

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА**

ГАЗОХИМИЯ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

**Труды Московского семинара по газохимии
2016-2017 гг.**

Выпуск 9

МОСКВА 2018

Газохимия на современном этапе развития: Труды Московского семинара по газохимии 2016–2017 гг. Вып. 9 / Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Липидуса. – М.: Изд. центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2018. – 246 с.

В настоящем сборнике, девятом по счету, посвященном работе Московского семинара по газохимии, по традиции отражены итоги двух лет работы семинара – 2016 и 2017 гг. В сборнике приводятся доклады ведущих ученых в этой области науки.

Научный семинар организован кафедрой газохимии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина в 2000 году (руководитель – завкафедрой газохимии, чл.-корр. РАН А.Л. Липидус).

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.

Содержание

Предисловие	5
<i>А.И. Владимиров, А.Л. Лапидус</i> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина	
РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА – ОТ ЛАБОРАТОРИИ К ПРОМЫШЛЕННОМУ МАСШТАБУ	11
<i>В.З. Мордкович^{1,2}, Л.В. Синева^{1,2}, Е.В. Кульчаковская¹, Е.Ю. Асалиева¹, И.С. Ермолаев^{1,2}</i> ¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ² ООО «ИНФРА Технологии»	
СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША НА КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ	55
<i>К.О. Грязнов, Е.Ю. Асалиева, Е.В. Кульчаковская, Л.В. Синева, В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, И.Г. Соломоник, В.З. Мордкович</i> , Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов	
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ ГАЗОХИМИИ И ЭНЕРГЕТИКИ	79
<i>В.С. Арутюнов</i> , Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН	
НОВЫЙ ВЕКТОР В РАЗВИТИИ НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ – ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ НПЗ С ДОМИНАНТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ	96
<i>М.И. Левинбук¹, В.А. Митягин², О.Ф. Глаголева², В.Н. Котов³</i> ¹ ИНХС РАН им. А.В. Топчиева, ² АО «ВНИИ НП», ³ РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина	
ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – НОВЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ	112
<i>О.Л. Елисеев</i> , Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН	
ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ И ГЛОБАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА	135
<i>В.С. Петросян, Е.А. Шувалова</i> , МГУ им. М. В. Ломоносова	
НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТРЕХФАЗНОГО СИНТЕЗА ФИШЕРА – ТРОПША С НАНОРАЗМЕРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ	144
<i>С.Н. Хаджиев, М.В. Куликова, О.С. Дементьева, М.В. Чудакова, М.И. Иванцов, А.Е. Кузьмин, О.Б. Чупичев</i> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН	
ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ И БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ИЗ СИНТЕЗ – ГАЗА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	153
<i>М.В. Магомедова</i> , Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН	
ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ПРОИЗВОДСТВ АММИАКА	166
<i>М.Х. Сосна, Касым О.Н.</i> РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина	

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ И РОССИЙСКОЙ НЕФТЕГАЗО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	179
<i>О.Б. Брагинский, Центральный экономико-математический институт РАН</i>	
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АСТРАХАНСКОГО ГПЗ	209
<i>О.Н. Каратун, Астраханский газоперерабатывающий завод</i>	
МОДИФИЦИРОВАННАЯ СЕРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	229
<i>Н.В. Мотин, М.Н. Алехина, ООО «Газпром ВНИИГАЗ»</i>	

Предисловие

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные в 2016–2017 гг. на Московском научном семинаре по газохимии, действующем в РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. Природный газ по запасам, экономичности добычи, возможностям использования, экологичности является перспективным ресурсом, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье в течение текущего столетия. В последнее время проблема рационального использования углеводородных газов, в том числе их химической переработки, приобрела важнейшее значение. Это объясняет растущий интерес участников нашего семинара – ученых, представителей различных нефтегазовых компаний, промышленных предприятий – к тематике, обсуждаемой на семинаре.

Доклады посвящены актуальным проблемам переработки природных газов. Некоторые из них отличались глубиной проникновения в проблему, вызывая большой интерес, массу вопросов и широкую дискуссию.

Четыре из заслушанных докладов были посвящены одному из самых перспективных, но сложных направлений газохимии – процессу Фишера-Тропша – «газ в жидкость», предусматривающего производство жидких моторных топлив (бензинов, дизельных и реактивных топлив) из природного газа и позволяющего получать на основе метана синтетические жидкие топлива практически без экологически вредных примесей.

Статья В.З. Мордковича с соавторами, посвященная развитию технологии получения синтетических жидких углеводородов от лабораторной стадии до промышленной реализации, предварена кратким, но емким историческим обзором технологий получения синтетического топлива, включая химизм процессов, типичные аппаратные решения, проблемы сырья, сведения о катализато-

рах. В ней нашли отражение современные промышленные технологии, существенно отличающиеся от тех, что применялись в 30–40-е годы прошлого века. Наиболее острыми проблемами текущего периода являются высокие удельные капитальные вложения и широкий спектр побочных продуктов. Основное назначение перспективного направления – создание технологии, открывающей новые промышленные возможности за счет простоты, компактности и радикального снижения удельных капиталовложений и операционных затрат.

Продолжение этой интересной темы – в статье К.О. Грязнова с соавторами, посвященной исследованию процесса Фишера-Тропша с применением наиболее активных и селективных в производстве углеводородов топливного назначения кобальтовых катализаторов. Объекты исследования – композитные кобальтовые катализаторы, обладающие высокой теплопроводностью, которые можно успешно использовать для получения синтетических жидких углеводородов.

Еще два доклада, посвященные этой теме и вызвавшие большой интерес, сделаны молодыми учеными М.В. Куликовой и М.В. Магомедовой из Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, в которых они дают нам полное представление о том, какие исследования в этом направлении проводятся в ИНХС под руководством академика РАН С.Н. Хаджиева, например, высокоэффективная технология получения синтетической нефти по методу Фишера-Тропша в трехфазном сларри-реакторе с наноразмерным катализатором, не имеющая аналогов в мире. Кроме того, приводятся результаты исследований, принципиально отличающихся от тех, где на первой стадии проводят конверсию исходного сырья в синтез-газ. Рассматривается второй путь – через оксигенаты (метанол/ДМЭ) на цеолитных катализаторах. Отличительной особенностью разрабатываемой GTL-концепции ИНХС РАН является разнообразие сырья и состава продукта.

Особый интерес у аудитории вызвали обзорные доклады известных ученых по различным проблемам переработки газа, которые сложно найти в открытой печати. Они поделились своим видением решения этих проблем.

Первый обзорный доклад – о новых возможностях природного газа для газохимии и энергетики был сделан заведующим лабораторией Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН проф. В.С. Арутюновым. Он показал, что продукция современных GTL-технологий пока неконкурентоспособна даже с трудноизвлекаемой нефтью; из-за огромных инвестиций и низкой рентабельности уже построенных предприятий по производству GTL-продуктов в ближайшее время не ожидается строительства новых. Для развития газохимии необходимы принципиально новые технологии превращения природного газа в химические продукты и моторные топлива, которые позволили бы реализовать малотоннажную конверсию углеводородных газов в жидкие продукты непосредственно в промысловых условиях. Несколько лет назад Россия уже пропустила техническую революцию в газовой отрасли, связанную с разработкой новых технологий добычи скважинного газа, и в результате оказалась неготовой к потрясениям в мировой газовой отрасли, которые привели к обвалу газового, да и всего энергетического рынка, изменению долгосрочных планов развития отрасли и стратегической расстановки ведущих игроков в этой сфере.

Докладчик выразил надежду, что понимание того, что и в будущем научно-технический прогресс будет играть определяющую роль в мировой энергетике, в первую очередь в газохимии, будет учитываться руководителями отрасли, и они не упустят появившийся шанс вывести отечественную газохимию в мировые лидеры.

Второй обзорный доклад – «Новый вектор развития нефтяной отрасли – переключение оборудования НПЗ с доминантного по-

лучения моторных топлив на производство нефтехимического сырья» – сделал профессор М.И. Левинбук. Он рассказал, как представляет получение на НПЗ дополнительного сырья для нефтехимии на установках каталитического крекинга в условиях, когда конечной целью по модернизации автомобильной промышленности в РФ является расширение производства конкурентных двигателей, альтернативных ДВС.

Третий обзорный доклад – «Тенденции развития мировой и российской нефтегазохимической промышленности» – профессора О.Б. Брагинского из Центрального экономико-математического института РАН, известного аналитика в этой области, автора нескольких монографий и ряда обзоров.

В статье представлены результаты его исследований тенденции развития мировой нефтегазохимической промышленности на перспективу до 2025 г., выявления новых тенденций развития отрасли в условиях сниженных цен на нефть и газ. Отмечен дальнейший охват отраслью Азиатско-Тихоокеанского региона и Ближнего Востока, новые технологические идеи, а также влияние сланцевой революции в США. Показано, что российская нефтегазохимическая промышленность отстает не только от развитых, но и быстроразвивающихся стран. В докладе проанализирована программа перспективного развития нефтегазохимии в России, в том числе проекты новых крупных нефтегазохимических предприятий. Предложен подход к выбору приоритетных (первоочередных) проектов в условиях ограниченности финансовых ресурсов.

На семинарах были рассмотрены темы, ранее не обсуждавшиеся. Например, доложенная ученым ИОХ РАН, д.х.н. О.Л. Елисеевым «Ионные жидкости – новые среды для реакций каталитического карбонилирования». Начался доклад с изложения общих сведений о ионных жидкостях – веществах, в расплавленном состоянии состоящих из ионов и достаточно низкоплавких, с температурой плавления ниже 100 °С.

Еще одна важная тема, впервые рассматриваемая на семинаре – «Основные тенденции в развитии технологии производства аммиака». С таким докладом выступил проф. М.А. Сосна, много лет занимавшийся вопросами промышленной реализации процессов производства ценных продуктов из синтез-газа, полученного из природного газа. Он подчеркнул, что в ряду технологий, обеспечивших существование человечества, одной из важнейших является реакция фиксации атмосферного азота в синтетический продукт аммиак, совершенствование технологии, катализаторов и аппаратуры для промышленного его производства. С помощью этих изобретений технически была решена задача обеспечения человечества продуктами питания.

На семинаре были рассмотрены и экологические аспекты – химическое загрязнение атмосферы и глобальное изменение климата. По этому вопросу высказался известный российский эколог, не раз представлявший нашу страну на международных экологических форумах – В.С. Петросян, профессор МГУ им. М.В. Ломоносова.

Желанными докладчиками на нашем семинаре всегда являются представители газоперерабатывающих предприятий. На этот раз с докладом выступила О.Н. Каратун – главный технолог Астраханского газоперерабатывающего завода, одного из крупнейших предприятий газоперерабатывающей промышленности Российской Федерации, входящего в состав ООО «Газпром добыча Астрахань». Она рассказала о перспективах развития завода, ответила на множество вопросов.

Как известно, Астраханский ГПЗ является крупнейшим в России производителем серы. На последнем семинаре обсуждались проблемы утилизации газовой серы в России. С докладом «Модифицированная сера и перспективы ее использования» выступил руководитель лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ» Н.В. Мотин.

Он рассказал о возможности использования серы для производства дорожных и строительных материалов, опыте использования ее для этой цели за рубежом, опытных дорогах в России, преимуществах серосодержащих дорожно-строительных материалов.

Таким образом, круг рассматриваемых на семинаре вопросов был, как всегда, очень широк – от получения (на основе газового сырья) различных видов альтернативных топлив и аммиака до проблем, связанных с экологическими последствиями переработки нефтяного и газового сырья, влияния их на изменение климата.

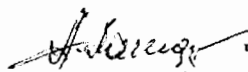
Этот сборник научных трудов – девятый за 18-летний период работы семинара. Авторы докладов – ведущие ученые в области газохимии академических, отраслевых и учебных институтов страны, руководители производственных и научно-производственных объединений. Надеемся, что читатели смогут почерпнуть немало новых интересных сведений в области газохимии из нашего очередного сборника.

Президент РГУ
нефти и газа (НИУ)



проф. А.И. Владимиров

Зав. кафедрой газохимии



чл.-корр.РАН А.Л. Лapidус

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА – ОТ ЛАБОРАТОРИИ К ПРОМЫШЛЕННОМУ МАСШТАБУ

*В.З. Мордкович^{1,2}, Л.В. Синева^{1,2}, Е.В. Кульчаковская¹, Е.Ю. Асалиева¹,
И.С. Ермолаев^{1,2}. Технологический институт сверхтвердых и новых
углеродных материалов ²ООО «ИНФРА Технологии»*

В статье описано развитие технологии 4-го поколения получения синтетических жидких углеводородов INFRA. XTL от лабораторной стадии до промышленной реализации, которая пред-
ставляет кратким историческим обзором. Приведены общие сведения о технологии получения синтетического топлива, включая механизм процессов, типичные аппаратурные решения, проблемы сырья, сведения о катализаторах. Показано, что современные промышленные технологии XTL существенно отличаются от тех, что применялись в первом поколении этого процесса т.е. в 30–40-е годы прошлого века. Наиболее острыми проблемами текущего, третьего поколения XTL, являются высокие удельные капитальные вложения и слишком широкий спектр побочных продуктов. Технологии нового, 4-го поколения переходят от опытной работы к промышленной, а основное их назначение – радикальное снижение удельных капиталовложений и операционных затрат за счет простоты и компактности.

Введение

Семейство технологий получения синтетических жидких углеводородов (СЖУ) известно под общим названием XTL объединяющим три частных технологии, отличающиеся лишь видом используемого сырья:

1) GTL (Gas to liquids) – это газ (природный, попутный нефтедобычи, сланцевый и т.д.);

2) CTL (Coal to liquids) – уголь и другие твердые горючие ископаемые;

3) BTL (Biomass to liquids) – биомасса.

XTL представляет собой редкий пример технологии, научные основы которой заложены около ста лет назад, и все это время она рассматривается как перспективная и многообещающая, но никак не может найти путь к широкому внедрению в промышленность. Интерес к XTL то вспыхивает, то угасает с периодичностью в несколько десятилетий. Это связано, по нашему мнению, с появлением новых технологий, которые, в свою очередь, реализуются благодаря очередному витку развития научных и технологических возможностей. В то же время к появлению новых поколений XTL побуждают изменения в мировой и национальной энергетической конъюнктуре. Можно рассмотреть историю технологии XTL как последовательность четырех поколений, причем третье поколение представлено в крупной промышленности, а четвертое – обещает перейти из опытной в промышленную стадию в ближайшее время.

Общие сведения о технологии GTL

Технология GTL с использованием синтеза Фишера–Тропша состоит из трех стадий:

I – получение синтез-газа (конверсия углеродсодержащего сырья в смесь водорода и монооксида углерода);

II – получение синтетических углеводородов (синтез Фишера–Троппа);

III – гидрокрекинг и/или гидроизомеризации продуктов, полученных на II стадии.

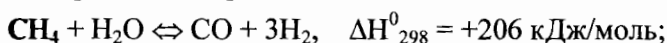
Химия процессов получения СЖУ

Смесь монооксида углерода и водорода (т.н. синтез-газ) ~~может~~ быть получена с помощью широко распространенных в промышленности процессов переработки углеродсодержащего сырья.

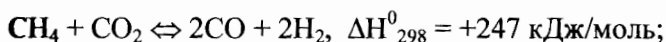
Основным из таких методов является *окислительная конверсия* метана [1].

Известны три основных способа проведения этого процесса:

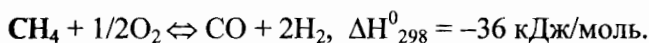
1) паровая конверсия



2) уголекислотная конверсия



3) парциальное окисление



В результате получается синтез-газ различного состава (табл. 1) комбинируя эти процессы можно получить газ практически с любым соотношением компонентов.

Состав синтез-газа [2]

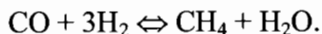
Таблица 1

Процесс	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ :CO
Паровой риформинг	75	15	10	5:1
Парциальное окисление	62	35	3	1,8:1
Автотермический риформинг*	34	17	2	2:1

*В качестве источника кислорода используется воздух.

Паровая конверсия метана позволяет получать синтез-газ, обогащенный водородом [3].

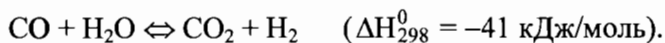
Паровая конверсия метана может протекать до термодинамического равновесия: при атмосферном давлении и температуре 700–800 °С равновесная степень превращения достигает 90–99%. Понижение температуры благоприятствует обратной реакции метанирования СО:



Увеличение соотношения пар/метан, при прочих равных условиях, приводит к росту степени превращения CH_4 . Обычно используют отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2\text{--}5$ в зависимости от продукта, на получение которого будет направлен синтез-газ. Доля водяного пара в исходной смеси зависит от давления при конверсии метана: чем оно выше, тем больше требуется пара. Кроме того, избыток водяного пара в исходной газовой смеси препятствует отложению углерода, приводящее к быстрой дезактивации катализатора.

Таким образом, с повышением температуры, понижением давления и увеличением избытка водяного газа степень конверсии метана возрастает. Однако, на практике применяют повышенное давление, которое будет способствовать дальнейшей переработке синтез-газа.

Побочным продуктом паровой конверсии метана является диоксид углерода, образующийся в количестве нескольких процентов по реакции водяного газа:

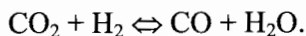
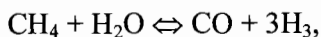


В результате водорода образуется несколько больше, а СО – меньше, чем по стехиометрии.

Паровая конверсия метана протекает в присутствии катали-

заторов – переходных металлов VIII группы, активность которых **умножается** в ряду Rh~Ru>Ni>Ir>Pd~Pt>>Co~Fe [1]. В промышленности используют никель, поскольку родий чрезвычайно **дорог**, а катализаторы паровой конверсии необходимо загружать **в реакторы** в многократном избытке по ряду причин, прежде **всего** из-за дезактивации следами серы, содержащимися даже в **хорошо** подготовленном для конверсии природном газе. Сера является **ядом** для металлических катализаторов паровой конверсии **метана** [4].

Углекислотная конверсия метана является сопутствующей *реакцией* при паровой конверсии метана [5]. Она проявляется как **сумма** реакций паровой конверсии метана и обратной реакции **водяного** газа:



Углекислотная конверсия метана используется в промышленности гораздо реже паровой. Используя комбинацию углекислотной и паровой конверсии, можно получать синтез-газ практически любого состава.

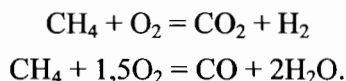
Углекислотная конверсия метана протекает с **большим** поглощением тепла, чем паровая. Селективность и конверсия, близкие **к 100%**, достигаются при температурах 1000–1100 °С. Ниже **640 °С** равновесие реакции смещено в сторону образования **CH₄** и **CO₂**.

Промышленному применению углекислотной конверсии метана препятствуют, во-первых, высокая эндотермичность процесса, иными словами, высокие энергозатраты, во-вторых, низкая **стабильность** катализатора по отношению к закоксуыванию. В рамках последней проблемы ведутся поиски новых катализаторов [6].

Парциальное окисление метана позволяет получать синтез-газ с отношением H_2/CO , равным 2 [7]. Синтез-газ такого состава используется в ряде процессов, например, при получении углеводородов на кобальтовых катализаторах и метанола. Для парциального окисления метана можно использовать как чистый кислород, так и воздух [8, 9].

К недостаткам этого процесса можно отнести высокую стоимость кислорода, который получают криогенным методом из воздуха, что приводит к росту себестоимости синтез-газа примерно в полтора раза по сравнению с полученным паровой конверсией, и взрывоопасности. Однако, этот процесс требует капитальных и операционных затрат на 40–60% ниже, чем паровая конверсия метана.

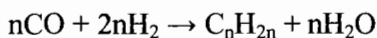
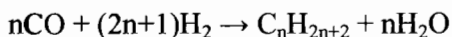
Парциальное окисление метана в синтез-газ протекает в широком диапазоне температур, однако осложняется другими реакциями, в частности, реакциями равновесия водяного газа (процесс, обратной реакции водяного газа – гидрирование CO_2), а также иными, сопровождающимися образованием диоксида углерода и воды:



Различают парциальное окисление метана в объеме (гомогенное окисление) и на катализаторе. Катализаторы способствуют снижению температуры синтеза [9]. Как и в паровой конверсии, для этой цели могут использоваться никелевые катализаторы, а также смешанные оксиды, например, $LaCoO_3$ и $LaMnO_3$ [10].

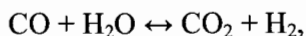
Синтез углеводородов из CO и H_2 (синтез Фишера–Тропша) – сложный каталитический процесс, протекающий на гетерогенных катализаторах, содержащих металлы VIII группы (же-

из кобальт, никель или рутений) и включающий сложную совокупность последовательных и параллельных превращений [11–20]. Основными являются реакции гидрополимеризации СО с образованием парафинов и олефинов:

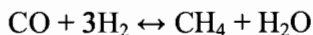


Процесс получения углеводородов из синтез-газа (СО и H_2) сопровождается большим количеством побочных реакций, основными из которых являются:

равновесие водяного газа



прямое гидрирование СО



Согласно работе [15], из термодинамических расчетов следует:

1) возможное образование углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения, кроме ацетилена;

2) вероятность образования углеводородов из СО и водорода уменьшается в ряду метан > другие алканы > алкены, а нормальных алканов – тоже уменьшается, но повышается с увеличением длины цепи;

3) повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов.

Однако, следует отметить, что реальный состав продуктов, получаемых по методу Фишера–Тропша, отличается от термо-

динамически равновесного, так как синтез углеводов из CO и H_2 не является кинетически контролируемым процессом. На состав продуктов оказывает влияние как природа используемого катализатора, так и условия синтеза.

Выбор активного металла синтеза Фишера–Тропша зависит от ряда параметров, например, от источника сырья, цены активного металла и желательных продуктов.

Никелевые катализаторы активны преимущественно в реакции метанообразования и формируют большое количество летучих карбониллов (соединений с монооксидом углерода).

Рутениевые катализаторы характеризуются высокой полимеризующей способностью и активностью при низких температурах (до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Сообщалось также, что в их присутствии возможно получение высокомолекулярных парафинов (полиметиленов) [16–17]. Однако необходимое для этого рабочее давление составляет 10–20 МПа. При низких давлениях доминирующим продуктом синтеза является метан. Позже было найдено, что типичное распределение продуктов синтеза Фишера–Тропша можно получить в присутствии рутениевого катализатора (как нанесенного, так и не нанесенного) в более мягких условиях ($0,1\text{--}0,2\text{ МПа}$, $T=200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$) [18–19].

Железные катализаторы проявляют высокую активность в интервале температур $200\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 2–3 МПа. Обычно они позволяют синтезировать смеси с большим содержанием олефинов, разветвленных парафинов и кислородсодержащих соединений.

Так как гидрирующая функция кобальтовых катализаторов выше, чем железных, в их присутствии образуются, главным образом, парафины линейного строения.

