалась вполне успешной, однако, вследствие ее малой глубины, обеспечить герметичность подземного генератора (даже при использовании дымососов на продуктоотводящих скважинах) не удалось [15].

Последние 8 - 10 лет мировая энергетика переживает период «сланцевой революции» – нарастающими темпами повышается добыча природного газа из сланцевых глинистых пород [16].

Сегодня вклад сланцевого газа в общее потребление природного газа в США превышает 200 млрд м³/год, что составляет 30 % от общего потребления газового топлива. Более того, к 2035 г. США планируют увеличить его долю до 50 %. Естественно такие темпы прироста добычи сланцевого газа в США не могут не сказаться на мировой экспортно-импортной политике, прежде всего, в Российской Федерации и Катаре – основных мировых экспортёрах природного газа [17].

Добычей сланцевого газа и нефти начали активно заниматься в Китае, Израиле, Польше и других странах [17 - 19].

В ОАО «Газпром промгаз» разработаны новые технические решения подземной газификации и отгонки керогена горючих сланцев, использующие различные элементы технологии подземной газификации углей. Эти технические решения гораздо эффективнее тех, которые испытывают сегодня в мире. Например, в Израиле испытывают технологию, в которой в одних вертикальных скважинах осуществляют электрический нагрев сланцевой залежи, а из других извлекают кероген. Энергетическая затратность и малая эффективность этой технологии очевидны.

Необходима промышленная технология подземной термической переработки горючих сланцев, отличающаяся максимальным извлечением органического вещества (керогена), которое условно можно считать «сланцевой нефтью».

На рис. 6 и рис. 7 показаны, соответственно, модуль (поперечный разрез) и подземный генератор (в плоскости пласта сланца) «сланцевой нефти».

На пласт горючего сланца 1 бурят наклонно-направленную 2 и вертикально-направленную 3 скважины. При этом скважину 3 обсаживают и цементируют на всю длину до входа в пласт сланца 1. Наклонно-направленную скважину 2 обсаживают и цементируют до входа в пласт сланца 1, а горизонтальную сланцевую ее часть 4 не обсаживают.

В случае наличия в пласте 1 песчаных пропластков в сланцевый буровой канал 4 может быть опущен хвостовик 5 из легкоплавкого металла.

На рис. 7 представлен промышленный подземный генератор, состоящий из семи описанных выше отдельных модулей. Количество модулей в промышленном генераторе может быть различным.

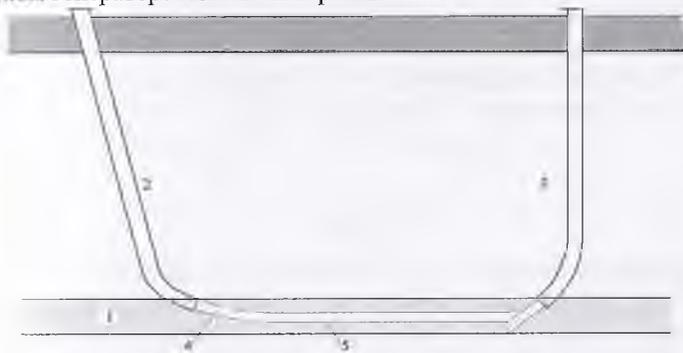


Рис. 6. Поперечный разрез по одному модулю генератора:

- 1 — залежь горючих сланцев; 2 — горизонтально-направленная скважина;
- 3 — вертикально-направленная скважина; 4 — хвостовик;
- 5 — горизонтальный буровой канал по сланцу

Технологическая последовательность подготовки и эксплуатации каждого модуля представляется следующей (рис. 6).

После завершения бурения скважин 2 и 3 (путем интеллектуального направленного бурения этих скважин предполагается соединение их в гидравлически связанную пару «наклонно-направленная-вертикально-направленная скважины») разжигают сланец на забое вертикально-направленной скважины 3. Добиваются полного ее соединения со сланцевым каналом 4, что фиксируют по равенству давлений на нагнетательной скважине 3 и закрытой скважине 2.

После этого начинают огневую проработку сланцевого канала 4, для чего нагнетают 300 - 500 м³/ч воздушного дутья в наклонно-направленную скважину 2, а вертикально-направленную скважину 3 открывают в атмосферу. Такой гидродинамический режим обеспечит перемещение очага горения навстречу воздушному потоку со скоростью 1,0 - 1,5 м/ч, а следовательно, термическое расширение первоначального сланцевого бурового канала 4. Образовавшийся расширенный буровой канал 4 будет отличаться повышенной фильтрационной поверхностью и высокой ее проницаемостью, а следовательно, и высокой дренирующей способностью. По такому же технологическому режиму обрабатывают все семь модулей, объединенных на рис. 7 в промышленный генератор.

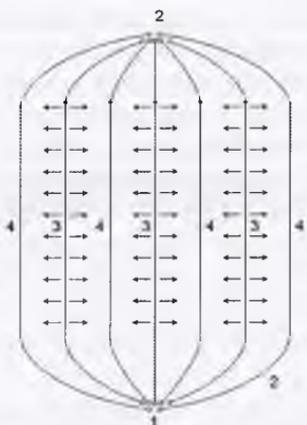


Рис. 7. Подземный генератор «сланцевой нефти» (в плоскости пласта сланца):
1, 2 – головки устьев дутьевых и продуктоотводящих скважин;
3, 4 – буровые горизонтальные каналы дутьевых и продуктоотводящих скважин

После XXIV Мирового газового конгресса (Аргентина, 2009 г.) проблема получения газа – метана из глинистых сланцев (сланцевый газ) приобрела глобальную значимость. Ряд стран Америки, Европы и Юго-Восточной Азии прогнозируют снижение своих потребностей в импорте природного газа.

Впервые промышленную добычу сланцевого газа начали осуществлять в восьмидесятые годы двадцатого века в Техасе (США), первоначально с помощью неглубоких вертикальных скважин, пробуренных на залежь глинистых сланцев каменноугольного возраста (месторождение «Барнет»). Стимуляция притока газа осуществлялась, как правило, путем гидравлического разрыва в призабойной части вертикальных скважин.

Уже в начале двадцать первого века в ходе совершенствования технологии перешли на бурение горизонтальных скважин, при этом стали применять оригинальный многоэтапный гидравлический разрыв (до десяти гидроразрывов по длине обсаженной горизонтальной части скважины).

Анализируя негативные особенности (в первую очередь, экологические последствия, обусловленные закачкой в горный массив при его гидроразрыве химических загрязнителей) американской технологии добычи сланцевого газа, мы предлагаем отечественную технологию стимулирования его притока.

В предлагаемом способе реализуется проточная схема нескольких скважин, соединенных в единую гидравлически связанную систему (рис. 8). Это позволяет применить несколько вариантов стимуляции горизонтального ствола, причем по всей его длине.

В соответствии с рис. 8, из основного вертикального ствола 1 бурят несколько необсаживаемых горизонтальных стволов 2 (на схеме представлено по кругу четыре или восемь стволов), на каждый из них бурят вертикальные

Природные газовые гидраты

Газовые гидраты представляют собой кристаллические соединения типа $M \cdot nH_2O$, в которых вокруг газа с молекулярным весом M удерживается n молекул воды посредством водородных связей. В зависимости от термобарических условий количество удерживаемой воды колеблется от 6 до 17.

В качестве гидратообразователя могут быть углеводороды $C_1 - C_4$, а также CO_2 и N_2 . Известны не только индивидуальные, но и смешанные газогидраты.

Один объем воды связывает 70 - 120 объемов газа, при этом газовые гидраты нестабильны, с изменением температуры и давления идет перестройка кристаллической структуры.

Впервые возможность существования газовых гидратов высказал в 1946 г.

Стрижов И.Н.: «Не будет ли весь углеводородный газ находиться в составе гидрата, т.е. в твердом виде? Не придется ли эти месторождения разрабатывать как месторождения твердых ископаемых?» [21].

В 1969 г. было зарегистрировано научное открытие группы ученых Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина (Ю.Ф. Макогон, Ф.А. Требин, В.Г. Васильев, Н.В. Черский и А.А. Трофимук), посвященное обоснованию существования газовых гидратов в твердом состоянии [22].

Запасы газовых гидратов в мире колоссальны и составляют $16 \cdot 10^{12}$ т нефтяного эквивалента. При этом 98 % этих запасов рассредоточено в акваториях Мирового океана на глубине до 700 м в донных осадочных породах, а всего лишь 2 % – в прибрежной материковой полосе [20].

Прибрежные ресурсы газовых гидратов оцениваются величиной порядка 300 трлн m^3 газа, что в несколько раз превышает доказанные запасы природного газа. Отсюда, повышенный интерес во всем мире к проблеме извлечения газовых гидратов [20, 23].

На рис. 9 представлены прогнозные данные по залежам газовых гидратов в различных странах мира. Особое место среди этих стран занимают Россия, США, Канада, Япония, Индия.



Рис. 9. Мировые ресурсы газовых гидратов

В 1970 г. впервые в мире было введено Мессояхское газогидратное месторождение, подтвердившее наличие газогидратных залежей. Месторождение расположено за полярным кругом на левом берегу реки Енисей. Газом снабжает г. Норильск.

Горно-геологические условия Мессояхского месторождения следующие: толщина газогидратной залежи – 850 м, глубина мерзлых пород – 420 - 480 м, продуктивная толщина – 76 м. Горнотехнические параметры: средняя пористость – 25 %, средняя водонасыщенность – 40 %, гидратонасыщенность порового пространства – 20 % - 40 %. Термобарические условия: начальное пластовое давление – 7,8 МПа; температура у кровли залежи – 8 °С, у почвы – 12 °С.

Горнотехнические и термобарические условия Мессояхского месторождения можно считать типовыми для прибрежных газогидратных залежей.

Упомянутые термобарические условия являются равновесными и нарушение их (снижение давления и повышение температуры) должно сопровождаться переходом газа из равновесного гидратного в неравновесное газообразное состояние.

На Мессояхском месторождении основной технологический принцип заключается в простой разгрузке добычных скважин путем их периодического сообщения с низконапорным газоотводом. В результате реализации такой технологии пластовое давление снизилось с 7,8 до 6,2 МПа, а дебит скважины составил 100 - 150 тыс м³/сут. Ежегодный отбор из 8 добычных скважин равнялся 200 - 400 млн м³ газа, а за 30 лет эксплуатации месторождения было добыто 12 млрд м³ газа.

В последние годы повышенный интерес к проблеме газовых гидратов наблюдается в Японии, Канаде, США, Индии и других странах.

На сегодняшний день природные газовые гидраты рассматриваются как один из главных нетрадиционных источников газа, который займет важное место в мировом энергетическом балансе уже в двадцать первом веке.

Основные направления в технологиях извлечения газа из газогидратных месторождений, вероятно, должны основываться на создании в залежи неравновесных термобарических условий.

Например, применительно к условиям Мессояхского месторождения для нарушения равновесного состояния необходимо либо снижать давление ниже 6 МПа, либо повышать температуру в залежи выше минус 12 °С. Возможно, конечно, вариант воздействия на оба параметра (давление и температуру).

На Мессояхском месторождении основной технологический принцип заключается в простой разгрузке добычных скважин путем их периодического сообщения и сообщения с низконапорным газоотводом.

Необходимы новые, более активные и эффективные технические решения воздействия на газогидратные пласты, универсальность которых позволит бы разрабатывать месторождения газовых гидратов с большими постоянными дебитами газа.

На наш взгляд, использование для прогрева залежи внешнего теплоносителя (пар, горячая вода) энергетически весьма затратно из-за больших потерь тепла при транспорте теплоносителя по длине вертикального ствола горизонтальной скважины.

Гораздо целесообразней воспользоваться рассмотренным выше термическим методом воздействия на углеметановые пласты. Сжигая часть углеводородного сырья на месте его залегания и используя образовавшиеся горячие продукты для прогрева продуктивного пласта, можно более эффективно решать задачу извлечения сырья.

Новый проект ОАО «Газпром промгаз» представлен на рис. 10, в соответствии с которым принципиальная схема модуля состоит из вертикально-горизонтальных и вертикально-направленной скважин.

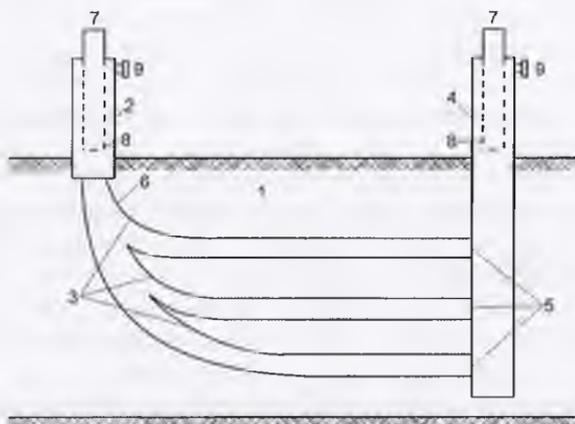


Рис. 10. Принципиальная схема модуля для добычи газовых гидратов: 1 – залежь (пласт) газогидратов; 2 – колонна направленной скважины; 3 – веерные горизонтальные окончания; 4 – вертикально-направленная скважина; 5 – торцы веерных горизонтальных окончаний (места установки взрывных зарядов); 6 – выход из колонны направленной скважины; 7 – дутьепровод; 8 – дроссельное устройство; 9 – насос

Для масштабного воздействия на залежь газогидратов необходимо, прежде всего, создать систему гидравлически связанных буровых каналов по всей толще залежи, благодаря которым возможно непосредственно воздействовать на равновесное состояние газовых гидратов с последующим извлечением их в газообразном состоянии.

Проблема успешного освоения месторождений газовых гидратов имеет глобальное энергетическое значение. Отсутствие реальных технических решений разработки этих месторождений существенно снижает возможности топливной энергетики.

Практическая реализация предлагаемого проекта значительно расширит ресурсы добычи углеводородного сырья.

Плотные песчаники

Запасы природного газа в низкопроницаемых породах (плотных песчаниках) в мире и Российской Федерации составляют, соответственно, 200 - 210 трлн м³ и 25 - 30 трлн м³. Вместе с этим, извлечение его известными методами редко превышает 10 %.

Исторически известным способом добычи углеводородного сырья было бурение на его залежь вертикальных скважин и осуществление из них гидродобычи пласта. Однако ограниченность радиуса влияния в пласте углеводородного сырья от вертикальной скважины вызвала необходимость перейти к бурению и использованию горизонтальных каналов.

Задача заключается в создании новой эффективной и экологически чистой технологии разработки газовых залежей в плотных низкопроницаемых породах (песчаниках).

На рис. 11 представлена принципиальная схема демонстрационного модуля (в плоскости пласта), состоящего из четырёх вертикально-горизонтальных 2 и одной вертикальной 1 скважин.

Технологическая последовательность реализации предлагаемого способа следующая.

После проведения гидродинамических испытаний вертикально-горизонтальные скважины 2 добуривают на забой вертикальной скважины 1. Для этого применяют современные навигационные системы при направлении бурения горизонтальных скважин.

Затем начинают стадию стимулирования притока природного газа к горизонтальным буровым каналам скважин 2. Для этого нагнетают насосами воду в скважины 2 со стоком её в вертикальную скважину 1, и, прикрывая задвижку на скважине 1, поднимают давление в горизонтальном буровом канале до величины давления разрыва - $P_{\text{разр}}$. Это вызывает раскрытие в прилегающей к буровому каналу зоне микропор и микротрещин.

Открывая скважину 1 в атмосферу и начиная нагнетать в скважины 2 воздух высокого давления, течение воды в буровом канале ускоряется и наступает разрушение (отслаивание) газосодержащей породы. Поток воды разгоняется и кусочки отслоившейся породы выносятся с водой из скважины 1. После прекращения выноса породной мелочи прикрывают скважину 1, а в скважины 2 начинают нагнетать воду вместо воздуха. Поднимают давление до величины разрыва пород $P_{\text{разр}}$ и повторяют операции с открытием скважины 1 и переходом с воды на воздух.

Подобное пневмогидравлическое импульсное воздействие на горизонтальные буровые каналы (с периодическим изменением давления в них от максимального $P_{\text{разр}}$ до минимального 0,1 - 0,2 МПа) повторяют многократно. Такое ударное гидромеханическое воздействие на буровый канал с выносом из него отслоившейся породной мелочи содействует расширению канала (зона 3 на рис. 11), а также образованию в залежи макротрещин (зона 4).

Вновь созданные в газоносной низкопроницаемой породной залежи искусственные коллекторы обеспечат повышенные притоки природного газа к горизонтальным буровым каналам.

Рассмотренный технологический регламент разупрочнения первоначально низкопроницаемого горного массива должен быть дополнен несколькими операциями: необходимо оборудовать вертикальную скважину 1 системой автоматического закрытия -открытия, а также сборником выносимой породной мелочи; пневмогидравлическую обработку стенок бурового канала целесообразно проводить последовательно по пробуренным горизонтальным каналам (от первого до последнего), фиксируя по каждому из них количество вынесенной породы.

Последними этапами в технологическом регламенте являются осушение (создание депрессионной воронки) разрабатываемого участка газоносной толщи и извлечение освобождённого природного газа.

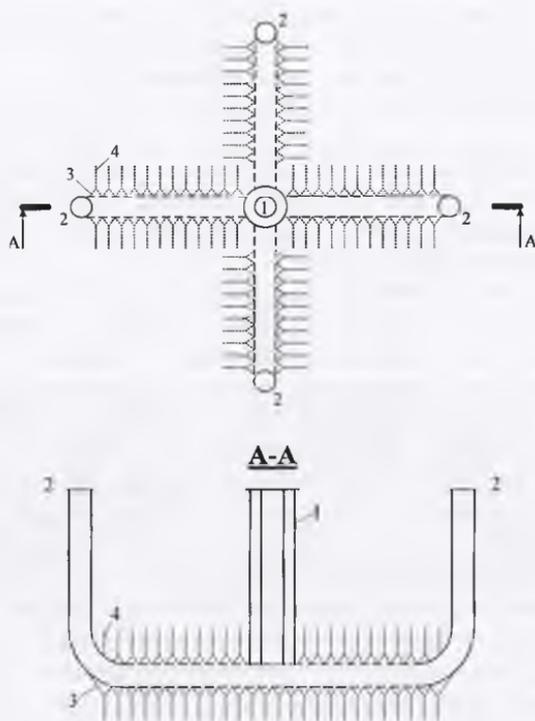


Рис. 11. Принципиальная схема демонстрационного модуля (в плоскости пласта) и поперечный разрез по А-А:

- 1 – вертикальная добычная скважина; 2 – вертикально-горизонтальная скважина; 3 – расширенный горизонтальный буровой канал; 4 – область макротрещин

Тяжелые нефти

Трудноизвлекаемые нефти по своим физическим характеристикам являются, в основном, вязкими и тяжелыми нефтями, а по химическому составу – с высоким содержанием парафинов, смол и асфальтенов.

Запасы тяжелых и высоковязких нефтей в несколько раз превышают запасы маловязких (легких) нефтей и являются заметной сырьевой базой в мире. Большая их часть в Российской Федерации сосредоточена в Республиках Коми и Татарстан, а также в Тюменской области.

Низкая извлекаемость сырья на месторождениях легкой и средней нефти (10 % - 20 %) и практически неосвоенные месторождения трудноизвлекаемых тяжелых нефтей и битумов диктуют необходимость разработки новых высокоэффективных технологий повышения нефтеотдачи, в том числе на месторождениях с трудноизвлекаемым углеводородным сырьем.

Существующая в Республике Коми (Ярегское месторождение) шахтная разработка и добыча сверхтяжелой нефти не может быть примером промышленного распространения. Нужны новые высокотехнологичные решения.

Деление на легкие и тяжелые нефти имеет условный характер, но все же есть некоторые четкие рекомендации (табл. 2).

Таблица 2
Характеристика различных видов нефти

Вид нефти	Плотность нефти при 15 °С, г/см ³
Легкая	0,87
Средняя	0,87 - 0,92
Тяжелая	> 0,92
Битум	–
Очень тяжелая нефть	> 1,0

Вязкость тяжелых нефтей и битумов в пластовых условиях превышает 10 Па · с. При вязкости нефти в пластовых условиях выше 1 Па · с считают наиболее целесообразным применять термические методы. При вязкости нефти 0,01 - 1 Па · с мировой опыт рекомендует другие методы, например, нагнетание частично растворенного углекислого газа.

Специалисты оценивают мировые ресурсы высоковязких нефтей и битумов в 300 - 350 млрд т, что, примерно, в пять раз больше разведанных запасов легких и средних нефтей.

Традиционными методами воздействия на нефтеносные пласты являются нагнетание через скважины в пласт водяного пара, горячей воды и иных теплоносителей [24].

Известен также термический метод воздействия с помощью внутрипластового движущегося очага горения [25]. Этот метод стал одним из основных этапов технологии подземной газификации углей.

Нагнетание горячих теплоносителей в нефтеносный пласт прежде всего обусловлено снижением вязкости углеводородного сырья с ростом темпера-

туры последнего. Зависимость динамической вязкости μ от абсолютной температуры близка к экспоненциальному закону:

$$\mu = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}, \quad (3)$$

где A, B – численные коэффициенты;

T – температура, К.

В полулогарифмических координатах эта зависимость представляется линейной (рис. 12). Соответствие теоретических результатов экспериментальным было проверено при температурах до 260 °С для 15 видов дегазированной нефти и углеводородов.

При эксплуатации нефтяных месторождений, в том числе термическими методами, большое значение имеет соотношение вязкостей нефтепродукта и воды (μ_n / μ_{H_2O}), так как в пористой среде движется фактически многофазная система. Для системы «нефть-вода», в соответствии с законом Дарси, соотношение расходов $V_n / V_{H_2O} \sim \mu_{H_2O} / \mu_n$. Вязкость воды при 20 °С всегда ниже вязкости нефти ($\mu_{H_2O} = 0,001$ Па · с). В соответствии с рис. 12 кинематическая вязкость нефтепродукта снижается тем быстрее, чем больше его абсолютная вязкость. Поэтому при повышении температуры отношение μ_n / μ_{H_2O} имеет тенденцию к снижению, что особенно заметно для вязких нефтей.

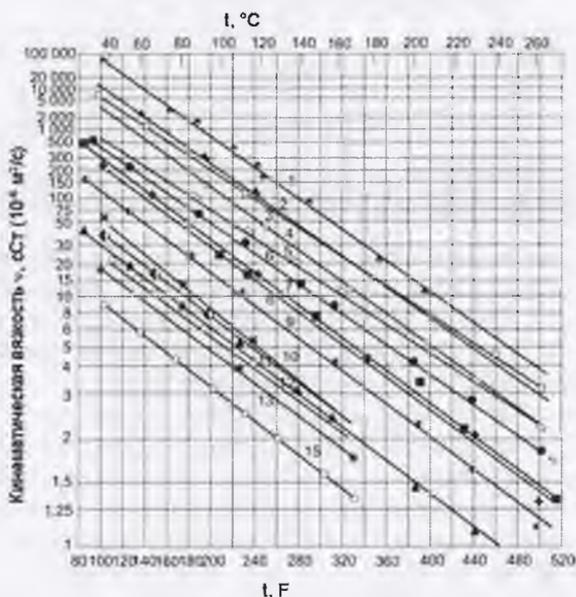


Рис. 12. Зависимость кинематической вязкости нефти от температуры ее нагрева

Отсюда, при увеличении температуры отношение V_n/V_{H_2O} (выход нефтепродукта) возрастает, причем тем быстрее, тем больше вязкость нефтепродукта.

Все это подчеркивает целесообразность применения термических методов для добычи нефти, особенно высоковязких ее разновидностей.

Предлагается новая технология, главной положительной чертой которой является организация внутрипластового движущегося очага горения в высокопроницаемом коллекторе – канале (комбинации горизонтальных и вертикальных скважин) по проточной гидродинамической схеме. Это обусловит минимизацию энергетических затрат на сжатие воздуха, интенсивный прогрев продуктивного пласта и возможность управления направлением и скоростью движения очага горения [26].

Ожидается снижение (по сравнению с традиционной технологией внутрипластового движущегося очага горения) воздушно-нефтяного фактора и повышение отношения извлечения нефти к количеству сожженной в пласте при существенно меньших затратах энергии. Нефтеотдача пласта может быть повышена до 0,45 - 0,50.

Эта технология основана на создании в нефтеносном пласте протяженного бурового канала, воспламенении нефтепродукта в нем, огневой проработке бурового канала с образованием по всей его длине воспламененной поверхности. Нагнетание воздуха в такой канал возможно как по прямоточной схеме (без извлечения продуктов на поверхность), так и по противоточной схеме, в которой воздух поступает в канал с одного конца, а продукты горения и термического разложения нефти извлекаются из другого – противоположного конца.

На рис. 13 представлена принципиальная схема основного модуля новой технологии.

Такой термически проработанный коллектор является хорошей дреной в нефтеносном пласте и отличается развитой и обожженной поверхностью. Для более интенсивного прогрева пласта обе скважины 2 и 4 могут быть нагнетательными, при этом большая величина поверхности фильтрации обеспечивает низкую величину давления и большой расход нагнетаемого воздуха.

Вслед за нагнетательной стадией следует стадия извлечения нефтепродуктов. Продолжительность каждой стадии (тепловое воздействие и извлечение нефти) обусловлена теплофизическими параметрами нефтеносного пласта и может быть различной.

Для большого охвата нефтеносного пласта (термической обработки) модуль, изображенный на рис. 13, может быть соединен в различные сочетания.

Теплофизические особенности процесса термической добычи нефти достаточно показательно иллюстрируются на рис. 14.

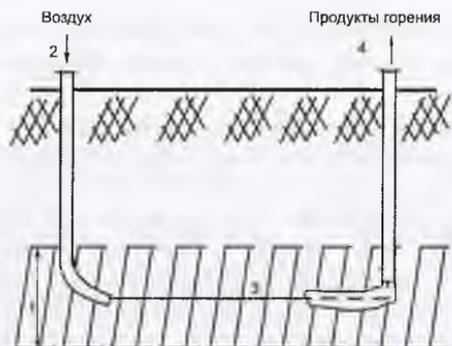


Рис. 13. Принципиальная схема модуля нового термического метода извлечения углеводородного сырья: 1 – углеводородный пласт; 2 – вертикально-горизонтальная скважина; 3 – горизонтальный буровой канал; 4 – вертикальная скважина

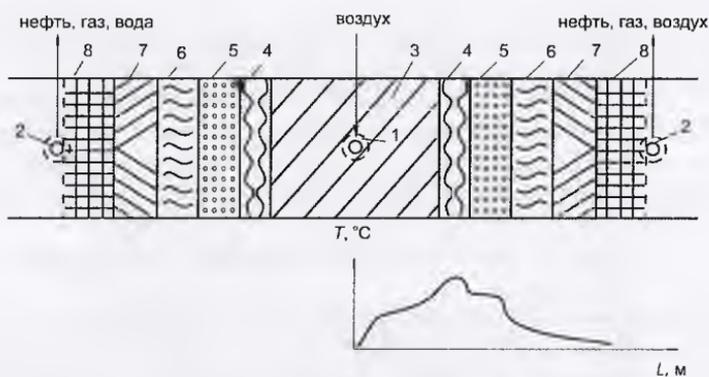


Рис. 14. Схема теплового воздействия на пласт вязкой нефти: 1 – нагнетательный модуль; 2 – добычной модуль; 3 – выжженная зона; 4 – фронт горения; 5 – зона пара; 6 – горячая вода и легкие углеводороды; 7 – вал нефти; 8 – нефтеносный пласт

От нагнетательного модуля до фронта горения простирается выжженная зона 3, в которой нагнетаемый воздух нагревается перед поступлением в узкую зону горения 4. Температура в зоне горения превышает $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обуславливает испарение воды и легких нефтяных фракций. В зоне испарения 5 температура резко снижается, конденсирующиеся горячая вода и легкие углеводороды увлекаются воздушным потоком, а в зоне испарения остаются только тяжелые углеводороды.