Самыми привлекательными на сегодняшний день для при-

иснения в промышленных масштабах являются кобальтовые **катализаторы**.

Синтез Фишера–Тропша – интенсивная экзотермическая реакция [12]. Отвод образующегося тепла, составляющего до 35% от теплоты сгорания синтез-газа, является главной проблемой при технической реализации процесса. Необходимо также очень точно соблюдать температуру синтеза, особенно для кобальтовых катализаторах.

Процессы переработки тяжелых углеводородов с длиной цепи более 20 атомов углерода занимают особое место в технологии процессов ХТЛ именно из-за необходимости III стадии – гидрокрекинга с последующей каталитической депарафинизацией или изодепарафинизацией [23–26].

Состав катализаторов, которые могут быть использованы и чаще всего используются в этих процессах, практически соответствует составу обычных катализаторов гидрокрекинга/гидроизомеризации. Как правило, это бифункциональные катализаторы, содержащие металл, активный в процессах гидрирования/дегидрирования, и носитель, обладающий кислотностью (хлорированный или фторированный оксид алюминия, аморфные и кристаллические алюмосиликаты (цеолиты), сульфатированный оксид циркония) [21]. Соотношение между этими функциями определяет, кроме условий процесса, состав получаемых продуктов.

Гидрокрекинг считается одним из наиболее эффективных и гибких процессов переработки высокомолекулярного углеводородного сырья, позволяющий получить широкий спектр товарных продуктов и сырья для других химических и нефтехимических процессов. Он представляет собой ряд последовательных и параллельных реакций:

- расщепление высокомолекулярных углеводов;
- гидрирование продуктов расщепления;
- гидроизомеризация;
- коксообразование.

Гидрокрекинг – реакция экзотермическая. Тепловой эффект процесса зависит от степени превращения углеводородного сырья и расхода водорода. Так, при конверсии *n*-парафинов 70–80% и расходе водорода 1,5–2,0% выделяется примерно 600 кДж/кг сырья [21].

Типы реакторов для реализации синтеза Фишера–Тропша

Технология синтеза Фишера–Тропша может проходить в реакторе со стационарным псевдоожиженным или суспендированным слоем катализатора. Конструкция реактора во многом определяется видом получаемых продуктов. Не существует универсального типа реактора, подходящего для любого варианта процесса Фишера–Тропша.

Промышленный реактор синтеза Фишера–Тропша должен обеспечивать высокую скорость превращения синтез-газа, изотермичность, эффективный отвод тепла, минимальные потери катализатора. Кроме того, желательно, чтобы он был конструктивно прост и надежен в эксплуатации. Наиболее серьезной проблемой для проектировщиков является необходимость эффективного теплоотвода. Местные перегревы недопустимы, так как приводят к закоксовыванию катализатора и повышенному образованию метана.

В настоящее время используются и совершенствуются все ранее созданные типы реакторов синтеза Фишера–Тропша. Поскольку доля капитальных затрат в стоимости продукта является наиболее существенным параметром, определяющим экономику

процесса, строительство заводов мощностью менее 300 тыс. т в год обычно считают экономически неоправданным.

Реакторы со стационарным слоем катализатора (применяются во всех поколениях технологии)

Процесс идет в реакторах трубчатого типа, где катализатор находится в трубах (преимущественно используются более производительные многотрубные реакторы), а межтрубное пространство предназначено для охлаждения и отвода выделяющегося в ходе реакции тепла (рис. 1). Реакторы со стационарным слоем катализатора, без системы охлаждения, не могут быть использованы для таких сильно экзотермических реакций, какой является синтез Фишера–Тропша, так как локальные перегревы могут вызвать необратимые изменения катализатора.

Наилучший способ отвода выделяющегося тепла – испарение в межтрубном пространстве водного конденсата, генерирующего водяной пар того или иного давления в зависимости от температуры реакции [21]. Важным параметром является оптимально подобранное соотношение между длиной и диаметром трубы реактора. Синтез-газ подается сверху вниз, процесс ведется при повышенном давлении.

В трубчатых реакторах применяют гранулированные катализаторы, способные производить 90–100 кг продукта на 1 м³ реакторного пространства в час (в третьем поколении технологии). Ускорение процесса в такой системе затруднено, т.к. реакция Фишера–Тропша, являясь экзотермической, в то же время чрезвычайно чувствительна к малейшим перегревам; более быстрая подача синтез-газа или повышение температуры может привести к потере тепловой устойчивости и зажиганию сильно экзотермической реакции метанирования [21].

Процессы в стационарном слое катализатора более просты в технологическом и аппаратурном оформлении, чем в остальных типах реакторов. Трубчатые реакторы удобны в эксплуатации, не создают проблем с отделением катализатора, могут использоваться для получения продуктов любого состава. Однако, такие реакторы имеют целый ряд недостатков: трудность изготовления, большая металлоемкость, сложность перегрузки катализатора, значительный перепад давления по длине, диффузионные ограничения на крупных зернах катализатора, худший, по сравнению с другими типами реакторов, теплоотвод [14]. Поэтому желательно, чтобы катализатор обладал достаточной теплопроводностью для эффективного транспорта тепла реакции в гранулах катализатора. Помимо этого, к таким катализаторам предъявляются требования достаточной прочности и термостойкости, способности работать длительное время без заметного пыления и разрушения, чтобы предотвратить рост сопротивления потоку газа в трубках.

При техническом осуществлении синтеза Фишера–Тропша на

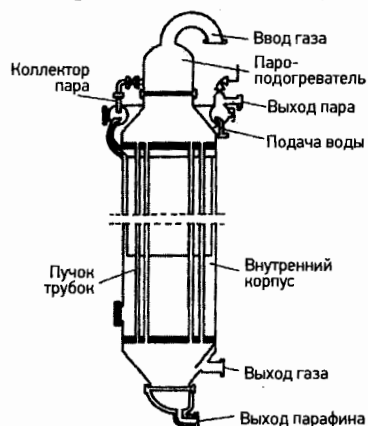


Рис. 1. Реактор со стационарным слоем катализатора [27]

стационарных катализаторах выявились отдельные трудности, которые не возникали при других технически опробованных гетерогенно-каталитических процессах превращения газов. Например, выделяющееся тепло реакции отводили к внутренней охлаждаемой стенке, чтобы температура реакции поддерживалась в узкой области. При этом следовало исключить местные перегревы катализатора, чтобы сни-

ить метанообразование и избежать отложений углерода. Кроме того, катализатор покрывался парафином, его активность довольно скоро падала, что требовало вымывания парафина с его поверхности. Поэтому была рассмотрена возможность отвода тепла при использовании движущегося катализатора с рециркулирующими газами и жидкостями. Основное внимание при этом уделяли преодолению следующих проблем многотрубного реактора [14]:

- недостаточный отвод тепла, обусловленный малой линейной скоростью синтез-газа (~ 8 см/с) из-за низкой теплопроводности стационарного слоя катализатора;**
- неравномерная нагрузка катализатора по синтез газу из-за проскока газа в зонах с меньшим сопротивлением;**
- невозможность переработки газов с высоким содержанием СО из-за опасения отложения углерода в реакторе;**
- ограниченная гибкость в изменении состава образующихся продуктов;**
- очень невысокая производительность реактора;**
- затрудненная загрузка и выгрузка катализатора.**

Реакторы с суспендированным слоем катализатора (трехфазные реакторы) – особенность 3-го поколения

Такие реакторы были разработаны как альтернатива реакторам со стационарным слоем катализатора. Для процесса используются барботажные колонные реакторы, в которых превращение газа протекает на измельченном катализаторе, суспендированном в жидкости (так называемый сларри-реактор). Синтез-газ проходит через суспензию маленькими пузырьками, выделяющиеся тепло отводят путем испарения в трубах теплообменника, образующих вместе с паросборником паровой котел (рис. 2).

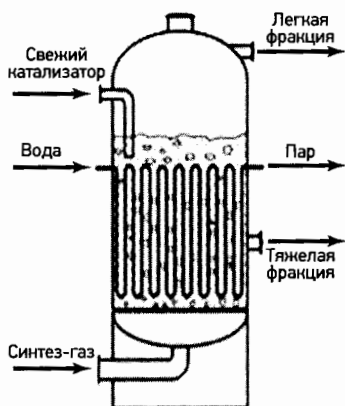


Рис. 2. Реакторы с суспензированным слоем катализатора [27]

Температуру регулируют давлением насыщенного водяного пара. Диффузионные ограничения в таких реакторах минимальны из-за расширения поверхности массообмена на границах газовых пузырьков. Однако, увеличение поверхностной скорости газового потока приводит к коагуляции пузырьков газа, что, в свою очередь, уменьшает поверхность массообмена.

Реакторы барботажного типа обеспечивают хороший теплоотвод и

изотермическое протекание процесса. Проблема отделения катализатора была решена, и в 1993 г. коммерческий сларри-реактор был запущен в эксплуатацию.

Производительность катализатора благодаря интенсивному перемешиванию и малому размеру частиц увеличивается приблизительно в четыре раза, если считать по объему катализатора. Но, так как катализатор занимает лишь небольшую долю объема реактора, производительность в расчете на объем реактор, в лучшем случае, достигает тех же 90–100 кг продукта на 1 м^3 реакторного пространства в час. Если исходить из объема брутто (исчисляемого по габаритам реактора и включающего, помимо собственного предназначенного пространства, объем теплообменников, подкрышечного, дополнительных массообменных устройств), то по данным [28–29], работающие в ЮАР среднеразмерные реакторы SASOL Slurry Phase Distillate (SPD) производят 28 кг продукта/ м^3 в час, а крупноразмерные реакторы ORYX в Катаре, по данным компании SASOL [30], – около 17 кг продукта/ м^3 в час.

Продуктами такого синтеза являются, в основном, длинно-
цепочечные углеводороды – воски, требующие в структуре заво-
да III-ей стадии – гидрокрекинга и/или гидроизомеризации.
Интересно, что в барботажном реакторе образуется большее ко-
личество оксигенатов, чем в трубчатом реакторе с аналогичным
катализатором.

В качестве преимуществ трехфазного реактора перед реак-
тором трубчатого типа называются следующие [21]:

- 1) более низкая стоимость (на 25%);
- 2) выигрыш в стоимости компрессии синтез-газа (так как перепад давления в реакторе в 4 раза меньше);
- 3) меньшее количество катализатора для производства тонны продуктов (в 4 раза);
- 4) большая изотермичность и, как следствие, возможность работы при более высоких конверсиях без потери в селективности;
- 5) отсутствие необходимости останавливать реактор для замены катализатора.

Однако, при этом варианте процесса катализатор в большей степени подвергается отравлению ядами (например, сероводородом), тогда как в стационарном слое отравляются только верхние его слои. Кроме того, катализатор, используемый для такого типа реактора, должен обладать устойчивостью к истиранию (механической прочностью) и гидротермальным воздействиям. А чтобы обеспечить достаточно высокую химическую активность, размер его частиц должен быть от 10 до 500 микрон. К тому же, первые четыре аргумента легко опровергаются созданием высокотеплопроводного катализатора и реактора, учитывающего все особенности массо- и теплопереноса реакции Фишера-Тропша, для процесса в стационарном слое. Очевидно, что при этом снизится

и количество необходимого катализатора, и размеры реактора, и появится возможность увеличить нагрузку по синтез-газу без потери селективности. Поэтому неудивительно, что современное 3-е поколение технологии с равным успехом применяет в промышленности и многотрубные реакторы, и сларри-реакторы.

Реакторы с псевдооживленным слоем катализатора – типичны для 2-го поколения

Продуктами высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша в реакторах с псевдооживленным слоем катализатора являются углеводороды бензиновой фракции, олефины (преимущественно C_2-C_4) и кислородсодержащие соединения.

Частицы катализатора и газ быстро транспортируются по подъемной трубе меньшего диаметра в реактор (рис. 3). Там, из-за значительно более низкой линейной скорости газового потока, повышается концентрация катализатора, которую поддерживают постоянной. Катализатор, продукты синтеза и остаточный газ выводят из верхней части реактора через дугообразную трубу и направляют в колонну-сепаратор для отделения катализатора. Для разрыхления катализатора и его возврата в цикл в сепаратор

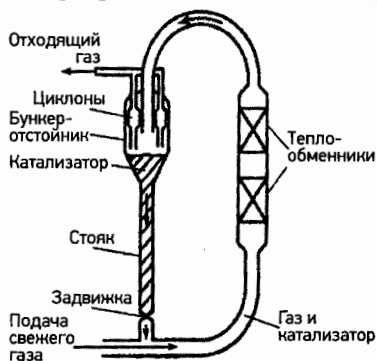


Рис. 3. Реактор с псевдооживленным слоем катализатора [27]

(трансформируют) подают синтез-газ [31–32]. Такие реакторы обеспечивают хороший теплоотвод и изотермическое протекание процесса. Однако их сложно вывести на рабочий режим. Проблемой является и отделение катализатора от продуктов. Кроме того, отдельные узлы подвергаются сильной эрозии [33–34].

В реакционный аппарат вмонтированы холодильники с циркуляцией масла, чтобы отводить часть выделяющегося тепла и не допускать повышения температуры выше 350 °С. Газ и катализатор движутся прямоходом по трубкам этих холодильников. Катализатор, продукты синтеза и остаточный газ выводят сверху через дугообразную трубу и направляют в колонну-сепаратор для разделения катализатора и газовой фазы. Газ проходит через два последовательных циклона для отделения катализатора.

Равномерность циркуляции катализатора необходима для его надежной и продолжительной эксплуатации. Любые нарушения в движении катализатора и изменения в составе синтез-газа влияют на условия синтеза. Если наблюдается повышенное образование высокомолекулярных продуктов, забиваются трубки холодильника и повышается образование углерода, то снижается активность катализатора.

Катализатор, используемый в реакторах с псевдоожиженным слоем, должен обладать высокой устойчивостью к истиранию. Степень истирания зерен катализатора зависит от механической прочности, к которой предъявляются требования более высокие, чем при использовании катализатора в неподвижном слое.

Это часто исключает применение для псевдоожиженного слоя катализаторов, хорошо зарекомендовавших себя в неподвижном слое, и требует разработки совершенно новых механически прочных катализаторов. К тому же, существуют различные технологические проблемы и ограничения: равномерность контакта между газом и катализатором, отделение катализаторной пыли, оседание катализатора в реакторе, зауглероживание и измельчение катализатора.

Продукты процесса и их основные характеристики

Существенным отличием углеводородных продуктов синтеза Фишера–Тропша от нефтепродуктов является отсутствие в них серы, азотсодержащих, а в ряде случаев и ароматических соединений, что существенно повышает их экологическую ценность. Основными характеристиками продукта являются групповой и фракционный состав. В результате синтеза Фишера–Тропша получается смесь углеводородов с различной молекулярной массой и разнообразным строением: воск, масла, смазочные материалы, дизельные топлива, керосин, нефтя, газообразные углеводороды C_2 – C_4 [21, 24–25]. Содержание углеводородов C_{19+} (восков) по реализованным в промышленности технологиям составляет до 40 масс. %, дизельное топливо – до 30%, нефтя – до 25% и газообразных углеводородов – до 10% от общего количества получаемых синтетических углеводородов. Все получаемые продукты могут быть сырьем для нефтехимической и химической промышленности, в том числе для производства высококачественных моторных топлив.

Газообразные углеводороды могут быть переработаны в ароматические углеводороды [35]. Пропилен можно направлять на олигомеризацию для получения компонентов моторных топлив и на полимеризацию, чтобы получить полипропилен [36]. Высшие α -олефины являются ценным сырьем для целого ряда химических веществ [37] – бытовых моющих средств, флотореагентов, эмульгаторов, компонентов смазочно-охлаждающих и бурительных жидкостей, пластификаторов, различных типов присадок, синтетических низкозастывающих масел, полимеров, депрессаторов нефтей и нефтепродуктов, высших алкиламинов и алкилалюминийорганических соединений, теплоносителей, синтетических жирных спиртов и кислот, а также для компонентов различных

композиций (мастик, герметиков, покрытий). Синтезом Фишера–Тропша можно получать α -олефины с нечетным числом атомов углерода, что невозможно традиционными методами, в частности, олигомеризацией этилена.

Нафта представляет собой смесь углеводородов C_5 – C_{10} , а в присутствии обычных кобальтовых катализаторов может служить сырьём для производства олефинов [38–40]. Благодаря чистоте и высокому содержанию линейных парафинов, она не отравляет катализаторы и позволяет получить больший, по сравнению с нефтью нефтеперерабатывающих заводов, выход олефинов. Поскольку синтетическая нафта не содержит циклических углеводородов, ее можно использовать в качестве растворителя в ряде химических процессов. В качестве компонента бензинов ценность нафты, полученной на обычных кобальтовых катализаторах, невелика, поскольку имеет низкое октановое число. Поэтому для высококачественного бензина нафту следует подвергнуть ректификации, фракцию C_5 – C_6 направить на изомеризацию, C_7 – C_{10} – на плат-форминг, олефины C_3 – C_4 – на олигомеризацию с последующим гидрированием. Большое количество дополнительных процессов для выпуска бензина приемлемого качества нерентабельно с экономической точки зрения. При реализации синтеза Фишера–Тропша в присутствии цеолитсодержащих катализаторов получаемая нафта содержит значительное количество изопарафинов без ароматики и может служить добавкой к прямогонному бензину для улучшения его качества.

Если нафту не отделять от других жидких углеводородов, то добытый жидкий продукт часто называют *синтетической нефтью*. Синтетическая нефть – прозрачная слабовязкая стабильная жидкость, представляющая собой смесь углеводородов C_5 – C_{19} нормального и изостроения [42]. Продукт может быть использо-

ван для дальнейшей переработки в моторные топлива, в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности или как самостоятельный товарный продукт. Синтетическая нефть практически не содержит нежелательных соединений серы и азота и превосходит указанные нефти по содержанию дизельных фракций.

Керосин (фракция углеводородов $C_{10}-C_{14}$) может служить ценным сырьем для реактивных топлив и поверхностно-активных соединений [21]. В процессах ХТЛ этот продукт образуется как при первичном фракционировании полученной смеси углеводородов, так и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков с последующим разделением в ректификационной колонне.

Дизельное топливо по технологии ХТЛ при первичном фракционировании продуктов синтеза и при гидрокрекинге и гидроизомеризации восков, является, как правило, основным целевым продуктом и имеет высокий цетановый индекс [43–47]. Оно практически не содержит серы и ароматических углеводородов.

Считают, что синтетическое дизельное топливо имеет лучшую биоразлагаемость [48]. С другой стороны, его чувствительность к кислороду воздуха снижает стабильность, что надо учитывать при хранении. Плотность синтетической дизельной фракции ниже, чем у стандартного дизтоплива.

Тяжелый парафин (воск, церезин) при синтезом Фишера–Тропша – продукт высокого качества, применяемый в фармакологии и парфюмерии, а также в производстве свечей, мастик, пластификаторов, вощеной бумаги, сплавов для точного литья [21, 40]. От продуктов минерального происхождения синтетические воски отличает высокая чистота, слабая аллергенная активность и более высокая температура плавления. Эти тяжелые парафины характеризуются низкими показателями розлива и

искусств и являются лучшим базовым сырьем для производства **синтет.** по сравнению с продуктами нефтепереработки [49].

Поколения XTL с первого по третье – определяющая роль синтеза Фишера–Тропша

В настоящее время в мире функционируют всего четыре круп-
ных завода XTL 3-го поколения: Mossel Bay (ЮАР) –
PetroSA, 1993, основанный на технологии Sasol; Bintulu (Малай-
зия) – Shell, 1993; Oryx (Катар) – Sasol (совместно с Qatar Pet-
roleum), 2006; и Pearl (Катар) – Shell, 2011. В перспективе плани-
руется строительство более десятка проектов XTL. Однако, участ-
ники большинства планируемых заводов заняли выжидательную
позицию, наблюдая за деятельностью и эффективностью реали-
зованных проектов, в первую очередь, запущенного в 2011 г.
завода Pearl.

Аналогичная ситуация в свое время наблюдалась и с преды-
дущими поколениями XTL, начиная с 1-го.

1-е поколение XTL ответственно за известное во время
Второй мировой войны немецкое эрзац-топливо. В Новочер-
касске с 1954 г. работала установка синтеза Фишера–Тропша
мощностью около 50 тыс. т/г, использующая вывезенное из
Германии оборудование. Сначала сырьем для установки служил
уголь донецкого бассейна, затем природный газ, а в ассортимент
продукции завода входили индивидуальные углеводороды высо-
кой чистоты, в том числе α -олефины с нечетным углеродным
номером. Со временем немецкий катализатор Co-Th был заменён
на оригинальный – Co-Zr. Дизельная фракция производства
Новочеркасского завода синтетических продуктов использова-
лась для заправки грузовиков областных автохозяйств. Но про-
цесс Фишера–Тропша оказался невостребованным в стране, где
стоимость топлива из добываемой нефти была намного ниже

стоимости синтетической нефти, получаемой по этому методу. Установка работала вплоть до 1994 года и была остановлена по экономическим причинам [50].

2-е поколение технологии XTL бурно развивалось в Южной Африке. Отсутствие собственных месторождений нефти и внушительные залежи угля в условиях возможных санкций в отношении ЮАР из-за режима апартеида способствовали дальнейшему развитию забытой технологии. Страна заранее перестроила промышленность, в частности, производство синтетической нефти из угля, чтобы научиться жить только на собственных ресурсах. В ЮАР доработали катализатор и сделали процесс более эффективным и экологичным. Благодаря этому, ЮАР сегодня – одно из немногих государств в мире, где синтетическая нефть производится в промышленных масштабах.

Заводы компании Sasol в ЮАР являются типичными представителями 2-го поколения технологии XTL. Установка синтеза в потоке взвешенного порошкообразного катализатора годовой производительностью 180 тыс. т эксплуатируется с 1955 г. и известна как Kellogg-процесс [51]. Синтез ведут при 2–2,5 МПа и 340 °С в присутствии железного катализатора. Этот процесс получил название Synthol (рис. 4). С 1995 по 1999 гг. компанией Sasol были заменены все 16 реакторов со взвешенным слоем катализатора устаревшей конструкции на 8 реакторов новой конструкции, которые обладают большей производительностью [52]. Этот процесс называют «Sasol Advanced Synthol» (SAS).

Компанией ConocoPhillips в 2003 году была увы, неудачно запущена опытно-промышленная установка мощностью 400 баррелей в сутки с реактором синтеза Фишера–Тропша и кобальтовым катализатором [54]. В том же, 2003 г. средства массовой информации сообщали о возможном проекте Qatar III с участием

ConocoPhillips, однако его подписание не состоялось, вероятно, из-за неудачи с опытно-промышленной установкой [55].