Вода и легкие углеводороды 6 движутся по пласту и подобно поршню гонят перед собой вал нефти 7, которая поступает в добывающий (эксплуатационный) модуль 2.

Новая технология термической добычи нефти (рис. 14), прежде всего, рассчитана на высоковязкие нефти и разновидности природных битумов, добыча которых другими способами чрезвычайно затруднена.

Таким образом, термическое воздействие на пласты углеводородного сырья через горизонтальные буровые каналы включает два самостоятельных этапа:

термическую подготовку бурового канала, заметно повышающую его армирующую способность;

технологическое использование системы подготовленных параллельных вишнкторов для интенсивного нагнетания в пласт теплоносителя и извлечения углеводородного сырья.

На рис. 15 представлены результаты расчета распространения изотермы (T_n – температура нагнетаемого газа) в пласте ($m = 0,1$) при различных расходах теплоносителя.

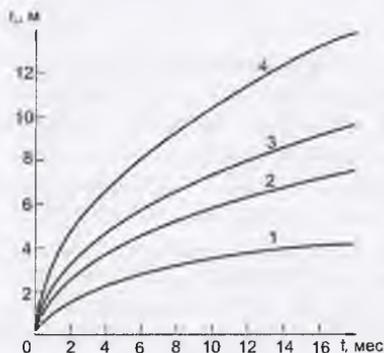


Рис. 15. Распространение изотермы прогрева пласта во времени
Расход теплоносителя, $\text{нм}^3/\text{ч}$: 1 – 1000; 2 – 3000; 3 – 5000; 4 – 10000

В соответствии с этими данными, глубина прогрева пласта вокруг канала длиной 140 м весьма ограничена. Даже через год радиус изотермы (T_n) не превышает 5 - 10 м. Наиболее эффективным средством интенсификации прогрева пласта является повышенный расход теплоносителя. Влияние его температурного уровня становится ощутимым лишь при температуре 1000 °С, при которой появляется лучистая составляющая в теплопередаче.

Рассмотренная выше новая термическая технология воздействия на нефтеносные пласты управляема и, в отличие от ранее применяемого метода внутрипластового движущегося очага горения, безопасна.

Заключение

Итак, мировые ресурсы нетрадиционных углеводородных источников (жидкий метан, сланцевый газ, природные газовые гидраты, газ плотных водопроницаемых песчаников, высоковязкие нефти и битумы) в несколько раз превышают запасы традиционных углеводородов (нефть и природный

газ). Задача заключается в разработке и освоении соответствующих технических решений, которые обеспечат их рентабельную эксплуатацию.

Сегодня уже есть примеры активного включения нетрадиционных углеводородов в топливно-энергетический баланс. Так, в США в 2012 г добыли 55 млрд м³ угольного метана и 200 млрд м³ сланцевого газа, при этом их себестоимость была равна \$100 – 150 за 1000 м³. Этому способствовали большие инвестиции и налоговые льготы в разработку углеметановых и газосланцевых месторождений в США, начиная с конца девяностых годов двадцатого века.

В заключение можно сказать, что рассмотренные нетрадиционные источники энергоносителей являются ощутимым резервом углеводородного сырья. И хотя сегодня в Российской Федерации их роль незначительна (достаточно велики запасы традиционных природного газа и нефти), в перспективе нетрадиционные газы могут и должны восполнять собой топливно-энергетический баланс.

Список литературы

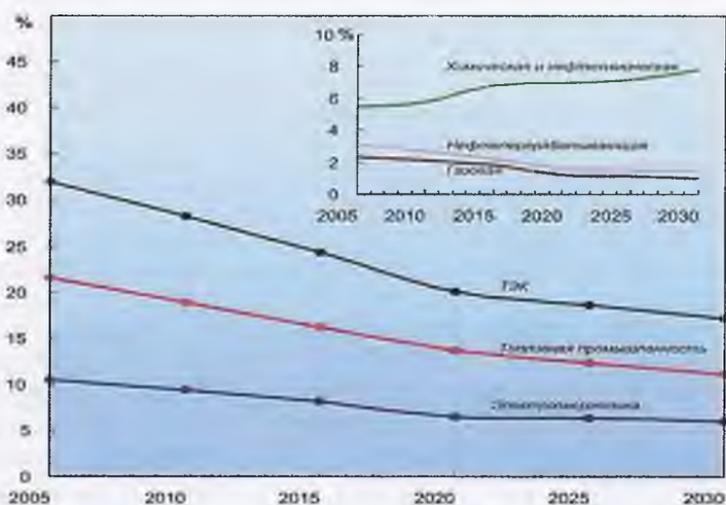
- 1 Спецвыпуск журнала «Газовая промышленность». – 2012. – № 672.
- 2 Калинин А.В., Новиков В.И., Шарипов Б.И., Хрюкин В.Т. Результаты и перспективы реализации инновационного проекта по добыче метана из угольных пластов в Кузбассе // Газовая промышленность. Спецвыпуск журнала «Газовая промышленность». – 2012. – № 672.
- 3 Крылов Н.А., Ступаков В.П. Проблемы добычи метана из угольных пластов // Газовая промышленность. – 2002. – № 11. – с. 26 - 29.
- 4 Зайденварг В.Е., Айруни А.Т., Галазов Р.А. и др. Перспективы промышленной добычи метана из угольных пластов. – М., 1995.
- 5 Якушев В.С., Перлов Е.В., Истомина В.А. Перспективы вовлечения в промышленную разработку метана угольных пластов // Газовая промышленность. – 2003. – № 1. – с. 44 - 47.
- 6 Карасевич А.М., Крейнин Е.В. Эколого-энергетические проблемы газового топлива. – М.: Страхование Ревю, 2004, – 232 с.
- 7 Крейнин Е.В., Ревва М.К. Подземная газификация углей. Кемерово. – 1966. – 87 с.
- 8 Карасевич А.М., Крейнин Е.В., Сторонский Н.М. Способ разупрочнения угольного пласта // Патент № 2209968. – 2003.
- 9 Крейнин Е.В. Способ воздействия на угольный пласт. Патент № 2041347. 1995.
- 10 Крейнин Е.В. Проблемы и возможности интенсифицированной дегазации угольных пластов // ФТПРПИ. – 1995. – № 5. – с. 106 - 111.
- 11 Reeves S.R. Enhanced CMB recovery coal bed CO₂ sequestration assessed. Oil & Gas Journal, v.101, № 28, 14.07.2003, pp. 49 - 53.
- 12 Тютин Ф.Г. Подземное обследование зоны гидравлического разрыва по пласту L₇ на Лисичанской станции «Подземгаз» // Подземная газификация углей. – 1956. – № 4. – с. 22 - 25.

- 13 Губергриц М.Я. Термическая переработка сланца-кукерсита. – Таллин: Валгус. – 1966. – 355 с.
- 14 Файнберг В.С. Исследование и переработка горючих сланцев за рубежом. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1967. – 93 с.
- 15 Питин Р.Н., Спириус А.Э., Фарберов И.Л. Первый опыт бесшахтной подземной переработки горючих сланцев. – М.: Труды ИГИ. т. VI. – 1957. – с. 44 - 60.
- 16 Дмитриевский А.Н., Высоцкий В.И. Сланцевый газ – новый вектор развития мирового рынка углеводородного сырья // Газовая промышленность. – 2010. – № 8, – с. 44 - 47.
- 17 Немов В.И. Системы ценообразования на глобальном газовом рынке: региональные различия и их причины // Газовая промышленность. – 2012. – № 11. – с. 10 - 14.
- 18 Остроумова Е.Г. Сланцевая революция продолжается // Газовая промышленность. – 2012. – № 12. – с. 54.
- 19 Гафаров Н.А., Глаголев А.И. Освоение нетрадиционных углеводородных ресурсов в США: современное состояние и перспективы // Газовая промышленность. – 2012. – № 11. – с. 48 - 52.
- 20 Басниев К.С. Природные газогидраты: ресурсы, проблемы, перспективы // Серия «Академические чтения». Вып. 28. – М.: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2003. – 20 с.
- 21 Стрижов И.Н., Ходанович И.Е. Добыча газа. – М.: Гостоптехиздат. – 1946.
- 22 Макогон Ю.Ф., Трофимук А.А., Черский Н.В., Требин Ф.А., Васильев В.Г. Научное открытие СССР № 75 «Свойство природных газов в определенных термодинамических условиях находиться в земной коре в твердом состоянии и образовывать газогидратные залежи» // Открытия, изобретения, товарные знаки. – № 10. – 1970.
- 23 Басниев К.С., Истомин В.А., Щebetов А.В. От газогидратного месторождения Маллик – к будущему газовой промышленности // Газовая промышленность. – 2004. – № 2.
- 24 Тепловые методы добычи нефти. Сборник трудов. – М.: Наука. – 1975. – 180 с.
- 25 Бурже Ж., Сурио П., Комбарю М. Термические методы повышения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1988, – 422 с.
- 26 Крейнин Е.В. Новое техническое решение по извлечению тяжелых нефтей // Газовая промышленность. – 2011. – № 10. – с. 60 - 61.

ПЕРСПЕКТИВЫ ДОБЫЧИ И НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ СЕВЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТЮМЕНСКОЙ ОБЛАСТИ

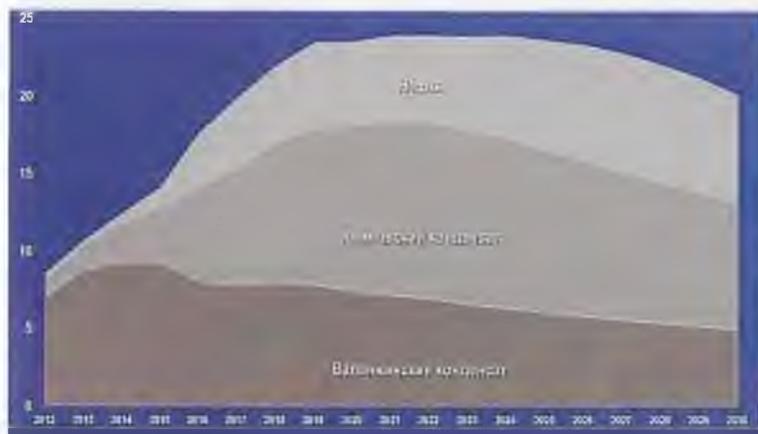
Ишмурзин А.В., Лебедев Ю. В. (Управление по переработке газа, газового конденсата, нефти ОАО «Газпром»)

В соответствии с «Энергетической стратегией РФ до 2030 г.» доля ВВП, вносимого химической промышленностью, возрастает на фоне падения топливного направления развития. Это обуславливает поиск наиболее рациональных путей использования углеводородного потенциала добывающих отраслей.



ОАО «Газпром» интенсифицирует добычу углеводородного сырья в Западной Сибири. Прирост добычи связан с разработкой более глубоких залежей с высоким конденсатным фактором. Оптимистические прогнозы добычи сырья предполагают трехкратный рост по отношению к текущему уровню.

Сейчас добываемое сырье транспортируется с целью дальнейшей переработки на Уренгойском заводе по подготовке конденсата к транспорту и Сургутском заводе по стабилизации газового конденсата по системе магистральных конденсатопроводов. Очевидно, что требуется развитие всего производственного комплекса, включая добычу, транспорт и квалифицированную переработку конденсата и нефти.

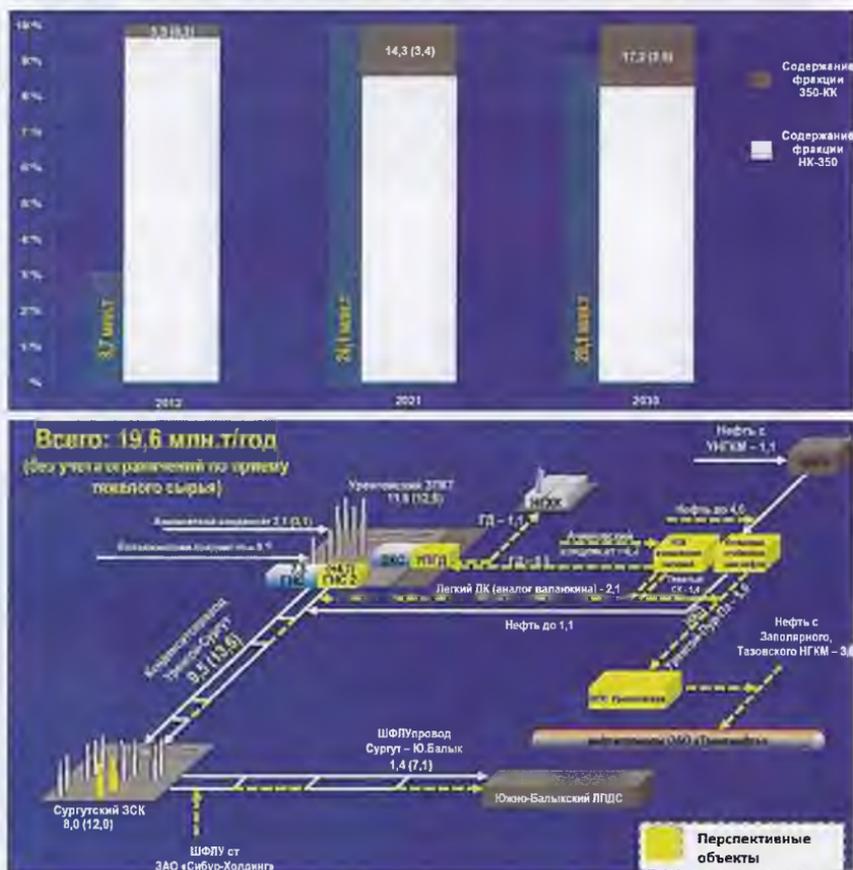


С увеличением объемов добываемого сырья ОАО «Газпром» растет содержание тяжелых фракций углеводородов. Это накладывает ограничения на существующую сегодня схему переработки и изменит продуктовый баланс Сургутского ЗСК в будущем. Из-за невозможности переработки столь тяжелого конденсата на мощностях Сургутского ЗСК предполагается реализовать дополнительную «альтернативную схему» переработки и транспорта тяжелого сырья в систему магистральных нефтепроводов.

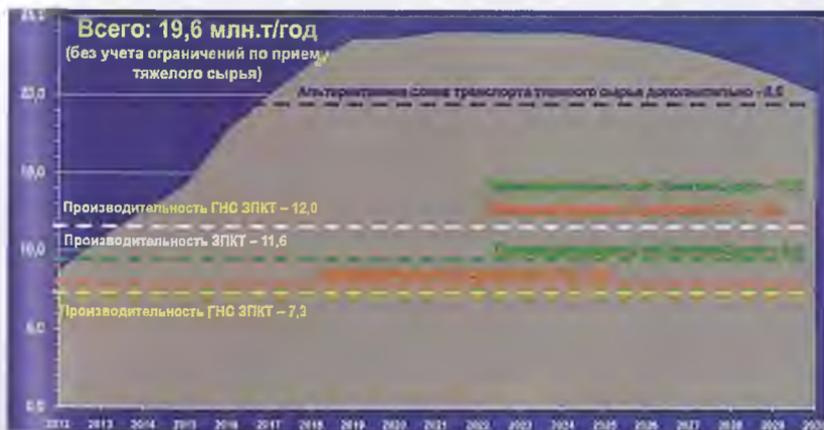


Реализация альтернативной схемы транспорта и переработки в Северных районах Тюменской области предусматривает мероприятия, направленные

ные на увеличение пропускной способности систем транспорта углеводородного сырья более «тяжелого» фракционного состава, в том числе строительство установок стабилизации конденсата и нефти. Получаемый газ дестанизации в качестве сырья планируется направлять на Новоуренгойский газохимический комплекс.

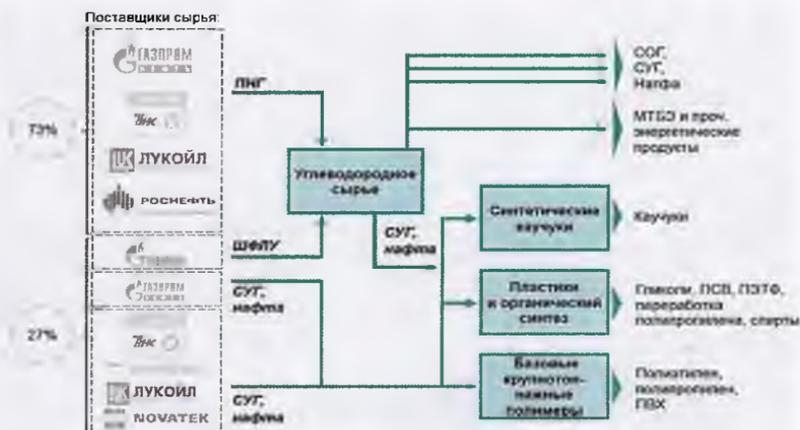


Реализация альтернативной схемы транспорта и переработки позволит снять ограничения по приему «тяжелого» углеводородного сырья на Уренгойский завод по подготовке конденсата к транспорту и Сургутский завод стабилизации конденсата.

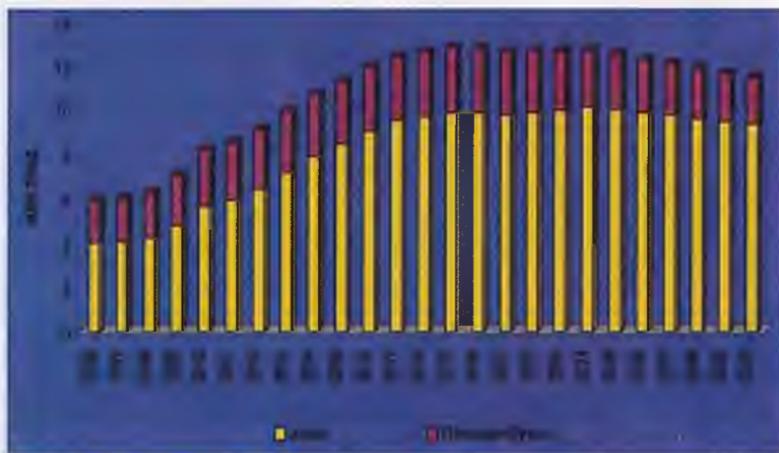


Выделяемая при этом ШФЛУ могла бы быть оттранспортирована по создаваемому компанией Сибур продуктопроводу с целью загрузки расширяемых нефтехимических мощностей в г. Тобольск.

Такой подход соответствует расширению присутствия сырья, добываемого Газпромом в сырьевой базе предприятий Сибура с получением широкой гаммы нефтехимической продукции.



Тенденция увеличения потенциала углеводородов C_2 и выше в сырье, добываемом ОАО «Газпром», требует создания новых и реконструкции действующих мощностей для переработки более тяжелого газообразного сырья с выделением ценной этановой фракции – сырья газохимии.



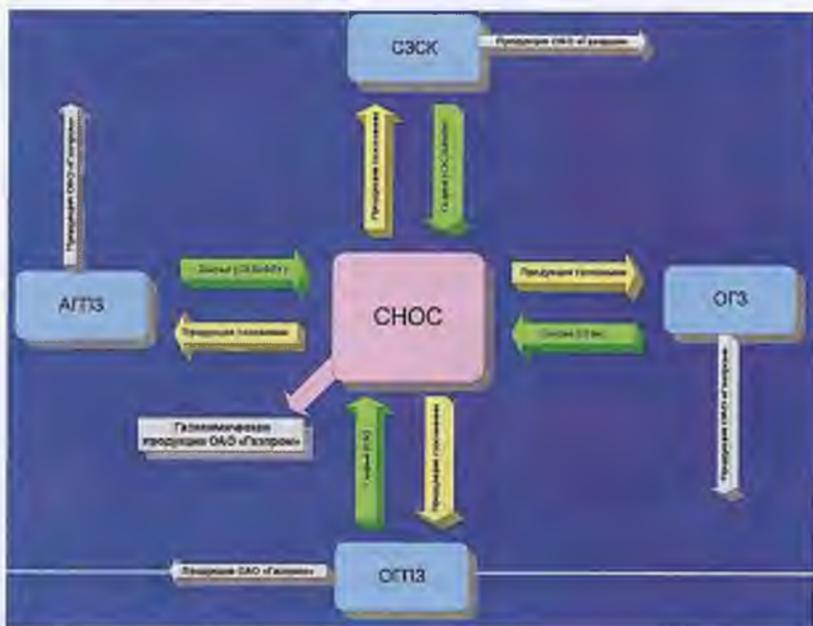
Увеличение добычи жидких углеводородов требует создания новых мощностей по транспортировке сырья до перерабатывающих производств.

Поставка 27 млрд.куб.м валанжинского газа северных регионов тюменской области по выделенному газопроводу до г. Череповец с дальнейшим выделением из жирного валанжинского газа этановой фракции с целью получения газохимической продукции. Обоснование инвестиций по данному проекту находится в завершающей стадии. Предварительные результаты показывают потенциальную эффективность проекта ТрансВалГаз.



Развитие комплекса переработки жидких углеводородов ОАО «Газпром» предусматривает увеличение мощностей транспортной инфраструктуры для приема увеличивающегося объема газового конденсата в Надым-Пур-Тазовском регионе для загрузки этим сырьем нефтеперерабатывающего завода ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Избыток ШФЛУ, получаемый при переработке газового конденсата в Южной Сибири, предполагается поставлять на Тобольский нефтехимический комплекс компании «Сибур», который подвергается реконструкции и расширению.



Поставка ШФЛУ трубопроводным транспортом с Оренбургского ГХК позволит обеспечить сырьем нефтехимические мощности ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Новые производственные мощности по газопереработке и газохимии в РФ позволят максимально полно обеспечить внутренний спрос России в базовых химических продуктах, при этом рост мощностей будет опережать рост емкости внутреннего рынка. В связи с этим, можно констатировать что новые мощности практически по всей номенклатуре газопереработки и газохимии будут экспортно-ориентированные.

С учетом растущего спроса на мировом рынке на базовые полимеры, а также СУГ, гелий и СПГ, новые производства позволят гарантировать их устойчивые экспортные поставки для покрытия регионального дефицита на внешних рынках.

При этом целевыми рынками для реализации продукции газопереработки и газохимии с новых производственных площадок ОАО «Газпром» рассматриваются в основном страны СНГ, Европы и Северо-Восточной Азии.

На данных рынках новым производствам ОАО «Газпром» и прочим российским производителям скорей всего придется конкурировать с производителями стран Ближнего Востока, а также с расширением производственных мощностей в Северной Америке на дешевом этановом сырье (дешевый этан - как одно из следствий развития «сланцевой революции» в США).

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ

Арутюнов В.С. (Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН)

Рассмотрены современные тенденции в изменении ресурсной базы мировой газодобычи и возникающие в связи с этим требования к новому поколению газохимических процессов. Обсуждены новые перспективные процессы прямой окислительной конверсии природных и попутных газов в ценные химические продукты и топлива, а также новые методы их конверсии в синтез-газ и экологически чистого использования в энергетике.

Роль нетрадиционных ресурсов природного газа в мировой экономике

Начало интенсивного освоения нетрадиционных ресурсов природного газа в США в конце первого десятилетия текущего века привело к принципиальному изменению представлений о доступных углеводородных ресурсах и прогнозируемых сроках их исчерпания. Одновременно кардинально изменилась геополитическая ситуация в области обладания энергоресурсами и доминирования на мировом энергетическом рынке. Фактически, речь идет о крупнейшей за последние полвека, с момента появления атомной энергетики, научно-технической революции в энергетике. Последствия этой революции для мировой и особенно отечественной экономики, судя по заявлениям и реальным действиям ответственных лиц, еще не в полной мере осознаются даже руководством страны. Ниже сформулированы наиболее важные для развития газовой отрасли следствия последних событий в сфере энергетике.

Во-первых, не только специалистам, для которых это всегда было очевидно [2-4], но и политикам, т.е. людям, принимающим реальные решения в данной области, стало очевидно, что несмотря на огромные усилия и многомиллиардные вложения никакие возобновляемые (альтернативные) источники энергии неспособны удовлетворить даже текущие потребности мира в энергии. Таким образом, человечество, вплоть до весьма отдаленной перспективы реального освоения термоядерной энергии, должно рассчитывать в основном на ископаемые углеродные источники энергии.

Во-вторых, довольно неожиданно даже для специалистов, прогнозирувавших довольно быстрое исчерпание основных ископаемых энергетических ресурсов [5], оказалось, что доступные для практического использования ископаемые углеводородные ресурсы огромны и в состоянии удовлетворять потребности мировой энергетике еще в течение нескольких десятилетий, а возможно, и до конца текущего века.

В-третьих, выяснилось, что подавляющая часть тех углеводородных ресурсов, на которые может рассчитывать мировая энергетика, представлена газообразными углеводородами. Поскольку вся наша современная цивилизация сформировалась в условиях наличия обильных и доступных ресурсов жидких углеводородов, без которых немыслимы современный транспорт и

многие технологические процессы, одной из важнейших задач энергетики становится разработка экономически эффективных технологий конверсии природного газа, в первую очередь его огромных нетрадиционных ресурсов, в жидкие углеводороды и химические продукты.

Справедливость первого из этих пунктов хорошо иллюстрирует реакция США, резко сокративших финансирование разработок экологически чистых технологий и дотации производства биотоплив практически сразу же после начала интенсивной добычи сланцевого газа в 2008 г. (рис. 1).

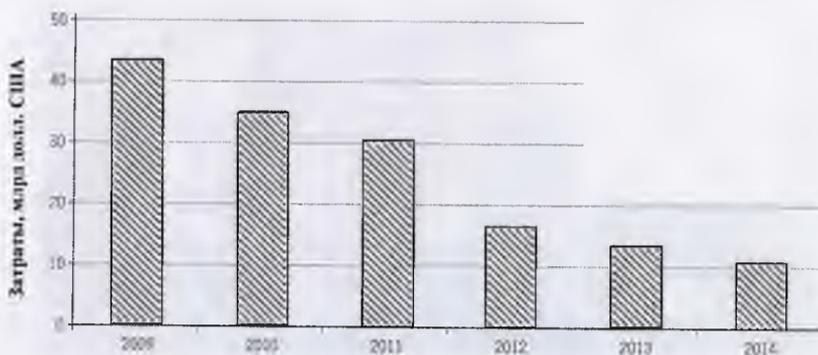


Рис. 1. Федеральные затраты США на разработку экологически чистых технологий [6].

Нетрадиционные ресурсы углеводородных газов оценены еще недостаточно надежно, однако уже нет сомнений, что они в разы превышают ресурсы традиционного газа, а с учетом ресурсов газовых гидратов это превышение может достигать двух порядков. Таким образом, те традиционные ресурсы, на которые мы еще недавно рассчитывали, составляют лишь небольшую долю от реальных углеводородных ресурсов, доступных мировой экономике. В связи с этим прогнозируется быстрый рост доли нетрадиционных ресурсов в мировой добыче природного газа. По прогнозам их доля на мировом рынке к 2040 г. вырастет до 30% (рис. 2) [7], что вполне реально, учитывая то, что в США, занимающих в настоящее время первое место по добыче газа, эта доля уже достигла 30%, а к 2040 г. прогнозируется ее увеличение до 50%.