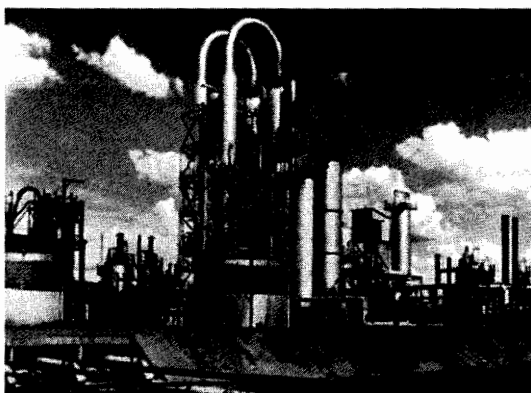


Рис. 4. Завод Synthol (Sasolburg) [53]

Толчком к разработке и реализации 3-го поколения технологии явился арабский нефтяной кризис в начале 1970-х. Тогда ближневосточные государства резко ограничили доступ Европы и США к запасам углеводородов, и такие компании, как BP и Shell, начали активно развивать технологии производства синтетической нефти. Кризис закончился, нефть подешевела вновь, и до промышленного производства синтетической нефти дело так и не дошло. Существующую технологию, тем не менее, не стали бросать, – компания Shell в 1993 г. в г. Бинтулу, Малайзия, построила завод с 4 многотрубными реакторами Фишера–Тропша мощностью 125 тыс. т в год каждый (рис. 5). Каждый реактор содержит около 10000 трубок. Синтез ведут в присутствии кобальтового катализатора. Этот процесс получил название «Синтез средних дистиллятов» [56–57].

По-настоящему крупный, мощностью свыше полутора миллионов тонн, завод 3-го поколения вышел на рабочую производительность уже в 2009 году в Катаре по технологии компании

Sasol (завод Огyx). К концу 2011 года Shell закончила строительство крупнейшего в истории завода по выпуску синтетического топлива мощностью 6 миллионов тонн в год – завод Pearl (рис. 6) [58].

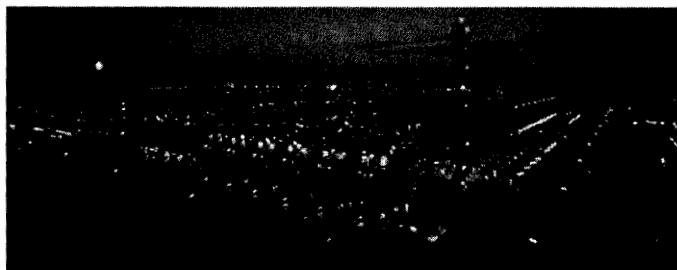


Рис. 5. Завод Shell в Бинтулу, Малайзия [57]



Рис. 6. Завод Shell Pearl, Катар пуск 2011 г., на проектной мощности с 2013 г. [60]

Все технологии 3-го поколения имеют трехстадийную схему с выходом восков на стадии синтеза Фишера–Тропша и последующей гидропереработкой при облагораживании. Интересно, что для получения синтез-газа Sasol применяет парокислородную (автотермическую) конверсию, а Shell – парциальное окисление собственной разработки. Реакторы Фишера–Тропша также относятся к разным типам: у Sasol это трехфазные реакторы, а у Shell – многотрубные реакторы со стационарным слоем катализатора [59].

Более трех лет заняла отладка новых увеличенных трех-
фазных реакторов Фишера–Тропша на заводе Oryx [61–64]. Каж-
дый из двух реакторов Oryx имеет диаметр 10,7 м при высоте
60 м (рис. 7).



Рис. 7. Завод ORYX GTL, Катар [61]

Запуск другого завода GTL такой же мощности с использо-
ванием технологии синтеза Фишера–Тропша компании Sasol
осуществляется уже несколько лет в Escravos, Нигерия [65].

Промежуточной вехой в развитии технологии 3-го поколения
явился также завод в Mossel Bay, ЮАР (преимущественно по
технологии Sasol), где впервые удалось в 1993 году реализовать
схему с трехфазным реактором в промышленном масштабе
производительностью 100 тыс. т в год. Диаметр такого реактора
5 м, высота – 60 м. Синтез ведут в присутствии осажденного
железного катализатора. Позднее технология была выкуплена
Mossagas (ныне PetroSA). В 2004 году PetroSA совместно со Statoil
запустили на том же заводе еще один реактор мощностью 1000
барр/сут, основанный на технологии GMD (Gas to middle distil-

lates), разработанной норвежской Statoil в 1986 году на базе кобальтового катализатора [66].

Важную роль в развитии 3-го поколения сыграла американская компания *Syntroleum*, созданная в 1984 г. и изначально занимавшаяся созданием компактной технологии XTL. В начале 2000-х компания обладала пилотной установкой на 2 барр/д и демонстрационным заводом на 70 барр/д. Демонстрационный завод изначально был смонтирован на НПЗ компании ARCO (позже BP) в штате Вашингтон, а спустя несколько лет был передислоцирован в г. Катюза, Оклахома. Нарботка демонстрационного завода составила более 18000 часов, за это время было произведено более 10000 баррелей синтетического топлива. Предлагаемая технология не использует дорогостоящее разделение воздуха для получения синтез-газа. Процесс Syntroleum также лег в основу соглашения между Техасо, Brown & Root и Syntroleum на строительство завода XTL производительностью 2 500 баррелей в сутки (1999 г.). Кроме того, компании Syntroleum и Enron объявляли о строительстве завода XTL на 8 000 баррелей в сутки в Вайоминге, США. Завод планировалось запустить в 2001 г. В марте 2006 г. компания Syntroleum также заявила о своей готовности к реализации технологии XTL на плавучих платформах. Однако до сих пор ни один запланированный завод не построен. Параллельно с развитием собственных разработок в области синтеза Фишера–Тропша компания начала работу над собственными процессами газификации и обогащения синтетической нефти [67]. На основе процессов обогащения (Synfining) была создана технология по производству синтетических топлив из животных жиров; в 2010 г. совместно с TysonFood был пущен завод по переработке животных жиров мощностью 5000 барр/сут – Dynamic Fuels, г. Гизмар, Луизиана.

Этот бизнес, часть которого согласилась купить Renewable Energy Group (REG) в мае 2014, на данный момент стал доминирующим в деятельности компании [68]. А демонстрационная установка XTL была продана компании Synopres и передислоцирована в Китай в 2009 г.

Rentech – американская компания, основанная в начале 80-х и изначально также ориентированная на развитие технологий по получению синтетических топлив. Компания запустила свой первый промышленный завод синтетических топлив еще в 1992 г. Проектная мощность завода составляла 235 барр/сут [69–72]. Однако, уже в 1994 г. установка была закрыта по экономическим причинам, демонтирована и продана Donyi Polo Petrochemical, LTD (Индия). В 2002 году была построена и начала работу опытно-промышленная установка XTL мощностью 10 барр/сут в Денвере, США. В дальнейшем установка была дополнена установками газификации и облагораживания синтетической нефти и получила название Product Demonstration Unit, представляя образец полностью завершенного цикла производства дизельного топлива, авиакеросина и бензина и сжиженных углеводородных газов из природного газа или биомассы. Нарботка самой установки Фишера–Тропша составила более 13000 часов [73]. 28 февраля 2013 компания объявила о своих планах закрыть демонстрационный завод в связи с завершением программы ВВС США по испытанию военной техники на синтетическом топливе [74].

Компания *Exxon* в 1990 г. дала старт работе опытно-промышленной установки (работала до 1996 г.) [75], имеющей трехфазный реактор диаметром 1,2 м с дополнительным перемешиванием, в котором использовался кобальт-рутениевый катализатор для получения воска при 2 МПа и 250–270 °С. Мощность

установки 8,5 тыс. т. в год. Процесс Еххон известен как AGC 2 [76–77].

Компания British Petroleum совместно с Davy Process Technology в 2003 году запустила опытный завод мощностью 15000 т/г Никиски, Аляска, США. Получение жидких углеводородов протекало через синтез высокомолекулярных продуктов в присутствии кобальтового катализатора и последующее обогащение. В 2009 году компанией British Petroleum было объявлено об успешном окончании этого проекта [78].

Компания Jgntec ввела в строй опытно-промышленную установку мощностью 500 баррелей в сутки 16 апреля 2009 г. Niigata, Япония [79]. на которую (2006–2010 гг.) было затрачено 360 млрд. иен (~ 300 млн долларов США). Синтез Фишера–Тропша (ФТ) реализован в сларри-реакторе. Его катализатор разработчики указывают неопределенно – как содержащий благородный или неблагородный металл [80]. Заявленные преимущества относятся к стадии получения синтез-газа пароуглекислотной конверсией природного газа: использование CO_2 , содержащегося в природном газе, отсутствие необходимости в кислороде и отделение водорода для нужного соотношения CO и H_2 .

Институт органической химии РАН под руководством члена-корреспондента РАН А.Л. Лapidуса более полувека разрабатывал катализаторы синтеза Фишера–Тропша. В 2008 г. был поставлен на производство кобальтовый катализатор Фишера–Тропша третьего поколения (для получения восков) и передан в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» для испытания на установке компании ИНФРА Технологии.

ПАО «НК «Роснефть» объявила о выпуске первых опытно-промышленные партии катализаторов синтеза Фишера–Тропша на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза

ОАО «АЗКиОС») [81]. Разработка отечественных технологий производства катализаторов синтеза Фишера–Тропша (ФТ) проходила в рамках «Программы инновационного развития» учредителем корпоративного научного центра ООО «РН-ЦИР» (резидент фонда «Сколково»). Управление информационной политики ОАО «НК «Роснефть» сообщает, что испытания на лабораторном уровне прошли успешно, и ПАО «НК «Роснефть» планирует запустить первую в России опытно-промышленную установку GTL на площадке ОАО «Новокуйбышевский нефтеперерабатывающий завод» в 2018 году. Результаты испытаний, проведенных на ОПУ GTL, должны стать основой промышленных установок для переработки попутного нефтяного газа в синтетическую нефть и компоненты синтетических топлив, в том числе авиационного топлива. Между тем, сведения о составе разработанного катализатора не приводятся.

В компании ЗАО «РНТ» в 2012 году начала действовать лабораторная установка получения синтетического жидкого топлива из природного газа производительностью 0,5 л/ч в поселке Винтай, Самарская область [82–83]. Сообщается также, что в 2013 году ЗАО «РНТ» заключила контракт с компанией HISPANIA PETROLEUM (Испания) на проектирование, изготовление и работу установки получения синтетической нефти производительностью 4 кг/ч и ее ректификационному разделению на бензин, керосин и дизельное топливо. В случае успешных результатов планируется создание завода GTL в Анголе. Компания использует железный катализатор и барботажный реактор 3-го поколения.

Если рассматривать лидеров в технологии XTL 3-го поколения Sasol и Shell, то обе компании намерены усовершенствовать свои процессы на основе анализа допущенных ошибок.

Так, компания Sasol существенно расширила географию своих проектов и в дальнейшем планирует построить по крайней мере 4 новых завода – в Нигерии, Узбекистане, Канаде и США (штат Луизиана). Последние два проекта находятся на стадии подготовки [84]. Компания Shell в 2013 году сообщала о строительстве завода в США (штат Луизиана), однако эти планы в конце того же года были отменены [85]. Все планы компаний связаны, в первую очередь, со строительством заводов-миллионников непосредственно в газодобывающих районах с высокой плотностью населения и высокоразвитой логистикой.

Так как с каждым новым поколением технологии XTL удельные капитальные затраты уменьшались, выход синтетического топлива с тонны сырья увеличивался, а побочных продуктов становилось все меньше. Капиталовложения в XTL 3-го поколения лишь ненамного превысили вложения в нефтеперерабатывающий завод той же мощности. К тому же предприятие XTL (в особенности GTL) производит меньше количество дополнительных нетопливных продуктов (от 2–3 на новых заводах в Катаре, до 30 с небольшим на старом предприятии в Малайзии), побочных продуктов, а заводы 1-го поколения в свое время были многократно дороже нефтеперерабатывающих и производили более 70 побочных продуктов. Технология XTL 3-го поколения уже может быть в ряде случаев использована для утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ), даже с учетом ее недостатков, к которым относятся все еще слишком высокая стоимость и побочные продукты, которые в районах нефтедобычи часто нельзя утилизировать или захоронить.

Итак, современные промышленные технологии XTL существенно отличаются от тех, что применялись на заре этого процесса, в 30–40-е годы прошлого века. Крупнотоннажные уста-

новки мощностью 1,5–6 млн. т в год, построенные в последние годы на Ближнем Востоке, относятся уже к третьему поколению технологии. Наиболее острыми проблемами текущего, третьего поколения XTL являются высокие удельные капитальные вложения и слишком широкий спектр побочных продуктов. Современная промышленная технология получения синтетических топлив из альтернативного сырья находится на грани экономической целесообразности и экологической допустимости. Экономическая эффективность современной промышленной технологии в доступном для международных лицензиаров виде, серьезно ограничена, в частности, высокой ценой катализатора стадии синтеза синтетических углеводородов из синтез-газа (синтеза Фишера–Тропша), недостаточной отдачей единицы объема реактора этой стадии и, наконец, необходимостью гидрокрекинга тяжелых продуктов синтеза Фишера–Тропша.

Четвертое поколение: от лабораторных разработок до промышленной реализации

Перспектива более широкого внедрения XTL связана с совершенствованием всех технологических стадий процесса, например, с прямым получением синтетической нефти в синтезе Фишера–Тропша, минуя гидрокрекинг, и увеличением производительности этого процесса. Производительность процесса Фишера–Тропша является одним из ключевых параметров, определяющих экономическую целесообразность всей цепочки получения синтетического топлива. Высокопроизводительный и селективный катализатор синтеза Фишера–Тропша способен существенно улучшить экономические показатели технологии XTL в целом и существенно уменьшить габариты реактора, достигаемые в современных установках высоты 30 м и диаметра 8 м.

Тем временем следующее, четвертое поколение, обещающее

преодолеть многие недостатки третьего, проходит испытания на опытных установках. Разработчики четвертого поколения используют новые высокопроизводительные структурированные катализаторы или микроканальные реакторы с интенсифицированным теплообменом, имеются и другие предложения разной степени проработанности (рис. 8). Главные изменения, как правило, вносятся в стадию синтеза Фишера–Тропша, что влечет за собой существенные перемены в других стадиях и общих энерготехнологических решениях.

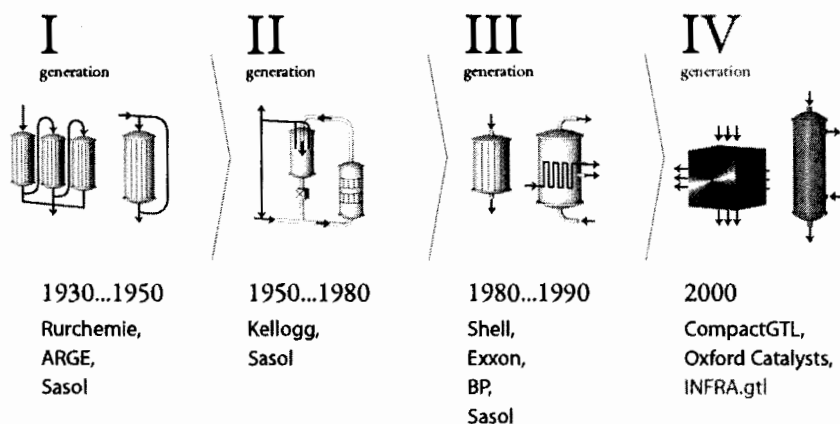


Рис. 8. Четыре поколения технологии XTL [86]

Необходимо заметить, что сообщения различных разработчиков об опытных испытаниях установок четвертого поколения очень разнообразны по достоверности, так что общее количество заслуживающих внимания разработок не слишком велико. Несмотря на различия в применяемых технологических приемах у разных разработчиков, XTL четвертого поколения имеет следующие общие признаки:

- кратное увеличение производительности катализаторов в промышленных условиях;

- возможность компактного модульного размещения установок;
- радикальное упрощение технологической схемы за счет получения монопродукта непосредственно в реакторе Фишера–Тропша (или иными методами).

Можно выделить некоторые направления развития ключевых технологий процесса.

Энерготехнологические решения:

- утилизация тепла и материальных потоков;
- упрощение схемы, отказ от производства восков;
- переход к монопродуктам XTL.

Получение синтез-газа:

- новые конструкции повышенной компактности или повышенной эффективности;
- принципиально новые реакторы на основе мембранных технологий;
- микроканальные реакторы.

Синтез Фишера–Тропша:

- увеличение производительности катализаторов;
- новые методы контроля температур в сларри и трубчатых реакторах;
- уменьшение выхода побочных оксигенатов в продукте синтеза и в воде синтеза.

Авторы статьи занимаются развитием как раз технологии 4-го поколения в компании **ИНФРА Технологии** (научные разработки проводятся на базе Технологического института сверхтвердых и новых углеродных материалов – ТИСНУМ), которая базируется на высокопроизводительном многофункциональном катализаторе, инновационной оригинальной конструкции реактора (позволяющей работать с высокопроизводительным ката-

лизатором), а также на технологии контроля температуры в нем.

В установке используются высокопроизводительные многофункциональные катализаторы синтеза Фишера–Тропша, разработанные в компании ИНФРА Технологии [88–90]. Цеолитсодержащий кобальтовый катализатор позволяет получать легкую синтетическую нефть в одну стадию, благодаря чему технология не требует организации дополнительной стадии гидрооблагораживания (рис. 9).

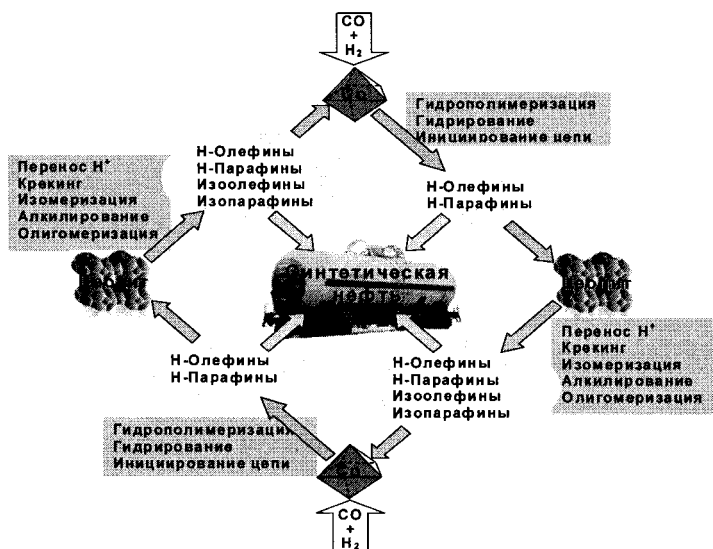


Рис. 9. Схематическое представление процесса на цеолитсодержащем катализаторе [87]

Продукт классифицируется как легкая синтетическая нефть, содержит более 95% светлых фракций, имеет высокое цетановое число дизельной фракции, а содержание керосиновой фракции достигает 45%. Производительность катализатора INFRA.xtл процесса Фишера–Тропша на базе кобальта составляет свыше 300 кг/м³ в час – по крайней мере, в 3 раза выше показателей,

...утых лидерами отрасли, причем срок службы такого катализатора в 2 раза выше аналогов [91–93].

Разработанные катализаторы, а также энерготехнологически оптимизированные схемы, встраивающие эти катализаторы в инновационную технологию производства СЖУ, позволяют отнести разработанные и строящиеся компанией ИНФРА Технологии катализаторы к 4-му поколению в соответствии с условиями, сформулированными в работе [94].

Для заводских испытаний катализатора и процесса в 2010 году на технологической площадке компании ООО «ИНФРА технологии» в г. Дзержинский была спроектирована, построена и введена в эксплуатацию опытная установка полного цикла получения СЖУ из метана (рис. 10). Она предназначена для испытаний катализатора синтеза в реакторе, близком к промышленному масштабу.

Установка обеспечивает очистку метана от серосодержащих соединений, а полученный синтез-газ – от CO_2 , конверсию метана в синтез-газ, осушку и компримирование очищенного синтез-газа непосредственно на стадию синтеза ФТ.

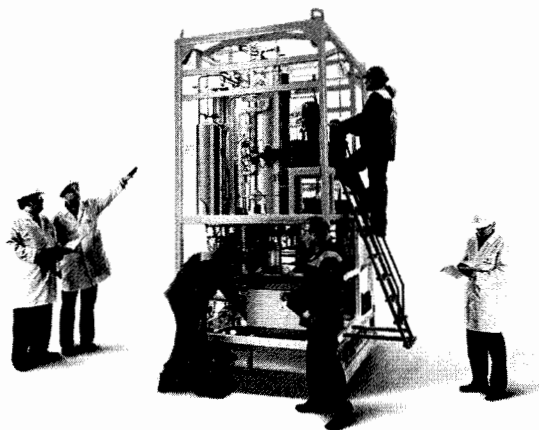


Рис. 10. Экспериментальная установка MARK 1

Метан под давлением 6 бар подается из баллонов на сервоочистку при температуре 350 °С, после чего смешивается с перегретым паром и CO₂ также поступающим из баллонов, и подается в реактор конверсии метана при температуре 750–800 °С. После этого полученный синтез-газ охлаждается до комнатной температуры, и из него в сепараторе отделяется влага. Полученный сухой синтез-газ далее подается в абсорбер для щелочной очистки от CO₂ и сжимается в компрессоре до 22 бар. После осушки на цеолитовых ловушках готовый синтез-газ поступает на стадию синтеза ФТ. Сама стадия синтеза состоит из 2-х параллельно соединенных реакторов, полученные продукты охлаждаются и разделяются на газообразные и жидкие углеводороды, а также воду. Жидкие углеводороды поступают в приемник продуктов, а газообразные – на сжигание на свечу.

Данная установка была рассчитана на переработку до 2 нм³/ч по метану с производительностью по СЖУ до 10 л/сут. Установка прошла опробацию, была подтверждена как сама технология синтеза ФТ, так и вся технология получения СЖУ. Была исследована работа различных однотрубных реакторов синтеза с размерами трубы до ф19,05×3000 мм. Испытаны различные катализаторы синтеза при различных условиях и режимах работы. Впоследствии установка была приобретена ООО «ВНИИГАЗ Газпром».

С целью увеличения функциональности и производительности в компании была спроектирована и изготовлена более современная установка МАРК 2, которая позволяет испытывать реакторы синтеза ФТ с большими размерами труб до ф25,4×6000 мм (рис. 11). Установка начала работать в июле 2014 года и по сегодняшний день успешно эксплуатируется на технологической площадке компании.