Разработка новых технологий добычи нетрадиционного газа привела к резкому росту его добычи и снижению в США цены газа по отношению к нефти в 5 раз. Появление доступных и дешевых ресурсов газа в США сделало его использование привлекательным не только в качестве энергетического топлива (Благодаря замещению в производстве электроэнергии угля на газ США резко сократили эмиссию CO_2 в атмосферу), но и нефтехимического сырья.

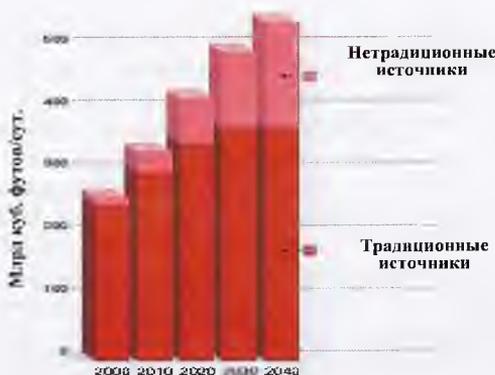


Рис.2. Прогнозируемая доля нетрадиционных ресурсов в мировой добыче [7].

Впервые за последние десятилетия наблюдается обратное перемещение газохимических предприятий из других регионов мира в США. Сейчас в США анонсированы почти 100 инвестиционных проектов на базе дешевого сланцевого газа общей стоимостью в 71,7 млрд долл. Ожидается, что к 2020 г. новые производства будут давать продукцию общей стоимостью около 66,8 млрд долл. в год [7]. Только ежегодное производство этилена в США к 2017 г. возрастет на 8 млн т [8].

Проблема малотоннажной конверсии природного газа

Однако активная добыча нетрадиционных ресурсов природного газа обострила давно существующие проблемы рентабельной транспортировки и переработки природного газа. Практически все разработанные за столетие промышленной эксплуатации месторождений природного газа технологии его транспортировки и переработки рентабельны только при огромных объемах транспортируемого или перерабатываемого газа (рис. 3). В то же время источники нетрадиционных ресурсов, в отличие от традиционных газовых скважин, имеют, как правило, большую пространственную рассредоточенность, низкий дебит и небольшую продолжительность активной эксплуатации, всего 4-5 лет. Для их эффективной эксплуатации нужны принципиально новые технологии, более гибкие, мобильные и менее тоннажные.

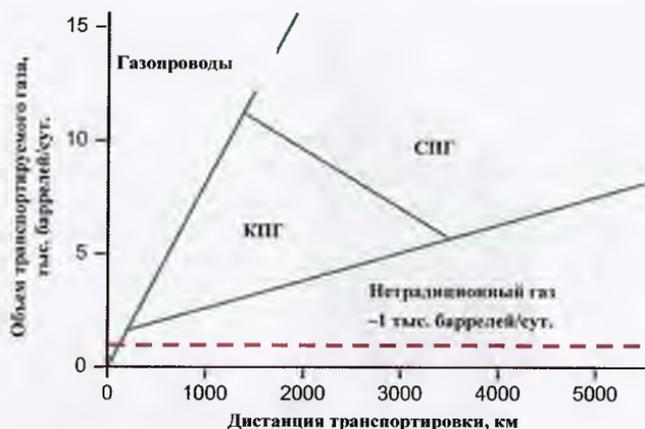


Рис. 3. Области рентабельности существующих методов транспортировки природного газа.

(СПГ и КПГ – сжиженный и компримированный природный газ, соответственно).

Идеальным решением проблемы эффективного использования нетрадиционных ресурсов природного газа, включая сланцевый газ, газ удаленных месторождений, газ слабопроницаемых пород, угольный метан, попутный газ, газ малodeбитных источников и др. могло бы стать создание малотоннажных процессов промышленной конверсии углеводородных газов в любые более легко транспортируемые жидкие углеводородные продукты.

Как убедительно показывает анализ существующих газохимических технологий [9,10], они малоприспособлены для решения этой задачи. При современном уровне цен на сырье их рентабельность обеспечивается за счет гигантских масштабов производства, достигающих миллионов тонн конечной продукции. Согласно технико-экономическим оценкам, в условиях российских добывающих регионов капитальные и операционные затраты будут минимум вдвое выше, чем в районах Персидского или Мексиканского заливов, что уже выводит эти технологии за грань рентабельности. Для удаленных газодобывающих регионов России, а также для освоения ресурсов нетрадиционных источников газа нужны принципиально новые технологические решения, более простые и экономичные. Эти технологии должны допускать рентабельную переработку небольших объемов разнообразного по составу и дебиту газового сырья. Кроме того, при разработке нетрадиционных источников газовая отрасль впервые сталкивается с ситуацией, когда расчетный срок эксплуатации оборудования может в несколько раз превышать активное время жизни источника сырья, поэтому эти технологии должны быть достаточно мобильны [11].

Технологические перспективы окислительной конверсии углеводородов

Окислительные процессы доминируют в промышленном использовании природного газа. Природный газ уже обеспечивает четверть мирового потребления энергии. Поэтому изучение процессов горения входящих в его состав легких алканов с целью повышения эффективности их использования в энергетике и снижения эмиссии экологически проблемных соединений всегда было одним из приоритетных направлений исследований. Масштабы современной энергетике и жесткие требования к эффективности энергетических технологий стимулировали высокую активность в области исследований процессов горения углеводородов. Сейчас в основном идет доработка деталей механизма образования поллютантов: NO_x , SO_2 , CO , сажи и др. и поиск новых технологий сжигания топлива, позволяющих минимизировать выброс вредных веществ с продуктами сгорания.

Но окислительные процессы привлекательны и для производства химических продуктов. Во-первых, окисление части исходного газового сырья непосредственно в химическом реакторе – наиболее эффективный способ подвода энергии для превращения термодинамически стабильных алканов природного газа в менее стабильные, но более ценные химические продукты. Во-вторых, некоторые широко используемые продукты, в основном, оксигенаты – спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, а также олефины можно получать как промежуточные продукты непосредственно при окислении алканов [9]. Ниже будут представлены несколько последних разработок, показывающих перспективы создания новых газохимических процессов и расширения возможности использования углеводородных газов в энергетике, основанные на их окислительной конверсии.

Прямое окисление природного газа в оксигенаты

После некоторого затишья вновь повысился интерес к процессам прямой конверсии природного газа в оксигенаты, прежде всего, метанол, который в огромных объемах потребляется самой газовой отраслью как ингибитор гидратообразования, а также является легко транспортируемым универсальным химическим полупродуктом и экологически чистым топливом. Ценность метанола как промежуточного химического сырья в последние годы значительно возросла в связи с созданием промышленных процессов его конверсии в базовые продукты нефтехимии – этилен и пропилен. Поэтому переработка природного газа в метанол непосредственно в местах его добычи сейчас рассматривается как один из наиболее перспективных способов транспортировки газовых ресурсов.

Ряд отечественных компаний проявляет активный интерес к этому процессу, прежде всего, в связи с необходимостью утилизации попутных газов при освоении нефтяных месторождений Восточной Сибири, удаленных от транспортной инфраструктуры и потребителей сырья. Как показывают оценки, полученные нами при разработке процесса парциального окисления метана в метанол (ПОММ), в одностадийном циркуляционном процессе

окисления ПНГ с использованием в качестве окислителя воздуха, обогащенного кислородом, из 1000 м³ газа можно получать более 200 кг оксигенатов (метанола и формальдегида). При этом одновременно обеспечиваются энергетические потребности самого процесса и промыслов [9]. На базе этого процесса может быть создан ряд перспективных технологий (рис. 4), обеспечивающих потребности самой газовой отрасли, локальной энергетики и местной промышленности в ряде химических продуктов [9].



Рис. 4. Перспективные процессы на основе прямого окисления метана в метанол

Помимо технологической простоты процесса ПОММ, несопоставимой с многостадийным традиционным процессом производства метанола, важным преимуществом прямого окисления является возможность использовать в качестве сырья непосредственно попутные и неочищенные («сырые») природные газы с высоким содержанием тяжелых гомологов метана, переработка которых методами традиционной газохимии вызывает большие трудности. Более того, именно такие газы, крайне неудобные для традиционных каталитических процессов, являются оптимальным сырьем для прямого окисления, позволяя значительно снизить давление и температуру процесса и повысить, по сравнению с сухим метановым газом, выход наиболее ценных продуктов.

Селективный оксикрекинг тяжелых компонентов газа

При наличии в районе промыслов потребителей электроэнергии, в качестве наиболее простого решения проблемы утилизации ПНГ или малодобитных источников сырого газа, не требующего дорогостоящих установок для его фракционирования, может быть предложен селективный окислитель-

ный крекинг (оксикрекинг) тяжелых компонентов газа. Разработана и уже прошла стадию пилотных испытаний (рис. 5) технология, которая позволяет при умеренной термической обработке в присутствии менее 10% добавки воздуха конвертировать более 60% небольшой примеси C_3-C_4 углеводородов и более 90% примеси более тяжелых C_5+ углеводородов (рис. 6) в более легкие соединения, прежде всего этилен, водород и метан.



Рис. 5. Пилотная установка селективного оксикрекинга тяжелых компонентов ПНГ.

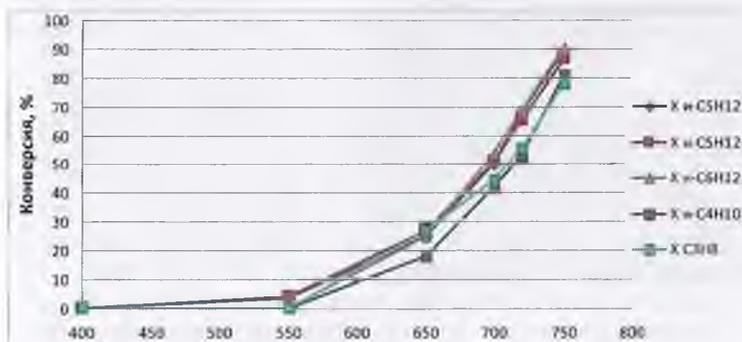


Рис. 6. Температурная зависимость конверсии тяжелых компонентов ПНГ в процессе оксикрекинга.

Окислительная конверсия тяжелых алканов, протекающая в мягких условиях ($P = 1$ атм, $T < 750^\circ\text{C}$, $t < 1$ с) без применения катализаторов или иных расходных материалов, позволяет значительно повысить антидетонационные свойства газового топлива и снизить возможность смолообразования в двигателе. Процесс много проще и компактней, чем существующие газодиффузионные технологии, не приводит к выделению требующих утилизации

фракций и позволяет использовать весь энергетический потенциал исходного топлива [12].

Более перспективным решением, заметно повышающим эффективность использования ценных компонентов попутного газа, могло бы стать комплексное использование продуктов парциального окислительного крекинга для создания нового типа GTL-процессов [13]. Совместная каталитическая конверсия образующихся при окискрекинге олефинов и монооксида углерода без их предварительного выделения из газового потока позволила бы увеличить эффективность использования тяжелых компонентов ПНГ и получать ценные жидкие продукты для местного потребления. Каталитическое взаимодействие олефинов и CO позволяет получать ряд GTL-продуктов с высокой добавленной стоимостью (рис. 7), которые могут потребляться непосредственно в нефтедобыче, транспортировке и переработке добываемого сырья или использоваться в качестве топливных добавок.

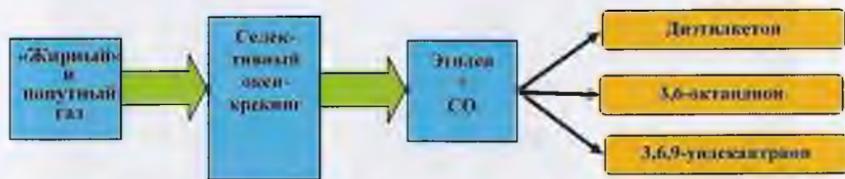


Рис. 7. Некоторые жидкие продукты, получение которых возможно при каталитической переработке продуктов селективного окискрекинга попутных газов [13].

Конверсия углеводородов в синтез-газ на основе объемных матричных горелочных устройств

Наиболее универсальным методом использования разнообразных углеводородных газов является их эффективная конверсия в синтез-газ, который уже давно используется химической промышленностью как сырье для получения таких крупнотоннажных продуктов, как аммиак, водород, метанол, синтетическая нефть и другие. Однако существующие методы конверсии углеводородных газов в синтез-газ (паровая и кислородная конверсия, автотермический риформинг) – очень сложные энергоемкие процессы, на которые приходится до 70% себестоимости получаемых продуктов. Их рентабельность обеспечивается только при очень больших объемах производства. Поэтому их трудно рассматривать как базу для создания относительно простых и малотоннажных процессов, необходимых газохимии на основе нетрадиционных источников сырья.

В качестве более простой альтернативы существующим методам нами предложен компактный высокопроизводительный генератор синтез-газа и водорода на основе газофазного горения углеводородов в объемной проникаемой матрице [14,15]. Использование объемного матричного горелочного устройства позволяет устойчиво конвертировать в синтез-газ очень богатые углеводород–воздушные смеси в режиме их поверхностного горения в усло-

виях запертого ИК-излучения. Беспламенное горение вблизи внутренней поверхности проницаемой объемной матрицы (рис. 8) из-за интенсивного конвекционного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью протекает при значительно более низкой температуре, чем обычное горение. При этом частичное запираание в объеме матрицы ИК излучения фронта пламени, на которое приходится значительная доля химической энергии углеводородного газа (до 40% при беспламенном горении вблизи поверхности плоских ИК горелок), позволяет существенно расширить пределы горения в область богатых смесей, вплоть до значений коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0,37$ (для метана $\alpha = [\text{O}_2]_0/2[\text{CH}_4]_0$). В этих условиях реализовано окислительное превращение очень богатых смесей, горение которых в нормальных условиях невозможно. Это позволяет получать в некаталитическом процессе выход синтез-газа, близкий к термодинамически равновесному. При оптимальных условиях конверсии и низких значениях коэффициента избытка окислителя отношение H_2/CO практически достигает идеального для последующего технологического использования синтез-газа значения 2 [14,15]. На базе данной технологии разработаны компактные устройства, позволяющие получать синтез-газ из углеводородных газов практически любого состава.

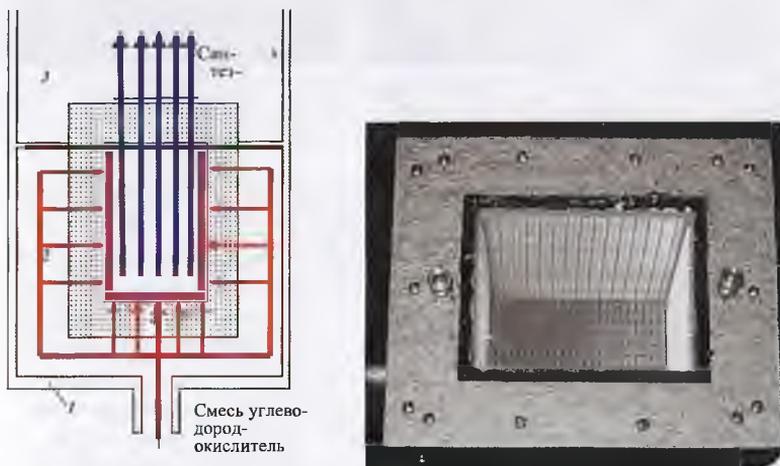


Рис. 8. Радиационная горелка с глубокой объемной матрицей.

а) схема работы; б) вид работающей горелки со стенками из перфорированной керамики (верхняя крышка снята).

Предложенный тип конвертора значительно проще известных процессов получения синтез-газа, в частности, реакторов каталитического парового риформинга, и при этом способен стабильно обеспечивать близкие к известным процессам показатели конверсии метана и выхода водорода и оксида углерода. Его производительность, в зависимости от расхода горючей смеси, может изменяться в широких пределах. А с учетом возможности варьирования мощности отдельного горелочного устройства и модульной компоновки

большого числа однотипных горелочных устройств подобные генераторы синтез-газа и водорода способны перекрыть весь диапазон практически интересных для получения синтез-газа мощностей. В настоящее время создан плотный образец конвертера метановоздушной смеси в синтез-газ производительностью $8 \text{ м}^3/\text{ч}$ по природному газу (рис. 9).



Рис. 9. Пилотный образец конвертера метановоздушной смеси в синтез-газ производительностью $8 \text{ м}^3/\text{ч}$ по природному газу, разработанный в ИХФ РАН и ИПХФ РАН

Помимо большого диапазона возможной производительности, компактности (удельная термическая мощность достигает $30\text{-}40 \text{ Вт}/\text{см}^2$) и автономности процесса к достоинствам генераторов синтез-газа на основе радиационных горелочных устройств с объемной матрицей следует отнести простоту конструкции и обслуживания, отсутствие катализатора и сажеобразования в полости реактора, отсутствие уникальных требований к конструкционным материалам. Важным достоинством является возможность конвертировать углеводородные газы практически любого состава, включая ПНГ и более тяжелые, в том числе жидкие, углеводороды, а также отсутствие проблемы загрязнения рабочей поверхности матрицы продуктами сгорания. Процесс конверсии в радиационном горелочном устройстве с объемной матрицей можно проводить и при повышенных давлениях. Это делает его привлекательным в качестве источника синтез-газа для промышленных процессов, требующих высокого давления синтез-газа. В качестве окислителя, в зависимости от предъявляемых к синтез-газу требований, могут использоваться воздух, обогащенный воздух или кислород.

Дополнение генератора синтез-газа каталитическим конвертером оксида углерода в водород в реакции с водяным паром позволяет в полтора раза повысить выход водорода. Такие генераторы водорода могли бы обеспечивать питание автономных установок небольшой мощности, например, рас-

средоточенных источников энергоснабжения на базе электрохимических генераторов (топливных ячеек). В настоящее время именно отсутствие компактных автономных источников является одним из основных факторов, сдерживающим развитие водородной энергетики.

Малозмиссионные камеры сгорания

Технологические преимущества горелочных устройств на основе проницаемых объемных матриц не ограничиваются возможностью конверсии очень богатых смесей. В еще большей степени матричная организация процесса горения способствует расширению концентрационных пределов горения «бедных» смесей с большим избытком окислителя. На рис. 10 показано расширение границ устойчивого горения метан-воздушной смеси в объемной матрице по сравнению с плоской матрицей, вплоть до концентраций окислителя, более чем в два раза превышающих стехиометрическое значение (до $\alpha > 2$).

Это позволяет создавать горелочные устройства, не только очень эффективно использующие топливо за счет высокой полноты его сгорания в большом избытке окислителя, но и обеспечивающие крайне низкую эмиссию таких вредных веществ, как NO_x и CO [16]. Низкая эмиссия NO_x обеспечивается за счет низкой температуры фронта пламени, стабилизируемого вблизи поверхности матрицы, а низкая эмиссия CO – за счет высокой полноты сгорания топлива в большом избытке окислителя в течение времени его пребывания в полости матрицы.

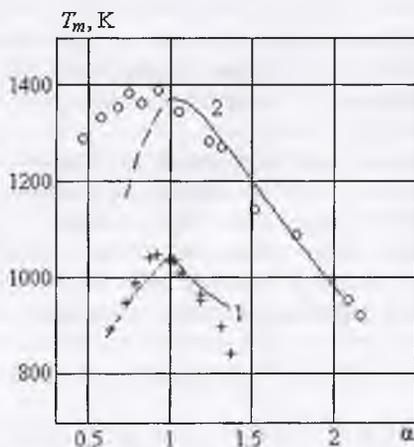


Рис. 10. Зависимость температуры поверхности матрицы от коэффициента избытка воздуха смеси для открытой плоской матрицы (1) и геометрически замкнутой объемной матрицы (2).

Точки – эксперимент, кривые – расчет [16].

Высокая топливная эффективность, низкие теплототери и уникальные эмиссионные характеристики горелочных устройств на основе объемных

матриц делают их привлекательными для многих практических приложений [17]. Например, в таких горелочных устройствах можно сжигать низкокалорийные топлива, такие, как биогаз, которые не горят в обычных факельных горелках. Нами было показано [18], что в модифицированных объемных матрицах с дополнительной рекуперацией тепла отходящих газов можно сжигать или конвертировать в синтез-газ биогаз с концентрацией CO_2 до 60%, и то время как в обычных горелочных устройствах примесь уже 30% CO_2 делает углеводородные смеси абсолютно негорючими.

Следует отметить, что матричное сжигание топлива принципиально отличается от каталитического сжигания, т.к. процесс горения протекает в газовой фазе над поверхностью матрицы, которая играет роль химически нейтрального теплоносителя, рекуперирующего часть тепла химической реакции горения для подогрева входящей в зону реакции топливно-воздушной смеси. В отличие от каталитического сжигания, при сжигании топлива над поверхностью матрицы продукты сгорания не взаимодействуют с твердой поверхностью, что снимает многие проблемы, свойственные каталитическому сжиганию и ограничивающие его более широкое применение.

Особенно привлекательны матричные горелочные устройства для создания нового поколения малоэмиссионных газотурбинных установок. Газотурбинные двигатели (ГТД) и стационарные газотурбинные установки (ГТУ) благодаря своей компактности, высокой удельной мощности, энергоэффективности, экономичности и маневренности стали одним из основных типов энергоприводов для авиации, наземного транспорта и энергетики. В течение десятилетий повышение именно этих качеств было движущей силой прогресса в разработке газовых турбин. Однако по мере нарастания экологических проблем и связанного с этим ужесточения норм экологического регулирования возникла необходимость кардинального улучшения эмиссионных характеристик ГТУ.

Предлагавшиеся до сих пор решения проблемы создания малоэмиссионных камер сгорания (КС) для газовых турбин основывались на различных модификациях процесса горения в камерах сгорания ГТУ, не затрагивающих основные принципы факельного сжигания топлива в турбулентном потоке со ступенчатой подачей воздуха и сложной системой охлаждения газов. Радикальным решением этой проблемы может стать создание принципиально нового типа камеры сгорания, процесс горения в которой изначально ориентирован на достижение минимального уровня выброса вредных веществ, прежде всего NO_x и CO .

Предложенный нами прототип малоэмиссионной матричной камеры сгорания более подробно описан в [19,20]. Он сочетает отличные эмиссионные характеристики с высокой эффективностью конверсии различных типов топлива и высокой плотностью потока энергии. Переход на беспламенное ламинарное сжигание вблизи поверхности проницаемой для газа объемной матрицы позволяет заменить развитую поверхность горения турбулентного пламени в факеле традиционной КС на развитую поверхность объемной мат-

рицы, а обратная тепловая связь через поверхность матрицы заменяет обратную конвекционную связь в турбулентном потоке.

Экспериментальные и теоретические исследования показали, что на основе объемных проницаемых матричных горелок могут быть созданы малоэмиссионные матричные камеры сгорания (МКС) для ГТУ, практически не уступающие традиционным камерам сгорания по основным энергетическим характеристикам, но обеспечивающие значительно более низкий уровень вредных выбросов (рис. 11)..

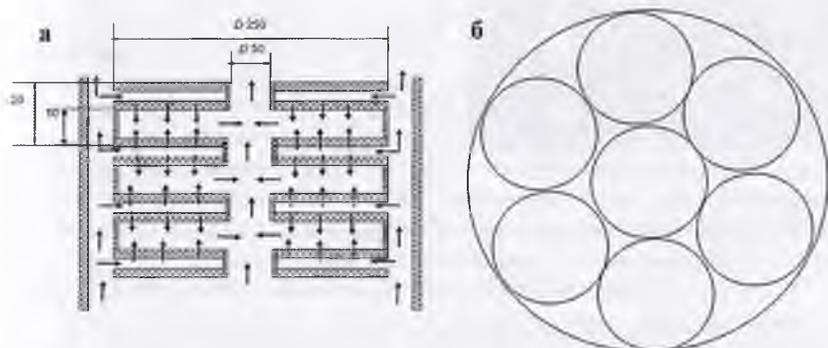


Рис. 11. Концептуальная схема малоэмиссионной камеры сгорания.

а) схема единичного модуля камеры сгорания;

б) схема компоновки 7 единичных модулей в камере сгорания.

Как уже отмечалось, основное преимущество МКС заключается в замене турбулентного факельного сжигания топлива его ламинарным сжиганием вблизи поверхности объемной матрицы. Из-за сильного конвективно-радиационного теплоотвода из зоны химического превращения в тело матрицы горение в таком устройстве происходит при значительно более низкой температуре, чем при факельном сжигании. Уникально низкая (1200-1300°C) температура фронта пламени в МКС при высокой полноте сгорания даже очень бедных смесей позволяет обеспечить снижение объема вредных выбросов, прежде всего NO_x и CO , до уровня 1-2 частей на миллион (ppm) (рис. 12), недоступного другим известным типам горелочных устройств.

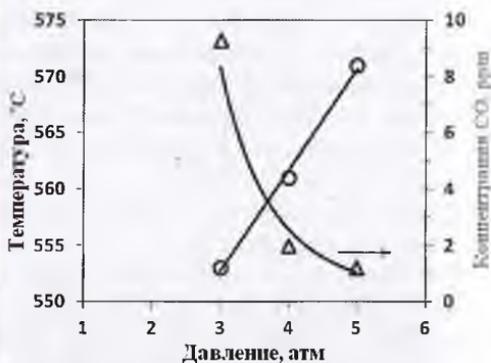


Рис. 12. Многокамерное горелочное устройство, изготовленное на основе схемы рис. 11 и полученная в нем зависимость температуры обратной поверхности матрицы (○) и концентрации CO в продуктах сгорания (Δ) от давления в горелочном устройстве.

Концентрация NOx в продуктах во всех экспериментах составляла менее 1 ppm [20].

Как показывают проведенные оценки, в камерах сгорания на основе объемных матриц возможна организация устойчивого горения смесей природного газа с воздухом при удельной мощности с единицы выходного сечения горелочного устройства до $1-2 \text{ МВт/м}^2$ и выше, а концентрация оксидов азота и оксида углерода в продуктах сгорания при повышенных давлениях горения ($\sim 5 \text{ атм}$) может быть снижена до 1 ppm (рис. 12). На основе модульного принципа могут быть изготовлены компактные горелочные устройства с объемными сотовыми матрицами мощностью в несколько мегаватт.

Можно прогнозировать, что ламинарный режим горения и более низкие максимальные температуры в матричной КС обеспечат более высокую стабильность горения и, соответственно, значительно меньший уровень пульсации потоков, что позволит снизить требования к конструкционным материалам камеры сгорания и повысит ее рабочий ресурс. Новый тип камеры сгорания позволяет отказаться от таких сложных и ненадежных компонентов традиционных КС как жаровая труба и система ее охлаждения, а также система подачи вторичного воздуха, что не только облегчит и упростит конструкцию, но и еще более повысит ресурс работы КС. Новый тип камер сгорания также расширяет возможность использования в ГТУ низкокачественных и альтернативных, в том числе биотоплив. За счет упрощения конструкции КС и отсутствия зоны догорания топлива можно ожидать снижения габаритно-весовых характеристик МКС по сравнению с КС типовых ГТУ и приближения их к параметрам лучших авиационных ГТД [19].

Выводы

Изменение структуры источников газового сырья и их огромный ресурсный потенциал формируют долговременную потребность в новых гиб-

ких и мобильных технологиях химической переработки и энергетического использования этого сырья непосредственно в местах его добычи.

Хорошие перспективы стать реальной основой таких новых газохимических и энергетических технологий имеют процессы окислительной конверсии природного газа.

Предложен ряд процессов, в том числе доведенных до пилотного и проектного уровня, позволяющих более эффективно использовать углеродный потенциал малodeбитных и нетрадиционных источников в газохимических и энергетических технологиях.

Газохимические процессы, базирующиеся на неполном окислении углеводородов, технологически более просты, поэтому более легко адаптируются к небольшим масштабам и отсутствию заводской инфраструктуры. Однако они, как правило, обладают невысокой селективностью и имеют относительно низкую конверсию за проход через реактор. Но они хорошо сочетаются с процессами производства энергии в единые энергохимические процессы, позволяющие получать одновременно электрическую и тепловую энергию и ценные легко транспортабельные химические продукты, в т.ч. моторные топлива. При этом можно гибко и оперативно регулировать соотношение между производством энергии и химической продукцией.

Такие малотоннажные процессы не предназначены для конкуренции с существующими крупнотоннажными производствами. Они открывают совершенно новые технологические ниши, вовлекая в промышленную разработку тысячи удаленных от трубопроводных систем малodeбитных источников традиционного и нетрадиционного газа, в т.ч. попутного газа, метана угольных шахт и сланцевого газа. Их внедрение позволит обеспечить добычающие регионы нефтехимическими продуктами собственного производства, в том числе экологически чистым моторным топливом и жидкими энергоносителями. Появятся новые возможности для экономического и социального развития этих регионов, подъема уровня жизни и занятости населения, создания новых рабочих мест за счет развития местных производств на базе химических продуктов переработки газа, снизится загрязнение атмосферы углеводородами и продуктами их сгорания, повысится надежность энергообеспечения удаленных регионов.

Оперативная разработка новых процессов малотоннажной газохимии и малой энергетики и освоение производства такого оборудования может сделать Россию лидером на этом высоко инновационном рынке.

Литература

1. R.Weijermars. Oil & Gas J. 2011. Jan. 3. P.74-80.
2. П.Л. Капица Энергия и физика. УФН, 1976, т. 118, № 2, с. 307.
3. В.Г. Горшков Физические и биологические основы устойчивой жизни. М.: ВИНТИ, 1995, 470 с.
4. В.С. Арутюнов. Биотопливо: pro et contra. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. LI, № 6, с.94-99.
5. G.Maggio, G.Cacciola When will oil, natural gas, and coal peak? Fuel. 2012 Volume 98, P.111-123.

6. P.E. Lewis, M.J. Economides, O. Ajao. Market for transport fuels in the US will remain subject to diversification. *O&GJ*. 2012. V.110. No.10. (Oct. 1, 2012). P30-38.
7. 2012. The Outlook for Energy: A View to 2040. (2012).
8. The U.S. will see a boom as Europe and Asia struggle. *Oil & Gas J*. 2013. Jan. 14. p.15.
9. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРА-САНД, 2011. -640 с.
10. Савченко В.И., Макарян И.А., Арутюнов В.С. Анализ зарубежных промышленных технологий по переработке углеводородных газов и оценка перспектив их реализации в нефтегазохимическом комплексе России. *Мир нефтепродуктов*, 2013.
11. Арутюнов В.С. Новые перспективы малотоннажной газохимии. // *Газохимия*. 2010. №3 (13). С.16-21
12. В.С.Арутюнов, М.Ю.Синев, В.М.Шмелев, А.А.Кирюшин. Газохимическая конверсия попутного газа для малой энергетики. // *Газохимия*. 2010. №1 (11). С.16-20.
13. Савченко В.И., Макарян И.А., Фокин И.Г., Седов И.В., Магомедов Р.Н., Липилин М.Г., Арутюнов В.С. Малотоннажные GTL-процессы на базе прямого парциального окисления углеводородных газов без стадии получения синтез-газа. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2013. №8. С.21-26.
14. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г. Генератор синтез-газа и водорода на основе радиационной горелки. *ТОХТ*. 2010. Т.44. №1. С.21-30.
15. Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Sinev M.Yu., Shapovalova O.V. Syngas and hydrogen production in a volumetric radiation burners. *Chem. Eng. J*. 2011. V.176-177. P.291-294.
16. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц. // *Газохимия*. 2009. №4(8). С.28-34.
17. Шмелев В.М. Инфракрасная горелка с объемной матрицей. *Газовая промышленность*, 2008, №5, С.74-79.
18. Shapovalova O.V., Young Nam Chun, Arutyunov V.S., Shmelev V.M. Syngas and hydrogen production from biogas in 3D matrix reformers. *Int. J. Hydr. Energy*, 2012. V.37. No.19. P.14040-14046.
19. Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Рахметов А.Н., Шаповалова О.В., Захаров А.А., Рошин А.В.. Новые подходы к созданию низкоэмиссионных камер сгорания ГТУ. *Альтернативная энергетика и экология*, 2013. № 06 (128). С.105-120.
20. Рахметов А.Н., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Низкоэмиссионные камеры сгорания ГТУ на основе проницаемых объемных матриц. *Горение и плазмохимия*, 2013. Т.11. №2. С.83-91.

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕЙ В ГАЗООБРАЗНЫЕ И ЖИДКИЕ ТОПЛИВА: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Малолетнев А.С., Наумов К.И.

(Московский государственный горный университет)

В настоящее время в связи с постоянным ростом цен на нефть, сокращением ее запасов, высокими затратами на разведку новых месторождений и дальним, экологически небезопасным транспортом нефти в Европу, Северную Америку и Японию, во многих странах мира (Австралия, Великобритания, Германия, Испания, Индонезия, Колумбия, Китайская Народная Республика, Пакистан, Польша, США, ЮАР, Япония и др.) вновь оживился интерес к процессам, использующим альтернативное сырье (природный газ, биомасса, уголь, сланец, различные полимерные и органические отходы и др.) прежде всего для производства моторных топлив, а также для получения тепловой и электрической энергии и синтеза химических веществ.

Перспективными синтетическими моторными топливами из альтернативных источников сырья являются:

1. Жидкие топлива из природного газа или биомассы.
2. Моторные топлива из твердых горючих ископаемых, в частности из угля.
3. Метанол, получаемый из природного газа, твердых горючих ископаемых или биомассы.
4. Диметиловый эфир – продукт переработки природного газа, твердых горючих ископаемых или биомассы.
5. Сжиженный нефтяной газ (LPG) – продукт нефтедобычи или нефтепереработки, основным компонентом которого обычно является пропан.
6. Компримированный (CNG) или сжиженный (LNG) природный газ.
7. Эфиры растительных масел, получаемые из плодов или семян (биодизельное топливо или биодизель).
8. Этанол, производимый из биомассы различного происхождения (биоэтанол).
9. Водород, получаемый газификацией угля, электролизом воды или риформингом других видов топлив [1].

Процесс GTL (“Gas to Liquid”) в настоящее время привлекает большое внимание нефтяных компаний как технология, открывающая доступ к новым сырьевым источникам, а также позволяющая утилизировать попутные газы нефтедобычи. В таблице 1 приведены сведения об основных компаниях, имеющих собственные технологии GTL. На рис.1 в качестве примера приведена опытная модульная установка (производительность 50-100 т/сут. твердых pellets из биомассы) процесса Pyromex (США).

Страны лицензиары и основные разработчики технологии GTL для получения моторных топлив [1]

Страна лицензиар	Уровень проработки	Тип реактора для синтеза Фишера-Тропша	Продукты
Blue Star Sustainable Nechnologies Corp. (США)	Демонстрационная установка (10 бар/сут.)	Фиксированный слой	Синтетическая нефть
Cosmo Oil Co. (Япония)	Опытная установка (10 бар/сут.)	Фиксированный слой	Жидкие углеводороды
Sasol (ЮАР)	Промышленные установки (один реактор 7500 бар/сут.)	Кипящий слой (CFB Sythoil)	Жидкие углеводороды
Sasol (ЮАР)	Промышленные установки (один реактор 20000 бар/сут.)	Усовершенствованный кипящий слой (CAS Sythoil)	Жидкие углеводороды

В 1993 г. фирмой Shell в Малайзии пущен завод по синтезу углеводородов мощностью 500 тыс.т в год. Успешная эксплуатация предприятия позволила компании удвоить выпуск продукции.

В ЮАР с 1983 г. функционируют три завода Sasol с суммарной производительностью около 33 млн.т/год по углю или 4,5 млн.т в год по моторным топливам.

В основу технологии положена газификация угля по методу Lurgi под давлением с последующим синтезом газообразных продуктов по методу Фишера-Тропша. Из трех способов синтеза Фишера-Тропша (процесс во взвешенном слое порошкообразного катализатора по способу фирмы Келлог, высокопроизводительный синтез на стационарном железном катализаторе по способу Рурхеми-Лурги и жидкофазный синтез по способу Rheinpreußen-Koppers) только первый и частично второй, исходя из опыта работы промышленного предприятия в г. Сасолбурге (ЮАР), относительно благоприятны для получения значительных количеств моторных топлив. Продукты синтеза Фишера-Тропша имеют большое практическое значение как углехимическое сырье, особенно в связи с тем, что они содержат много олефинов, преимущественно нормального строения. В Китае начала эксплуатироваться 1-я очередь крупного завода по газификации углей с последующим синтезом моторных топлив по Фишеру-Тропшу (СФТГУ) [2].



Рис. 1. Опытная модульная установка процесса Руготех (США)

В России научные основы механизма процесса Фишера-Тропша, синтеза и применения высокоактивных катализаторов развивались советскими учеными А.Н. Башкировым, С.М. Локтевым, Ю.А. Каганом и др. В последние годы в ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, ОИПТ РАН и др. предложены и опробованы с положительными результатами новые каталитические системы на основе соединений кобальта и железа, позволяющие повысить селективность синтеза Фишера-Тропша и выход молярных топлив [3].

Весьма перспективным методом получения жидких продуктов из углей и торфяных топлив и сырья для органических синтезов – является прямая деструктивная гидрогенизация (DCL). Научные основы химии и технологии получения жидких продуктов из углей под давлением водорода разработаны в конце XX века В.В. Ипатьевым, Н.Д. Зелинским, Ф. Бергиусом, Ф.Ф. Фишерами. Исследовательские и опытно-промышленные работы по разработке высокоактивных технологий гидрогенизации углей интенсивно проводились во всем мире в 80-х годах прошлого века. Но после падения цен на нефть в 90-е годы прошлого столетия интерес к ним был потерян. Сегодня он снова растет. В последние годы во многих странах мира проводятся исследовательские и опытно-промышленные работы по совершенствованию технологий и существенно показателей отдельных стадий разработанных процессов переработки угля и продуктов ожижения, что значительно повышает эффектив-

ность метода в целом. Исследования по гидрогенизации углей проводятся в Австралии, Афганистане, Болгарии, Великобритании, Германии, Испании, Индонезии, Колумбии, Китайской Народной Республике, Монголии, Пакистане, США и Японии. В таблице 2 приведены сведения о реализованных в промышленном и опытном масштабе одно- и двухстадийных процессов прямого ожижения угля (DCL).

В России исследовательские работы в области гидрогенизации углей были направлены на создание технологий, позволяющих перерабатывать уголь при более низком давлении, вместо применявшегося на заводах Германии, Англии, СССР и др. стран давления 30-70 МПа, чтобы улучшить экономические показатели производств и сделать получение жидкого топлива из угля конкурентоспособным с получением моторного горючего из нефти.

Научные основы химии и технологии получения жидких продуктов из углей под невысоким давлением водорода развивались советскими учеными М.С. Немцовым, И.Б. Рапопортом, А.В. Лозовым, В.И. Каржевым, И.В. Калечицем, А.А. Кричко и др.

Под руководством профессора А.А. Кричко в ФГУП ИГИ были разработаны научные основы отечественной технологии производства жидкого топлива гидрогенизацией угля под невысоким давлением водорода (10 МПа для каменных углей и 6 МПа для ряда бурых углей, 425-435°C, время реагирования на стадии ожижения угля 60 мин., высокодисперсный, так называемый псевдогомогенный, Мо-содержащий катализатор), которая была отработана на Опытном заводе СТ-5 (Тульская обл., производительность до 10 т угля/сут., рис.2).



Рис.2. Опытный завод СТ-5 по гидрогенизации углей

Сравнительная характеристика основных методов одно- и двухстадийные процессы прямого
ожигания угля (DCL)

Показатель	Процесс и страны лицензиары технологий					
	США		Германия	Япония	Китай	Россия
	H-Coal	EDS	Ruhrkohle AG, VEBA OEL AG, Saarbergwerke AG	NEDOL-BCL	CCRI (КНР) и НТИ (США)	ФГУП ИГИ*
Мощность установок, т угля /сутки	2,5; 300	0,75;1,0; 250	0,5; 6; 200	1,0; 150	4300	0,075; 5-10; 75
Технологические параметры процесса						
Температура, °С	450-460	427-460	480	450	416	425-430
Давление, МПа	17,5-21,0	10,5-17,6	31,5	17,0-19,0	17,5	6,0-10,0
Время реагирования, мин	30-60	40	45	60	30-60	30-60
Катализаторы	Co-Mo / Al ₂ O ₃	-	Fe ₂ O ₃ +Na ₂ S	Fe-46,1%; S- 52,5%, Si-0,7%; Al < 0,1%	Fe-катализатор GelCat™	Mo+S эмульсия
Расход водорода, мас.% на ОМУ	5,0-5,5	4,5	5,8	5,0		2,5-3,0
Выход продуктов, мас. %						
Газ + вода	23,7	6-10	11,1	10-20	нет данных	13-13,5
Углеводородные газы C ₁ -C ₄	-	-	21,5	нет данных	нет данных	3,0
Бензиновая фракция	26,0	-	16,0	-	15,0	6,5-15,5
Дизельная фракция	38,8	34,0	36,0	50,0	31,3	36,5
Высококипящий остаток	35,2	45-50		30-40	30	41,2
Зола + непрореагировавший уголь	6,8	нет данных	21,2	-	нет данных	6,0-10,0

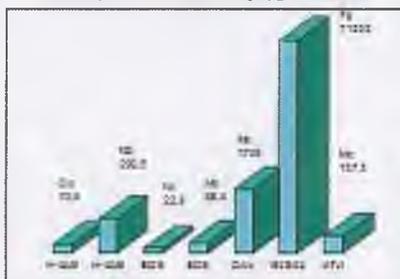
Примечание: * ФГУП ИГИ ликвидирован в 2011 г.; ОМУ – органическая масса угля.

Особенности и преимущества перед зарубежными процессами отечественной технологии гидрогенизации углей

Главной особенностью отечественной технологии является ее высокая экономическая эффективность, отличающаяся от промышленной технологии Германии 30-40-х годов XX столетия и соответствующих разработок, выполненных в США, Китае, Японии, Великобритании и других странах в последнее время, возможностью получения жидкого топлива из угля по конкурентоспособным ценам в сравнении с производством их из нефтяного сырья. Ключевые преимущества российской технологии перед зарубежными процессами приведены на рис.3.

Низкий расход катализатора

Расход катализаторов t/тонн при производстве 2,7 млн. т жидких продуктов в год

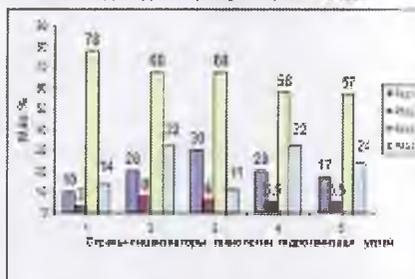


1-Россия; 2-США; 3-Германия; 4-Япония; 5-КНР

■ - давление процесса, МПа; ■ - расход водорода на гидрогенизацию угля, %;
 ■ - выход жидких продуктов, %; □ - газобразование + вода, %

Сокращение в 2-2.5 раза расхода водорода

Давление, температура, расход водорода, выход жидких продуктов, газ + вода



Сокращение - в 5 раз капитальных затрат

Снижение давления процесса до 10 МПа вследствие применения эмульгированной Мо-содержащей нанокаталитической системы позволяет сократить капитальные вложения примерно в 5 раз по сравнению с гидрогенизацией угля под давлением 20-30 МПа.

Снижение в 20 раз времени сушки угля при применении вихревых камер

Применяемая сушка угля в вихревых камерах вместо промышленных трубчатых сушилок в 20 раз снижает расход металла на этой стадии.

Рис.3. Ключевые преимущества российской технологии гидрогенизации углей перед зарубежными процессами

Возможность применения невысокого давления водорода (6-10 МПа) для глубокой переработки углей стала реальной вследствие разработки новых методов сушки и подготовки углей для гидрогенизации, применения высокоэффективной микркаталитической системы на основе водорастворимых солей Мо, доноров водорода, стабилизаторов на стадии ожигения

угля и новых катализаторов для гидрооблагораживания жидких угольных продуктов. Следует отметить, что одним из путей повышения экологической безопасности моторных топлив из продуктов ожижения угля, является организация производства метанола газификацией угля и синтез из попутных газов C_4 ожижения угля высокооктановых кислородсодержащих добавок, в частности метилтретбутилового эфира (МТБЭ), добавление которого в автомобильный бензин из угольных дистиллятов позволит получать экологически чистый бензин стандартов Евро-3 и Евро-4, что предусматривается при переработки угля по технологии ИГИ (рис.4).

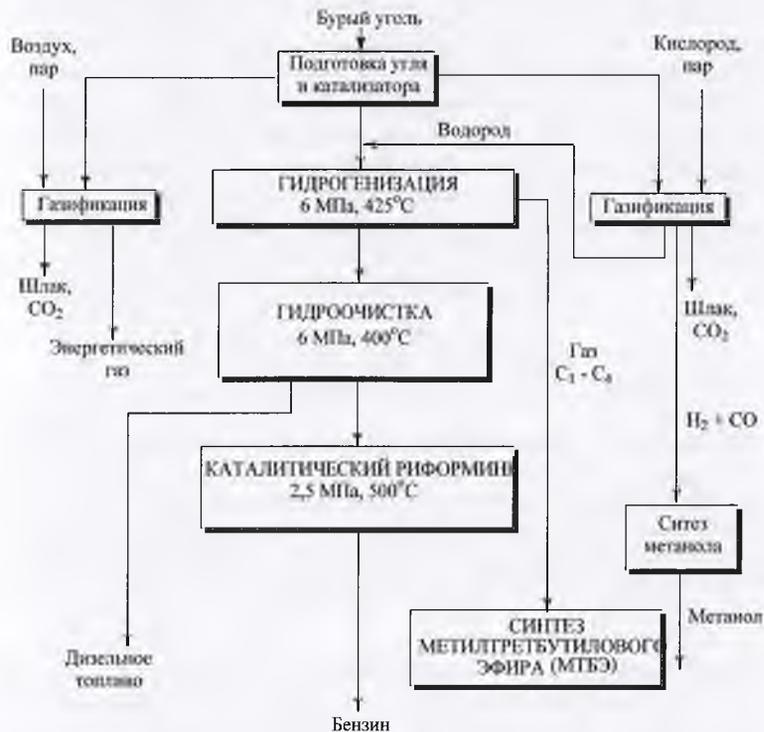


Рис. 4. Схема производства моторных топлив из угля по технологии ИГИ

В результате гидрогенизации угля образуется некоторое количество воды (3-5% от угля), которая частично используется для приготовления раствора катализатора, а основная масса добавляется в остатки процесса – шлам, содержащий непревращенный уголь (5-10%), минеральные компоненты, катализатор, которые затем диспергируются и сжигаются в виде дисперсно-топливной суспензии для регенерации катализатора и утилизации сточных вод производства.

Физико-химические основы метода

В основу модернизации отечественного процесса гидрогенизационного ожигения угля была положена новая концепция строения и реакционной способности углей невысокой стадии метаморфизма как самоассоциированного мультимера (схема образования приведена на рис.5), а также современные достижения науки в области катализа, новейшие представления о закономерностях гидрогенизации органических соединений [4-6].



Рис. 5. Схематичное изображение образования самоассоциированного мультимера ОМУ

А-центры – обобщенные кислотные группы (электронодоноры или протонаакцепторы); В-центры – обобщенные группы основного характера (электроноакцепторы или протонодоноры). В результате ЭДА-взаимодействий из структурных единиц макромолекулы угля образуются ди-, три-, тетра-, н-меры (мультимеры)

Мультимерная структура низкометаморфизованных углей обусловлена, в основном, электроно-донорно-акцепторными (ЭДА) взаимодействиями с участием функциональных групп $-OH$, $-COOH$, $-COOM$, $-C=O$ и др. Основной вклад в мультимерную структуру вносят ЭДА-взаимодействия с участием ароматических фрагментов за счет дисперсионного вклада при возрастании поляризуемости конденсированных ядер и снижения расстояния между их плоскостями, а также за счет образования комплексов с переносом заряда при снижении потенциала ионизации и увеличении сродства к электрону по мере укрупнения ароматических фрагментов. Минимум общего межмолекулярного взаимодействия приходится на угли с содержанием углерода 85-86 % (показатель отражения витринита $R_r \sim 1,0\%$), что обусловлено особенностями структуры таких углей, органическая масса которых характеризуется пониженным содержанием кисло-

рода и начальным этапом кластеризации с участием ароматических блоков структуры. Поэтому, для гидрогенизации целесообразно применять низкозольные угли невысокой стадии метаморфизма, а именно – бурые, а также низко- и среднеметаморфизованные каменные угли.

Специфика строения органической массы углей (ОМУ) определяет механизм реакций деструкции и особенности поведения их при ожигении. Начальная фаза дезинтеграции структуры включает разрушение ЭДА-связей с переводом отдельных блоков и их ассоциатов в жидкое, растворимое состояние. Кинетическое описание этих превращений предусматривает возможность нескольких параллельно протекающих этапов, учитывающих в обобщенном виде процессы деассоциации мультимера. Значение кажущихся энергий активации попадает в диапазон характерных значений ЭДА-взаимодействий [7], а образование квазикомпонентов (преасфальтены, асфальтены, масла) протекает по параллельной схеме (рис.6) с преобладающим накоплением масел (молекулярная масса = 200-300 е.м.). Эти процессы протекают в интервале 350-380°C за короткое время (5-20 мин.) и не сопровождаются значительным расходом газообразного водорода, т.е. его давление в системе почти не оказывает влияния на процесс при степени превращения ОМУ до 50-70%.



Рис. 6. Схема превращений органической массы углей

При температуре выше 380-400°C существенно возрастают энергии активации образования жидких продуктов, увеличивается расход газообразного водорода, т.к. происходит активная дезинтеграция структуры ОМУ и первичных продуктов ожигения за счет разрыва валентных связей в компонентах ассоциатов и насыщения их водородом. Термокatalитические процессы захватывают также гетерогенные участки ОМУ, о чем сви-

детельствует образование NH_3 , H_2S , H_2O , CO_2 и низкомолекулярных фенолов. На этой стадии существенно возрастает роль концентрации водорода в реакционной массе, определяемой его давлением в процессе, структурой угля, свойствами пастообразователя, а главное – механизмом действия применяемых катализаторов и характером распределения их в реакционной смеси уголь + пастообразователь.

При гидрогенизации угля понятие катализатора имеет неопределенный, часто условный смысл, т.к. в этом процессе протекает множество химических реакций (деструкция угольного мультимера, активация молекулярного водорода и др.), а применяемые в качестве катализатора вещества и смеси претерпевают необратимые изменения. Принято считать, что катализаторами гидрогенизации угля являются вещества, способствующие увеличению превращения угля в жидкие (растворимые в бензоле) продукты. К таким соединениям относятся оксиды и сульфиды металлов переменной валентности (Mo, W, Co, Sn, Ni, Fe и др.), а также природные образования и отходы производств, их содержащие в количестве от десятых долей процента до 5-10% в расчете на металл. В промышленной практике применяли соединения Mo (Германия, 1927 г.), Sn (Англия, 1936 г.), однако, вследствие отсутствия методов их регенерации был осуществлен переход на железосодержащие катализаторы (1,2% серноокислого железа, 1,8% “красного шлама” – отходы производства глинозема и 0,2% сульфида натрия). Не решена проблема регенерации Mo катализатора в процессах, разработанных в США (H-Coal, EDS, Dow Chemical Liquefaction). Поэтому, в зарубежных процессах по-прежнему отдается предпочтение поиску железосодержащих каталитических систем, которые малоперспективны, если осуществлять процесс при невысоком давлении водорода (10 МПа и менее).

Основной задачей в области катализа при гидрогенизации угля является не столько традиционный подбор активных добавок или их комбинаций, сколько создание научных основ и технологии формирования композиций, активирующих процесс и имеющих размеры, соизмеримые с величиной ассоциатов угольных мультимеров; обеспечения транспорта с пастообразователем высокоактивных микрокомпозиций к поверхности частиц угля в начале процесса и в возникающие по мере превращения твердых угольных веществ микротрещины, а также в пространство между ассоциатами, образующимися из угольного мультимера. Действие микродобавок катализатора “изнутри” дает настолько положительные результаты, что открывает широкие перспективы для эффективного осуществления процесса при невысоком давлении водорода. Для этой цели в качестве исходных соединений используются растворимые в сырье наftenаты молибдена, алкилфосфат и сульфонат молибдена, эмульсия водного раствора парамолибдата аммония и др.

Наиболее эффективным способом добавления Мо-содержащих катализаторов при гидрогенизации угля по технологии ИГИ оказалось формирование и применение их водных растворов в виде эмульсий с пастообразователем. В этом случае при нагреве реакционной смеси (уголь + пастообразователь + водный раствор катализатора) происходит равномерное распределение катализатора в объеме углемасляной пасты, осернение его в сульфидные производные (MoS_2) и резко повышается эффективность использования в процессе гидрогенизации, т.к. размеры образующихся кластерных структур (5-7 нм) существенно меньше размеров угольных ассоциатов, которые многократно покрываются им, активируя молекулярный водород, растворенный в объеме.

Для активации процесса (достижения свыше 90%-ного превращения (ОМУ) оказывается достаточным применение добавок Мо в количестве менее 0,1% от угля. Однако, даже при таком малом содержании Мо, катализатор необходимо в последующем регенерировать с возвращением дорогостоящего Мо опять в процесс.

Гидрооблагораживание угольных дистиллятов

Жидкие продукты (40-45%) из угля состоят в основном из фракций с т.ки. до 360°C и являются потенциальным сырьем для производства моторных топлив с применением методов гидроочистки, гидрокрекинга, каталитического риформинга, известными из практики нефтеперерабатывающих заводов.

Исследования по гидрооблагораживанию первичных угольных дистиллятов различного фракционного состава проводились с применением отечественных и зарубежных стационарных катализаторов на примере продуктов ожижения бурых углей Канско-Ачинского бассейна. Для этих целей применяли промышленные отечественные катализаторы (Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo, ТУ-38-101194-77), опытные образцы широкопористых катализаторов, синтезированные в Институте катализа СО РАН, катализаторы института ОАО "ВНИИ НП" и фирмы "Халдор Топсе" (Дания) [8,9].

Жидкие продукты гидрогенизации угля содержат в своем составе помимо гетероциклических соединений значительное количество ароматических углеводородов. Если удаление первых и получение углеводородных топлив с улучшенными экологическими характеристиками на существующих в нефтепереработке промышленных катализаторах гидроочистки вызывает трудности [10], то для уменьшения содержания ароматических углеводородов с 45-50% до 20% и менее в составе дизельных топлив, как это требуется по стандартам Евро на экологически безопасные моторные топлива, принятым во многих европейских странах, необходимо присутствие на стадии гидрооблагораживания угольных дистиллятов новых каталитических систем. Одним из таких катализаторов является вольфрамодисульфидный (НВС-30), разработанный в институте ОАО "ВНИ-

ИНП" и позволяющий при невысоком давлении достигать 92%-ное обес-серивание сырья и 75%-ное гидрирование ароматических углеводородов [11] по сравнению с 75 и 35% для существующих промышленных катализаторов, соответственно. После гидроочистки в его присутствии угольные дистилляты с т.кип. 180-360°C по своим физико-химическим и эксплуатационным свойствам соответствуют требованиям стандарта Евро-3 на малосернистое дизельное топливо, а гидроочищенный бензин может быть применен в качестве компонента автомобильного бензина стандартов Евро-3 и Евро-4.