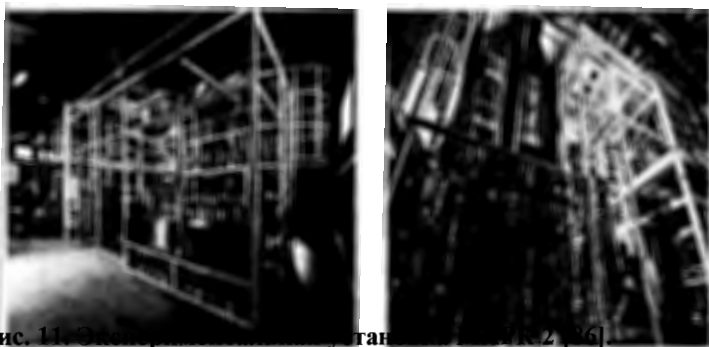


Рис. 11. Схематическое изображение установки [96]

Производительность данной установки – до 30 л/сут синтетических жидких углеводородов (СЖУ) при потреблении до 6 н.м³/ч метана. Её технологическая схема ничем не отличается от 1-го варианта МАРК 1, однако в данном варианте конверсия метана происходит при более высокой температуре (до 900 °С), а очистка от CO₂ осуществляется циркулирующим раствором МДЭА с выделением CO₂ в регенераторе. Данная установка характеризуется также степенью автоматизации и контроля основных технологических параметров.

На основе экспериментальных данных многочасовых пробегов, полученных с описанных выше установок, а также по результатам термодинамического анализа различных технологий, представленных в данной работе, была спроектирована и построена демонстрационная установка МАРК 100 (рис. 12). Эта установка находится в г. Вартон, штат Техас, США, и рассчитана на потребление до 10 млн.м³/год природного газа при проектной мощности по СЖУ 4100 т/год.

Схема процесса, используемая в данной установке, соответствует разработанной авторами схеме SDR ГИБРИД, на которую в 2016 году был успешно получен патент [96].

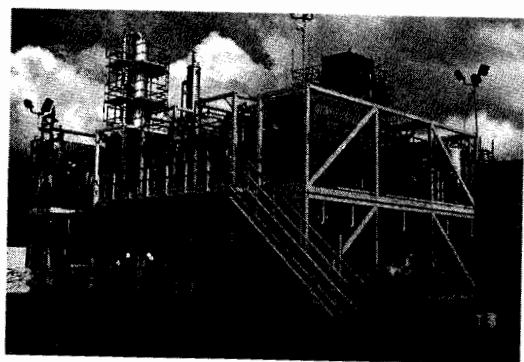


Рис. 12. Демонстрационная установка получения СЖУ MARK 100 [95]

Основными техническими решениями, заложенными в данной установке, являются:

- 1) очистка от серосодержащих соединений за счет их гидрирования водородом, выделяемого из мембран;
- 2) предриформинг природного газа;
- 3) пароуглекислотная конверсия метана при температуре 900°C и соотношении пар/газ 2,5;
- 4) извлечение CO_2 из синтез-газа посредством МДЭА-очистки и его возврат на стадию конверсии метана;
- 5) регулировка окончательного соотношения H_2/CO за счет мембранного блока;
- 6) двухступенчатый синтез ФТ за проход, с соотношением H_2/CO по ступеням 2,15/2,0;
- 7) возможность циркуляции БЦ отходящих газов ФТ в блок конверсии.

Благодаря принятым техническим решениям установка получилась компактной и недорогой с высокой эффективностью. Все модули располагаются в габаритах морских контейнеров, обеспечивая легкую транспортабельность установки. Открытие завода состоялось 30 декабря 2016 года, в настоящее время происходит его пусконаладка [97].

Заключение

Современные промышленные технологии XTL далеко ушли от тех, что применялись в 1-м поколении этого процесса в 30–40-е годы XX века. Крупнотоннажные заводы производительностью до 6 млн. тонн в год, построенные в последние годы в Кувейте, относятся уже к 3-му поколению. Наиболее острыми проблемами текущего, третьего поколения XTL, являются высокие удельные капитальные вложения и слишком широкий спектр побочных продуктов. Экономическая эффективность современной промышленной технологии в доступном для международных лицензиаров виде серьезно ограничена. В настоящее время технологии нового, 4-го поколения находятся в стадии перехода от опытной реализации к промышленной. Авторы статьи, как и другие разработчики 4-го поколения технологии XTL, стремятся к созданию технологии, открывающей новые промышленные приложения за счет простоты, компактности и радикального снижения удельных капиталовложений и операционных затрат. В настоящее время эта технология в исполнении компании ИНФРА прошла опытные испытания, построен первый завод промышленного масштаба.

Литература

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. // Окислительные превращения метана. – М.: Наука. 1998. 350 с.
2. Higman C. // Proceedings of the EUROGAS '90. June 1990. Trondheim, Norway. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: www.gasification.higman.de/eurogas.pdf (дата обращения 07.11.2014)
3. Rostrup-Nielsen J.R. // Steam Reforming Catalysts, Copenhagen: Danish Technical Press, 1975.
4. Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации / Под ред. В.В.Поповского. – Новосибирск: Наука, 1976. – С. 108.
5. Bradford M.C.J., Vannice M.A //Catal. Revs. 1999. Vol. 41. №1. P. 1–42.

6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига. 2004. – 679 с.

7. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. // Topics in Catal. 2003. Vol. 22. P. 345–358.

8. de Smet C. R.H., de Croon M.H. J.M., Berger R.J., Marin G.B.; Schouten J. C. // Chem. Eng. Sci. 2001. Vol. 56. P. 4849–4861.

9. Dissanayake D., Rosynek M. P., Kharas K. C. C., Lunsford J. H. J. Catal. 1991. Vol. 132. P. 117–127.

10. Landi G., Di Benedetto A., Barbato P.S., Di Sarli V., Russo G. Proceedings of the 10th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10). March 2–7, 2013. Doha, Qatar. Abstract 778.

11. Ян Ю.Б., Нефедов Б.К. Синтезы на основе оксидов углерода. – М.: Химия, 1987. – 183 с.

12. Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из оксидов углерода и водорода. – М.: Иностранная литература, 1954. – 516 с.

13. Хенрици-Оливе Г., Оливе С. Химия каталитического гидрирования СО. – М.: Мир. 1987. – 248 с.

14. Калечица И.В. Химические вещества из угля / Под ред. Ю. Фальбе. – М.: Химия, 1980. – 615 с.

15. Катализ в C1-химии. / Под ред. В. Кайма. – Л.: Химия, 1987.

16. Pichler H., Buffleb H. // Brennstoff-Chemie. 1940. Vol. 21. P. 257–264.

17. Abrevaya H., Targos W. M., Robota H. J., Cohn M. J. pp. 97–113 in Catalysis 1987 Ed. By Ward J.W., 1988 Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam – Printed in The Netherlands.

18. Iglesia E., Reyes S., Madon R., Soled S. // Adv. Catal. 1993. Vol. 39. P. 221–302.

19. Takahara, K. Murata, K. Sato, Y. Miura, M. Inaba, Y. Liu // Appl. Catal. A. 2013. Vol 450. P. 80–87.

20. Cano F.M. // PhD thesis. 2006. Utrecht University, Netherlands.

21. Fischer-Tropsch Technology. Studies in Surface Science and Catalysis. Ed. By Dry M., Steynberg A. Amsterdam: Elsevier, 2004. 700 p.

22. Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 1692–1744.

23. Dry M.E. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2001. Vol. 77. P.43–50.

24. Sun B., Qiao M., Fan K., Ulrich J., Tao F. // ChemCatChem. 2011 Vol. 3. P. 542–550.

25. Oukaci R. // Proceedings of the 9th Annual World XTL Summit. May 11, 2008. London, UK.

26. Огоаладжи Ч.Ч., Анищенко О.В. Анализ работы установки регенерации МЭА // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – Т. 2. – С. 103–103.

27. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II/Под ред. Ю.В. По-

- В.И. Стархова. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», 2005. 1142 с.
http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimiya_i_tekhnologa/06_produkty_promyshlennosti_organicheskikh_i_neorganicheskikh_veshchestv
- № 5013 (дата обращения 01.11.2014)
28. Хасин А.А. Новые подходы к организации процесса Фишера-Троп-
Использование реакторов с каталитически активными мембранами //
Российский химический журнал. – 2003. – Т. XLVII. – №6. – Р.36–47
29. Jager B. 1997 // AIChE National Spring Meeting. March 1997. Houston
USA.
30. Веб-сайт компании «CASOL». URL: <http://www.sasol.com/media-media-releases/sasol-gtl-reactors-shipped-oryx-gtl-qatar> (дата обраще-
17.01.2015)
31. Greener Fischer–Tropsch Processes. Ed. by Peter M. Maitlis, Arno de
Weinheim, Germany: Wiley–VCH, 2013. 372 p.
32. Латидус А.Л., Крылова А.Ю. // Материалы научно-технического
ОАО «Газпром», 2001. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader.
http://www.dshinin.ru/Upload_Books3/Books/2011-08-22/201108222023141.
(дата обращения 07.11.2014)
33. Dry M.E. // Appl. Catal., A. 1996. Vol. 138. P. 319–344.
34. Латидус А.Л., Елисеев О.Л. Синтез углеводородов из CO и H₂ //
Газохимия. – 2008. – №1. – С. 26–30.
35. Gregor J., Gosling C., Fullerton H. // Topical report prepared for U.S.
DOE contract № DE-AC22-86PC90014, April 28, 1989.
36. Dry M.E. // Catal. Lett. 1990. Vol. 7. P. 241–252.
37. Dry M.E. // Appl. Catal. A: General. 1999. Vol. 189. P. 185.
38. Hoek A. // Proceedings of the DGMK/SCI-Conference «Synthesis Gas
Chemistry», October 4–6, 2006. Dresden, Germany, P. 75.
39. Gregor J.H. Catal. Lett. 1990. Vol. 7. P. 317–322.
40. Rahmin I.I. Oil and Gas J., 2005. Vol. 103. № 10. P. 2–8.
41. Производство синтетических жидких топлив из углеводородных
газов. Техничко-инвестиционные показатели установок и перспективные
направления развития на мировом рынке. Отчет-справочник. – СПб. 2007,
123 с.
42. Пат. 2326101 (РФ). Синтетическая нефть, способ ее получения,
катализатор для этого способа и способ получения катализатора / Я.В. Ми-
хайлова, Л.В. Синева, В.З. Мордкович, М.Н. Михайлов, 2008.
43. McCormick B., Alleman T. // Proceedings of the ARB/CEC Alternative
Diesel Fuel Symp. August 19, 2003. Sacramento, California, USA.
44. Kersten L. // Presentation for Technology Center of the EU-Russia
Energy Dialogue. April 2004. Moscow, RUSSIA.
45. Gas-to-Liquids News, March 1999, V. II, No 3.
46. Брагинский О.Б. // Нефтегазовый комплекс мира. – М.: Нефть и газ.
2006. – 590 с.
47. Каган Д.Н., Штильрайн Э.Э., Латидус А.Л. Разработка малоста-

дийной технологии производства СЖТ на установках низкого давления // Газохимия. – 2008. – № 12. – С. 50–66.

48. *Хасин А.А.* Обзор известных технологий получения синтетически жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша // Газохимия. – 2008. – № 2. – С. 28–36.

49. *Брагинский О.Б.* Цены на нефть: история, прогноз, влияние на экономику // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 6. – С. 25–36.

50. *Елисеев О.Л.* Технологии «газ-в-жидкость» // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 6. – С. 53–62.

51. *Cover A. E., Schreiner W. C., Skaperdas G. T.* // Chem. Eng. Proc. 1973. Vol. 69. P. 31–36.

52. *Gibson P.* // Proceedings of the Kentucky Energy Security Summit CAER's 30th Anniversary. October 11, 2007. Kentucky, USA. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: <http://www.caer.uky.edu/podcast/Gibson-KESummitOct2007r.pdf>. (дата обращения 01.11.2014).

53. *Warzel J.* // Proceedings of the Syntroleum Corporation May 9–10, 2006. Kentucky, USA. URL: <http://www.kentuckycleanfuels.org/> (дата обращения 01.11.2014).

54. *Wright H. A., Allison J. D., Jack D. S., Lewis G. H.; Landis S. R.* // ACS. 2003. Vol. 48. P. 791–792.

55. Oil and Gas Journal, «Qatar Petroleum, ConocoPhillips sign LNG project development agreement» 07/11/2003 (дата обращения 07.11.2014).

56. Веб-сайт компании «Shell». URL: <http://www.shell.com> (дата обращения 07.11.2014).

57. The Oil Drum. «Inside Shell's Bintulu Gas-to-Liquids Plant». November 2010, URL: <http://www.theoil Drum.com/node/7118> (дата обращения 07.11.2014).

58. Oil and Gas Journal «Gastech: Pearl GTL receives first gas» 03/23/2011 (дата обращения 07.11.2014).

59. *Overtom R.* // Proceedings of the 10th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10). March 2–7, 2013. Doha, Qatar. PL_1.

60. Qatar's Premier Information Guide: Marhaba. URL: <http://marhaba.com.qa/tag/pearl-gtl-shell/> (дата обращения 07.11.2014)

61. Sasol, 2011 Sustainability Report. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: http://www.sasol.com/sites/default/files/content/files/11431_Sasol_SD2011_1328013983285.pdf (дата обращения 07.11.2014).

62. *Halstead K.* // The Chemical Engineer (TCE). 2006. N7. URL: <http://www.tcetoday.com/> (дата обращения 07.11.2014).

63. *Vogel A., Nel H., Stadler K., Jordi R., Breman B.* // Proceedings of the 10th Natural Gas Conversion Symposium (NGCS 10), March 2–7, 2013. Doha, Qatar. Abstract 814.

64. Pat. 6979755 B2 (US), Converting methane into synthesis gas, con-

...ing synthesis gas via a Fischer-Tropsch synthesis into low sulfur paraffi-
... hydrocarbon liquids containing less than 1 ppm sulfur, adding sulfur-
... containing naphtha, converting blend to ethylene / Dennis J. O., Gunther H.D.,
... 2005.

65. «Escravos Gas-to-Liquids Project, Niger Delta, Nigeria». URL: <http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/escravos/> (дата обращения 07.11.2014).

66. Веб-сайт компании «PetroSA». URL: <http://www.petrosa.co.za> (дата обращения 07.11.2014).

67. Stinebaugh R. // Proceeding of the Oil and Gas Investment Symposium IFAA July 7, 2005. London, UK.

68. The Des Moines Register. «Business briefs: REG to offer notes to buy feed plant» 29/05/2014 (дата обращения 07.11.2014).

69. Pat. 5504118 (US). Process for the production of hydrocarbons / Benham Ch. B., Bohn M. S., Yakobson D. L. 1996.

70. Pat. 5620670 (US). Obtaining products containing five or more carbon atoms / Benham Ch. B., Bohn M. S., Yakobson D. L. 1997.

71. Pat. 5621155 (US). Process for the production of hydrocarbons / Benham Ch. B., Bohn M. S., Yakobson D. L. 1997.

72. Pat. 5534437 (US). Converting into fertilizer / Arrau A.H. 1996.

73. Веб-сайт компании «RENTECH». URL: <http://www.rentechinc.com/gtl.php> (дата обращения 07.11.2014).

74. Информационно-аналитический центр «RUPEC». URL: <http://www.rupec.ru/news/26536>, 17/03/2013 (дата обращения 07.11.2014).

75. Eisenberg B.; Fiato R.A.; Mauldin C.H.; Say G.R.; Soled S.L. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. Vol. 119, P. 943–948.

76. Fiato R.A., Iglesia E., Soled S.L. // Fuel Chemistry Division Preprints 2002 Vol. 47. P. 235–236.

77. Pat. 5545674 (US). Reducing production of methane using catalyst comprising cobalt dispersed as active layer on outer surface of inorganic support / Behrmann W. C., Arcuri K. B., Mauldin Ch. H. 1996.

78. Информационное агентство «Reuters». «BP to close test gas-to-liquids plant in Alaska», Wed Sep 2, 2009. URL: <http://www.reuters.com/article/2009/09/02/bp-alaska-gtl-idUSN0254583420090902> (дата обращения 07.11.2014).

79. Company News // Focus on Catalysts. Vol. 2012. P. 3–4. URL: <http://www.japanchemicalweb.jp> (дата обращения 07.11.2014).

80. Веб-сайт компании «JOMEC». Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: <http://www.jogmec.go.jp/content/300112789.pdf> (дата обращения 07.11.2014).

81. Веб-сайт компании «РОСНЕФТЬ». URL: <http://www.rosneft.ru/> (дата обращения 07.11.2014).

82. Веб-сайт компании «RNT-Engineering». URL: <http://rnt-engineering.ru/> (дата обращения 07.11.2014).

83. Презентация технологии GTL в ходе официального визита представителей ОАО «РОСНАНО» в Самарскую область. Систем. требования:

Adobe Acrobat Reader. URL: http://rnt-engineering.ru/d/447894/d/prezentaciya-dlya-rosnano_v1.12.pdf. (дата обращения 07.11.2014).

84. Веб-сайт компании «SASOL». URL: www.sasol.com (дата обращения 07.11.2014)

85. The Wall Street Journal. «Shell Backs Out of Louisiana Gas-to-Liquid Project». 5/12/2013 (дата обращения 07.11.2014).

86. Веб-сайт компании «INFRATechnology». URL: www.infrastructuretechnology.ru (дата обращения 07.10.2017).

87. *L V Sineva, E Yu Asalieva, V Z Mordkovich* // RUSS CHEM REV, 2015, 84 (11), 1176–1189 DOI: 10.1070/RCR4464

88. Пат. 2405625 (РФ). Катализатор для синтеза углеводородов из CO и H₂ и способ его получения / Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. 2010.

89. Пат. 2414300 (РФ). Носитель для катализатора экзотермических процессов и катализатор на его основе / Мордкович В.З., Синева Л.В., Соломоник И.Г., Ермолаев В.С., Митберг Э.Б. 2011.

90. Пат. 2422202 (РФ). Катализатор синтеза Фишера-Тропша и способ получения углеводородов на этом катализаторе / Соломоник И.Г., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Синева Л.В., Митберг Э.Б. 2011.

91. *Sineva L.V., Mordkovich V.Z., Khatkova E.Yu.* // Mendeleeev Commun. 2013. Vol. 23. P. 44–45.

92. Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние способа введения кобальта в композитный цеолит, содержащий катализатор на состав продуктов синтеза Фишера-Тропша. Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – С.1–6.

93. Синева Л.В., Мордкович В.З., Ермолаев В.С., Ермолаев И.С., Митберг Э.Б., Соломоник И.Г. Разработка высокопроизводительного промышленного катализатора Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. 2012. – №6. – С.13–22.

94. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Катализ промышленности. – 2015. – Т.15. – № 5. – С. 23–45 DOI: <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0387-2015-5-23-45>

95. Dmitry Popov. GTL viewpoint: New wave of GTL technology offers solutions for stranded gas, environmental, 2017. Gas processing. Gulf Publishing Company. <http://www.gasprocessingnews.com/columns/201706/gtl-viewpoint.aspx>

96. WO 2016/105253 A1. Process for producing synthetic liquid hydrocarbons from natural gas. Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S., Ermolaev I.S.

97. Evelyn Carriere. New plant brings 20 jobs to city. Wharton journal of energy, 24.12.2016.

СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША НА КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬЮ

*К.О. Грязнов, Е.Ю. Асалиева, Е.В. Кульчаковская, Л.В. Синева,
В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, И.Г. Соломоник, В.З. Мордкович.*

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов

Введение

В современном мире основным источником моторных топлив и сырья для органического синтеза является нефть. Рост потребления моторных топлив, а также ограниченность природных запасов нефти заставляет развивать технологии, связанные с получением углеводородов топливного назначения из альтернативных источников, например, угля, природного газа или биомассы. В литературе совокупность технологий переработки такого сырья в жидкие углеводороды принято называть XTL («x-to-liquid» или «нечто-в-жидкость»). В частности, технология переработки природного газа носит название GTL («gas-to-liquid» или «газ-в-жидкость»). Принципиально технология XTL состоит из трёх основных стадий: на первой углеродсодержащее сырьё перерабатывается в синтез-газ, который на второй ступени каталитически конвертируется в жидкие углеводороды. Третьей стадией является конечная переработка продуктов второй стадии. Принципиальная возможность использования практически любого углеродсодержащего сырья для получения синтез-газа открывает потенциально широкие возможности применения технологии GTL. Утилизация тяжёлых продуктов нефтепереработки и газов, отправляемых на факел с нефтеперерабатывающих заводов, попутного газа, разработка низконапорных газовых месторождений позволит увеличить выход жидких углеводородов, а также решить ряд экологи-

ческих проблем, в частности, прекратить выбросы углекислого газа при горении факелов. [1,2].

Один из наиболее перспективных способов переработки синтез-газа в органические жидкости — синтез Фишера–Тропша (СФТ). Наиболее активными и селективными в производстве углеводородов топливного назначения считаются кобальтовые катализаторы. Однако, их высокая активность приводит к чрезвычайно сильному выделению тепла в ходе реакции, что серьёзно усложняет условия эксплуатации катализаторного слоя в реакторе и создаёт проблемы при масштабировании технологии. Поэтому одной из наиболее актуальных в данной области исследований является обеспечение термической стабильности работы катализаторного слоя как за счёт достаточного коэффициента теплопроводности гранулы катализатора, так и выбора оптимальных параметров реактора. Перспективный промышленный катализатор Фишера–Тропша должен удовлетворять условиям данной актуальной задачи, то есть обеспечивать эффективную теплопроводность слоя и стабильно работать в комплексе с реактором определенных геометрических параметров.

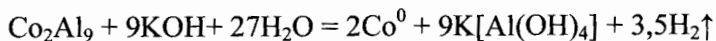
В данной работе объектами исследования являются композиционные кобальтовые катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Исходные компоненты, носители и катализаторы, полученные на их основе, были проанализированы физико-химическими методами.

Приготовление катализатора

Для приготовления катализаторов применяли кристаллогидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4528–78 – без никеля) или скелетный кобальт.

Получение скелетного кобальта. Основано на экспериментальных данных и методиках, изложенных в литературных источниках [3–5]. Скелетный кобальт был получен выщелачивани

ем кобальтталюминиевого сплава Co_2Al_9 (Johnson Matthey) по уравнению:



Методика состоит из следующих основных этапов:

1) низкотемпературное выщелачивание сплава с дозированной подачей щелочного раствора в реакционный объём;

2) удаление продуктов выщелачивания из препарата, в частности, гидроокиси алюминия. Это очень важно, поскольку неполностью удалённая она будет блокировать поверхность скелетного кобальта, ухудшая тем самым его каталитические свойства (рис. 1);

3) вакуумная сушка препарата;

4) пассивация препарата.

Готовый скелетный кобальт представляет собой непирофорный, слегка блестящий чёрный порошок, реагирующий на магнитное поле.

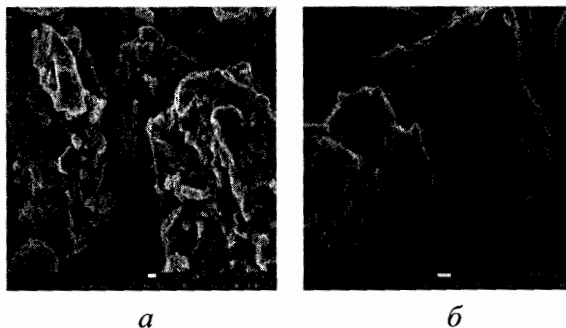


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц скелетного кобальта: свежеприготовленный (а) и отмытый от гидроокиси алюминия (б)

Приготовление катализаторов. В рамках данной работы были использованы как приготовленные композитные носители, так и уже имеющиеся образцы промышленного происхождения (экструдированный карбид кремния). Композитные образцы были

приготовлены влажным смешением компонентов (бемит, цеолит НВ, теплопроводящий компонент) до пастообразного состояния с последующей экструзией смеси, термообработкой и измельчением до готовых гранул. Цеолитный компонент содержали все нанесённые катализаторы (за исключением карбиднокремневого), а также катализатор со скелетным кобальтом (КЧС-Ц). КЧС не содержал цеолитного компонента. В качестве теплопроводящих компонентов в составе композитов были использованы частицы металлов микронного размера, которые различались как по элементному составу (алюминий, медь, цинк, кобальт), так и по форме (сферы, чешуйки, дендриты). Их вводили в носитель на стадии смешения исходных компонентов в количестве 50 масс. % в расчёте на сухие компоненты. Образец сравнения (КО) – носитель либо катализатор на его основе, не содержащий теплопроводящего компонента. Название и состав образцов указаны в табл. 1.

Таблица 1

Название и состав образцов в расчёте на исходные сухие компоненты

Название	Теплопроводящий компонент	Содержание компонентов, масс. %			
		Бемит	Цеолит	Теплопроводящий компонент	Скелетный кобальт
КО	нет	20	80	0	—
КЧ	чешуйчатый алюминий		30	50	—
КС	сферический алюминий				
КМ	медные дендриты				
КЦ	чешуйчатый цинк	35	15		
КЧС	чешуйчатый алюминий + скелетный кобальт	30	—		20
КЧС-Ц	чешуйчатый алюминий + скелетный кобальт	20	10		20
КК	экструдированный карбид кремния	—	—	100	—

Активный металл наносился либо пропиткой водным раствором нитрата кобальта, либо введением частиц скелетного кобальта микронного размера в состав композита на стадии смешения исходных компонентов. Все катализаторы содержали 20 масс. % кобальта в пересчёте на металл.

Синтез Фишера–Тропша в лабораторном и опытно-промышленном реакторе

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) проводили в проточном кожухотрубном реакторе, имитирующем единичную трубу многотрубного промышленного реактора (рис. 2).

Синтез-газ через патрубок 3 поступает в верхнюю часть реактора 2, где подогревается теплопередачей через стенку, проходит через слой катализатора, ограниченный сверху и снизу инертной засыпкой (на рисунке не показана).

Отработанный синтез-газ вместе с газообразными и жидкими продуктами синтеза выводится снизу через патрубок 4. Температуру в слое катализатора измеряют комплексом термодпар 7, что позволяет отслеживать температуру в реакторе. Температуру синтеза поддерживают принудительной циркуляцией воды под давлением в рубашке реактора.

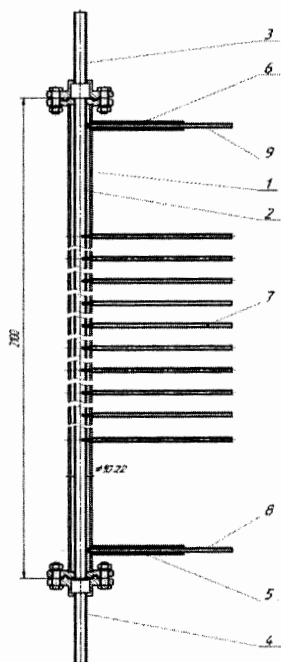


Рис. 2. Кожухотрубный реактор СФТ:

1 – рубашка реактора; 2 – реактор; 3 – патрубок входа газа; 4 – патрубок выхода газа и жидких продуктов синтеза; 5 – патрубок входа воды; 6 – патрубок выхода воды; 7 – комплекс термодпар; 8 – термодпара на входе в рубашку; 9 – термодпара на выходе из рубашки

Предварительно химически очищенную (х.о.) воду подогревают в водоподогревателе и насосом подают в рубашку реактора 1. На входе и на выходе из неё в патрубки 5 и 6 вмонтированы термопары 8 и 9 для контроля за температурой воды снизу сверху. Эффективный отвод тепла обеспечивается теплоёмкостью циркулирующей воды. Вода конденсируется в аппарате до необходимой температуры и под давлением вновь подаётся в реактор 2.

Для исследования возможности масштабирования технологии СФТ было проведено физическое моделирование слоя катализатора в реакторах различных размеров (табл. 2).

Основные характеристики лабораторного и опытно-промышленного реакторов приведены в таблице 2.

Таблица

Характеристики реакторов СФТ

Параметры	Реактор	
	Лабораторный	Опытно-промышленный
Длина, мм	200,00	2100,00
Диаметр, мм	10,22	10,22
Высота катализаторного слоя, мм	30,50	1390,00
Объём катализаторного слоя, мл	2,50	114,00
Полный объём реактора, мл	16,41	172,00
Линейная скорость синтез-газа, м/с	0,01–0,05	0,39–2,32

Восстановление катализатора

Катализаторы и синтез углеводородов из CO и H₂ восстанавливали непосредственно в проточном кожухотрубном реакторе.

При лабораторных испытаниях нанесённые катализаторы, а также КЧС-Ц восстанавливали 1 ч в потоке H₂ с объёмной скоростью

стью 3000 ч^{-1} при 400°C и давлении $0,1 \text{ МПа}$. Катализатор со скелетным кобальтом КЧС был восстановлен при различных температурах – $250, 300, 350$ и 400°C , потому катализаторы и названы КЧС-1, КЧС-2, КЧС-3 и КЧС-4.

Восстановление катализатора в опытно-промышленном реакторе было разделено на две стадии. На первой из нагретого катализаторного слоя током N_2 удаляли сорбированную воду (120°C , линейная скорость $0,5 \text{ м/с}$, 1 атм.), на второй – восстанавливали катализатор в токе H_2 (1 м/с , средняя температура катализаторного слоя $350\text{--}400^\circ\text{C}$).

Синтез жидких углеводородов

В лабораторной установке (рис. 3) после восстановления катализатор разрабатывают в токе синтез-газа, поднимая температуру от 170 до $228\text{--}238^\circ\text{C}$ на $3\text{--}10^\circ\text{C}$ каждые 6 ч (режим «stop&go»). Давление синтез-газа в реакторе 2 МПа . Синтез-газ (мольное соотношение $\text{H}_2:\text{CO} = 2$, в состав смеси вводили $5 \text{ мол.}\% \text{ N}_2$ в качестве внутреннего стандарта) подают с объемной

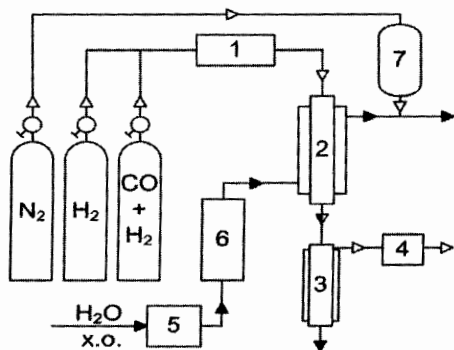


Рис. 3. Схема лабораторной установки:

1 – регулятор расхода; 2 – реактор синтеза жидких углеводородов; 3 – холодильник-сепаратор; 4 – хроматограф; 5 – насос; 6 – водоподогреватель; 7 – ресиверная ёмкость N_2

скоростью 1000 ч^{-1} (в режиме разработки – подъема и оптимизации температуры синтеза) и увеличивают до 6000 ч^{-1} (в режиме оптимизации производительности). При оптимизации производительности каждый подъем нагрузки по синтез-газу на 1000 ч^{-1} сопровождался повышением температуры в среднем на $3\text{--}6^\circ\text{C}$.

Опытная установка включает все основные стадии технологии GTL и использует природный газ в качестве исходного сырья. Она состоит из блока получения синтез-газа с реактором десульфирования природного газа и пароуглекислотной конверсии, блоками очистки от CO_2 (абсорбция CO_2 карбонатом калия), охлаждения синтез-газа и компрессором и блоком синтеза Фишера–Тропша. На рисунке 4 представлена упрощённая схема блока синтеза жидких углеводородов, блок получения синтез-газа не показан.

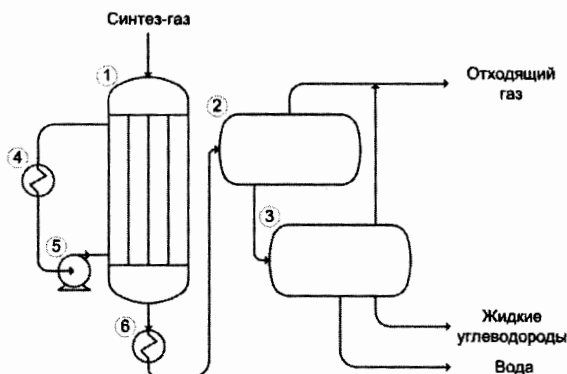


Рис. 4. Упрощённая схема блока синтеза жидких углеводородов:
1 – реактор СФТ; 2 – сепаратор; 3 – приёмник жидких продуктов СФТ; 4 – конденсатор; 5 – насос; 6 – холодильник

В опытно-промышленном реакторе катализатор разрабатывают аналогичным образом, что и в лабораторном, однако синтез проводят в непрерывном режиме. Температуру повышали на $3\text{--}5^\circ\text{C}$ в день, а объёмную скорость – до 200 ч^{-1} в день.

Состав исходного синтез-газа, газообразных и жидких продуктов синтеза определяли методами газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии с использованием хроматографов «Кристаллюкс-4000 м».

Растровая электронная микроскопия. Электронные микрофотографии морфологии и текстуры поверхности носителей и катализаторов были получены на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SEM.

Электронные микрофотографии высокого разрешения морфологии и текстуры поверхности скелетного кобальта были получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-7600F.

Рентгенофазовый анализ. Данные рентгенофазового анализа получены на приборе PAN Analytical Empyrean. Диапазон исследования – $15\text{--}85^\circ 2\theta$, излучение Cu K α .

Термопрограммированное восстановление. Были исследованы оксидные поверхностные фазы катализатора до СФТ. Образец измельчали, фракцию 0,2–0,4 мм объёмом 0,03–0,12 мл помещали в микрореактор с обогревом, интегрированный в установку Autosorb-1C (Quantachrome Instruments). Расход газа-носителя H₂/Ar составлял 40 мл/мин, образец нагревали от 30 до 1000 °С.

Пикнометрический анализ гранул носителя. Носители анализировались методом гелиевой пикнометрии на приборе «Ultrapyc 1200e» производства Quantachrome Instruments.

Измерение коэффициента теплопроводности образцов. Теплоемкость носителей C_p , измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 8000 (Perkin Elmer); коэффициент температуропроводности κ – на анализаторе LFA 457/2/G MicroFlash (NETZSCH). Коэффициент теплопроводности рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \kappa \cdot C_p \cdot \rho,$$

где λ – коэффициент теплопроводности образца, Вт/(м·К); κ – коэффициент температуропроводности образца, м²/с; C_p – молярная теплоёмкость образца, Дж/(моль·К); ρ – кажущаяся плотность образца, кг/м³.

Исследование пористой структуры образцов. Структурные параметры (объём пор, удельная поверхность) пористой систем носителей определяли с помощью метода БЭТ по физическому сорбции азота на установке Autosorb-1C (Quantachrome Instruments) с учетом данных гелиевой пикнометрии (ULTRAPY 1200e (Quantachrome Instruments)).

Измерение содержания металла в образце. Содержание металлического алюминия и цинка в носителях и катализаторах рассчитывали по объёму Н₂, выделившегося при взаимодействии металла с раствором химического агента (методика базируется на ГОСТ 5494–95). При анализе алюминийсодержащих образцов применяли 0,1 М раствор КОН. Для определения содержания металлического цинка в носителе и катализаторе до синтеза применяли 0,4 М раствор HCl, для катализатора после синтеза использовали 0,1 М раствор КОН. Содержание металлической меди в носителе и катализаторе до синтеза определяли по увеличению массы после термообработки на воздухе при 500 °С. При анализе катализатора после синтеза из образца предварительно удаляли металлический кобальт (0,4 М раствор HCl).

Обсуждение результатов

Исследование пористой структуры и теплопроводности образцов

Методами БЭТ и пикнометрии была охарактеризована пористая структура носителей и катализаторов до СФТ. Для исследова-

ванных образцов представлено интегральное и дифференциальное распределение удельного объема пор по диаметру (рис. 5).

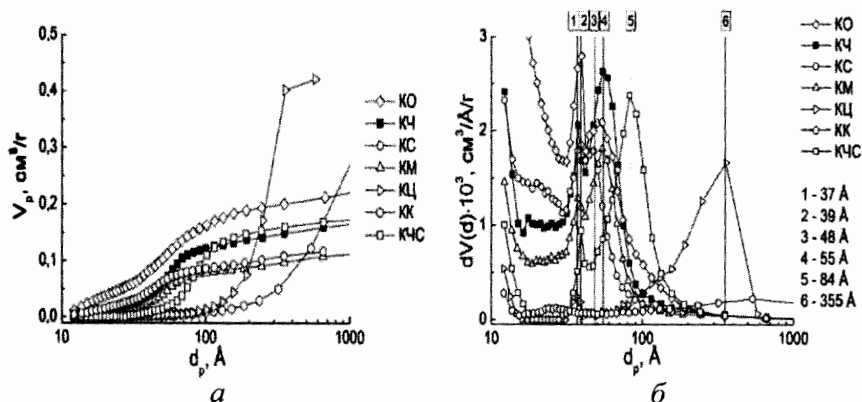


Рис. 5. Распределение удельного объема пор по диаметру:
а – интегральное; б – дифференциальное

Видно, что все образцы, за исключением КЦ и КК, имеют сходную пористую структуру. Наблюдаемые различия в величине интегрального удельного объема пор являются следствием как химического состава и геометрической формы использованного композита теплопроводящего компонента, так и разницей соотношения компонентов в исходных образцах (табл. 3).

Таблица 3

Физико-химические свойства и коэффициент теплопроводности носителей и катализаторов

Образец	Объем пор, см³/г	Удельная поверхность, м²/г	Пористость, %	Содержание металла, масс. %		Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	
				нос.	кат.	нос.	кат.
КО	0,65	224,40	0,62	нет	нет	0,25	0,30
КЧ	0,70	130,10	0,65	42,80	24,93	4,58	6,85
КС	0,33	113,70	0,49	44,20	34,12	0,84	1,43
КМ	0,28	85,10	0,55	0	0	0,57	0,68
КЦ	0,50	68,65	0,68	36,00	6,30	0,48	0,53
КК	0,53	27,76	0,62	нет	нет	2,20	2,83
КЧС	0,71	81,79	0,68	—	37,92	—	4,93
КЧС-Ц	0,73	111,00	0,69	—	37,29	—	3,75

Из таблицы 3 видно, что в процессе приготовления катализаторов наиболее развитая пористая структура формируется в образцах, содержащих чешуйчатый алюминий в качестве теплопроводящего компонента (КЧ, КЧС, КЧС-Ц), а также в образце КО. Применение сферического алюминия и дендритов меди привело к существенному снижению пористости системы. У образцов КЦ и КК в пористой системе доминируют макропоры.

В процессе приготовления катализатора значительно снижалось содержание металла в грануле. Однако, оно не является однозначным показателем, влияющим на окончательную величину коэффициента теплопроводности.

Так, в случае КЧ снижение содержания металлического алюминия с 42,80 до 24,93 масс. % сопровождалось ростом коэффициента теплопроводности с 4,58 до 6,85 Вт/(м·К), что связано с формированием новых теплопроводящих контактов после введения активного компонента в структуру носителя. Аналогично для образца КС в содержание металлического алюминия снижалось не столь существенно (44,20 и 34,12 масс. %) и превышало величину аналогичного показателя для КЧ. Однако коэффициенты теплопроводности для катализаторов КЧ и КС заметно различались (6,85 и 1,43 Вт/(м·К)). Вероятно, при идентичном массовом соотношении теплопроводящих компонентов (50 масс. %) важную роль играет также характер контакта между частицами теплопроводящего компонента (рис. 6).

В носителе КЧ чешуйчатый алюминий (рис. 6а) формирует группы протяжённых тонких и взаимно ориентированных частиц и образует непрерывную теплопроводящую сеть микроскопического масштаба. В структуре носителя КС сферический алюминий такой пространственной структуры не создает. Контакт между частицами сферического алюминия проходит через налипшие

на поверхность частицы связующего (смесь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и цеолита НВ) с низким собственным коэффициентом теплопроводности (рис. 6б).

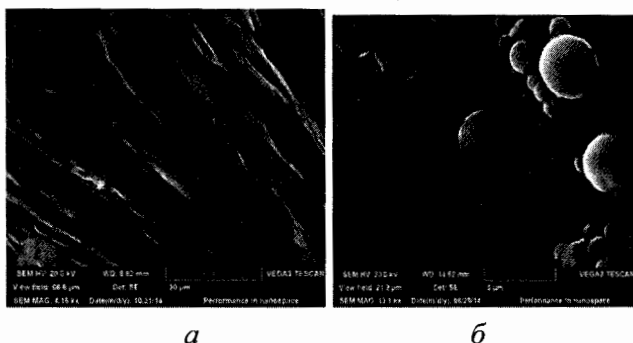


Рис. 6. Электронные микрофотографии поверхности носителей КС:
а – и КЧ, б – торцевой скол гранулы)

Рентгенофазовый анализ катализаторов

Методом рентгенофазового анализа был изучен состав кобальтсодержащих фаз катализаторов до испытаний в синтезе Фишера–Тропша. Диаграммы РФА для катализаторов КЧ, КМ, КЦ и КК представлены на рисунке 7.

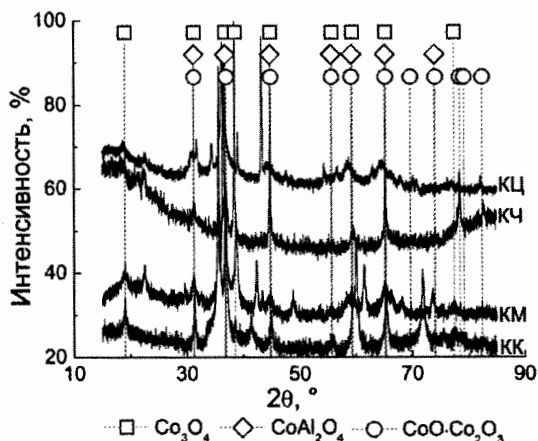


Рис. 7. Диаграммы РФА катализаторов КЧ, КМ, КЦ, КК

Из рисунка 7 видно, что в составе всех катализаторов присутствуют фазы Co_3O_4 и $\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$. Для всех нанесённых катализаторов, за исключением КК, наблюдали фазу CoAl_2O_4 . В катализаторах со скелетным кобальтом (КЧС и КЧС-Ц) данной фазы также не было обнаружено. Катализаторы КО, КС, КЧС и КЧС-Ц имели аналогичный катализатору КЧ состав кобальтсодержащих фаз, поэтому диаграммы РФА для них на рисунке не представлены. Неидентифицированные пики относятся к индивидуальным фазам, характерным для конкретного катализатора.

Термопрограммированное восстановление

Метод термопрограммированного восстановления помог в изучении поверхностных оксидных фаз катализаторов. Данные по составу поверхностных структур подтверждаются результатами, полученными методом РФА. Для всех катализаторов регистрировали фазы массивного Co_3O_4 различной степени дисперсности, а для нанесённых катализаторов – индивидуальные поверхностные кобальтсодержащие фазы (поверхностные CoO_x , кобальтитные и шпинельные структуры, а также силикаты кобальта).

Катализаторы со скелетным кобальтом схожи с КЧ составом поверхностных фаз, однако шпинельные структуры в них отсутствуют.

Синтез углеводородов из СО и H_2

Все испытанные катализаторы были активны в синтезе Фишера–Тропша. На производительность катализатора влияла как природа, так и форма частиц теплопроводящего компонента. Данные по производительности катализаторов представлены графически на рисунке 8.

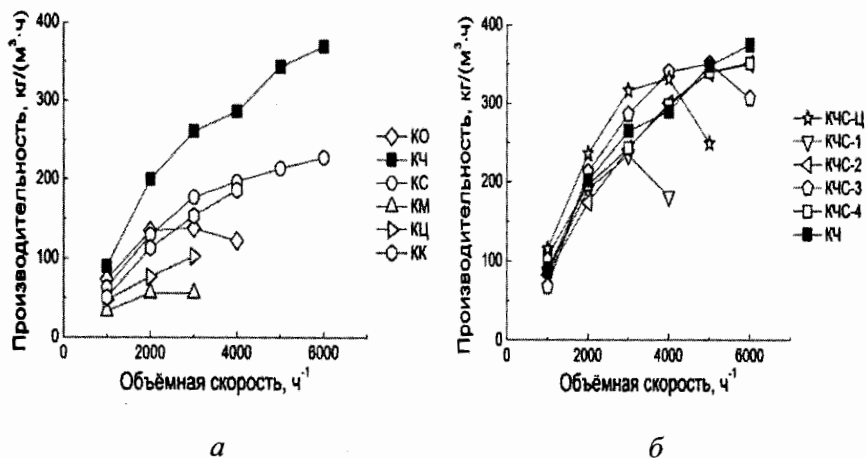


Рис. 8. Влияние объёмной скорости синтез-газа на производительность для:

а — нанесённых катализаторов; **б** — катализатора КЧ и катализаторов со скелетным кобальтом

Использование чешуйчатого цинка и дендритов меди в составе катализатора привело к снижению производительности и селективности образования жидких углеводородов, по сравнению с катализатором КО, не содержащим теплопроводящего компонента. Это вызвано интенсификацией образования побочных для СФТ продуктов (газообразные C_1 – C_4 углеводороды, оксигенаты) из-за собственной активности данных металлов и их соединений в синтезе органических веществ из СО и H_2 и низкого коэффициента теплопроводности гранул вследствие окисления металла в процессе приготовления катализатора (табл. 3). Применение алюминийсодержащих теплопроводящих компонентов в составе композита способствовало повышению производительности и селективности образования жидких углеводородов при высоких объёмных скоростях синтез-газа, по сравнению с катализатором КО. Это связано как с высокой химической стойкостью алюминия (за счёт прочной поверхностной оксидной плёнки), так и с

отсутствием собственной активности в процессе СФТ. Показано, что другим определяющим фактором является геометрическая форма частиц теплопроводящего компонента. Так, при сопоставлении катализаторов на базе сферического (КС) и чешуйчатого алюминия (КЧ) последний показал наибольшую производительность и селективность образования жидких углеводородов во всём диапазоне исследования ($1000\text{--}6000\text{ ч}^{-1}$). По-видимому, это вызвано реализацией эффективного массообмена в пористой системе, а также формированием теплопроводящей сети в грануле катализатора КЧ. Нанесённый катализатор на базе карбида кремния (КК) не показал высокой производительности, а при объемной скорости свыше 3000 ч^{-1} резко усиливался выход газообразных продуктов, вероятно, из-за потери термической стабильности гранул катализатора.