Производство водорода

В связи с широким использованием гидрогенизационных процессов в переработке углей и угольных дистиллятов обеспечение потребности в высококачественном водороде является важнейшей задачей при промышленной реализации указанных процессов. Метод газификации угля в настоящее время остается единственным техническим промышленным методом производства водорода, необходимого для гидрогенизации угля и гидрооблагораживания получаемых жидких продуктов. Одним из таких процессов является газификация угля на парокислородном дутье в кипящем слое под давлением 2-3 МПа с горячей очисткой газа. Этот процесс существенно эффективнее процессов, ранее применявшихся на отечественных и зарубежных газовых заводах (в начале 60-х годов XX века в России получали до 35 млрд. м³ газа в год из угля, сланцев и торфа), так как позволяет повысить кпд газификации с 60-70 до 85%, снизить на 20% капитальные затраты по сравнению с известными промышленными методами (Lurgi, Koppers-Totzek и Winkler).

Важным фактором экономии водорода при промышленном производстве жидкого топлива из угля является применение метода короткоциклового адсорбции для очистки газа от примесей углеводородов, оксидов углерода, аммиака, сероводорода [12]. Широкому внедрению данного метода способствовала разработка и промышленное производство огромного числа новых адсорбентов – алумосиликатных и угольных молекулярных сит, силикагелей и др., имеющих поверхность пор в несколько сотен м² на грамм адсорбента. Разделение газовых смесей при короткоциклового адсорбции основывается на различной силе взаимодействия адсорбента с различными газами и различных скоростях адсорбции разных газов.

Очистка водорода осуществляется в две ступени. Сначала удаляются легко адсорбируемые тяжелые компоненты, затем метан, окись углерода и азот. Содержание водорода в очищенном газе составляет 96,0-96,5 об.%, а при необходимости – 99,999 об.%. Обычно в короткоциклового адсорбции используют регенерацию посредством сброса давления. Следующей отличительной чертой короткоциклового адсорбции является небольшая длительность циклов адсорбции и регенерации, обычно в пределах нескольких

минут, в результате чего указанный процесс получил название короткоцикловая адсорбция (КЦА).

Из вышеизложенного следует, что методом КЦА возможно получение из рециркулирующего в системе водородсодержащего газа дешевого водорода, очищенного от нежелательных примесей, который можно выгодно использовать для улучшения качества и объема продукции на стадиях гидрогенизации угля и гидрооблагораживания угольных дистиллятов.

Перспективы реализации процессов переработки углей в СЖТ на современном этапе

В России достаточное количество регионов, испытывающих дефицит собственного топлива (рис.7). В отдельных регионах (Дальневосточный ФО, Сибирский ФО) труднодоступность ограничивает завоз моторных топлив извне. Внутри некоторых нефтедобывающих регионов существуют дефицитные изолированные районы (например, Красноярский край).



Рис. 7. Регионы РФ, испытывающие дефицит в нефтепродуктах

В то же время доказанные запасы угля по России составляют около 119 млрд. т (36% мировых запасов). При добыче на уровне 250-300 млн.т обеспеченность страны углем составляет более 400 лет, а при сегодняшней добыче нефти в 505 млн. т/год этот показатель составляет 12 лет. Поэтому, уголь может быть достаточно эффективно применен для производства широкого ассортимента продукции топливного и химического назначения с использованием процессов газификации, прямой гидрогенизации, коксования, пиролиза, гидропиролиза и др. Степень готовности для реализации указанных процессов и производств в настоящее время находится на раз-

ной стадии завершенности, но все технологии могут быть относительно быстро доработаны применительно к конкретному сырью после принятия решений об их промышленной реализации.

В настоящее время единственным возможным путем реализации технологии гидрогенизации углей в промышленном масштабе является строительство головного предприятия (модуля) мощностью, достаточной для полномасштабной отработки немоделируемых и трудно моделируемых элементов технологии. С другой стороны предприятие должно быть экономически эффективным и обеспечивать прибыль в рыночных условиях.

По ряду признаков, наиболее отвечающей этим условиям является мощность модуля в 500 тыс. т жидких продуктов в год (3,6 млн. т бурого угля или 1,6 млн. т каменного угля в год). По данным ОАО "Тулаинжпротегаз" эта мощность может быть обеспечена одной производственной линией. Применение невысокого давления при гидрогенизации угля и угольных дистиллятов позволяет не только существенно снизить объемы удельных затрат на создание и эксплуатацию промышленного предприятия, но и в полной мере применить для этого оборудование, выпускаемого предприятиями России, что существенно поскольку не потребует дополнительных инвестиций в создание машиностроительной базы. Это подтвердила практика проектирования, изготовления оборудования для опытно-промышленных установок СТ-5 и СТ-75, эскизная проработка аппаратуры для промышленных модульных установок.

Модули сооружаются на территории, примыкающей к предприятиям угольной промышленности (угольные разрезы, шахты, обогатительные фабрики), располагающих резервами малозольных ($A^d = 10-12\%$ для бурых углей и $5-8\%$ для каменных) углей мелких классов (крупность менее 13 мм) без ограничения по содержанию влаги, микроэлементов и других примесей, вредных для обычного использования углей в энергетике, коксовании, коммунально-бытовом секторе и сельском хозяйстве.

Модуль состоит из следующих основных блоков: подготовка угля (дробление, микронное измельчение, глубокая сушка); приготовление смеси (1:1) угля и собственного жидкого продукта (пастообразователя) с катализатором; транспорт смеси в реакционную систему в токе водородсодержащего газа; превращение угля в жидкие продукты в пустотелых реакторах; отделение жидких продуктов от золы; переработка угольных дистиллятов в моторные топлива с улучшенными экологическими характеристиками; производство топливного газа и водорода газификацией угля; тепло- и электроснабжение модуля от типовой ТЭС; вспомогательные производства, в т.ч. очистка газа и воды от вредных примесей перед сбросами в атмосферу и открытые водоемы; затаривание и отправка потребителям готовых продуктов (сжиженный газ, автобензины, дизельное и реактивное топлива, печное, котельное топлива, топочный мазут и др. виды продукции). Производственная мощность модуля может обеспечить сжиженным газом,

моторным топливом и сопутствующими продуктами регион, в котором проживает 0,8-1,0 млн.чел.

В заключение можно отметить, что в настоящее время, несмотря на изобилие нефти и недогруженности НПЗ переработкой, существуют практически все научно-технические и экономические предпосылки для создания в угольных регионах страны промышленных модульных установок мощностью 500 тыс.т жидкого топлива в год по цене угольной нефти не выше 250-280 долларов за тонну.

Литература

1. *Козюков Е.А., Крылова А.Ю.* Искусственные горючие газы и жидкие топлива. - М.: МАИ. - 2008. - 224 с.
2. *Kechang X., Wenyang L., Wei Z.* Proceedings of International Conference on Coal Science and Technology, Nottingham, UK, August 2007, P.234.
3. *Малолетнев А.С., Шпурт М.Я.* Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Рос. хим. Журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). - 2008. - т.ЛП. - №6. - С.44.
4. *Баландин А.А.* Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М.: Наука, 1968. 202 с.
5. *Krichko A.A.* // Oil Shall. - 2000. - V.17. - № 3. - P.276.
6. *Krichko A.A., Gagarin S.G.* // Fuel. - 1990. - V.69. - № 7. - P.885.
7. *Гегарин С.Г., Крчико А.А.* // Химия тв. топлива. - 1984. - № 4. - С.3
8. *Krichko A.A., Maloletnev A.S.* // Fuel Processing Technology. - V. 29. - №.3. 1991. - С.36.
9. *Крчико А.А., Малолетнев А.С.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). - 1997. - т.XLI. - №6. - С.16.
10. *Крчико А.А., Малолетнев А.С., Хаджиев С.Н.* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1994. - т.XXXVIII. - № 5. - С.100.
11. *Крчико А.А., Нефедов Б.К., Ландау М.В.* // Химия тв. топлива. - 1990. - № 2. - С.66.
12. *Суринова С.И., Мельниченко А.А., Толстых Т.Ю., Полушкин А.Н.* // А.С. №4678860. 1986.

МОДУЛЬНЫЕ ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ «ЭНЕРГОСИНТОП»

Лищинер И.И., Малова О.В., Толчинский Л.С.
(Объединенный институт высоких температур РАН)

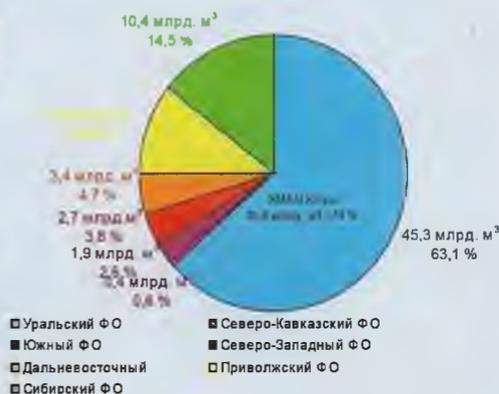
Проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ) является сложной технической и экономической задачей. При ее решении приходится учитывать не только экономическую целесообразность, но и потенциальную техническую реализуемость рассматриваемых способов переработки ПНГ.

Практически весь выделяемый при разработках нефти в России попутный газ, не находит эффективного применения:



Состояние рационального использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации в 2012 году

Федеральный округ, субъект	Ресурсы газа млрд. м ³	% использования
Северо-западный ФО	2,7	64,6
Южный ФО	1,9	96,1
Северо-Кавказский ФО	0,4	67,5
Дальневосточный ФО	3,4	90,5
Уральский ФО, в т.ч.	45,4	86,9
ХМАО-Югра	35,8	89,1
ЯНАО	9,3	80,0
Приволжский ФО	7,6	75,8
Сибирский ФО	10,4	24,2
Всего по России	71,8	79,8



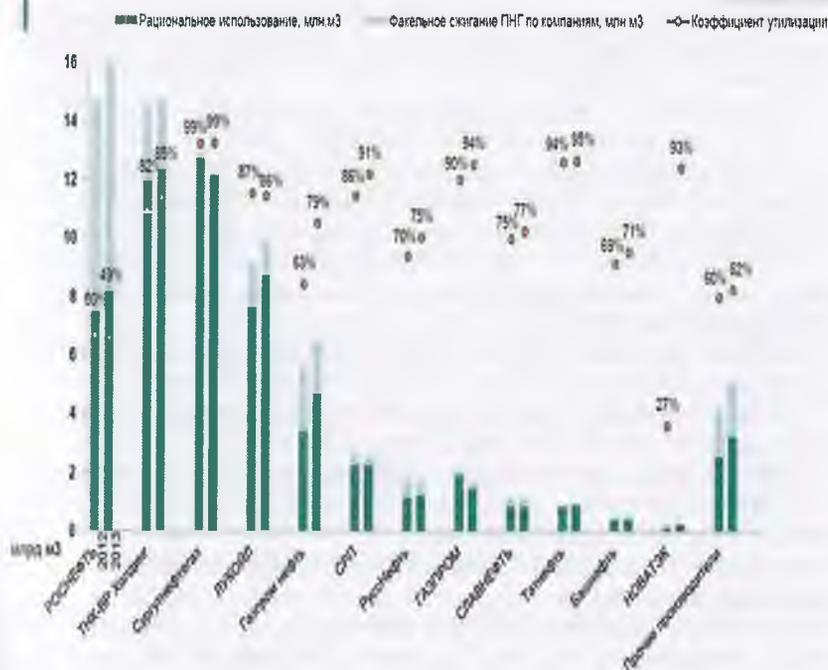


Рис.1 . Добыча и степень эффективного использования ПНГ в России с дифференциацией по компаниям

Установки по переработке попутного газа имеются только на крупных нефтяных месторождениях, а малые и средние объемы попутного газа в удаленных районах, ввиду бесперспективности применения, не подлежат переработке и направляются на факел. В табл. 1 приведены стандартные показатели малого, среднего и крупного объема ПНГ.

Таблица 1.
Стандартные объемы попутного газа

Стандартный объем попутного газа	Объем потока
Крупный	100 млн.нм ³ /год
Средний	50 млн. нм ³ /год
Малый	5 млн. нм ³ /год

В целях эффективного использования ПНГ на расположенных в удаленных районах мелких и средних месторождениях нефти, не имеющих доступа к магистральным трубопроводам и электрическим сетям, следует рассмотреть следующие условия:

1) Замкнутая схема, располагающая системой сбора газа, использования газа и выработанной электрической, тепловой и другой энергии непосредственно на нефтяной скважине.

2) Небольшая компактная структура оборудования.

3) Простая схема, минимизирующая виды изделий.

Одним из эффективных способов утилизации попутного газа, удовлетворяющим этим условиям, помимо выработки электроэнергии, может быть производство нефтехимической продукции.

При переработке газа обычно используются два основных подхода: **метод НТК** (низкотемпературная конденсация) и **метод GTL** (Gas to Luquide, «газ-в-жидкость»).

Первый - позволяет получать сухой отбензиненный газ (СОГ) и пропан-бутановую смесь.

Второй - позволяет проводить более глубокую переработку сырья с получением различных химических продуктов.

Один из вариантов газохимической переработки попутного газа представлен в данной публикации – мобильный комплекс (установка «Энергосинтоп»), использующий технологию GTL .

В основе технологии «Энергосинтоп» заложена простота в обслуживании, минимальное количество стадий, максимальная конверсия ПНГ в целевой продукт, высокая надежность, позволяющая эксплуатацию установок в тяжелых полевых условиях на месторождении, экономичность.

Многолетний опыт работы в области переработки газообразных углеводородов позволил разработать универсальную установку «Энергосинтоп», позволяющую в зависимости от источника сырья и потребностей заказчика производить стабильный высоколиквидный продукт, удобный для хранения и реализации. Это метиловый спирт, моторные топлива, ароматические углеводороды.

Для развития новой технологии пришлось решать ряд задач фундаментального характера. Была создана уникальная экспериментальная база, в которую входил стенд GTL, где были отработаны и запатентованы технологии, не имеющие аналогов в мире.

Технология GTL базируется на технологической цепочке: подготовка газа → получение синтез-газа → синтез жидких углеводородов.

При разработке установки большое внимание было уделено созданию нового типа генератора синтез-газа, поскольку в существующих сегодня в мире технологиях первая стадия процесса GTL является наиболее сложной, энергоемкой и дорогой (50–60% от стоимости всего производства). Она, как правило, базируется на традиционных технологиях двух и более стадийных процессов, при которых осуществляется паровая, парокислородная или углекислотная конверсия метана в синтез-газ в присутствии ка-

гализатора при температурах 700-900 °С и давлении 2-3 МПа, в высокотемпературных трубчатых печах из дорогостоящей аустенитной стали.

Нужно было найти иное, реально осуществимое решение производства синтез-газа. Предлагалось использовать реакцию частичного окисления метана при высокой температуре и недостатке кислорода. В качестве базового агрегата для получения синтез-газа из метана был выбран химический реактор сжатия (ХРС), который представляет собой модифицированный дизельный двигатель. Следует отметить, что именно факт использования практически готового промышленного изделия сыграл решающую роль в этом выборе.

Во первых, несмотря на свою столетнюю историю, он до сих пор является одним из самых распространённых силовых агрегатов, без которых трудно представить целые отрасли, такие, как транспорт, нефте- и газодобыча, малая энергетика и другие. Многие страны серийно производят широкий модельный ряд дизелей с мощностями от 5 КВт до 50 МВт. Поэтому производство ГСГ на базе дизелей может быть поставлено практически в любой развитой стране и для этого не потребуется создавать новую отрасль машиностроения. Поскольку дизель исходно создавался как транспортная машина, он достаточно лёгок, компактен и укомплектован навесными агрегатами.

Чрезвычайно важной особенностью ГСГ на базе дизеля является его многофункциональность. В нём совмещены практически все агрегаты, которые неизбежно присутствуют в реальности в рассмотренных выше технологиях, но там они находятся в виде отдельных блоков со своими системами обеспечения, управления и требуют дополнительного пространства. В такте всасывания и сжатия дизель выполняет роль компрессора. В конце такта сжатия в цилиндре дизеля происходит воспламенение топливного заряда, и он выполняет функцию камеры сгорания, где температура достигает 2000К и давление поднимается до 10-15 МПа.

Воспламенение или точнее парциальное окисление метана с образованием водорода и СО при параметрах, реализующихся в такой камере сгорания, происходит за сотые доли секунды. Этого оказывается достаточно для завершения всех реакций и получения практически равновесных концентраций всех важнейших компонентов.

Преимуществом является и тот факт, что при такой малой продолжительности импульса можно говорить об адиабатическом процессе с минимальными потерями тепла, что совершенно невозможно при других способах.

И последняя уникальная функция, которая присуща дизелю в режиме ГСГ, это быстрое охлаждение (замораживание) полученных продуктов при обратном ходе поршня, когда совершается механическая работа и вращается электрогенератор, расположенный на валу двигателя. В данном случае, имеет место самый компактный способ преобразования тепловой

энергии без использования дополнительного оборудования в электрическую энергию.

Попытки использовать ХРС в качестве генератора синтез-газа были осуществлены в середине пятидесятых годов за рубежом. В России работы в этом направлении велись в Государственном институте азотной промышленности и Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, но они не получили в то время практического применения, и до конца 80-х – начала 90-х годов встречались только отдельные сообщения об исследованиях в этом направлении.

В последние годы интерес к ХРС возрос в США, некоторых европейских странах, Японии и России. Как любое новое направление, использование импульсного сжатия газо-воздушной смеси с получением высоких температур и давлений, при которых возможно осуществление парциального окисления углеводородного топлива с получением синтез-газа, необходимого для последующей переработки, нуждалось как в теоретической проработке, так и в решении целого комплекса инженерных задач.

Принцип работы химического реактора сжатия

Поскольку в качестве базового агрегата используется серийный дизельный двигатель, при изменении его функционального назначения основные циклы его работы сохраняются.

Подготовленная газозвудушная смесь компримируется в турбокомпрессоре самого агрегата (если он имеет дополнительный привод от вала двигателя) или в отдельном нагнетателе и подается в цилиндры. В такте сжатия происходит дополнительный подогрев топливного заряда, и в конце такта смесь воспламеняется. Момент воспламенения газозвудушной смеси является ключевым, и при кажущейся простоте именно в нем заключаются основные проблемы. Для получения синтез-газа нужного состава, необходимо было воспламенить смесь в объеме, чтобы обеспечить необходимые параметры для полного прохождения процесса парциального окисления за время, которое определяется несколькими угловыми градусами поворота коленчатого вала двигателя в зоне верхней мертвой точки (ВМТ). Другими словами, смесь должна воспламениться, и при последующем дожати температура должна достигнуть значений 1900–2100К. Затягивание воспламенения выводил процесс в зону за ВМТ, где наблюдался резкий спад температуры, что сопровождалось замедлением скорости реакции, повышенным сажеобразованием, снижением содержания водорода, ухудшением соотношения H_2/CO , химическим недожигом метана и повышением концентрации кислорода.

Следует отметить, что энергия, необходимая для поджига богатой газо-воздушной смеси, достаточно высока, и для обеспечения цепной реакции в объеме цилиндра она должна превышать потери тепла, что достигается намного более сложными средствами, чем в обычном газовом моторе или компрессионном двигателе.

Таким образом, в конце такта сжатия – начале расширения при правильно выбранных параметрах и мерах, обеспечивающих прохождение реакции в заданное число оборотов время, получается практически термодинамически равновесный состав синтез-газа, который немедленно “замораживается” в пределах такта расширения и совершения механической работы. Температура при этом падает до 600–700К.

Существует ряд способов корректировки состава синтез-газа, снижения сажеобразования, понижения “жесткости” процесса, каждый из которых может быть применен с учетом поставленной задачи. Например, известный способ впрыска пара в цилиндры двигателя или в топливный заряд на входе позволяет несколько изменить соотношение H_2/CO , но приводит к снижению электрической мощности, что в отдельных случаях может оказаться экономически не выгодным. Следующие за рабочим ходом такты всасывания смеси и сжатия отличаются от обычных для четырехтактного двигателя тем, что в случае работы в режиме ХРС имеет место внешнее смесеобразование, при котором концентрация метана в воздухе лежит вне зоны взрываемости. Однако сжатие такой смеси в цилиндре за счет изменения показателя политропы дает существенно более низкую температуру, чем традиционное сжатие воздуха, что необходимо учитывать при выборе величины предварительного подогрева. Наддув воздуха с помощью штатного турбокомпрессора или отдельного агрегата практически обеспечивает необходимую температуру, а величина этого наддува определяет производительность ХРС по синтез-газу. Ограничениями являются допустимая для данного дизеля величина наибольшего давления P_z и технико-экономические соображения, поскольку для наддува необходимы дополнительные энергозатраты.

При создании конвертора синтез-газа на базе модифицированного дизельного двигателя в теоретическом плане основной проблемой являлась обеспечение цепной реакции воспламенения газо-воздушной смеси при низких коэффициентах избытка (недостатка) окислителя, значения которого лежат в диапазоне 0,4–0,5. Эта область характеризуется процессом медленного горения в отличие от области с более высокими значениями, где сгорание носит взрывообразный характер. В инженерном плане наиболее сложной проблемой, кроме выбора и реализации способа воспламенения смеси, являлась управление совместно работающими цилиндрами модифицированного промышленного дизеля.

Проведенные нами исследования позволили разработать кинетическую модель процессов, происходящих в цилиндре ХРС, в котором реализуется классический процесс неполного термического окисления углеводородов при различных входных параметрах и составах рабочей смеси, различных фазах газораспределения и других специфических параметрах, выдавая при любом положении коленчатого вала данные по температуре, давлению, составу синтез-газа, мощности и др.



Согласно полученной модели расчетный состав синтез-газа приведен в табл.2

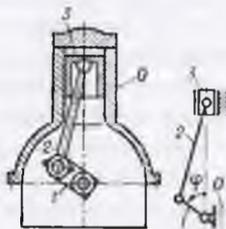
Таблица 2.

Расчетный состав синтез-газа

Компонент	Степень конверсии сырья, %	H ₂ , %об.	CO, %об	N ₂ , %об	O ₂ , %об	CO ₂ , %об
Расчетный состав	98.0	26	14	54.7	0.3	5.0

Этапы технологии «Энергосинтоп»

На первом этапе работы конечной целью являлся выбор наиболее простых, доступных и дешевых способов управления процессом парциального окисления углеводородных газов в многоцилиндровом промышленном дизеле с минимальными переделками для превращения его в ХРС. Эта задача была решена.



ГСГ лабораторной установки

ГСГ пилотной установки
«Синтоп-1»ГСГ пилотной установки
«Синтоп-300»

В качестве агрегата получения синтез-газа из метана был выбран химический реактор сжатия (ХРС) на базе модифицированного серийного двухцилиндрового дизельного двигателя ОАО «Завод "Дагдизель"». Производительность 24 м³/час. Проведенные исследования показали, правильность модели - получаемый синтез-газ по составу был близок к расчетному (% об.): Н₂ 26÷30, СО 13÷16, СО₂ 3÷5, метан 0,6÷0,9, водяной пар 0,1÷0,2, N₂ 47,9÷57,3, кислород – отсутствует.

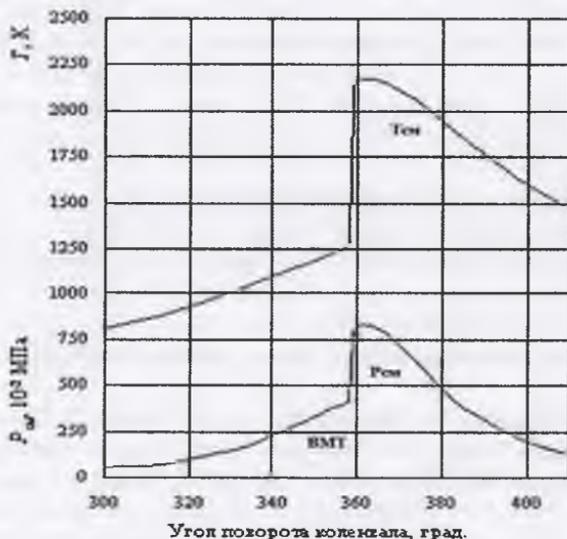


Рис.2. Индикаторная диаграмма процесса воспламенения газозвушной смеси в цилиндре ХРС при коэффициентах избытка (недостатка) окислителя $\alpha = 0,4$.

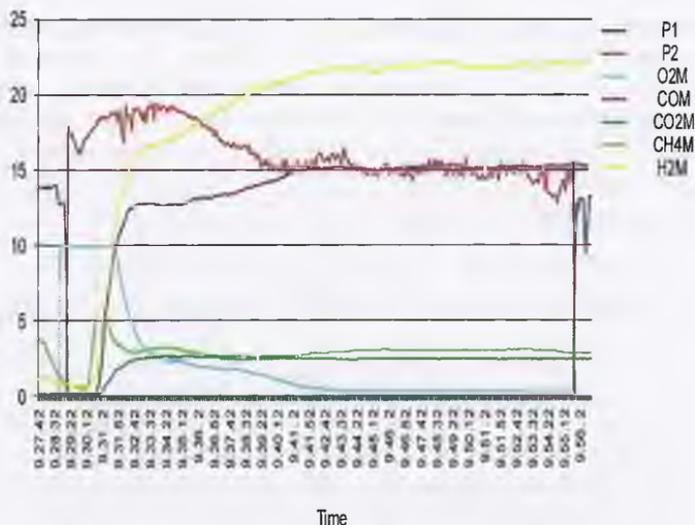


Рис.3. Диаграмма запуска и режим работы генератора синтез-газа.

Масштабирование химического реактора сжатия (ХРС) было осуществлено переходом с двухцилиндрового дизельного двигателя на серийный четырехцилиндровый дизельный агрегат Д245 Минского моторного завода. Производительность генератора синтез-газа выросла с $24 \text{ м}^3/\text{час}$ до $240 \text{ м}^3/\text{час}$, состав получаемого синтез-газа не изменился (% об.): H_2 $22 \div 23$, $\text{CO} - 12 \div 14$, $\text{CO}_2 - 1,5 \div 2,2$, метан $- 1,5 \div 1,7$, $\text{O}_2 < 0,5\%$, остальное – азот.

Следующим шагом стал переход на серийный 16-ти цилиндровый дизельный агрегат 16ЧН26/26 Коломенского моторостроительного завода производительностью $2500 \text{ м}^3 \text{ час.}$, состав получаемого синтез-газа не изменился.

Таким образом, проведенные исследования позволили создать и убедиться в работоспособности конвертора на базе модифицированного двигателя, обладающего рядом преимуществ перед традиционными генераторами синтез-газа:

- в одном агрегате удалось совместить компрессор для сжатия рабочей смеси, камеру сгорания и реактор, в котором осуществляется конверсия метана, охладитель получившегося синтез-газа от температуры 2200K до $620-750\text{K}$ с одновременной выработкой электроэнергии электрогенератором, находящимся на валу дизеля. Высокие параметры процесса: давление до $10,0-15,0 \text{ МПа}$ и температура свыше 2000K обеспечили скорость прохождения парциального окисления метана за $10^{-2}-10^{-3}$ сек.