Способ введения кобальтсодержащего компонента также влияет на активность катализатора. Так, на базе носителя с чешуйчатым алюминием (КЧ) был приготовлен катализатор, содержащий 20 масс. % кобальта в форме частиц микронного размера с цеолитным (КЧС-Ц) компонентом и без него (катализатор КЧС). Исследовано влияние температуры восстановления катализатора КЧС на его основные каталитические параметры. Показано, что для катализаторов со скелетным кобальтом температура восстановления влияет на количество, а не на качество кобальтовых центров, и оптимальной температурой восстановления является стандартная для нанесённых катализаторов – $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Высокая активность скелетного кобальта в композитных катализаторах приводит к повышенному (по сравнению с катализатором КЧ) образованию побочных продуктов синтеза (CH_4 , углеводороды $\text{C}_2\text{--C}_4$, CO_2). Селективность образования жидких углеводородов для всех катализаторов со скелетным кобальтом находилась в преде-

лах 50–60 % во всём диапазоне исследования, что было ниже, чем для КЧ (65–70 %). Однако производительность катализатора со скелетным кобальтом КЧС-4 была ниже по сравнению с катализатором КЧ (352 и 375 кг/(м³·ч) при 6000 ч⁻¹. Применение цеолитного компонента в композите со скелетным кобальтом (катализатор КЧС-Ц) позволило существенно снизить селективность образования СН₄ и выход СО₂ до уровня КЧ, однако выход углеводородов С₂–С₄ был наибольшим среди всех образцов. По-видимому, такое поведение катализаторов, содержащих скелетный кобальт, в СФТ является следствием недостаточно эффективного отвода тепла реакции от частиц активного металла (рис. 9).

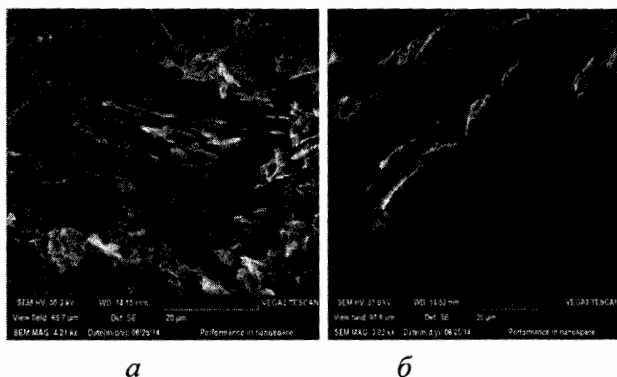


Рис. 9. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов КЧ (а) и КЧС (б) (торцевой скол гранулы)

На рисунке 9 представлено сравнение микрофотографий катализаторов КЧ (рис. 9а) и КЧС (рис. 9б). Видно, что на микроуровне в катализаторе КЧ частицы чешуйчатого алюминия сформированы во взаимно ориентированные группы, на которые в результате пропитки равномерно нанесён активный компонент. У катализатора КЧС частицы скелетного кобальта сосредоточены в крупные агломераты, которые имеют плохой контакт с части-

цами чешуйчатого алюминия, а также могут нарушать сплошность теплопроводящей сети, образованной чешуйчатым алюминием внутри гранулы. Это предположение подтверждается при сравнении данных по коэффициенту теплопроводности катализаторов – в табл. 3. По результатам сравнения физико-химических и каталитических свойств в качестве прототипа промышленного катализатора был выбран нанесённый катализатор КЧ, содержащий чешуйчатый алюминий в качестве теплопроводящей компонента.

Экспериментальное исследование и математическое моделирование кожухотрубного реактора со стационарным слоем кобальтового катализатора

Применимость катализатора с чешуйчатым алюминием в качестве промышленного прототипа оценивалась методами физического и математического моделирования. Масштабирование технологии СФТ проводили в опытно-промышленном реакторе синтеза Фишера–Тропша со стационарным слоем гранулированного кобальтового катализатора.

Для оценки применимости катализатора в реакторах различных габаритов была использована двумерная квазигомогенная математическая модель кожухотрубного реактора со стационарным слоем гранулированного кобальтового катализатора. Подробное описание основных частей и математических уравнений, использованных в данной математической модели, представлено в [6,7]. Прогностическая способность математической модели была успешно подтверждена хорошей сходимостью расчётных и экспериментальных данных, полученных для опытно-промышленного (рис. 10а, б) и лабораторного (рис. 10б) реакторов.

На рисунке 10 представлено сравнение экспериментальных данных по конверсии СО и производительности по жидким угле-

углеводородам с результатами расчёта. Для конверсии СО в диапазоне объёмных скоростей 2000–12000 ч⁻¹ наблюдается хорошее количественное совпадение экспериментальных данных испытаний катализатора КЧ в опытно-промышленном реакторе с расчётными (рис. 10а). Математическая модель не учитывает вклад данного процесса, поэтому есть расхождение между результатами расчётов и экспериментальными данными по конверсии СО при 1000 ч⁻¹.

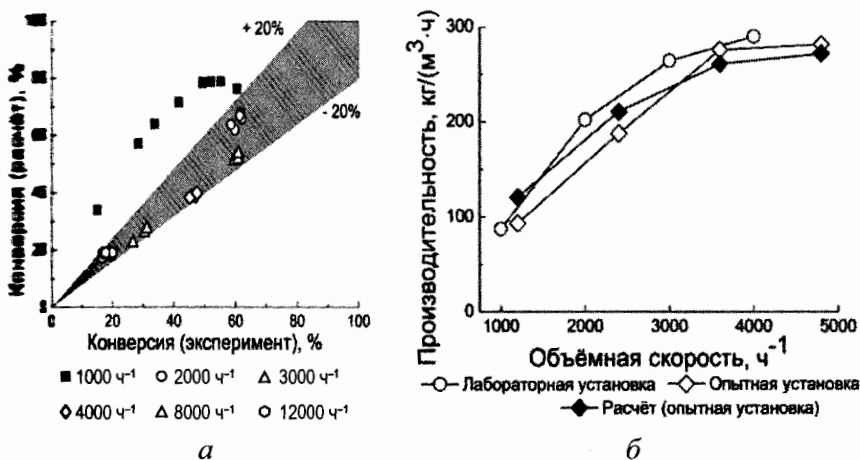


Рис. 10. Сравнение экспериментальных и расчётных данных для катализаторного слоя по:
 а – конверсии СО; б – производительности катализатора

При сопоставлении экспериментальных и расчётных данных для производительности по углеводородам С₅₊ видно, что хорошее качественное и количественное их совпадение как для лабораторного и опытно-промышленного реакторов, так и для результатов расчёта во всём диапазоне измерений (рис. 10б).

Применение математической модели позволяет визуализировать распределение основных параметров СФТ по сечению реактора (рис. 11).

На фоне правой половины засыпки реактора показано распре-

...м.) был расчет его в СФТ с использованием рассмотренной ра-
... математической модели. Условия моделирования – в табл. 4.

Таблица 4

Условия моделирования

Параметр	Длина тру- бы, мм	Температура стенки реактора, °C	Объёмная ско- рость синтез- газа, ч ⁻¹ ;	Соотношение CO/H ₂
Величина	2100	230	1000	2



а



б



в

Рис. 12. Температурный профиль слоя катализатора для реактора с диаметром трубы:
а – 10 мм; б – 15 мм; в – 20 мм

На рисунке 12а–в показаны расчётные профили температур в катализаторном слое при различных диаметрах трубы. Синим цветом показана усреднённая температура слоя катализатора, крас-

ным – температура «горячего пятна». Видно, что разница температур между слоем катализатора и температурой стенки реактора существенным образом зависит от диаметра трубы реактора. По данным таблицы 5 видно, что перепад температуры для диаметра трубы 10 и 15 мм не превышает 3 и 11 °С соответственно. Реактор с внутренним диаметром трубы 20 мм не подходит для проектирования, так как расчётный перепад температуры катализаторного слоя в этом случае составит 355 °С. Это означает потерю тепловой устойчивости работы катализаторного слоя при данных условиях процесса, а в реальных условиях СФТ – неизбежно приведёт к дезактивации катализатора. Таким образом, в качестве критерия тепловой устойчивости работы катализаторного слоя может служить профиль температуры, полученный при расчёте по математической модели.

Таблица 5

Результаты моделирования

Диаметр трубы, мм	Высота слоя катализатора, мм	Максимальная температура горячего пятна, °С	Разница между температурой стенки реактора и температурой горячего пятна, °С
10	1650	233	3
15	1900	241	11
20	1990	585	355

Выводы

1) Исследование катализаторов с Al, Cu, Zn, SiC и скелетным кобальтом в качестве теплопроводящих компонентов композитных кобальтовых катализаторов показало, что свойства носителя имеют определяющее влияние на физико-химические свойства, а также на состав кобальтсодержащих фаз получаемого катализатора.

2) Катализатор с чешуйчатым алюминием в качестве теплопроводящего компонента по совокупности физико-химических и каталитических свойств наиболее пригоден для масштабирования процесса Фишера–Тропша.

3) Разработана методика получения скелетного кобальта. Полученный материал не уступает по величине удельной поверхности и активности в катализе мировым аналогам;

4) Путём сравнительного анализа данных математического моделирования с результатами физического моделирования в реакторах с различными геометрическими параметрами показано, что примененная в работе математическая модель адекватно описывает работу реакторов различных размеров в диапазоне объёмных скоростей синтез-газа от 2000 до 4000 ч⁻¹ и может быть использована при масштабировании установок получения синтетических жидких углеводородов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ФГБНУ ТИС-НУМ за экспериментальные данные по рентгенофазовому анализу (В.В. Аксёненко), измерению теплоёмкости (Р.Х. Баграмов) и коэффициентов температуропроводности (Д.А. Овсянников) носителей и катализаторов, а также за электронные микрофотографии высокого разрешения частиц скелетного кобальта (Л.А. Иванов).

Литература

1. *Steynberg A.P.* Fisher–Tropsch Technology / A.P. Steynberg, M.E. Dry // Elsevier Science & Technology. – 2004. – 722 p.
2. *Елисеев О.Л.* Технологии «газ в жидкость» / О.Л. Елисеев // Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. LII. – № 6. – С. 53–62.
3. *Хухрик А.В.* Синтез углеводородов из CO и H₂ на скелетных кобаль-

товых катализаторах: Дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.03 : / Хухрик Александр Владимирович. – М., 2001. – 125 с.

4. *Garciano II, L.O.* The kinetics of formation and characterizations of skeletal cobalt catalysts: Ph.D.: / Garciano II Leonito Ortega. – The University of New South Wales., 2008. – 231 p.

5. *Богословский Б.М., Козакова З.Р.* Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии. – М.: Государственное научнотехническое издательство химической литературы. – 1957. – 144 с.

6. Теоретическое и экспериментальное исследование конверсии СО и селективности по жидким углеводородам при масштабировании процесса Фишера–Тропша на гранулированном кобальтовом катализаторе / Авт.: К.О. Грязнов, В.С. Ермолаев, Э.Б. Митберг, В.З. Мордкович, В.Ф. Третьяков // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. – 2013. – В. 80. – № 11. – С. 10–17.

7. *Gryaznov K.O.* Laboratory and pilot plant fixed-bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis: mathematical modeling and experimental investigation / V.S. Ermolaev, K.O. Gryaznov, E.B. Mitberg, V.Z. Mordkovich, V.F. Tretyakov // Chemical Engineering Science. – 2015. – Vol. 138. – P. 1–8.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ ГАЗОХИМИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

В.С. Арутюнов. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Рассмотрены новые потребности, формируемые изменениями в сырьевой базе газовой отрасли, и возможные направления работ по созданию газохимических технологий, отвечающих новым условиям.

Введение

На рубеже веков в мировой энергетике и неразрывно связанных с ней нефтяной и газовой отраслей произошли серьезные изменения. XX век, безусловно, был веком нефти и нефтехимии. Обильные ресурсы нефти и относительная простота деструктивных процессов ее переработки (крекинг, пиролиз, дегидрирование, изомеризация), позволяющих широко использовать равновесные каталитические процессы, обеспечили быстрое развитие нефтехимии и ее огромную роль в мировой экономике XX века. Фактически именно доступность дешевых продуктов переработки нефти определила такие характерные черты современной техногенной цивилизации, как высокую энерговооруженность, транспортную мобильность и огромное разнообразие искусственных полимерных материалов.

На рубеже веков стало очевидно, что ресурсы жидких углеводородов ограничены, их доля в мировом энергобалансе неуклонно сокращается, и никакие альтернативные возобновляемые источники энергии неспособны обеспечить даже сегодняшние потребности мировой экономики и энергетики [1,2].

В то же время появление в первом десятилетии нового века

промышленной разработки сланцевого газа и других нетрадиционных источников газообразных углеводородов показало, что человечество все еще обладает огромными ресурсами углеводородного сырья, но, в основном, газообразного. По оценкам [1,2], эти ресурсы на два порядка превосходят традиционные – нефти и природного газа. Появление новых технологий добычи привело к резкому увеличению объема доступных ресурсов газа и снижению его цены по отношению к нефти. Это делает очень привлекательным использование природного газа не только как топлива, но и в качестве нефтехимического сырья. Благодаря огромным ресурсам газа и новым технологиям их добычи XXI век неизбежно будет веком газа, а значит и газохимии, которая должна сыграть веке такую же роль, какую сыграла в прошлом веке нефтехимия.

Газохимия по существу является нефтехимией на основе метана. Она принципиально отличается от традиционной «деструктивной» нефтехимии «конструктивной» направленностью процессов. Цель газохимии – получение из наиболее стабильной углеводородной молекулы CH_4 всей огромной совокупности более сложных и менее стабильных продуктов, производимых современной нефтехимией. Но из-за высокой химической стабильности молекулы основного компонента природного газа – метана, газохимические процессы, как правило, значительно более сложные, энерго- и капиталоемкие, по сравнению с нефтехимическими.

Современные промышленные технологии переработки природного газа в подавляющем большинстве основаны на его предварительной конверсии в синтез-газ. А традиционные технологии получения синтез-газа требуют больших затрат, интенсивных тепловых потоков; на их долю приходится до 70% всех затрат на получение метанола или GTL-продуктов. Из-за сложности тради-

ционных газохимических процессов удельные капиталовложения в них на порядок выше, чем в нефтехимии. Даже в идеальных условиях Мексиканского и Персидского заливов современные GTL технологии еще до падения цены нефти балансировали на грани рентабельности. Продукция современных GTL и CTL-технологий пока неконкурентоспособна не только с традиционной, но даже с трудноизвлекаемой нефтью [3].

Из-за огромных инвестиций и низкой рентабельности уже построенных предприятий по производству GTL-продуктов по технологии Фишера-Тропша в ближайшее время не ожидается строительства новых предприятий. Для развития газохимии необходимы принципиально новые технологии превращения природного газа в химические продукты и моторные топлива, которые позволили бы, в том числе, реализовать распределенную малотоннажную конверсию углеводородных газов в жидкие продукты непосредственно в промысловых условиях [4,5].

Основные направления создания новых газохимических технологий

В настоящее время можно представить два основных направления совершенствования газохимических процессов: повышение эффективности технологий получения синтез-газа и разработка альтернативных прямых методов превращения природного газа в химические продукты, не требующих получения синтез-газа.

Первое направление в настоящее время является главным. Исследования и технологические разработки в этой области в мире ведут десятки коллективов – от небольших исследовательских групп до крупнейших мировых инжиниринговых и нефтяных корпораций. Поскольку известные технологии получения синтез-газа методами паровой и кислородной конверсии, а также авто-

термического риформинга уже давно достигли уровня технологической зрелости, трудно ожидать достижения на их базе принципиального прорыва в получении синтез-газа. Среди наиболее популярных альтернативных направлений в разработке технологий конверсии природного газа в синтез-газ можно отметить следующие:

- окисление на керамических мембранах;
- микроканальные реакторы;
- окисление метана при миллисекундных временах контакта;
- получение синтез-газа на основе энергетических технологий;
- конверсию углеводородов в синтез-газ на основе проницаемых матриц;
- процессы на основе фильтрационного горения.

К сожалению, пока ни одно из этих направлений не достигло уровня промышленной реализации и не подтвердило свою практическую состоятельность. Ниже более подробно будет рассмотрен предложенный и разрабатываемый нами метод конверсия углеводородов в синтез-газ на основе проницаемых матриц.

Прямые методы превращения природного газа в химические продукты, не требующие получения синтез-газа, достаточно разнообразны:

- окислительная конденсация метана в этан и этилен;
- галоидирование и оксигалоидирование метана;
- прямое парциальное окисление природного газа в оксигенаты (метанол, формальдегид, этанол и др.);
- селективный окискрекинг тяжелых компонентов C_3-C_7 попутных газов (ПНГ) с получением газомоторного топлива с высоким метановым индексом;
- парциальное окисление или окискрекинг углеводородов с

последующим карбонилированием и/или олигомеризацией продуктов;

- низкотемпературное окисление алканов в присутствии хлоридов легких металлов (BCl_3 , AlCl_3);

- сопряженная окислительная конверсия этилена и метана с получением пропилена и других продуктов;

- каталитическая ароматизация метана.

Безусловным лидером по числу исследований и публикуемых работ является открытая более 30 лет назад окислительная конденсация метана в этан и этилен. Однако, несмотря на множество публикаций по этой теме и неоднократно появлявшиеся сообщения о предстоящем начале работ [6], до сих пор нет данных о реальном промышленном производстве на основе этого процесса. Галоидирование и оксигалоидирование метана достаточно старые промышленные процессы, однако круг получаемых на их основе относительно малотоннажных продуктов ограничен, а попытки создать на их основе более универсальные процессы получения крупнотоннажных продуктов пока также остаются безуспешными. Ниже будут более подробно рассмотрены наши работы в области создания альтернативных процессов конверсии природного газа на основе его некаталитического парциального окисления.

Матричная конверсия углеводородов в синтез-газ

Одно из перспективных направлений в создании более эффективных технологий получения синтез-газа – использование матричных конверторов, разработанных на основе опыта создания горелочных устройств с объемными матрицами [7]. В них используется принцип внутренней рекуперации тепла синтез-газа, полученного при парциальном окислении исходного углеводородного газа. Парциальное окисление газа в таком устройстве

протекает в газовой фазе вблизи внутренней поверхности объемной матрицы из пронизаемого для газа и достаточно термостойкого материала, например, перфорированной керамики, тугоплавких пенометаллов, подпрессованной металлической проволоки (металлического войлока, металлорезины) и других подобных материалов. Из-за интенсивного конвективного и радиационного теплообмена фронта пламени с поверхностью матрицы температура продуктов конверсии снижается примерно до 1200–1300 °С, в то время как внутренняя поверхность матрицы разогревается до 800–900 °С, и до такой же температуры доходит свежая газовая смесь, поступающая во фронт пламени. В отсутствие радиационных потерь пламени происходит «идеальное» горение, а при определенных условиях оно может происходить в так называемом «сверхадиабатическом» режиме, когда температура фронта пламени благодаря высокой степени рекуперации тепла превышает адиабатическую. Рекуперация тепла продуктов и отсутствие радиационных потерь из замкнутой полости матрицы приводят к значительному расширению пределов горения, по сравнению с хорошо известными плоскими матричными ИК горелочными устройствами и горелками открытого пламени [7]. Расширение предела горения богатых смесей позволяет создать относительно простые и компактные конверторы для некаталитической газофазной конверсии различных по составу углеводородных газов в синтез-газ [8, 9].

Испытания процесса проводились на укрупненной демонстрационной установке для работы при атмосферном давлении (рис. 1а) и на другой – при повышенных давлениях (рис. 1б) и расходе природного газа вплоть до 10 м³/ч.

Матричные конверторы позволяют проводить некаталитическое газофазное окисление углеводородных газов практически



а

б

Рис. 1. Демонстрационные установки матричной конверсии природного газа в синтез-газ, предназначенные для работы:
при атм. (рис. 1а) и при повышенных давлениях (рис. 1б) при расходах
природного газа вплоть до 10 м³/ч

любого состава при уникально низких значениях коэффициента избытка окислителя $\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4] = 0,3$ и даже ниже [10]. Результаты, полученные при использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха, обогащенного воздуха и кислорода представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры синтез-газа, полученного при матричной конверсии метана атмосферным воздухом, обогащенным воздухом и кислородом

O ₂ , %	Концентрация продуктов, %					H ₂ /CO			
	H ₂	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄		CH ₄		O ₂
21,0	22,2	3,6	0,6	47,1	0,5	13,8	1,61	97,0	95,2
21,0	23,0	3,6	0,6	48,0	0,6	14,4	1,60	96,6	95,3
21,0	23,7	3,7	0,6	45,1	1,0	14,2	1,67	94,3	95,0
24,4	25,0	3,6	0,8	45,9	0,6	15,6	1,61	97,1	94,9
25,4	19,9	3,9	1,6	49,3	1,9	12,8	1,55	91,4	90,5
25,4	19,6	4,2	1,3	49,8	1,9	12,6	1,56	91,9	92,3
47,3	27,8	4,7	0,6	29,2	9,9	19,2	1,45	74,6	97,8
47,3	33,0	3,8	0,2	31,1	6,2	20,9	1,58	83,9	99,2
60,5	32,1	3,7	0,4	20,4	8,4	23,1	1,39	81,5	98,8
100	51,8	5,5	0,2	0,5	9,2	30,3	1,71	84,1	99,6
100	53,4	5,3	0,0	0,4	7,9	30,6	1,74	86,2	100,0
100	54,0	5,2	0,0	0,4	7,2	31,2	1,73	87,0	100,0
100	51,9	5,5	0,0	0,4	9,3	30,8	1,68	84,1	99,9
100	54,5	5,1	0,0	0,3	6,4	31,4	1,74	88,4	100,0
100	53,8	5,1	0,0	0,3	7,2	31,7	1,70	86,7	100,0
100	53,0	5,2	0,0	0,4	8,0	30,9	1,72	85,9	100,0

На рисунке 2 показана зависимость концентрации основных продуктов конверсии метана от концентрации кислорода в окислителе при значении коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$.

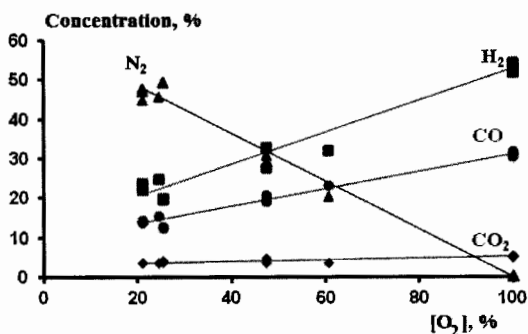


Рис. 2. Зависимость концентрации основных продуктов конверсии в получаемом синтез-газе от концентрации кислорода в окислителе при значении коэффициента избытка окислителя $\alpha = 0.34-0.36$

Зависимость концентрации основных продуктов конверсии в получаемом синтез-газе от значения коэффициента избытка окислителя α при окислении метана кислородом представлена на рисунке 3.

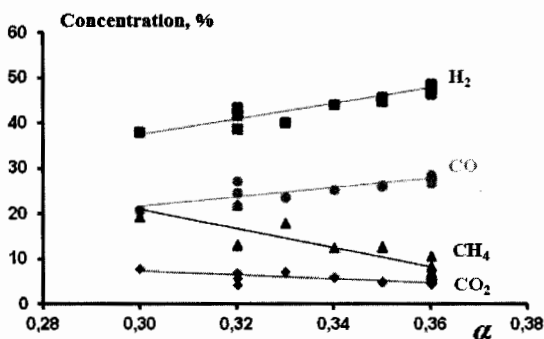


Рис. 3. Зависимость концентрации основных продуктов конверсии в получаемом синтез-газе от значения коэффициента избытка окислителя α при окислении метана кислородом

Таким образом, разработан принципиально новый тип некаталитических автотермических конверторов для превращения углеводородных газов в синтез-газ, который был успешно протестирован при окислении природного газа воздухом, обогащенным воздухом и кислородом.

Ниже перечислены основные преимущества нового типа конверторов:

1) матричные конверторы основаны на некаталитическом частичном окислении углеводородных газов в автотермическом режиме и не требуют дополнительных источников тепла или энергии;

2) они обладают очень высокой объемной производительностью, минимум в 10 раз превышающей производительность парового риформинга, что делает их очень компактными и значительно более дешевыми по сравнению с традиционными;

3) высокая объемная производительность, отсутствие катализатора и простота изготовления и обслуживания позволяют значительно снизить операционные затраты;

4) низкие капитальные и операционные затраты делают возможной экономически эффективную эксплуатацию не только крупнотоннажных, но и малотоннажных установок;

5) отсутствие катализатора позволяет конвертировать в одну стадию углеводородные газы практически любого состава и происхождения без их предварительного их фракционирования и глубокой очистки.

Главными потребителями матричных конверторов могут стать компании, обладающие низкодебетными и низкоресурсными источниками с запасами газа менее 3 млрд м³, разрабатывающие ресурсы нетрадиционного природного газа, включая сланцевый газ, а также сжигающие попутный нефтяной газ. Крайне высокие

затраты на строительство и обслуживание магистральных газопроводов и отсутствие альтернативных технологий малотоннажной конверсии природного газа в более легко транспортируемые жидкие углеводороды [3,11] делают востребованной эффективную малотоннажную конверсию природного газа в синтез-газ. В отсутствие эффективных малотоннажных GTL-технологий Всемирный банк декларирует невозможность прекращения факельного сжигания ПНГ ранее 2030 г. [12]. Матричная конверсия открывает такую возможность вкупе с распределенным малотоннажным получением водорода [13], что может сделать реальным внедрение экологически чистого водородного транспорта.

Парциальное окисление или оксикрекинг углеводородов с последующим карбонилированием и/или олигомеризацией продуктов

Среди процессов на основе парциального окисления природного газа наиболее глубоко исследовано парциальное окисление метана в метанол (ПОММ, DMTM) [14,15]. Сейчас прорабатываются аспекты технологической реализации этого процесса. Но важное значение имеет более полное использование всех продуктов парциального окисления. При парциальном окислении природного и попутного газов в области высоких давлений образуются в близких концентрациях метанол и СО, а при оксикрекинге при нормальном давлении – в регулируемых соотношениях этилен и СО. На основе этих результатов предложен альтернативный вариант газохимических GTL-технологий для конверсии газообразных углеводородов в химические продукты с высокой добавленной стоимостью [16,17]. Альтернативная схема включает некаталитическое парциальное окисление или оксикрекинг, газофазных углеводородов по отдельности или в комбинации, и последующее каталитическое карбонилирование полученных при

окислении продуктов монооксидом углерода или олигомеризацию последних. На рисунке 4 представлены блок-схема такого процесса и возможный набор получаемых при этом продуктов.

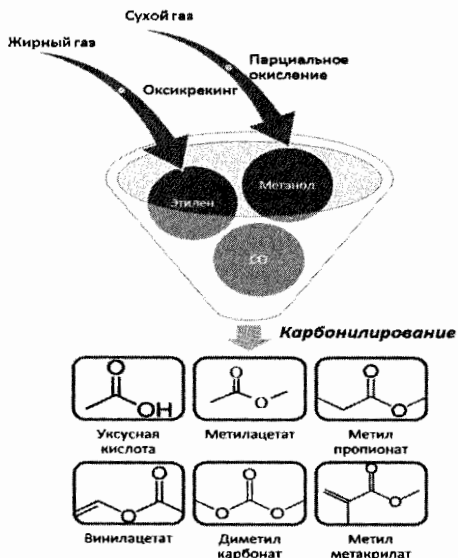


Рис. 4. Новый тип GTL-процессов на базе комплексного использования продуктов парциального окисления и окислительного крекинга

Преимуществом такой схемы является то, что большинство предлагаемых процессов карбонилирования или олигомеризации уже хорошо отработаны и освоены промышленностью. Как правило, в них применяются катализаторы на основе металлов платиновой группы, причем удельная активность этих катализаторов на 2–3 порядка превышает удельную активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Это позволяет использовать реакторы относительно небольшого размера, что заметно снижает удельные капитальные затраты при получении жидких продуктов [16].

Селективный окискрекинг тяжелых компонентов природных и попутных газов

Несмотря на все предпринимаемые усилия, проблема факельного сжигания ПНГ остается одной из острейших в мировой нефтедобыче. Из-за отсутствия рентабельных малотоннажных технологий переработки газа около 30% добываемого ПНГ сжигается – и в России, и США, а практическое решение проблемы ожи-дается не ранее 2030 г. [12]. О масштабе проблемы свидетельствует то, что объем сжигаемого в северных регионах России ПНГ сопоставим с объемом «Северного завоза» топлива (около 10 млн. т/г). В настоящее время единственный безубыточный способ утилизации ПНГ удаленных месторождений в специфических условиях российских нефтедобывающих регионов – выработка электроэнергии и тепла для собственных нужд.

Однако, использование ПНГ, не имеющего определенного стабильного состава, в качестве энергетического топлива – нетривиальная задача. Наличие в нем углеводородов от C_1 до C_7+ , реакционная способность которых отличается на порядки, затрудняет его эффективное использование в энергетике. Даже небольшая, на уровне 1% об., концентрация в попутных газах тяжелых компонентов C_3+ с низкими метановыми числами делает их склонными к детонации и не позволяет достигать номинальной мощности двигателя [18]. Поэтому производители газопоршневых двигателей (ГПД) для обеспечения работы оборудования в нормальном режиме и достижения заявленных характеристик предъявляют серьезные требования к качеству топливного газа. Наиболее важен здесь метановый индекс (MN), который для большинства типов ГПД должен превышать 65, а для некоторых и 75, и низшая теплота сгорания (Q_H) – находится в диапазоне 30–36 МДж/м³ [19].

Существующие технологии удаления тяжелых углеводородов или сепарации углеводородных газов при объемах годового потребления менее 10 млн м³/г, характерных для собственного энергопотребления на промыслах, нерентабельны. Нами была разработана иная технология, дающая возможность селективного окислительного крекинга тяжелых C₅+ компонентов ПНГ без окисления самого метана, что позволяет получать топливную смесь для энергоустановок с высоким метановым индексом и требуемой низшей теплотворной способностью [20]. На рисунке 5 представлена зависимость метанового индекса и низшей теплотворной способности получаемой при окислительном крекинге газовой смеси от концентрации добавляемого кислорода при добавлении в качестве окислителя атмосферного воздуха и кислорода. Следует отметить, что процесс протекает в достаточно мягких условиях, при температуре 700–750°С и давлении 1–3 ат [19,20].

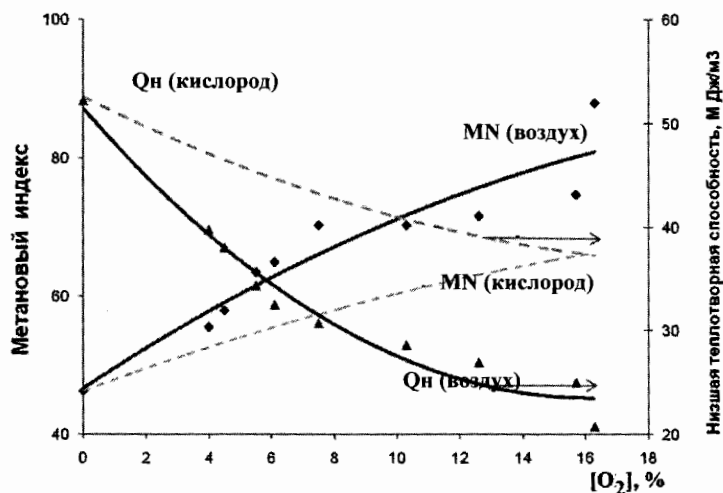


Рис. 5. Зависимость метанового индекса (MN) и низшей теплотворной способности (Q_н), получаемых при окислительном крекинге газовой смеси от концентрации добавляемого кислорода

Распределенная газохимия: ответ на новые вызовы в сырьевом и потребительском секторах

Важным аргументом для поиска новых технологических решений в газохимии, являются ведущие тенденции в мировой экономике, ее явная диверсификация, быстрое изменение структуры производства и потребления за счет сокращения затрат на логистику и транспорт. Это формирует условия, менее благоприятные для инвестиций в гигантские предприятия с заданной структурой производства и длительными сроками окупаемости. В экономике и энергетике набирает силу тенденция к распределенному производству энергии, товаров, услуг и их адресной доставке конкретному потребителю в соответствии с его запросами. При этом экономический выигрыш достигается точным соответствием качества и количества запросам потребителя, снижением риска перепроизводства и недогрузки предприятий, затрат на доставку, хранение и логистику.

Это полностью относится к распределенной малотоннажной газохимии. Только распределенная малотоннажная газохимия способна ответить на такие принципиальные вызовы, как огромное количество разнообразных по составу и дебиту распределенных и удаленных традиционных и нетрадиционных источников природного газа, непродолжительное время их жизни, постоянное изменение дебита и компонентного состава, огромные затраты на транспортировку газа. При этом распределенная малотоннажная газохимия не противостоит традиционной крупнотоннажной, а дополняет ее, позволяя превратить в реальное энергетическое и газохимическое сырье ресурсы распределенных и низкодебитных источников.

Очевидно, что распределенная малотоннажная газохимия не может быть создана на основе тех же технологических решений, что и традиционная крупнотоннажная. Так же, как в свое время

потребовались новаторские технологии для разработки новых **видов** сырья, так и малотоннажная газохимия требует принципиально новых технологических решений и подходов. Поэтому интенсивный поиск путей создания эффективных малотоннажных газохимических технологий нового поколения наблюдается сейчас во всем мире [14]. Серьезно отставая в разработке крупнотоннажных газохимических процессов, Россия имеет неплохие шансы в создании новых процессов распределенной малотоннажной газохимии. Причем не только для внутреннего рынка, но и выхода с ними на пока еще практически свободный мировой рынок этого перспективного инновационного оборудования.

Сейчас концепция распределенной генерации активно реализуется в энергетике, где на долю распределенных систем уже приходится заметная и быстро растущая часть мирового производства энергии. Необходимо приступить к разработке аналогичной концепции и для газовой отрасли, особенно для условий России, в которой вопросы логистики, инфраструктурные и климатические условия играют особенно большую роль.

Несколько лет назад Россия уже пропустила техническую революцию в газовой отрасли, связанную с разработкой новых технологий добычи сланцевого газа. В результате, она оказалась неготовой к потрясениям в мировой газовой отрасли, которые привели к обвалу газового, да и всего энергетического рынка, изменению долгосрочных планов развития отрасли и стратегической расстановки ведущих игроков в этой сфере. Хотелось бы надеяться, что и в будущем, когда научно-технический прогресс станет играть определяющую роль во всех секторах мировой энергетики, и в первую очередь в газохимии, руководители отрасли вовремя поймут это, и не упустят шанс вывести отечественную газохимию в мировые лидеры.

1. *Арутюнов В.С.* Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики. – М.: Эксмо, 2016. – 208 с.
2. *Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В.* Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо // Успехи химии. 2017. – Т.86. – №8. – С. 777–804.
3. *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 // Вестник нефтяных компаний. 2013. – №11. – С 3–12.
4. *Arutyunov V.* Low-scale direct methane to methanol – modern status and future prospects. Catalysis Today, 2013. – V.215. – P.243–250.
5. *Арутюнов В.С.* Распределенная газохимия: ответ на новые вызовы в сырьевом и потребительском секторах // Научный журнал Российского газового общества, 2017. – №2. – С. 21–26.
6. *Galadima A., Muraza O.* Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: a review, J. Ind. Eng. Chem. 37 (2016) 1.
7. *Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С.* Эффективные энергосберегающие горелочные устройства на основе объемных матриц // Газохимия. 2009. – №4(8). – С. 28–34.
8. *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.
9. *Arutyunov V.S., Shmelev V.M., Rakhmetov A.N., Shapovalova O.V.* 3D Matrix Burners: A Method for Small-Scale Syngas Production. Ind. Eng. Chem. Res. 2014. – V.53 (5), – pp.1754–1759.
10. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Шмелев В.М., Никитин А.В., Фокин И.Г., Эканов С.А., Шаповалова О.В., Тимофеев К.А.* Новый тип конверторов природного газа в синтез-газ на основе проницаемых объемных матриц // ЖПХ. – 2016. – Т.89. – Вып. 11. – С. 1450–1458.
11. *Wood D.A., Nwaoha C., Towler B.F.* Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. J. Nat. Gas Sci. Eng. – 2012. – V.9. – P.196–208.
12. End of routine gas flaring at oil production sites urged by 2030. (<http://www.ogj.com/articles/2015/04/end-of-routine-gas-flaring-at-oil-production-sites-urged-by-2030.html?cmpid=EnlDailyApril202015>)
13. *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. – №.19. – P. 14040–14046.

14. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. – М.: КРАСАНД, 2011. – 640 с.

15. *Arutyunov V.* Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process. 2014, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands. – 309 p.

16. *Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Макарян И.А.* Новые горизонты малотоннажной газохимии // Вестник РАН. – 2016. – Т.86. – №8. – С. 719–727.

17. *Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В.* Наследие Н.Н. Семенова и новое поколение газохимических процессов // НефтеГазХимия. – 2015. – №3. – С. 60–68.

18. *Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С.* Низкотемпературное воспламенение в воздухе бинарных смесей метана с алканами C_3-C_5 // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т.52. – №4. – С. 15–23.

19. *Савченко В.И., Арутюнов В.С., Фокин И.Г., Никитин А.В., Седов И.В.* Регулирование топливных характеристик жирных и попутных нефтяных газов парциальным окислением углеводородов C_2+ // Нефтехимия, 2017. – Т.57. – №2. – С.177–185.

20. *Savchenko V.I., Arutyunov V.S., Fokin I.G., Nikitin A.V., Sedov I.V., Makaryan I.A.* Oxidative conversion of wet and associated gases into fuels for power plants. J. Nat. Gas Sci. Eng., 2016. – V.31. – P.9–14.

НОВЫЙ ВЕКТОР В РАЗВИТИИ НЕФТЯНОЙ ОТРАСЛИ – ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ НПЗ С ДОМИНАНТНОГО ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

М.И. Левинбук¹, В.А. Митягин², О.Ф. Глаголева², В.Н. Котов³.

¹ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, ²АО «ВНИИ НП»,

³РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина

Большая часть добываемой в мире нефти направляется на выпуск моторного топлива, и предстоящая реорганизация рынка транспортных средств заставляет аналитиков рынка пересмотреть технологическую основу и экономику нефтепереработки. Новые тенденции рынка углеводородов в корне изменят баланс потребления нефти в нефтепереработке и нефтехимии.

Энергия

Различные регионы и государства отдают предпочтение разным видам энергоносителей. Так, в Северной Америке и странах ЕС доминирует нефть, в России – природный газ. В Китае, где отсутствуют запасы нефти и газа, используют уголь. При этом Соединенные Штаты, в зависимости от экологических требований и рынка транспортных средств, поделены на пять зон. В этих зонах производят топливо, существенно отличающееся по качеству. Так, в северных малонаселенных штатах практически не производится экологически чистый бензин. Нефть, которая поступает на переработку в эти зоны из различных регионов мира, также отличается по качеству. Соответственно, технологические схемы нефтепереработки на зональных НПЗ тоже отличаются. Таким образом, необходимость и степень очистки топлив в самих США определяется количеством выбросов на единицу площади:

плотность населения низкая – значит, можно увеличить норму выброса на один автомобиль и не тратить деньги на реконструкцию НПЗ. Важно отметить, что во главу угла ставится экологический фактор в сочетании с экономическим.

США – регулятор цен

Не секрет, что последнее время экономики стран-экспортеров нефти испытывают трудности в связи с низкими ценами на «черное золото». И виной всему, как показывает анализ, является добыча в США сланцевой нефти. Выбрасывая на внутренний рынок накопленную сланцевую нефть, США могут не закупать нефть Brent, имеющуюся на мировом рынке, – в результате цены падают, вытесняется с мировых рынков нефть из Кувейта, Африки, Ближнего Востока, Европы и др.

Таким образом, сегодня цены на нефть регулируют вовсе не страны ОПЕК, поэтому рычаг управления ценами находится в руках Соединенных Штатов. Если проанализировать данные по использованию различных углеводородов в США, то можно видеть, что до 70% их потребляет транспортный сектор. Это важно, так как мировой опыт свидетельствует: изменение структуры потребления углеводородов всегда происходит в результате перемен на рынке транспортных средств.

Эволюция двигателей и мышления

В первый раз смена транспортного уклада произошла в феноменально короткие сроки: всего за пять лет – с 1920 по 1925 годы, Соединенные Штаты практически полностью «пересели» с лошадей на автомобили, поменяв правила движения, устройство дорог и создав несколько отраслей промышленности. При этом решающую роль сыграло решение экологической проблемы – загрязнение территорий... навозом.

Сначала появились обычные двигатели внутреннего сгорания ICE, затем HEV – гибридный двигатель в разных вариантах с внешним источником plug (плугом) и без plug (плуга), далее – гибридный двигатель с электрическим питанием и, наконец, современный электродвигатель.

Для сравнения, КПД электродвигателя, с учетом затрат на производство энергии и потерь при ее передаче, в два раза превышает КПД привычного нам двигателя и составляет 23% против 10% эффективности у двигателя внутреннего сгорания (рис. 1).

Первая смена транспортного уклада произошла в 20-е годы и состоялась в феноменально короткие сроки: жители США «пересели» с лошадей на автомобили за пять лет.



Рис. 1. Общая эффективность электромобиля и автомобиля с ДВС со скважины до колеса (well-to-wheel)

По мнению экспертов, недалеко то время, когда появится двигатель, работающий на водородных топливных элементах, и станет делить рынок с двигателем на газе и на электричестве. Таким образом, потребление нефти для производства моторного топлива будет постоянно сокращаться, что связано, в первую очередь, с решением экологических проблем – ростом выбросов продуктов сгорания углеводородного топлива.

Так, норма выбросов углекислого газа для традиционных ДВС составляет 130 граммов на километр пути, для выработки энергии из газа на то же расстояние – 50 граммов на километр, а для ветряной станции – стремится к нулю (рис. 2).



Рис. 2. Выбросы CO_2 электромобиля и автомобиля ДВС

В то же время угольная генерация электроэнергии выбрасывает 130 граммов CO_2 на километр пути, но доля угольных электростанций в мире невелика и неуклонно сокращается (диаграмма 1), а доля возобновляемых источников растет.

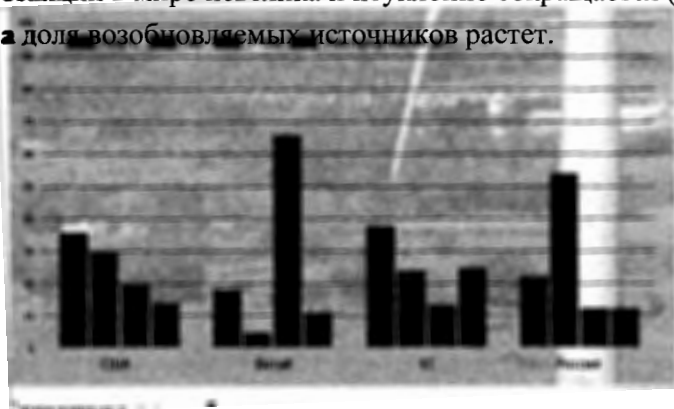


Рис. 3. Структура потребления энергоносителей в различных регионах мира (2014 г., %)

*Альтернативная энергия: ядерная, гидро- и возобновляемая.

Из российских компаний лишь «АвтоВАЗ» заявил о планах выпуска машины с электродвигателем. Тестирование прототипов модели LadaVesta начато в 2017 году.



Так, по состоянию на 2017 год в США на возобновляемую энергию приходится 23% генерации, в Германии 50%, а Япония полностью перейдет на возобновляемые источники к 2030 году.

Двигателем этого процесса, очевидно, является экологическое мышление населения и правительств, хотя, в конечном итоге, речь идет о перевороте в экономике и существенном изменении качества жизни.

Главными индивидуальными причинами покупки электромобиля стала не экономия (сейчас он в 2 раза дороже обычного), а престижность, желание опередить время и стремление дышать чистым воздухом. Дополнительным эффектом от перехода на эксплуатацию альтернативных двигателей в РФ становится массовое использование беспилотных авто (с водородными и электрическими двигателями), которое на 30% увеличит загрузку действующего автотранспорта, а это, в свою очередь, уменьшит транспортные пробки.

100% автомобилей с ДВС будут вытеснены с транспортного рынка до конца 2050 года, а 50% – до конца 2030 года.

Заправка

Единственная причина, долгое время тормозившая замену двигателей внутреннего сгорания электрическими – отсутствие инфраструктуры заправочных станций. Полная замена всех заправок – весьма затратное мероприятие, однако после принятия решения о сохранении заправочных станций при оснащении их дополнительными функциями для зарядки гибридных двигателей и аккумуляторов – проблема была частично решена. Если традиционная заправка бензином/дизелем и менее традиционная – водородом – занимает 5 минут, то зарядить свое авто ночью от заземленной розетки можно за 4 часа, на заправочной станции с помощью кабеля – за 20 минут. Заменить аккумулятор (как это делается на электробусах в Москве) можно за 2 минуты, а беспроводная индукционная зарядка аккумулятора потребует 2 и более часа (табл. 1).