- модельный ряд (типоразмеры) производимых сегодня в России и в мире дизельных двигателей настолько велик, что на их базе можно созда-

вать ХРС с производительностью по синтез-газу от 10 нм³/час до 10–20 тыс. нм³/час, не создавая новых специальных агрегатов;

-использование тепла экзотермической химической реакции парциального окисления осуществляется в самой удобной форме – выработке электроэнергии. Таким образом, за вычетом механических потерь, потерь тепла в систему охлаждения и затрат энергии на сжатие вся энергия газа идет на совершение полезной работы и выработку целевого продукта – синтез-газа. Поскольку все это происходит в одном агрегате, потери минимальны. Весь процесс от подачи топливовоздушной смеси до выхлопа газового синтез-газа близок к адиабатическому;

-дизель может в режиме ХРС работать как с наддувом, так и без него; это дает возможность использовать газ любого давления от 0,1–0,5 МПа до 10 МПа.

Второй этап работы был связан с дальнейшей конверсией полученного синтез-газа в жидкие продукты. Спецификой данной технологии являлось использование забалластированного азотом синтез-газа.

Проведенные исследования показали, что для столь интенсивно изучаемых процессов, как синтез метанола и Фишера-Тропша практически отсутствовала информация об их проведении в условиях забалластированного синтез-газа.

Нами было установлено, что на забалластированном азотом синтез-газе выход жидких продуктов в процессе Фишера-Тропша в 3,5–4 раза ниже, чем при производстве метанола, и на 10–30% ниже, чем для цепочки превращений «метанол → бензин». Поэтому было решено отказаться от недостаточно производительной технологии Фишера-Тропша в пользу более эффективного производства метанола и товарного бензина. Последующие исследования были связаны с установлением параметров реакции синтеза метанола (конверсии СО и СО₂ за проход, качества метанола сырья и т.д.) в зависимости от состава синтез-газа и выяснение кинетических закономерностей синтеза метанола из синтез-газа, забалластированного азотом воздуха

Закономерности проведения реакции синтеза метанола в различных газовых смесях.

На рисунках 4 и 5 приведены зависимости конверсии СО и СО₂ (Н₂/СО=10,5; СО₂=9,7% об.) от средней температуры слоя катализатора и объемной скорости подачи газового сырья.

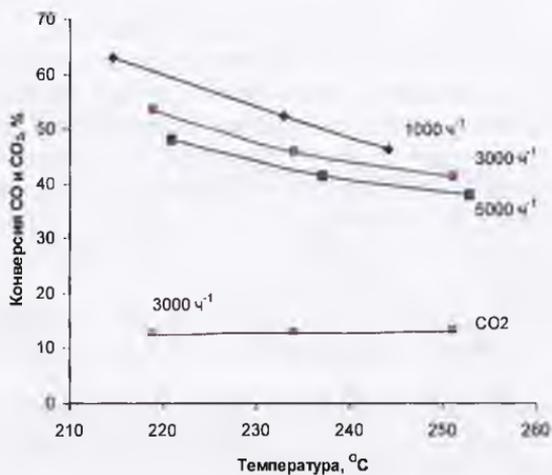


Рис. 4. Зависимость конверсии CO и средней температуры слоя катализатора CO₂ (H₂/CO=10,5; CO₂=9,7% об.) от объемной скорости подачи газового сырья

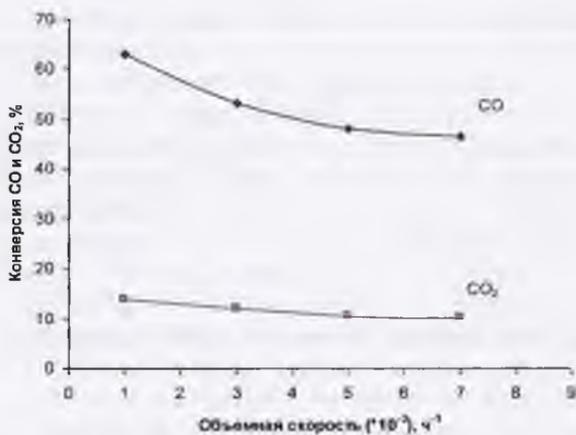


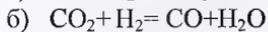
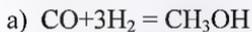
Рис. 5. Зависимость конверсии CO и CO₂ (H₂/CO=10,5; CO₂=9,7% об.) от объемной скорости подачи газового сырья.

Полученные результаты позволили сделать следующие выводы:

1) конверсия CO за проход при низких температурах (200-220°C) может достигать значений 60% и выше, причем с ростом температуры до 260°C конверсия уменьшается;

2) конверсия CO₂ даже при давлении 50 атм не превышает 12%, причем с ростом температуры она несколько увеличивается (см. рис.3). Например, для объемной скорости 3000 ч⁻¹ наблюдается увеличение на 3%.

Эти два вывода, полученные из экспериментов, хорошо согласуются с результатами термодинамического расчета равновесных концентраций компонентов в реакциях:



Расчетные кривые приведены на рис. 6 (расчет проведен с использованием компьютерной программы HSC₄, разработанной фирмой Haldor Topsoe).

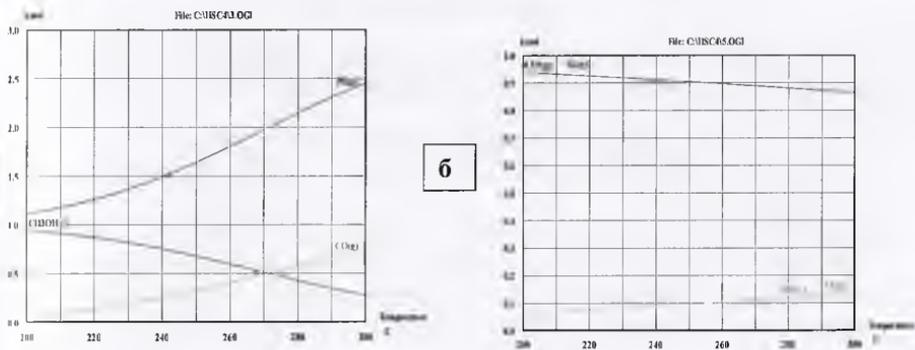
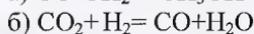
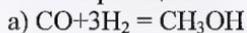


Рис.6. Равновесные кривые концентраций компонентов при 50 атм в реакциях:



Следует отметить, что закономерности, приведенные на рис. 4, полученные для исходного синтез-газа, не содержащего азот, строго повторяются и для синтез-газа, забалластрированного азотом, хотя значения кон-

версии CO при увеличении концентрации балластного азота существенно уменьшаются.

На рис.7 представлена зависимость конверсии CO и CO₂ от содержания азота в газовой смеси с H₂/CO=10,4. Здесь наиболее ярко прослеживается эффект падения конверсии CO (с 53% до 18% при разбавлении СГ азотом до 60%). Очевидно, что конверсия CO очень чувствительна к разбавлению СГ азотом, подачи синтез-газа 3000 ч⁻¹

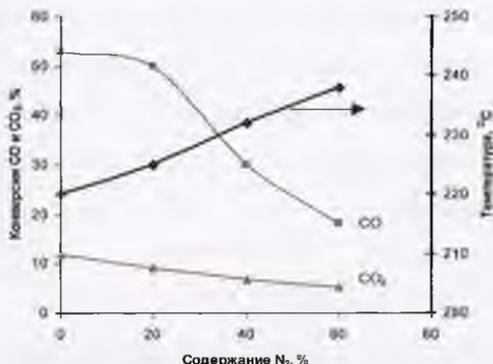


Рис. 7. Зависимость конверсии CO и CO₂ при W=3000 ч⁻¹ и содержания азота в газовых смесях (H₂/CO=10,4):
-20%N₂; -40%N₂ и -60%N₂

Количественная зависимость съема образующего метанола с единицы катализатора от состава СГ показана на рис. 8.

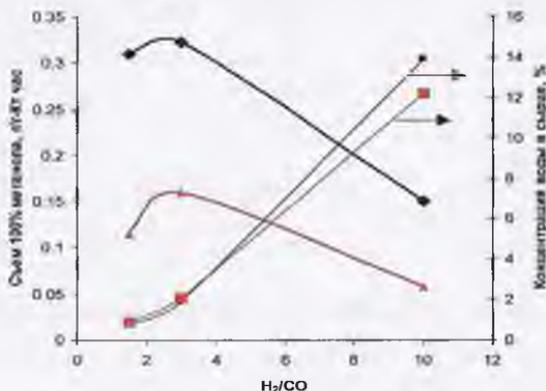


Рис. 8. Зависимость съема метанола и концентрации воды от соотношения H₂/CO при объемной скорости W=3000 ч⁻¹

Оптимальным для съема метанола является СГ с соотношением H₂/CO около 2,5. При разбавлении синтез-газа на 40% азотом метанола

образуется в 2 раза меньше. Было установлено, что в условиях синтеза метанола из забалластированного азотом синтез-газа образуется метанол-сырец с содержанием основного продукта 98-98,5% масс. Содержание органических примесей не более 0,7%. На рис. 9 приведена хроматограмма метанола-сырца.

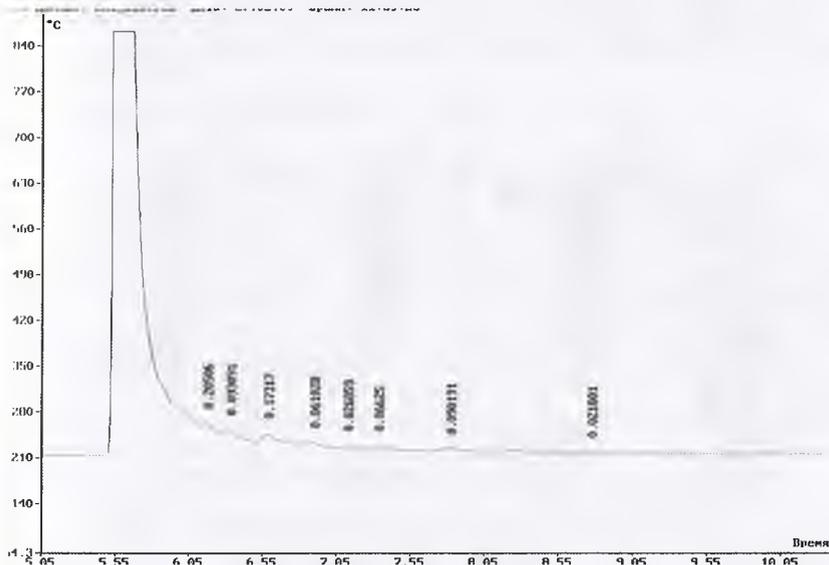


Рис. 9 Хроматограмма метанола-сырца, полученного в смеси N_2 с $H_2/CO=1,5$ (орг. примеси –0,69%)

Таким образом, проведенные эксперименты показали возможность эффективного получения метанола при использовании в качестве исходного синтез-газа сильно забалластированных азотом (до 40-60%) продуктов окисления метана, получаемых в процессе работы энергетических машин типа дизеля.

Для выбора типа реактора и его режимов работы для блока получения метанола была проведена теоретическая оценка работы изотермических равновесных реакторов, адиабатических реакторов, комбинации из реакторов различного типа с постоянной и падающей температурой.

Было установлено, что наилучшие результаты достигаются на каскаде из трех трубчатых изотермических реакторов с рабочей температурой 240-240-235 °С и разбивкой по катализатору 1: 1: 1,5.

Полученные результаты легли в основу проектирования базовой установки Энергосинтоп 300.

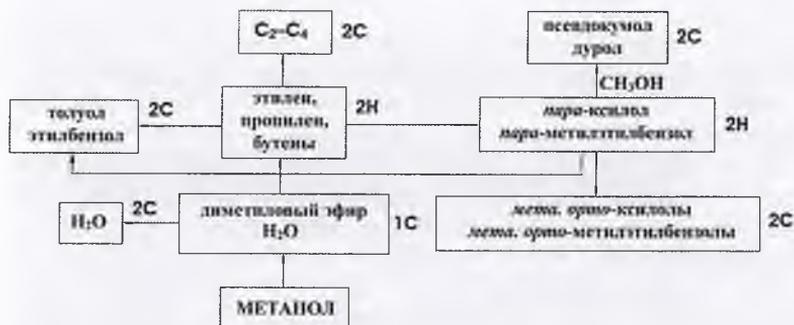


Рис.11. Схема превращения метанола в различные продукты

Традиционная технология получения жидких продуктов из метанола основана на двухстадийности. На первой стадии метанол в присутствии катализатора на основе оксида алюминия превращается в термодинамически равновесную смесь метанол-диметиловый эфир-вода, а затем в присутствии высококремнистого цеолитного катализатора в смесь углеводородов, содержащих до 50% масс. аренов. Благодаря изотермическим реакторам на тепловых трубах, российской компанией ПРОТЭК и созданному нами наноструктурированному катализатору, удалось разработать технологию одностадийного процесса переработки метанола в моторные топлива.

На рис.12 представлен промышленный катализатор СЛИМ-1



Рис. 12. Промышленный катализатор СЛИМ-1

Получаемый жидкий продукт (табл.3) полностью соответствует требованиям, предъявляемым к высокооктановым бензинам.

Технологический процесс выглядит следующим образом.

Очищенный от механических примесей углеводородный газ смешивается с воздухом в необходимой пропорции и подается на вход агрегата наддува. Далее топливный заряд доводится до кондиции, обеспечивающей его самовоспламенение в цилиндрах химического реактора сжатия (ХРС), созданного на базе дизельного двигателя.

При сжатии и последующем воспламенении топливовоздушной смеси создается высокое давление и температура свыше 2000К. При этих параметрах без применения катализаторов происходит парциальное окисление углеводородных газов с образованием синтез-газа и выделением тепла, которое в этом же агрегате преобразуется в механическую энергию, вращающую электрогенератор, расположенный на валу ХРС. Высокие параметры в цилиндрах ХРС позволяют получать практически равновесный состав синтез-газа даже при числе оборотов 1500 в минуту, что обеспечивает высокую производительность сравнительно небольшого агрегата.

Очистка синтез-газа от незначительного количества сажи осуществляется в батарейном циклоне при высокой температуре, а доочистка - в рукавном фильтре, температура перед которым снижается до 150÷170°C в водяном теплообменнике. После окончательного охлаждения и удаления влаги синтез-газ компримируется в поршневом компрессоре, цилиндры которого работают без смазки. После каждой ступени синтез-газ охлаждается, и проводится удаление влаги с растворенными в ней вредными газами. Сжатый до 5,0 МПа очищенный и осушенный синтез-газ подается в химико-технологический блок.

Синтез-газ поступает затем на каскадную установку синтеза метанола, где последовательно проходит через две стадии превращения. Синтез-газ подогревается в рекуперационном теплообменнике, затем догревается в нагревательной печи до температуры 240°C и поступает на вход изотермического реактора, где на низкотемпературном наноструктурированном катализаторе протекают реакции синтеза метанола. Далее реакционная смесь проходит через рекуперативный теплообменник, охлаждается в воздушном холодильнике и поступает в сепаратор высокого давления, где происходит отделение жидкости (метанола) от непрореагировавшего синтез-газа. Отходящий после сепаратора газ направляется на следующую аналогичную стадию превращения в реакторе, подогревается в рекуперационном теплообменнике, догревается в нагревательной печи до температуры 240°C и поступает на вход очередного изотермического реактора синтеза метанола, после чего реакционная смесь проходит через рекуперативный теплообменник, охлаждается в воздушном холодильнике и поступает в сепаратор высокого давления, где происходит отделение жидкости (метанола) от газа. Метанол со всех стадий объединяется и поступает в сепаратор низкого давления, а затем направляется в продуктовую емкость готовой продук-

ции. Непрореагировавший синтез-газ после второй ступени превращения используется в масштабе установки. Состав целевого продукта: 98%-ный метанол.

Далее метанол подается в два изотермических реактора, работающих в режиме реакция-регенерация, систему подогрева метанола, трехфазный сепаратор для разделения реакционной смеси на реакционные газы, синтетический бензин и воду, колонну стабилизации бензина.

Метанол нагревается и испаряется в рекуперативном теплообменнике, после чего поступает в печь реакторного блока, догревается до температуры 340-400°C и подается в реактор каталитического превращения метилового спирта в синтетический бензин на разработанном нами гетерогенном цеолитсодержащем катализаторе. Реактор работает попеременно в режиме реакции и в режиме регенерации с межрегенерационным пробегом не менее 400 часов.

Реакционная смесь проходит через рекуперативный теплообменник, после чего поступает в трехфазный сепаратор для разделения образовавшихся газообразных углеводородов, синтетического бензина и реакционной воды. Углеводородные газы направляются вновь в реактор (для увеличения выхода синтетического бензина) или в топливную сеть, реакционная вода – на очистку, синтетический бензин – в колонну стабилизации, после чего направляется на склад готовой продукции.

В настоящее время проведена проектная проработка установок Энергосинтоп-10000:

- «Энергосинтоп-10000 МБ» по переработке газообразных углеводородов в метанол с последующей совместной его переработкой с газовым конденсатом или прямогонным бензином в высокооктановый бензин;

- «Энергосинтоп-10000 АМ» по переработке попутного нефтяного газа с содержанием $C_3 + \geq 25\%$ объемных в БТК (бензол, толуол, ксилол) в блоке ароматизации и последующей переработке оставшихся газообразных углеводородов (метан, этан, водород) в метанол;

- «Энергосинтоп-10000 АМБ» по переработке попутного нефтяного газа с содержанием $C_3 + \geq 25\%$ объемных в БТК и метанол аналогично, как на установке «Энергосинтоп-10000 АМ» с получением товарного БТК, а затем метанол совместно перерабатывается с газовым конденсатом или прямогонным бензином в высокооктановый бензин.

Таким образом была создана технология «Энергосинтоп» имеющая ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционными:

1. Наиболее сложный и дорогой процесс конверсии углеводородного газа в синтез-газ осуществляется в цилиндрах промышленного модифицированного дизельного двигателя при высоких параметрах, что позволяет без использования катализаторов за один цикл в тысячные доли секунды получать качественный продукт.

2. Углеводородный сырьевой газ может быть практически любого давления. Это особенно важно при работе с попутным нефтяным газом, который после выделения имеет давление около 0,1 МПа.
3. Вырабатываемая ГСГ электроэнергия делает установку практически энергонезависимой.
4. С экологической точки зрения утилизация на местах попутных газов позволяет избежать выбросов более опасного, чем CO_2 парникового газа, при этом получив ценнейшие качественные продукты.
5. Установка, в отличие от использующих паровую конверсию аналогов не нуждается в воде, что важно и на севере и на юге.
6. Высокая эффективность, селективность и длительный срок службы наноструктурированных катализаторов позволяет создать компактные и надежные химические реакторы.
7. Все продукты, получаемые по технологии «Энергосинтоп», отличаются высокой чистотой и практически не нуждаются в дальнейшей переработке.

На сегодняшний день на рынке не представлены малотоннажные унифицированные установки с собственным энергообеспечением, не нуждающиеся в использовании воды и газа высокого давления. При этом производящие непосредственно на месторождении газа качественные продукты, готовые к использованию. Принятые при разработке технические решения позволили вплотную приблизить удельные капиталы при создании малотоннажных установок к крупнотоннажным. Область применения предлагаемых установок – удаленные нефтяные и газовые месторождения, как в полярных широтах, так и на юге, нефтяных морских платформах,

Литература

1. Коу Э. Технология GTL для удаленных и труднодоступных месторождений // Газохимия. 2009. № 3. С. 22—26.
2. Пат. 2299175 (РФ) МПК7 С 01В 3/34 Способ получения синтез-газа и установка для его реализации / В.М. Батенин, Ю.Л. Долинский, Л.С. Толчинский. 2007.
3. Пат. 2250872 (РФ) МПК7 С 01 В 3/32 Комбинированный способ производства электроэнергии и жидкого синтетического топлива с использованием газотурбинных и парогазовых установок / В.М. Батенин, В.М. Масленников, Л.С. Толчинский. 2005.
4. О.В. Малова, И.И. Лицинер, А.Л. Тарасов Получение метанола из заэтиллированного синтез-газа // Катализ в промышленности, № 4, 2010 С. 50-55

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ МЕМБРАН И ПРОЦЕССОВ

Тепляков В.В.,

(Институт нефтехимического синтеза имени А.В.Топчиева РАН)

К настоящему времени по фундаментальным аспектам мембранного разделения газовых смесей накоплено большое количество разработок [1], а мембранные технологии прочно вошли в современные технологические приемы газоразделения [2]. Особые успехи достигнуты в разделении воздуха (получение технического азота и обогащение воздуха кислородом), а также выделении балластных компонентов, например, CO_2 из смесей CO_2/CH_4 (биогаз). Активное практическое внимание уделяется выделению (концентрированию) водорода из газовых смесей нефтехимии. Одно из первых практических применений в области водорода было осуществлено в 80-х годах в производстве аммиака (мембранные модули PRIZM фирмы Монсанто).

Роль современных мембранных технологий и оценку их перспектив удобно показать на примере выделения и/или кондиционирования энергоносителей (газообразных и жидкофазных) техногенного и биогенного происхождения. Отметим, что первые промышленные газоразделительные полимерные плоские мембраны (на основе поливинилтриметилсилана - ПВТМС) были разработаны в СССР в 1970-х годах (разработчик ИНХС РАН, производитель - Кусковский химический завод, Москва). В 80-х годах в США (производитель - фирма Монсанто) были предложены на мировой рынок полволоконные газоразделительные мембраны на основе полисульфона. Таким образом, к концу 20-го века было заложено промышленное производство газоразделительных мембран.

Относительно энергоносителей можно отметить, что в настоящее время суммарное потребление тепловой энергии в мире составляет 200 млрд. кВт·ч/г, а в современной России общее потребление топлива составляет около 5% от мирового энергодобавки. Уже сейчас заметны тенденции к сокращению добычи нефти и газа за счет истощения природных ресурсов. В соответствии с прогнозами, к 2020 г. доля нефти и газа в топливно-энергетическом балансе снизится с 66,6% до 20% [3]. Доля гидро- и ветроэнергетики на данный момент составляет всего 2,3% общего производства энергии в мире, в связи, с чем они могут играть только вспомогательную роль. Широкое использование ядерной энергии ограничивается проблемами безопасности атомных энергоблоков и утилизации ядерных отходов. Практически неисчерпаемы запасы термоядерного топлива – водорода, однако управляемые термоядерные реакции пока не освоены и неизвестно, когда они будут использованы для промышленного получения энергии.

Таким образом, существующие способы получения энергии не могут решить проблемы энергообеспечения будущих поколений. Остаются два маршрута: (1) предельно экономное расходование энергоресурсов и (2) использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии. Именно возобновляемые источники энергии представляют сегодня реальную альтернативу традиционным технологиям и остаются наиболее перспективными с точки зрения сохранения первичных природных ресурсов и отсутствия пагубного влияния на экологию.

Современные стандартные технологии нефтепереработки близки к своим предельным возможностям и поэтому вполне разумно думать о новых перспективных технологических приемах получения углеводородного топлива в экологически приемлемых условиях с минимальным потреблением энергии, обеспечивающих максимальную переработку сырья. По маршруту (1), как отмечено выше, это, в основном, касается газовой составляющей газо- и нефтедобычи, нефтепереработки (природный газ, попутные газы, сбросные газовые смеси нефтехимии), когда разделение смесей C_1 - C_4 становится целесообразным. К таким приемам можно отнести мембранные технологии: мембранные процессы принципиально являются малоэнергетическими, так как не несут в себе затраты на фазовые переходы, а их безреагентность и отсутствие движущихся узлов в работающей установке обеспечивают надежность и благоприятную экологичность, при этом мембранное разделение может быть применено практически на многих стадиях нефтепереработки [4,5]. Отметим, что наряду с практически реализованными мембранными технологиями газоразделения, как отмечено выше, мембранные методы могут быть перспективны и для разделения целого ряда других промышленных газовых и парогазовых смесей, например, для очистки воздуха от паров органических соединений и воды, обработки сбросовых смесей нефтехимии и нефтепереработки, выделения и рецикла мономеров в многотоннажных полимерных производствах.

С позиции кондиционирования топлива практический интерес представляют процессы выделения (1) водорода из газовых смесей техногенного и биогенного происхождения, (2) метана из природного газа и биогаза и (3) низших углеводородов из сбросовых смесей техногенного происхождения, в том числе нефтепереработки. Выделение водорода предусматривает применение мембран с высокой селективностью по водороду. Выделение метана (биометана) требует применения мембран с высокой селективностью по CO_2 или гибридных мембранных систем. Выделение низших углеводородов, которые, как правило, присутствуют в виде минорных компонентов, могут обеспечить мембраны с преимущественной проницаемостью по органическим составляющим, то есть проницаемость мембраны

Таблица 1.

Состав газовых смесей при проведении основных процессов нефтепереработки

Компоненты	Состав газа, % (масс.)							
	Термический крекинг под давлением	Замедленное коксование		Непрерывное коксование	Каталитический крекинг вакуумного газойля		Пиролиз смеси этана и пропана [6]	Пиролиз бензина [7]
		гудрона	крекинг-остатка		на аморфном катализаторе	на цеолитсодержащем катализаторе		
H ₂	0,2	0,4	0,6	0,6	3,2	0,1	1,5-2	0,9-1,2
CH ₄	16,0	35,9	42,5	23,2	8,3	3,4	16-18	15-20
C ₂ H ₄	2,5	1,7	1,5	18,3	7,1	4,5	36-38	30-40
C ₂ H ₆	17,0	18,2	20,1	15,3	2,9	2,8	26-28	5-8
C ₃ H ₆	9,0	5,9	0,9	17,4	26,6	23,8	10-12	15-20
C ₃ H ₈	21,5	17,0	17,9	9,2	5,9	10,7	5-6	1-3
n-C ₄ H ₈	9,8	3,7	1,3	7,7	16,6	15,9	2-4	8-12
n-C ₄ H ₁₀	14,5	9,3	11,0	2,5	3,1	5,8	-	1-3
изо-C ₄ H ₁₀	5,0	5,6	3,4	0,6	15,8	25,2	-	-
изо-C ₄ H ₈	4,5	2,3	0,8	5,2	10,5	7,8	-	-
Σ (C _n)	25,8	13,5	4,5	48,6	60,8	52,0	-	-

Источники и характеристики водородсодержащих газов [8-10].

Источник	Состав газа, об.%									
	H ₂	CH ₄	гомологи CH ₄	C _n H _{2n}	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ S	Ar	NH ₃
Газы нефтепереработки и нефтехимии										
Отходящий газ установок риформинга на платиновом катализаторе (платформинг)	86,6-92,7	3,2	3-10,2	-	-	-	-	-	-	-
Дегидрирование бутана	71,6	12,7	1-3	11-13	0,1-0,5	0,1-0,5	-	-	-	-
Синтез-газ производства бутадиена 1,3	74,6	11,5	-	-	13,9	-	-	-	-	-
Синтез-газ производства ацетилена	50-63	5-8	-	-	27-30	3-10	1,5-2,0	-	-	-
Продувочные газы производства NH ₃	65-60,5	13- 8,5	-	-	-	-	22-20	-	4,5	2
Продувочные газы производства метанола	63,6-63,8	23,2-23,4	-	-	4,7	6,5-6,6	1,8	-	-	-
Газы гидрирования нефтяных остатков («бедный газ»)	55,0	29,0	8,6	-	-	-	-	-	-	-
Отходящий газ установок риформинга на кобальт-молибденовом катализаторе (гидроформинг)	51,5	25,5	32,0	-	-	-	-	-	-	-
Риформинг (Киришский НПЗ)	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-

Метан-водородная фракция (после разделения пирогаза)	47,3	45,0	2,0	2,3	-	-	-	-	-	-
Газ кислородной газификации мазута	34-47	0,2-0,3	-	-	37-46	3-13	0,2-0,3	-	-	-
Газ каталитического крекинга	25,9	35,6	18,7	19,8	-	-	-	-	-	-
Пиролиз бензина	24,0	73,0	-	2,0	0,1-1	0,1-1	-	-	-	-
Каталитический крекинг керосиногазойлевой фракции	18,8	40,4	22,1	18,7	-	-	-	-	-	-
Замедленное коксование гудрона	12,0	58,1	24,5-25,6	2,2-3,6	0,1-0,2	0,1-0,2	-	-	-	-
Колошниковый газ	2-3	0,3	-	-	28-34	7-10	57-58			
Газы переработки твердых горючих ископаемых										
Коксовый газ	50-62	24-28	0,8	2,1	5-8	2-3	3-5	-	-	-
Водяной газ из кокса (генератор периодического действия)	50,0	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Водяной газ (паровая газификация каменного угля)	47	1	-	-	43	3,7	-	0,3+5% H ₂ O	-	-
Водяной газ из бурого угля (генератор непрерывного действия на парокислородном дутье)	43,3	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Продукт газификации (кислородной) твердых горючих ископаемых (процесс Lurgi)	36,2	13,1-14,0	-	-	14,4	34,0	1,2	-	-	-
Полукоксовый газ	6-18	34	-	-	7-12	12-15	7-8	-	-	-

Продукт подземной газификации угля (на воздухе)	12,5-14,5	1,0 - 2,5	1,0 -2,5	0,1-0,02	6,5-20	10-30	48-56	-	-	-
Генераторный газ (паровоздушной газификации)	13	1,7	-	-	24	5,5	55,5	0,3%	-	-
Газовые смеси, содержащие энергоносители										
Биоводород	20-80	-	-	-	-	20-80	-	-	-	-
Биогаз	-	60-70				40-30				
Биосингаз	25-42	1	-	-	25-42	10-35	2-5	1	-	-
Природный газ	0-1%	94-98	-	-	0,1-0,2	1-4	0-3	0-1	-	-

Таблица 3.

Содержание углеводородов в нефтяных (попутных) газах некоторых месторождений РФ [11]

Газовое месторождение	Содержание компонентов, % об.							Содержание C_{3+} , г/м ³
	CH ₄ (C ₁)	C ₂ H ₆ (C ₂)	C ₃ H ₈ (C ₃)	[C ₄ H ₁₀ (C ₄)	[C ₅ H ₁₂ (C ₅)	[C ₆ H ₁₄ (C ₆)	остальное	
Самотлор, Западная Сибирь	82.88	4.23	6.48	3.54	1.05	0.32	1.49	266
Варьеган	77.25	6.95	9.42	4.25	0.90	0.12	1.11	328
Правдинск	58.40	11.65	14.53	9.20	3.62	0.57	2.03	662
Южно-Балык	68.16	9.43	15.98	4.50	0.51	0.66	0.76	472
Ромашкино, Татарстан	43.41	20.38	16.23	6.39	1.64	0.43	11.52	554
Туймазинск, Башкортостан	33.01	25.54	21.93	8.48	2.98	1.07	6.99	662
Кулешово, Самарская обл.	39.91	23.32	17.72	5.78	1.01	0.09	12.17	506
Коробково, Волгоградская обл.	76.25	8.13	8.96	3.54	1.04	-	2.08	254
Яринск, Пермская обл.	23.90	24.90	23.10	13.90	7.80	-	6.40	1079
Каменноложск	28.90	25.90	20.30	9.30	3.10	-	12.5	702

В ряду C1-C2-C3-C4 должна возрастать. Этому комплексу требований, в целом, отвечают полимерные мембраны.

Примеры источников энергоносителей (C₃₊ углеводородов, водорода и метана) представлены в таблицах 1-3.

Так, например, утилизация попутного нефтяного газа является важной энергетической и экологической задачей. Однако, его состав на основных нефтяных месторождениях России, включающий, как видно из табл. 3, сотни грамм в м³ пропан-бутановой фракции и более тяжелых углеводородов (C₃₊), не позволяет его использование напрямую без дополнительной переработки. Для использования непосредственно на месте разработки нефтегазовых месторождений, например, в качестве топлива для газомоторкомпрессоров, углеводородная смесь должна иметь примерный состав, об. %: CH₄- не менее 80, C₂H₆- не более 10, C₃H₈ - не более 2,5, C₄H₁₀- не более 0,5, C₅H₁₂ и высших углеводородов - не более 0,25, N₂- не более 5.

Мембранные технологии позволяют в потенциале проводить контролируемое кондиционирование указанных в таблицах 1-3 газовых смесей с извлечением целевых энергоносителей.

Если говорить о биотехнологическом маршруте (2), то возможности мембранных технологий можно продемонстрировать на примере биогаза и биобутанола. Оба процесса исторически известны как продукты метаногенной переработки биомассы (биогаз - смесь диоксида углерода и метана) и АБЭ ферментации (получение биоспиртов в виде разбавленных водных растворов), соответственно.

Вопрос с биогазом является достаточно решенным. Ниже в виде примера представлены отдельные блоки, включая мембранный, пилотного завода по переработке органических отходов в биогаз. Схема процесса достаточно проста: биосырье сортируют, измельчают, подают в аэробный метантенк переменного объема, далее на блок биологической сероочистки. Получаемый биогаз (смесь $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \sim 40/60$) с помощью компрессора под давлением 30 атм подают в двухкаскадный мембранный блок с блоком доочистки метана и продукт в виде технического метана подают в коммунальную сеть под давлением 10 атм. Таким образом, например, г. Брук вблизи Вены (Австрия) обеспечивается газоснабжением за счет предприятий питания (кафе, рестораны, супермаркеты и др.).

В целом, в мире наблюдается экспоненциальный рост производства и использования различных видов биотоплив: биометана, биоводорода, биодизеля, биоспиртов (биоэтанола и биобутанола), при этом, именно биобутанол в перспективе рассматривается как альтернатива бензина в качестве моторного топлива, благодаря своим физико-химическим свойствам (высокое ОЧ = 96, низкая летучесть, высокая плотность энергии и др.)



Рис. 1. Общий вид метантенка (справа) и башни микробиологической очистки (слева) пилотного завода г. Брук (Австрия).



Рис.2. Вид снаружи и изнутри мембранного блока по кондиционированию биогаза. Внутри морского контейнера смонтированы половолоконные мембранные модули (слева) и компрессор (справа), который обеспечивает энергией функционирование завода в целом.

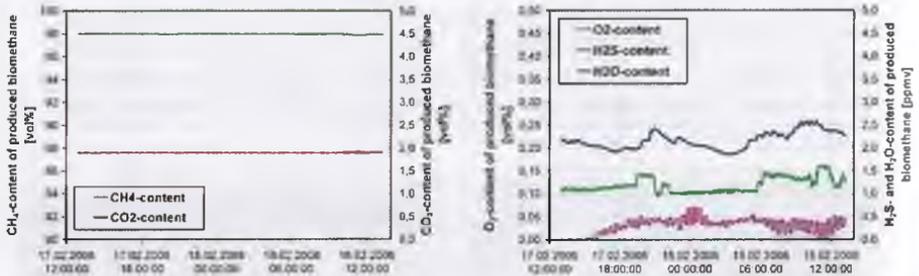


Рис. 3. Состав биогаза и пороговые значения примесей в получаемом биогазе для коммунального использования.

Промышленное производство биобутанола берет начало в 1916 г., когда оно было основано на использовании технологии АБЭ (ацетон-бутанол-этанольной) ферментации углеводсодержащего сырья. Как следует из названия, помимо бутанола в таком процессе образуются ацетон и этанол, соотношение этих продуктов по массе составляет 6:3:1, соответственно. Максимальная концентрация бутанола обычно не превышает 20 г/л, так как выше этой концентрации происходит отравление биокультуры и ингибирование всего процесса ферментации [13,14].

Увеличение выхода биоспиртов и повышение степени конверсии углеводного сырья, необходимые для достижения экономической обоснованности, можно достичь двумя способами. Первый базируется на разработке новых штаммов бактерий, устойчивых к ингибирующему воздействию бутанола, присутствующего в ферментационной среде. Вторым способом является непрерывное выделение биоспиртов в течение всего процесса ферментации. Для этой цели часто используется сдвукка инертным газом [15]. Метод заключается в барботировании биореактора инертным газом с последующей конденсацией образующейся паровой фазы. Поскольку паровая фаза над ферментационной смесью обогащена летучими органическими компонентами (спиртами) в силу положительного отклонения от закона Рауля, это позволяет собрать обогащенную спиртами фракцию в конденсате, при этом поддерживая концентрацию бутанола в биореакторе ниже 20 г/л. Несмотря на очевидные достоинства, метод обладает невысокими значениями селективности разделения спирт/вода и относительно высокими энергозатратами, которые связаны в первую очередь с энергозатратами на испарение/конденсацию паровой фазы. Эти проблемы могут быть решены мембранными методами. Из мембранных методов здесь наиболее проработанным является первапорация (испарение через мембрану), а наиболее перспективным - парофазный мембранный метод, который сочетает сдвукку (газовый стриппинг) биореактора с последующим мембранным разделением образующихся паров. Движущие силы обоих процессов практически одинаковы, а контроль и качество технологических параметров делают привлекательными парофазные мембранные процессы [16]. Основными характеристиками мембраны, определяющими ее транспортные и селективные свойства при разделении смеси, являются поток пермеата и селективность [17]. К особенностям селективного газо(паро)переноса по механизму диффузионной растворимости можно отнести то, что баланс между диффузионной и сорбционной составляющими газопереноса в полимерах может приводить к значительному изменению селективности разделения вплоть до инверсионной [18,19].

Ферментационные технологии получения биоспиртов приводят к получению целевых продуктов в виде разбавленных водно-органических смесей. Повышение эффективности производства биоспиртов возможно путем непрерывного удаления их из зоны биохимической реакции и концентрирования до уровней, обеспечивающих экономичное выделение технически приемлемого продукта.

Для уменьшения количества воды в конденсируемой фазе (продукте) предлагается дополнить схему сдвукки стадией мембранного разделения паровой фазы. Мембранный модуль обеспечит пре-

имущественное извлечение паров спирта из потока газа-носителя, непрерывно циркулирующего через биореактор. Таким образом, с одной стороны можно достичь уменьшения энергозатрат на испарение/конденсацию воды, а с другой – получить продукт с повышенной концентрацией спирта, что существенно снизит дальнейшие энергозатраты при очистке бутанола ректификацией [10, 16]. Решение такой задачи требует применения полимерных мембран с преимущественной проницаемостью паров биоспиртов по сравнению с парами воды.

В качестве примера в таблице 4 представлены экспериментальные результаты парофазного разделения водно-бутанольной смеси, содержащей 5 % масс бутанола мембранами на основе функциональных полиацетиленов (политриметилсилипропина (ПТМСП) и поли-4-метилпентина-1 (ПМП)). Показано, что при использовании обеих мембран наблюдается заметное обогащение пермеата бутанолом, при этом, в случае ПТМСП концентрация бутанола в пермеате достигает 52 %, тогда как для ПМП - 64 % масс при степенях его извлечения 0.36 и 0.35, соответственно (табл. 4).

Таблица 4

Мембранное пароразделение 5% водного раствора бутанола при 50°C

Полимер	Концентрация бутанола в пермеате, % масс.	Концентрация бутанола в ретентате, % масс.	Поток, кг/(м ² ·ч)	Степень извлечения бутанола
ПТМСП	52.0	28.0	0.379	0.36
ПМП	64.0	31.0	0.175	0.35

Учитывая, что в исследуемом процессе присутствуют две стадии разделения: при фазовом переходе и при мембранном разделении, полученный фактор разделения бинарной смеси включает две составляющие (рис. 4):

$$\alpha = \alpha_{\text{ф.п.}} \cdot \alpha_{\text{мем.}} \quad (1)$$

где α – общий фактор разделения паров, $\alpha_{\text{ф.п.}}$ – фактор разделения за счет фазового перехода при сдвиге газом-носителем, $\alpha_{\text{мем.}}$ – фактор разделения на мембране.

Как показали расчеты, основной вклад в разделение вносит фазовый переход при переводе жидкой смеси в пар потоком газа-носителя, соответствующее значение $\alpha_{\text{ф.п.}}$ равно 10.2, а наличие мембраны ПТМСП или ПМП позволяет увеличить фактор разделения в 2.0 или 3.3 раза, соответственно.

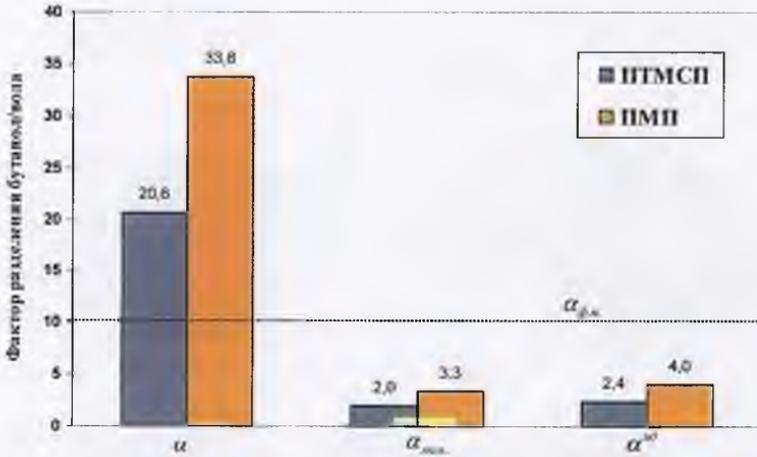


Рис. 4. Факторы разделения смеси бутанол-вода (5 % бутанола масс) при использовании парофазного мембранного метода

В общем случае коэффициенты проницаемости газов изменяются от выбранного параметра, например, плотности энергии когезии полимера, размера газовой молекулы достаточно сложным образом (рис.5а), приводя к различному виду зависимостей. Установлено, что величины D газов экспоненциально уменьшаются с увеличением размера газовой молекулы, для оценки которого часто выбирают эффективное сечение ($d_{\text{эф}}^2$) диффундирующей молекулы (рис. 5б). По аналогии с благородными газами проницаемость углеводородов может как возрастать с молекулярной массой пенетранта (каучуки, полимерные стекла с высоким свободным объемом), так и резко уменьшаться (стандартные стеклообразные полимеры). Основные закономерности селективного переноса газов и углеводородов рассмотрены в [19].

Примеры графической оценки параметров проницаемости для ПДМС (каучук) и ПВТМС (полимерное стекло) приведены ниже на рис. 6.

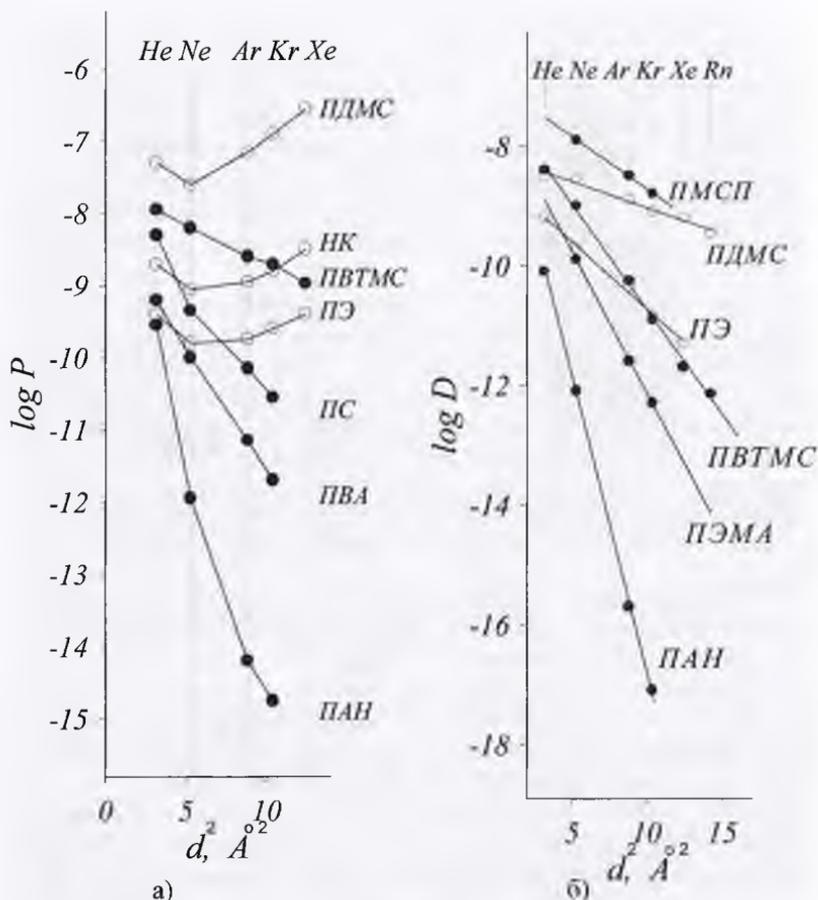


Рис. 5. а) - зависимость коэффициентов проницаемости инертных газов P от d^2 их атомов для различных полимеров [P ($\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{мм рт.см}$)];
 б) - зависимость коэффициентов диффузии инертных газов от d^2 их атомов для различных полимеров [D ($\text{м}^2/\text{с}$)];
 ПТМСП—поли[1-(триметилсилил)-1-пропин];
 ПДМС—полидиметилсилоксан; ПЭ—полиэтилен;
 ПВТМС—поливинилтриметилсилан; ПЭМА—полиэтилметакрилат;
 ПАН—полиакрилонитрил; НК—полиизопрен; ПС—полистирол;
 ПВА—поливинилацетат

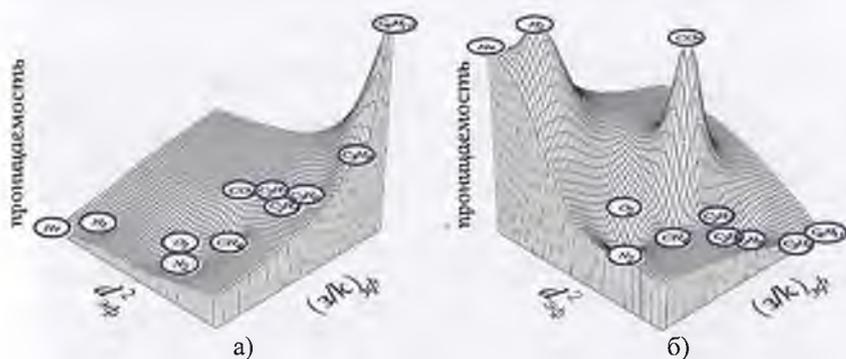


Рис. 6. Рельеф селективности газоразделения для
 а) – ПДМС (типично для каучуков);
 б) – ПТМСП (типично для полимерных стекол).

Как видно из рис.6, для каучуков типична повышенная проницаемость углеводородов по сравнению с неорганическими газами (включая гелий); для полимерных стекол повышена проницаемость легких (He , H_2) и кислых газов (CO_2). Таким образом, при обоснованном выборе полимеров для мембран возможно создать мембраны для (1) выделения водорода из газовых смесей техногенного и биогенного происхождения, (2) кондиционирования природного газа и биогаза (очистка от CO_2) и (3) выделения низших углеводородов из сбросовых смесей техногенного происхождения.

В качестве примера в таблице 5 представлены коэффициенты проницаемости низших углеводородов через различные полимеры. Из табл. 5 видно, что коэффициенты проницаемости P углеводородов через высокоэластичные полимеры выше, чем через стеклообразные. Однако существуют исключения - стеклообразные полимеры с высоким свободным объемом, в частности, ПТМСП обладает максимальной проницаемостью среди известных полимеров. Отмечено, что для таких полимеров характерно увеличение проницаемости с ростом атомов углерода в молекулах углеводородов. По данным таблицы 5 можно также сделать вывод о том, что коэффициенты проницаемости непредельных углеводородов выше, чем соответствующих предельных.

Коэффициенты проницаемости низших углеводородов через различные полимеры [20]

Полимеры	T _{ст} , °C	P, Баррер				
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
Высокоэластичные						
Полидиметилсилоксан (ПДМС)	-123	1200	-	3300	-	4100
Полидиметилсилметилен (ПДМСМ)	-95	129	-	345	-	435
Полиметилпропилсиоксан (ПМПС)	-120	534	-	-	-	296
Полиметилфенилсиоксан (ПМФС)	-28	36	-	-	-	139
Стеклообразные						
Teflon AF 2400*	351	435	-	252	-	97
Поли-4-метилпентен-1 (ПМП)	30	11	9,8	7,2	5,3	2,4
Полиимид 6FDA/VPDA-DBBT	>490	1,48	3,1	0,51	1,04	0,033
Поливинилтриэтилсилан (ПВТМС)	170	22,0	12,0	10,0	9,0	2,8
Политриметилсилипропин ПТМСП	>280	15000	-	31000	-	38000
Аддитивный полинорбор- нен (ПТМСН)	>340	790	-	1430	-	1740

*Teflon AF 2400 - сополимер тетрафторэтилена и перфтордиоксида (87 мол. %);

К сожалению, далеко не из всех полимеров возможно получение высокопроизводительных и высокоселективных мембран [21]. Так, основные разработчики газоселективных мембран с указанием технологических процессов, в которых они нашли применение, представлены в таблице 6.

Необходимо отметить, что в России мембранные модули, на основе мембран из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) производили на Кусковском заводе (Москва) с 1976 года, но их производство было приостановлено в 2000 году.

Таблица 6.

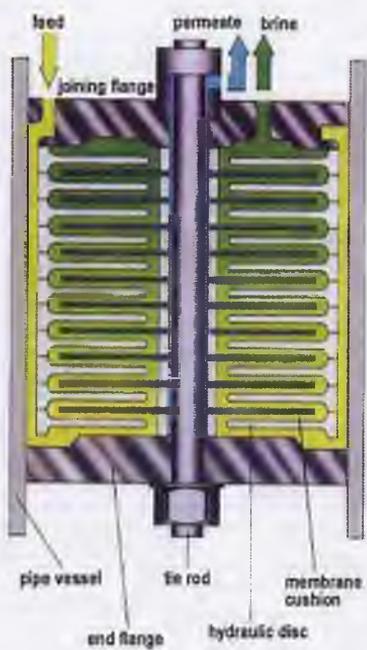
Основные разработчики и производители мембран и мембранных систем.

Мембрана (Производитель)	Технологический процесс	Полимер селективного слоя
Permea, Prizm® (AirProducts)	Разделение воздуха CO ₂ /CH ₄ , выделение H ₂	Полисульфон
Medal (Air Liquide)	Разделение воздуха	Полиимиды, Полиамиды
IMS (Praxair)	Разделение воздуха, выделение H ₂	Полиимиды, Полисульфон с ПДМС
Generon® (IMG Global)	Разделение воздуха, выделение H ₂	Тетрабромполикарбонат
Separex (UOP)	CO ₂ /CH ₄	Ацетат целлюлозы
Kvaerner	CO ₂ /CH ₄	Ацетат целлюлозы
Cynara (Natco)	CO ₂ /углеводы	Ацетат целлюлозы
Aquilo	Разделение воздуха	Полифениленоксид
Parker-Hannifin	Разделение воздуха, выделение H ₂	Полиамиды, Полифениленоксид
UBE	Пар/газ, разделение воздуха, выделение H ₂	Полиимиды
GKSS Licensees	Отделение углеводородов	Силаксансодержащие сополимеры
MTR	Разделение бутан/азот, отделение углеводородов	Полиалкилсилоксаны
Кусковский хим. завод, Россия	Получение азота, обогащение воздуха кислородом, CO ₂ /CH ₄ , выделение H ₂	Поливинилтриметилсилан

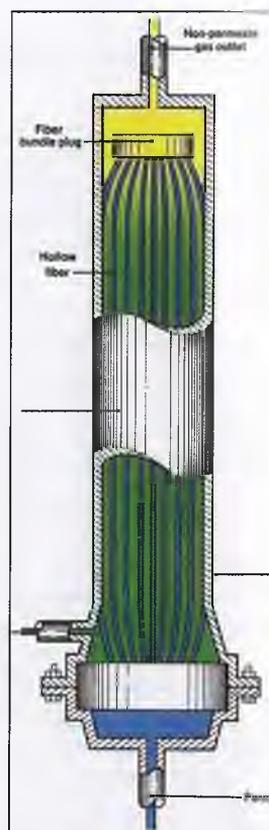
При практической реализации мембранных процессов в промышленном масштабе обычно требуется большая поверхность мембраны, в связи с этим появляется необходимость организации более сложной структуры, чем просто мембранная пленка. Для этих целей обычно используют специальный блок содержащий мембрану и называемый мембранным модулем [17] (рис.7).

Плоскорамный модуль.

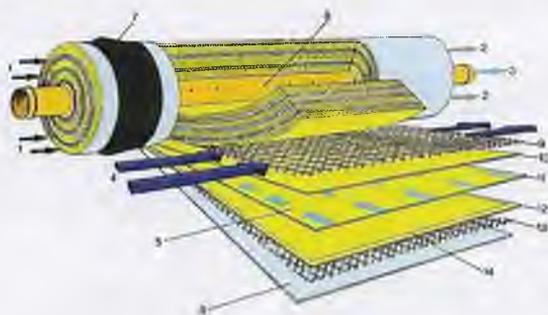
Схема плоскорамного модуля показана на рис.7а. Такая конструкция обеспечивает конфигурацию, наиболее близкую к плоским мембранам, используемым в лабораторных опытах. Две мембраны



a)



б)



в)

Рис. 7. Основные типы мембранных модулей:
 а) дисковый; б) полволоконный; в) рулонный.

соединяются в виде сэндвича, так что их стороны, омываемые сырьевым потоком, обращены друг к другу. В каждом элементе такого модуля помещается разделительная прокладка (спейсер) из дренажного материала. Для того, чтобы получить необходимую поверхность мембраны, набирают необходимое число таких элементов и дренажных вкладок; стопка подобных элементов и образует плоскорулонный модуль. Плотность упаковки в таких модулях составляет около $100-400 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Рулонный модуль.

Логическим развитием плоскорулонного модуля с использованием плоских мембран является рулонный модуль. По сути это та же плоскорулонная система, свернутая вокруг центральной коллекторной трубки. Мембрана и распределяющая поток дренажная прокладка со стороны пермеата склеены по трем краям, образуя конверт. Дренажный материал в сырьевой части не только разделяет две мембраны, но и служит промотором турбулентности. Эта конструкция показана схематически на рис. 7в.

Входной поток движется через цилиндрический модуль между или внутри мембранных листов параллельно центральной трубке, тогда как пермеат движется внутри центральной трубы (рис. 7в). Плотность упаковки в таком модуле ($300-1000 \text{ м}^2/\text{м}^3$) больше, чем в плоскорулонном модуле, однако сильно зависит от высоты канала, который в свою очередь определяется характеристиками дренажных прокладок по обе стороны мембраны

Половолоконные модули (капиллярные и трубчатые модули).

Половолоконные модули состоят из многочисленных волокон, которые собраны в одном модуле, при этом способы их организации могут быть весьма разнообразны – включая различные варианты упаковки и возможности скручивания вдоль центральной оси (рис. 7б).

В воловолоконных модулях сырьевой поток может проходить внутри волокон или в межволоконном пространстве.

Половолоконные модули представляют собой конфигурации с наибольшей плотностью упаковки, которая может достигать $30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$, и, таким образом, обеспечивают максимальную производительность процесса мембранного разделения.

Основные процессы мембранного разделения:

Разделение углеводородов

Наиболее системно (судя по опубликованным данным) исследованы мембранные модули дискового типа (производство ОАО Владипор) в разделении смесей, содержащих CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_5H_{12} , N_2 с мембранами на основе сополимера полидиметилсилметилена и полидиметилсилтриметилена, а также серийно выпускаемого рулонного элемента с мембраной на основе Лестосила. («Лестосил» - торговая марка - продукт поликонденсации полидиметилсилоксана (ПДМС) с полифенилсилесквioxаном). Результаты испытаний, позволяют говорить о потенциале таких мембран в процессах выделения углеводородов из нефтяного и попутного газа, понижение «точки росы» газа для более эффективной его транспортировки на большие расстояния; в процессах регулирования «дыхания» емкостей с нефтепродуктами для облегчения их эффективного и безопасного заполнения, опорожнения, транспортировки и хранения, и т.п. Тем не менее, производительность указанных мембран не достаточна для применения мембранных аппаратов в реальной практике. Более успешными могут быть мембраны на основе ПТМСП (см. таблицу 6), когда проницаемость и селективность выделения углеводородов предельно повышается, особенно при разделении смесей. Проблемой здесь является организация малотоннажного производства полимера и мембраны, несмотря на то, что разработчиками (ИНХС РАН) подготовлены соответствующие регламенты.

Очистка от CO_2 , выделение CO_2 из магистрального газа

Мембранные системы является альтернативой системам аминной очистки, которые широко распространены, но в то же время сложны, требуют больших капиталовложений и затрат на установку и монтаж, дороги в использовании и обслуживании, имеют относительно высокие энергозатраты и оказывают негативное воздействие на окружающую среду. В типовых мембранных системах из поступающего газа отфильтровываются CO_2 , H_2S и жидкий конденсат.

Мембранные методы (оборудование поставляемое фирмой «Грасис») можно использовать для получения CO_2 , который используется в пищевой промышленности для производства газированных напитков, из него получают сухой лед, который используется для сохранения пищевых продуктов. Углекислый газ используется при производстве синтетических химических веществ и регулировании реакторных температур. CO_2 также служит для нейтрализации щелочных сточных вод. В закритических условиях диоксид углерода используется в процессах очистки или осушки полимеров, волокон

животного или растительного происхождения. Следовательно, большой интерес представляют мембраны с избирательной проницаемостью по CO_2 . Для стеклообразных полимеров CO_2 – высокопроницаемый газ. Можно выделить несколько видов высокопроницаемых непористых мембран на основе полимеров, которые обладают высокой производительностью по макрокомпонентам биогаза (таблица 7).

Как видно из таблицы 7, выбор полимерных мембран достаточно ограничен: можно рассматривать мембраны на основе ПДМС, ПВТМС, ПТМСП и композитные мембраны японского производства “Asahi Glass A” и “Asahi Glass B”, которые характеризуются высокой проницаемостью, но обладают недостаточной селективностью для эффективной очистки биогаза от CO_2 .

Таблица 7.
Сравнение газоразделительных характеристик полимерных непористых мембран.

Полимер	Толщина селективного слоя, мкм	Проницаемость, л/(м ² ·час·атм)		Фактор разделения
		CO_2	CH_4	CO_2/CH_4
Поливинилтриметилсилан (ПВТМС) Кусковский химзавод	0.2	1600	200	8.0
Ацетат целлюлозы “Gasep”	0.1	443	15.7	28.2
Полисилоксанкарбонат “Карбосил” (МДК) ОАО “Владипор”	2	1470	360	4.1
Полисulfоновое волокно “Монсанто”	0.01	104	6.6	15.8
Поли-4-метилпентен-1 “Graviton”	15	14.0	2.37	5.9
Сополимер на основе перфторэтилена и перфторпропилена “Asahi Glass A”		2300	220	10.5
Композит на основе полидиметилсилоксана “Asahi Glass B”		13000	5200	2.5
Политриметилсилилпропин (ПТМСП)	5	3200	1100	2.9
Тетрабромполикарбонат “Generon”	0.01	230	15.3	15.0

Высокие селективности разделения CO_2 -содержащих газовых смесей обеспечивают мембранные контакторы (активные мембранные системы), сочетающие газоразделение на непористых мембранах с селективной абсорбцией. Так, для очистки от CO_2 , такие системы достигают селективности разделения CO_2/H_2 , $\text{CO}_2/\text{CH}_4 > 1000$, обеспечивая одностадийное кондиционирование биогаза (или природного газа) до технической чистоты.

Принцип работы газожидкостного мембранного контактора представлен на рис. 8.

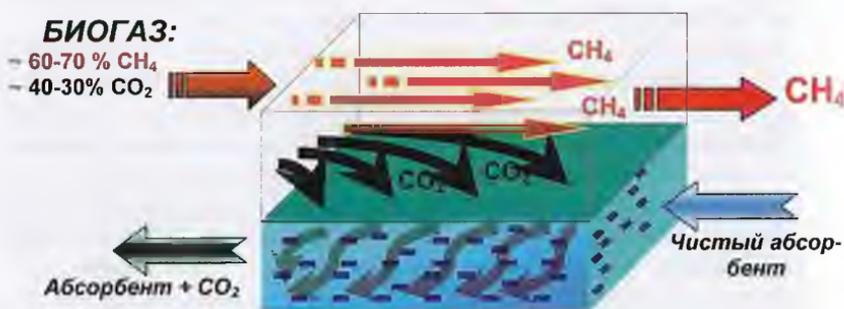


Рис.8. Принцип действия мембранного контактора.

Разделяемая бинарная газовая смесь (CH_4/CO_2) поступает в газовое пространство модуля, из которого наиболее легкопроникающий компонент (CO_2) проникает через мембрану в жидкостную фазу и, поглощаясь хемо- или физическим абсорбентом, уносится вместе с ним из абсорбционного модуля. Ретентат (малопроницаемый компонент) представляет собой очищенный до требуемой степени второй компонент (в данном случае метан). Мембранный контактор может работать как в проточном, так и в циркуляционном режимах, при этом дегазация может осуществляться как в мембранном десорбере, по конструкции аналогичном абсорберу, так и в любом другом десорбционном модуле классической технологии.

Получение азота

Азот применяется для предотвращения пожаро- и взрывоопасных ситуаций, продувки и испытаний трубопровода в нефтегазовой промышленности. В химической и нефтехимической промышленности азот применяется для создания инертной среды в емкостях, в лакокрасочной промышленности - для предотвращения полимеризации масел. Азот находит применение при транспортировке химиче-

ских продуктов, а также при производстве аммиака. Возможными применениями азота является также просушивание, регенерация катализатора, поддержание внутривластового давления при добыче нефти и газа для увеличения добычи продукта. Сравнение методов получения азота представлено на рис. 9.

Мобильные азотные установки, основанные на работе уникальных мембранных систем, способны производить инертный азот из воздуха при минимальных временных и энергетических затратах. Необходимо отметить, что селективность коммерчески доступных мембран по паре O_2/N_2 находится в диапазоне 4 - 7,5. Мембраны с селективностью 4, позволяют получать азот с концентрацией 95% на уровне его извлечения около 50% и 99% со степенью извлечение 25%, в то время как современные мембраны (например, Genegon®) с селективностью 7,5-8 позволяют получать азот 99% со степенью извлечение 50% (рис.10). Необходимо отметить, что проницаемость более селективных мембран ниже, чем менее селективных, что компенсируется за счет увеличения количества модулей. На современных заводах по производству азота из воздуха только 20% капитальных затрат связано с изготовлением, закупкой, заменой мембранных модулей, основные затраты уходят на поддержание работы компрессоров. Таким образом, только снижение количества газа подаваемого на компрессор приведет к снижению себестоимости получаемого азота. Для этого необходим синтез полимеров с селективностью более 8-12, при сохранении уровня проницаемости, это приведет к уменьшению габаритов компрессора на 20% и, в конечном счете, к снижению стоимости получаемого азота на 10-15%.

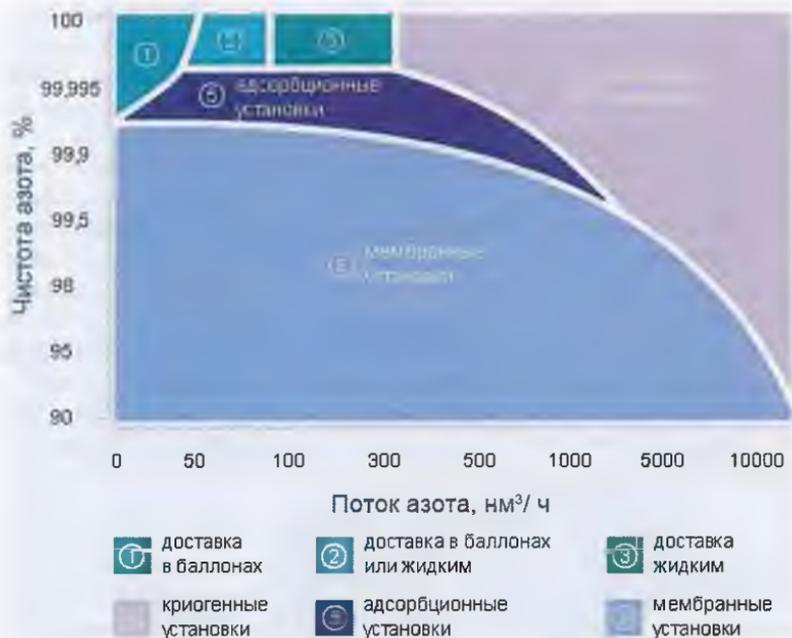


Рис. 9. Извлечение азота из воздуха различными методами.

Осушка природного газа

Природный газ обычно содержит значительные количества водяных паров. Даже небольшие изменения давления газа или температуры могут привести к образованию из этих паров водяного конденсата, что в свою очередь может привести к коррозии и образованию гидрата. Поэтому водяной пар удаляют еще до сжатия газа или его использования с применением мембранного оборудования, которое может быть смонтировано на раме прямо на месте эксплуатации в течение нескольких часов. Такая эффективная мембранная компоновка минимизирует занимаемую площадь и вес (идеальна для морских платформ), а оптимизированная мембранная конструкция позволяет выделять углеводороды в максимальном объеме и снижает содержание CO_2 до регламентируемых параметров. Для осушки газов можно использовать рулонные модули на основе ацетатцеллюлозных мембран, например производимые фирмой «Seraflex».

В заключение можно отметить, что мембраны и мембранные технологии разделения газовых и жидких смесей становятся неотъ-

емлемой частью современных технологических разработок нового поколения. В связи с этим фундаментальные и прикладные исследования в этой области все больше и больше завоевывают междисциплинарные позиции в нефтехимии, биотехнологии, медицине и еще в целом ряде промышленных отраслей.

Литература

1. В Freeman, Y Yampolskii, I Pinnau, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*: John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, England, 2006, 440 p
2. Richard W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2012, 571 p.
3. И.И.Моисеев, Н.А.Платэ. Топливо будущего. // *The Chemical Journal*. 36. 2006. 45-50.
4. R.W.Baker, *Membrane Technology and Application*, 2-nd. Ed., John Wiley & Sons, Ltd, 2004, 535 p.
5. P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, *Membrane gas separation: A Review/State of the art*, *Ind. Eng. Chem. Research.*, 2009, 48, 4638-4663
6. Е.В. Смидович, *Технология переработки нефти и газа. - Ч. 2. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. - М.: Химия. 1980, С. 275.*
7. Н.Н. Лебедев, *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - М.: Химия, 1988, С. 45.*
8. Г.Г. Каграманов, *Диффузионные мембранные процессы. Теоретические основы: учеб. пособие / Г.Г. Каграманов. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. - 44 С.*
9. J. Schultz, *Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane / J. Schultz, K.-V. Peinemann // Journal of membrane science, 1996, V. 110, P. 37-45.*
10. R.L Burns, *Defining the challenges for C₃H₆/C₃H₈ separation using polymeric membranes / R.L. Burns, W. J. Koros // Journal of membrane science, 2003, V. 211, P. 299-309.*
11. Д.М. Амирханов, А.А.Котенко, М.М.Челяк, С.И.Семенова, А.В.Тарасов, 01.09.2004, "Нефть Газ Промышленность", 5 (10).
12. N. Qureshi, H.P. Blashek, *Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping // Renewable Energy. 2001. V.22. P.557-564.*
13. N.Qureshi, et al. *Butanol production from corn fiber xylan using clostridium acetobutylicum // Biotechnol. Prog. 2006. V.22. P.673-680.*
14. A.Oudshoorn, A.M.Luuk, L.Wielen, A. Straathof, *Assessment of options for selective 1-butanol recovery from aqueous solution // Ind.Eng.Chem.Res. 2009. V.48.P. 7325-73364.*

15. N. Qureshi, H.P. Blashek, Recovery of butanol from fermentation broth by gas stripping // *Renewable Energy*. 2001. V.22. P.557-564
16. А. В. Яковлев, М. Г. Шалыгин, С. М. Матсон, В. С. Хотимский, В. В. Тепляков, Парофазное выделение бутанола из разбавленных водных растворов с использованием мембран из высокопроницаемых стеклообразных полимеров, **МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**, 2011, том 1, № 4, с. 1–7].
17. М. Мулдер, Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. - М.: Мир, 1999. - 513 с.
18. V.V. Teplyakov, P. Meares, Correlation aspects of the selective gas permeabilities of polymeric materials and membranes. // *Gas Separation & Purification*. -1990. - 4(2) - P. 68-72. ;
19. O.V. Malyh, A.Yu. Golub, V.V. Teplyakov, Polymeric membrane materials: New aspects of empirical approaches to prediction of gas permeability parameters in relation to permanent gases, linear lower hydrocarbons and some toxic gases// *Advances in Colloid and Interface Science*. - 2011. - Vol. 164. - P. 89–99.]
20. С.И. Семенова, Мембранные методы разделения и выделения углеводов: II. Выделение и разделение углеводов с использованием мембран на основе стеклообразных и высокоэластических полимеров, **Мембраны**, 2001, № 13, 37-51.
21. Richard W. Baker. *Membrane technology and application*. - 2nd ed. - California, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. - 538 p.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ ГАЗОХИМИИ

Липидус А.Л., Голубева И.А. (РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина).

Природный газ является важным энергетическим сырьем, имеющим значительные преимущества перед нефтью и, тем более, углем: высокая теплотворная способность, экологичность. При сжигании отсутствует зола и токсичные выбросы в атмосферу. Однако рынок газа привязан к существующим газопроводам. Транспортировка сжиженного природного газа (СПГ) требует инвестиций. Поэтому, несмотря на важную роль газа в топливно-энергетическом балансе страны, возрастает роль его химической переработки - газохимии, которая в последние десятилетия стала самостоятельной отраслью промышленности.

К сожалению, в России сегодня практически весь добываемый природный газ либо используется как топливо, либо экспортируется за рубеж, в основном в Европу, что делает нашу страну зависимой от экспортного потребления, не приносит экономической независимости и не способствует развитию экономики в стране. В России за последние десятилетия в целом объемы производства многих видов нефтегазохимической продукции уменьшились, технический уровень снизился, отставание стало угрожающим не только от ведущих стран (США, Япония, западноевропейские страны), но и от развивающихся стран (Китай, Южная Корея, Бразилия, Саудовская Аравия и др.). Учитывая мировые тенденции, а также руководствуясь стремлением встать в один ряд с крупнейшими мировыми нефтегазохимическими гигантами, России предстоит резко активизировать свои действия по выходу из кризиса отечественной нефтегазохимии.

Химическая переработка природного газа в России находится на крайне низком уровне, в качестве химического сырья используется не более 2 % от добываемого объема газа, в основном для получения продуктов низкого передела. Импортируется же в страну продукция высокого передела, стоимость которой, например, готовых изделий из полимеров, в 10 раз превышает стоимость газа. Эта тенденция в развитии структуры выпускаемой продукции резко отличается от мировой нефтегазохимии, где отчетливо проявляется тенденция к увеличению доли высокосложной наукоемкой продукции. Эта тенденция уже давно характерна для нефтегазохимии развитых стран, она становится заметной и в ряде развивающихся стран, в то время как для российской нефтегазохимии характерна тенденция производства и экспорта продукции низких переделов. Это связано с тем, что в мировой нефтегазохимии выпуск продукции более высоких переделов связан с повышением эффективности производства, а в России из-за отсутствия современных технологий наиболее выгоден выпуск продукции низких переделов. В последние 20 лет в России практически не строились заводы по переработке газового сырья, а на существующих

заводах не появились установки по химической переработке газа. Даже принятый в 2009 году закон об обязательной утилизации ПНГ до 95%, начиная с 2012 г., не привел к увеличению объемов его газохимической переработки. Несмотря на признание важности развития газохимии в стране, анонсирование многих проектов химической переработки газов, реализация их еще не начата, а строительство Новоуренгойского ГХК, рассчитанного на производство более 300 тыс. т этилена и около 300 тыс. т полиэтилена в год приостановлено из-за недостатка финансирования.

Научный семинар по газохимии, действующий с 2000 года в Российском государственном университете нефти и газа имени И. М. Губкина и посвященный актуальным проблемам и перспективам развития этой отрасли промышленности, как зеркало отражает состояние и пути развития этой перспективной отрасли.

На самом первом научном семинаре по газохимии в январе 2000 года были заслушаны доклады, посвященные состоянию и перспективам развития химической переработки природного газа, были обозначены основные, наиболее перспективные направления химической переработки углеводородных газов, что и определило тематику дальнейших заседаний.

Одним из перспективных направлений химической переработки природного газа является получение на его основе синтез-газа и дальнейшая его переработка в углеводородные топлива и ценные химические продукты. Этим проблемам были посвящены доклады на семинаре ученых различных институтов: ИХФ РАН, ИОХ РАН, Центр КОРТЭС, НИФХИ имени Л.Я. Карпова и др. Учитывая сложности прямого окисления низших парафиновых углеводородов, многие ценные кислородсодержащие продукты получают на основе синтез-газа: метанол, формальдегид, уксусную кислоту, первичные спирты, метил-трет.бутиловый эфир, диметиловый эфир и другие продукты; получают также синтетические углеводороды, на основе которых производят моторные топлива. Синтез-газ является также одним из источников водорода, необходимого для многих химических процессов, топливных элементов и т.п.

Доклад главного научного сотрудника НИФХИ имени Л.Я. Карпова, д.х.н., профессора Сосны М.Х. был посвящен сравнительному анализу промышленных методов производства синтез-газа и продуктов на его основе. Усовершенствования существующих методов паровой и пароуглекислотной конверсии природного газа, а также его парциального окисления показали широкие возможности их применения. Большие надежды связаны с применением методов, основанных на использовании дизельных двигателей и плазмы. Обсуждению этой темы были посвящены: доклад к.т.н. М.Ф. Кротова (Институт водородной энергетики «РНИЦ Курчатовский институт») о плазменных методах переработки природного газа, а также доклад по результатам совместных экспериментальных исследований ИНХС РАН (под руководством д.х.н. Колбановского Ю.А.) и ИВТ РАН (под руководством

д.х.н. Толчинского Л.С.) по получению забаластированного синтез-газа в химическом реакторе сжатия.

Большое количество докладов было посвящено получению жидких углеводородов из синтез-газа по технологии GTL (Gas to Luquide, газ-в-жидкость) методом Фишера-Тропша. Этот процесс реализован в ряде стран. За рубежом построены крупные заводы в Нигерии, Катаре и ЮАР. Построен и пущен в производство ряд пилотных и опытно-промышленных установок. На фоне этих достижений представляется неоправданным отсутствие внимания к подобным вопросам у российских предприятий, министерств и ведомств, однако такие исследования ведутся в ряде институтов РАН и фирм. Объемы этих исследований невелики. Укрупненная установка создана во ВНИИГАЗ ОАО «Газпром», однако широких исследований на ней не проводится.

Характеристики продуктов процессов GTL позволяют заключить, что они по качеству и эксплуатационным свойствам часто превосходят нефтяные. Доклады на семинаре убедительно показали это.

В то же время весьма актуальной проблемой остается аппаратурно-технологическое оформление процесса. Его высокая экзотермичность приводит к необходимости быстрого отвода тепла, выделяющегося в больших количествах. До сих пор эти вопросы еще не нашли полного решения. Обсуждение этой проблемы на семинаре было очень полезным, однако необходима дальнейшая ее проработка — научная и технологическая. Не удивительно, что теме GTL были посвящены несколько заседаний семинара, и интерес к ней был очень большой.

Обсуждаемая тема получила развитие в докладах д.х.н., вед. н. с. А.Ю. Крыловой «Состояние и перспективы разработок в области промышленного осуществления синтеза углеводородов из CO и H₂» и д.т.н., профессора, зав. лаб. ИВТ РАН, д.т.н., проф. Д.Н.Кагана, под руководством которого в течение ряда лет успешно проводились работы по созданию модульных установок для получения синтетических моторных топлив из синтез-газа. В докладах были подробно освещены вопросы химизма процесса Фишера-Тропша, представляющего собой комплекс сложных параллельных и последовательных реакций, рассмотрены различные каталитические системы и технологии, разрабатываемые как известными зарубежными фирмами, так и отечественными учеными, обсуждены проблемы, возникающие при эксплуатации реализованных технологий в стационарном слое катализатора, в потоке взвешенного катализатора, в жидкой фазе с суспендированным катализатором, намечены пути решения этих проблем.

Направление переработки природного и попутного газа в синтетические топлива и непосредственное использование природного газа в качестве моторных топлив не раз с большим интересом обсуждалось на заседаниях семинара. За время работы семинара было заслушано и обсуждено большое количество докладов по этой проблеме. Вот некоторые из них: Энерготех-

нологическое использование природного газа (к.т.н. Широков В.А., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина); Синтетические жидкие топлива (к.т.н. Кессель И.Б., ВНИИГАЗ); Сжиженный природный газ – универсальное топливо XXI века (к.х.н. Удут В.Н., директор ОАО «НПО Гелиймаш»); Влияние способа конверсии на показатели производства дизельного топлива по методу Фишера-Тропша (к.т.н. Шовкоплас Н.Ю., НИФХИ им. Л.Я. Карпова); Применение магнитных методов для исследования катализаторов синтеза Фишера-Тропша (д.х.н. Чернавский П.А., Панкина Г.В., МГУ им. М.В. Ломоносова); Со-катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе алюмосиликатных носителей (к.х.н. Елисеев О.Л., ИОХ им. Н.Д. Зелинского); Природный газ как альтернативное моторное топливо (д.т.н., профессор Крылов И.Ф., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина). В этом сборнике приведен доклад сотрудников Института высоких температур РАН о разработанной универсальной установке «Энергосинтоп», позволяющей в зависимости от источника сырья и потребностей заказчика производить стабильные высоколиквидные продукты, удобные для хранения и реализации. Это метиловый спирт, моторные топлива, ароматические углеводороды. Создана уникальная экспериментальная база, в которую входит стенд GTL, отработаны и запатентованы технологии, не имеющие аналогов в мире.

Еще более привлекательным и конкурентоспособным по сравнению с синтезом Фишера-Тропша является производство метанола, как способ химической переработки газа, Поэтому большое внимание на семинаре было уделено этому направлению - получению метанола, а на его основе - диметилового эфира, уксусной кислоты, формальдегида, метилтрет.бутилового эфира и других продуктов окислительных превращений. С докладом по этой проблеме выступил Розовский А.Я., д.х.н., заведующий лабораторией ИНХС РАН. Его выступление о каталитическом синтезе кислородсодержащих соединений из природного газа вызвало большой интерес. С докладом «Каталитическая окислительная конверсия низших алканов: достижения и перспективы» выступил сотрудник ИХФ РАН д.х.н. Синев М.Ю., с докладом «Математическое моделирование реактора синтеза диметилового эфира на основе бифункционального катализатора» - сотрудник НИФХИ им. Л.Я.Карпова к.т.н. Королев Е.В.

Еще одна актуальная тема неоднократно обсуждалась на семинаре - извлечение серосодержащих соединений из природного газа и пути их дальнейшей переработки. С докладами на эту тему выступали специалисты в этой области из ВНИИГАЗа: к.т.н. Кисленко Н.Н., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. и Филатова О.Е., а также сотрудник НИИОГАЗа д.т.н. Лазарев В.И..

Отметим, что переработка серосодержащих природных газов и нефтей имеет важнейшее практическое значение. Недавно «ВНИИГАЗ» с участием РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина разработал современные методики полного анализа серосодержащих фракций газоконденсатов

методами ГЖХ. Важными задачами в этой области являются: усовершенствование процесса получения серы по методу Клауса, в том числе доочистки отходящих газов и дегазации серы, а также расширение практического использования газовой серы, главным образом, в производстве сероасфальта и серобетона.

Несколько семинаров были посвящены анализу и технологии производства углеродных материалов из природного газа. С докладом «Технический углерод: состояние и пути развития» выступил профессор РГУ нефти и газа Гюльмисарян Т.Г.; с докладом «Тенденции углеводородного сырья к сажеобразованию» – ведущий научный сотрудник ВНИИГАЗ д.х.н. Шурупов С.В., с докладом «Углеродные материалы из природного газа» - гл.н.с. ИНХС РАН д.х.н. Колбановский Ю.А.

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

Другие перспективные направления переработки природных газов в ценные химические продукты были также предметом обсуждения на семинаре. Вот некоторые из них: Каталитический синтез ароматических углеводородов из алканов C_2-C_5 - компонентов природного газа: научные основы и перспективы практической реализации (д.х.н. Дергачев А.А., ИОХ им. Н.Д.Зелинского); Дегидрирование низших алканов – компонентов природного газа (к.х.н. Гайдай Н.А., ИОХ им. Н.Д.Зелинского); Гомогенно-каталитическая активация насыщенных углеводородов комплексами металлов (д.х.н. Шульпин Г.Б., ИХФ РАН); Состояние и перспективы производства из природного газа гелия (к.х.н. Удут В.Н., НПО «Гелиймаш»); Природные газогидраты. Проблемы и перспективы (д.т.н. профессор Басниев К.С., РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина).

В работе семинара нашли отражение и экологические проблемы в использовании природного газа - этой теме были посвящены доклады профессоров Третьякова В.Ф. (ИНХС РАН), Веденяпина А.А. (ИОХ РАН), Петросяна В.С. (МГУ им. М.В. Ломоносова), Шмелева В.М. (ИХФ РАН), Крейнина Е.В. (ОАО «Газпром промгаз»).

На семинарах заслушаны доклады, посвященные освоению нетрадиционных ресурсов углеводородных газов: месторождений углей, сланцев, газовых гидратов, битуминозных песков; один из этих докладов – в этом сборнике.

Как видно из изложенного, практически все актуальные проблемы газохимии находятся в центре внимания научного семинара, обсуждение их всегда вызывает много вопросов и оживленную дискуссию.

ТРУДЫ МОСКОВСКОГО СЕМИНАРА
ПО ГАЗОХИМИИ 2012–2013 ГГ.

ВЫПУСК 7

ГАЗОХИМИЯ;
СОСТОЯНИЕ И ПУТИ РАЗВИТИЯ В XXI ВЕКЕ

Под редакцией проф. *А.И. Владимирова* и чл.-корр. РАН *А.Л. Латидуса*
Ответственный за выпуск – профессор *И.А. Голубева*

Подписано в печать 02.07.2014. Формат 60×84/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Таймс.
Тираж 100 экз. Заказ № 269

Издательский центр
РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина
Ленинский просп., 65
Тел./Факс: (499) 233-95-44