Таблица 1

Инфраструктура разных типов зарядных станций

Источник энергии	Бензин / дизель	Водород	Аккумулятор		
Описание	Классическая заправка бензином или дизелем	Заправка водородом (схожа с заправкой метаном)	Зарядка на электростанции при помощи кабеля	Замена на батарею с полной зарядкой на специальной станции	Беспроводная зарядка аккумулятора
Необходимое время	5 мин.	5 мин.	4–8 ч. (долгая) 20–30 мин. (быстрая)	2 мин.	2–8 ч.
Тип авто	ICE HEV PHEV	FCEV	PHEV BEV	BEV (со спец. функцией)	BEV (со спец. функцией)

Россия: первые шаги

19 января 2016 года Владимир Путин подписал указ о модернизации российской автомобильной промышленности с целью

организации выпуска электромобилей. Согласно этому указу, индустриальный выпуск новых моделей должен быть освоен, а инфраструктура для эксплуатации запущена в стране – к 2025 году.

Задача правительства – сделать электрический транспорт привлекательным и доступным для среднего российского потребителя.

Одним из стимулов будет продолжение политики нулевых импортных пошлин на машины с электрическим двигателем, которые подтверждены в конце 2016 года.

Так, в 2015 году покупатели из России приобрели 82 электромобиля Tesla Model S, 27 автомобилей Mitsubishi i-MiEV и 26 электромобилей Nissan Leaf.

1 ноября 2016 года вступило в силу постановление правительства, позволяющее стандартным бензоколонкам эксплуатировать зарядные устройства для электромобилей. К 2017 году в России эксплуатировалось 100 автозаправок для электромобилей: в Москве, Казани, Санкт-Петербурге, Рязани и других городах. Rosseti, российский межрегиональный поставщик электроэнергии, планирует построить к 2018 году 1000 станций зарядки по всей России. Обсуждается возможность разрешить электромобилям передвижение по полосе, предназначенной для общественного транспорта – по опыту Норвегии и других стран.

Сроки

Согласно прогнозам все автомобили, оснащенные двигателями внутреннего сгорания, будут вытеснены до конца 2050 года, половина их уйдет с рынка уже до конца 2030 года (рис. 6).

Два вида гибридных автомобилей снизят потребление двигателей ДВС, а электрический и водородный – будут доминировать, что приведет к снижению использования нефти для произ-

водства моторного топлива в 2025 году на 20%, в 2030 году на 50% и далее по нарастающей.

По альтернативному консервативному сценарию, в 2025 году на «чистое электричество» перейдут не менее 10% машин, а 90% легковушек будут по-прежнему оснащаться двигателями внутреннего сгорания.

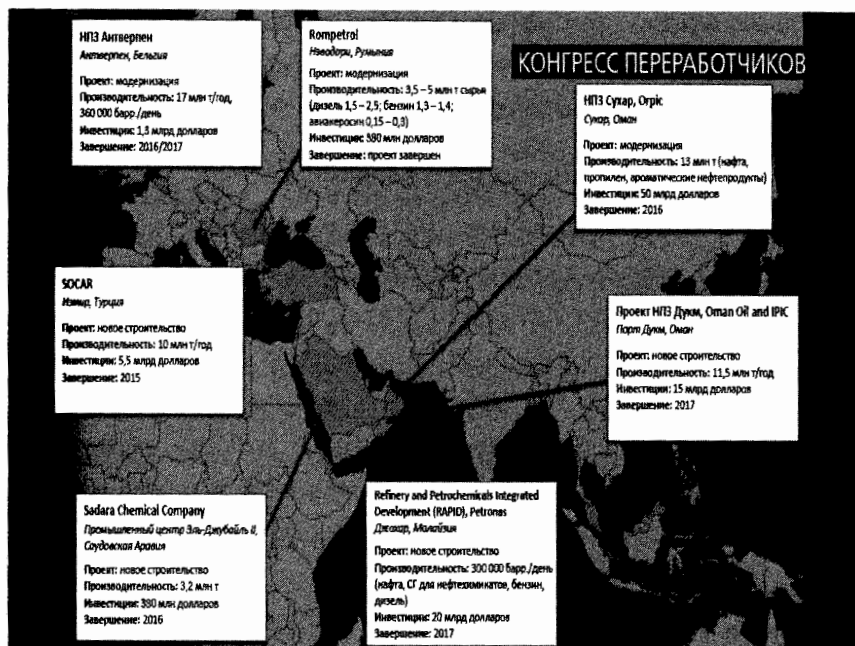


Рис. 5. Международные проекты по интеграции нефтепереработки и нефтехимии

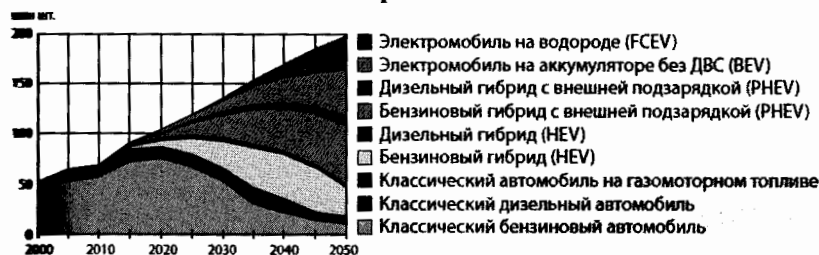


Рис. 6. Прогноз развития мирового рынка автомобилей до 2050 года, млн. шт

В то же время, производительность электрических и одновременно автопилотируемых машин с различными двигателями оказывается в несколько раз выше, чем у машин с ДВС и с водителем за рулем, т.к. они не простаивают и движутся по оптимальным маршрутам, координируя движение между собой. Это значительно сократит общее число автомобилей на дорогах.

Снижение добычи и переработки нефти отразится на экспорте и доходах сырьевых экономик, российской в частности, на стоимости нефти на мировых торговых площадках.

Доля электромобилей

По данным Hybridcars.com, по количеству зарегистрированных электромобилей лидируют США с 310 тыс. электрокаров на дороге. Далее следует Китай со 157 тыс., Япония занимает третье место со 121 тыс. Норвегия в 2015 году установила рекорд по количеству электромобилей на дороге в европейской стране, зарегистрировав около 66 тыс. электромобилей, отобрав пальму первенства у Голландии, которая зарегистрировала в том же году 61 тыс. электромобилей. 17,5% всех автомобилей, проданных в Норвегии в 2015 году, были электрическими, по сравнению с 12,5% в 2014 году. Помимо обычных предпочтений, Норвегия позволяет электромобилям передвигаться по выделенной полосе общественного транспорта. Среди ведущих продавцов в Норвегии – BMW i3, Tesla Model S, Renault Zoe, Nissan Leaf и электрический Volkswagen Golf.

Оргвыводы

Как быть России в условиях складывающейся новой конъюнктуры мирового нефтяного рынка? Выход один – активизировать конкурентное развитие нефтехимии, как это уже сделали многие зарубежные страны (рис. 5).

Новым девизом нефтяной отрасли РФ должно стать импортозамещение оборудования и технологий (рис. 4, 5), а также экспортзамещение нефти на продукты нефтехимии с высокой добавленной стоимостью. Благо для реализации этого плана в России есть достаточно дешевое сырье — нефть. Развитие нефтехимии сегодня сдерживается себестоимостью нефтепереработки, но имеются пути снижения себестоимости нефтехимического сырья.

Сегодня в РФ до 70% всей перерабатываемой нефти, как и в США, идет на производство сжигаемых бензина и дизельного топлива, поэтому главной задачей нефтепереработки должно стать получение высококачественных компонентов для использования их как полуфабрикатов сырья для нефтехимии.

Сокращение потребления бензина и дизельного топлива в транспортном секторе должно привести к пересмотру программы модернизации нефтеперерабатывающих комплексов России. Кроме того, проект «Энергетической стратегии России на период до 2035 года» должен быть скорректирован. Современные реалии диктуют новую стратегию развития нефтепереработки в РФ, направленную, прежде всего, на снижение себестоимости сырья для нефтехимии, которое должно стать экспортным продуктом взамен сырой нефти.

В нефтепереработке у России достаточно сильные позиции: технологии получения ксилоловой фракции, глубокий паровой крекинг, открывающий возможность получения пропилена, этилена, бутенов и других олефинов (рис. 7) на уже используемых на НПЗ в режиме промышленной эксплуатации установок (FCC) с лифт-реактором и микросферическим катализатором. К другим установкам можно отнести, например, оборудование действующего процесса каталитического крекинга (movingbead) 43–102.

Сопоставление схем оборудования с шариковым катализатором установок 43–102 (РФ) и «Сокони-вакуум» (США) представлено на рисунке 8. Данные установки технологически могут перерабатывать вакуумный газойль в бензин и дизельную фракцию, а также трансалкилированием, диспропорционированием и изомеризацией ксилольных фракций в ценные промежуточные продукты нефтехимии.

Таким образом, все действующие технологии каталитического крекинга (ТСС и FCC) могут превышать различные нефтяные фракции в дополнительное сырье для нефтехимии, что существенно снизит себестоимость интермедиатов для нефтехимии, а также улучшить качество конечных продуктов и сократить время ввода данных технологий.

Анализ технологий нефтепереработки (рис. 7) показывает, что конкурентный потенциал технологий есть у российских установок FCC, по сравнению с западными аналогами.

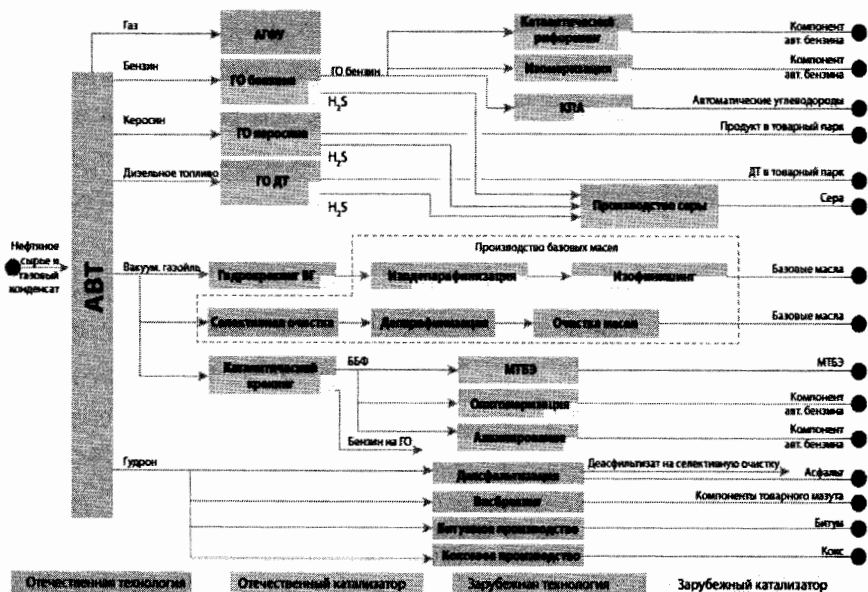


Рис. 7. Технологии и катализаторы нефтепереработки

На рисунке 8 приведены установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора, позволяющие перерабатывать на них вакуумный газойль в бензин и дизельное топливо, а также ксилолы в сырье (полуфабрикаты) для нефтехимии.

Анализ технологий ТСС западных и российских НПЗ показывает существенное преимущество западных ТСС, по сравнению с российскими, в достижении высокого значения отношений кат/сырье при одинаковой скорости циркуляции катализатора через реактор.

1950-1960 гг.

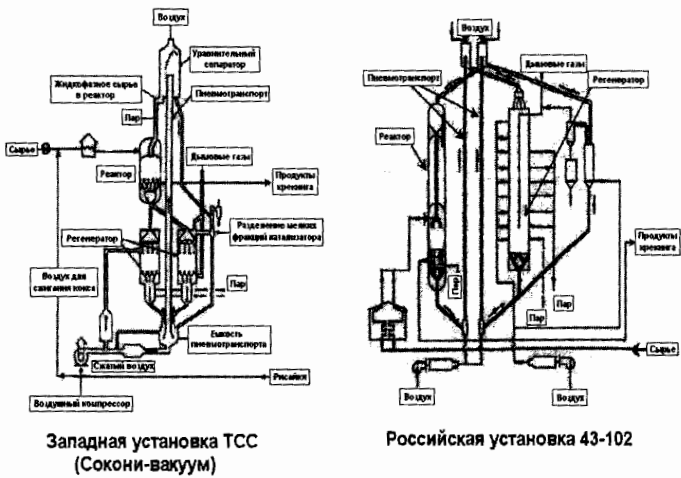


Рис. 8. Установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора

Дальнейшее сокращение добычи и переработки нефти в мире пагубно отразится на экспорте и доходах российской экономики.

НПЗ, где есть каталитический крекинг, имеют колоссальное преимущество перед другими заводами, так как легко могут быть модернизированы для получения нефтехимического сырья.

Пробиться на рынок нефтехимической продукции значительно сложнее: там позиции России слабее (рис. 9), а модернизировать нефтепереработку с целью получения сырья для нефтехимии с более низкой себестоимостью – вполне реально.

К сожалению, приходится признать, что выбранная несколько лет назад стратегия модернизации российской нефтепереработки, направленная на выпуск бензина Евро-4 и Евро-5, в основном, была ориентирована на снижение содержания в топливах серы и ароматических углеводородов, т.е. перспективно не проработана.

Такая стратегия в Евросоюзе в свое время была мотивирована вовсе не заботой об экологии, ее целью было получение максимальных объемов качественного автомобильного топлива при минимальных объемах закупаемой нефти. Это оправдано при высокой цене на нефть, но сегодня, когда цена на нефть падает, такая стратегия наносит вред экономике России.

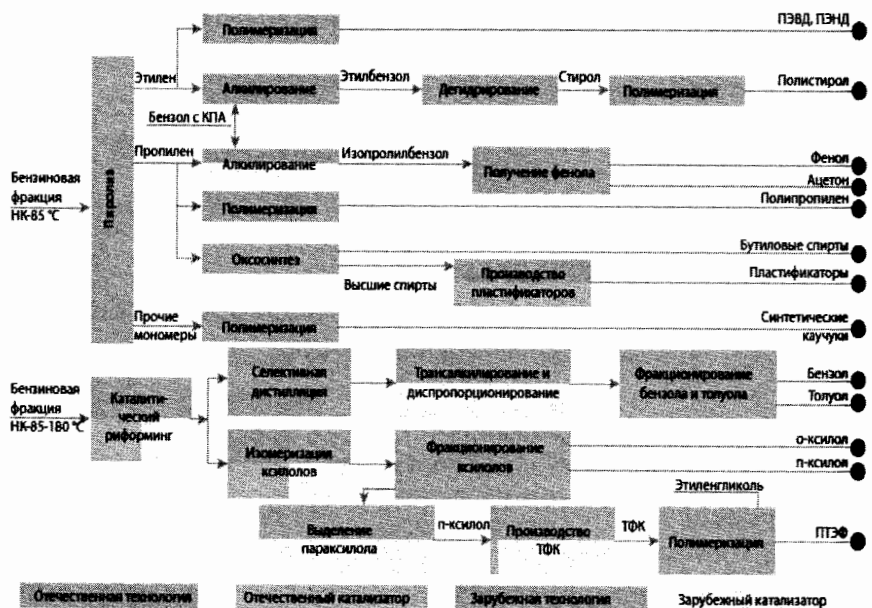


Рис. 9. Технологии и катализаторы нефтехимии

Потрачены миллиарды долларов на зарубежные технологии, эксплуатируя большое количество собственного оборудования, и это в то время, когда снижается не только стоимость нефти, но и объемы ее потребления для производства моторного топлива.

Только переориентация мощностей нефтепереработки на выпуск сырья и полупродуктов для нефтехимии без прироста мощностей первичной переработки нефти позволит России сократить финансовые потери за счет глобальных изменений на рынке автомобильного транспорта и падения цен на нефть. Это видно при рассмотрении операционных условий эксплуатации установок кatalизаторов с разным технологическим оборудованием (табл. 2).

Таблица 2

Операционные условия эксплуатации установок и кatalизаторов

Показатели	XylenePlus tm	TCC (Sokony Vakuum)	43-102
Catalist/oil ratio (wt/wt)	1-2	4-5	2
	Ксилольная фракция	Вакуумный газойль	
T (°C)	454-538	520	460
VHSV (h ⁻¹)	0,7-1,7 (WHSP)	3,0	0,7-1,5
Feedstock	A7-A9		
Pressure	1,1-1,3		
Conversion	30-45		

В таблице 3 представлены кatalизаторные фабрики в РФ и действующие установки крекинга 43–102, эксплуатирующие шариковые кatalизаторы. Эти установки (10 шт) можно использовать в конверсии ксилолов для получения высококачественных полупродуктов нефтехимии.

В условиях, когда конечной целью модернизации автомо-

бильной промышленности в РФ является расширение производства конкурентных двигателей, альтернативных ДВС, ранжирование последующих шагов роста производства сырья для нефтехимии – это создание:

1) временной группы-1 для научно-исследовательских расчетов по анализу имеющегося потенциала дополнительных мощностей в установках FCC, термофор, а также ксилольной фракции в риформатах на предмет их облагораживания в интермедиаты нефтехимии на действующих катализаторах и оборудовании НПЗ, что позволит существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты исходя из расчета затрат при демонтаже и новом строительстве оборудования установок 43–102;

2) временной группы-2 для научных и проектных разработок с целью использования действующего оборудования каткрекинга для установок типа 43–102 в реакциях:

- трансалкилирования бензола алкилбензолами;
- диспропорционирования толуола в ксилолы и бензол;
- изомеризации ксилолов;
- диспропорционирования диэтилбензола в бензол и этилбензол.

Кроме того, предполагается цикл исследований по поиску режимов эксплуатации старых установок 43–102 и новых установок FCC с микросферическим катализатором с целью увеличения выходов этилена, пропилена, а также олефинов C_4 – C_5 соответственно для роста производства сырья нефтехимии в сравнении с увеличением выходов бензиновых фракций на данных установках;

3) временной группы-3 для внедрения на НПЗ технологических разработок процессов для получения дополнительного сырья для нефтехимии на базе устаревших и частично модернизированных установок крекинга типа 43–102.

**Перечень действующих установок каталитического крекинга с движущимся слоем катализатора в РФ
средняя единичная мощность по сырью 300 тыс.т/год**

Компания	Город	Тип	Количество установок на начало 2016, шт.	Поставщик катализатора каталитического крекинга	Количество рабочих установок на данный момент, шт.	Сырье	Расход катализатора, т/сут.	Расход катализатора, т/год	Предполагаемый расход катализатора установок Самары, т/сут	Предполагаемый расход катализатора установок Самары, т/год
Роснефть	Самара	43-102	3	Установки на данный момент не работают	0	ВГО	0	0	3	1100
Роснефть	Сызрань	43-102	2	ООО "Ишимбайские катализаторы", г. Ишимбай	2	ВГО	2	700		
Роснефть	Новокуйбышевск	43-102	2	ООО "Ишимбайские катализаторы", г. Ишимбай	2	ВГО	3,6	1300		
Газпром	Салават	43-102	2	ООО "Скат3", г. Салават	2	ВГО	3,6	1300		
Лукойл	Пермь	43-102	1	ООО "Ишимбайские катализаторы", г. Ишимбай	1	ВГО	2	700		
Итого:			10		7		11,2	4000	3	1100

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – НОВЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ РЕАКЦИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ

О.Л. Елисеев. Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН

Общие сведения о ионных жидкостях

Ионные жидкости (ИЖ) – вещества, в расплавленном состоянии состоящие из ионов. Однако термин означает не всякое такое вещество, а лишь достаточно низкоплавкое, с температурой плавления ниже 100 °С. Употребляется еще термин «низкотемпературные ионные жидкости», которые застывают при отрицательных температурах. По химической природе ИЖ – это соли органических катионов, как правило, несимметричной структуры, затрудняющей кристаллизацию.

Их историю принято отсчитывать от работы академика Петербургской Академии наук Пауля Вальдена, более известного по трудам в области стереохимии, в частности, открытому им «вальденовскому обращению» стереоизомеров. Однако, Вальден работал и во многих других областях, в частности, в электрохимии.

Для проведения экспериментов по электропроводности расплавов солей он синтезировал ряд органических солей, например, нитрат этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$. Удивительным образом эта соль плавится уже при 12 °С. Вальден опубликовал свои результаты в 1914 г. (рис. 1).

Наблюдение Вальдена не получило быстрого развития, а низкоплавкие соли долгое время оставались скорее химическим курьезом, чем полезными веществами. самого термина «ионная жидкость» тогда не существовало. Только через 20 лет, в 1934 г. был сделан следующий шаг в их применении: швейцарский химик Charles Graenacher обнаружил, что галоидные соли некото-

азотистых оснований, в частности, хлориды 1-этил- и 1-спиридиния, растворяют целлюлозу при температуре не-ко выше 100 °С, и запатентовал свое открытие. А в 1948 г. запатентован метод нанесения алюминиевых покрытий с использованием хлоралюминатных ИЖ.

Еще долгое время работы по использованию ИЖ в химии и биологии были единичными, пока в 1992 г. Уилкс и Заворотко опубликовали методы получения ряда новых низкоплавких солей 1,3-замещенными имидазолиевыми катионами, отличавшихся устойчивостью к воздуху и влаге. Благодаря этому работать с такими соединениями стало значительно проще, и их стали интенсивно исследовать в самых разных областях. В 2000-е начался необычный рост работ, посвященных ионным жидкостям – 2000 статей в 2006 г. и около 250 патентов.



Известия Императорской Академии Наук. — 1914.
(Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St.-Petersbourg).

Ueber die Molekulargrösse und elektrische
Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze.

(Mit 3 Figuren).

Von P. Walden.

Im Nachstehenden will ich meine Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit und die aus den Kapillaritätskonstanten abgeleiteten Molekulargrösse einiger organischen Ammoniumsalze mitteilen. Gewählt wurden wasserfreie Salze, welche bei relativ niedrigen Temperaturen, etwa bis zu 100° C. schmelzen. Diese niedrigen Schmelztemperaturen engten die Möglichkeit einer Wärmespaltung sowohl des Solvens, als auch des gelösten Salzes in der Salzschnmelze ein; sie eröffneten daher die Reproduzierbarkeit der bisher nur bei hohen Temperaturen, in den Schmelzen der wasserfreien Mineralsalze gemachten Beobachtungen bei niedrigen Temperaturen; sie boten die Möglichkeit dar, mit Hilfe der für gewöhnliche Temperaturen gebräuchlichen Methoden und Apparate alle Messungen durchzuführen. Die Verhältnisse in diesen niedrig schmelzenden Salzen näherten sich daher den Versuchsbedingungen, wie sie für die gewöhnlichen wässrigen und nichtwässrigen Lösungsmittel eingehend erforscht worden sind und durch die osmotische Theorie van't Hoff's und die elektrolytische Dissoziationstheorie von Arrhenius beherrscht werden.

1. Пауль Вальден и его статья о низкоплавких органических солях

Рассмотрим подробнее строение ионных жидкостей. Необходимым условием низкой температуры плавления является наличие объемного и по возможности несимметричного органического катиона с делокализацией заряда. В основном это катионы рядов тетраалкиламмония и фосфония, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния. Катионы обычно однозарядны, хотя есть примеры и поликатионных ионных жидкостей, а также цвиттер-ионных. Заряд, «размазанный» по большому катиону, делает его более устойчивым, а низкая симметрия не позволяет веществу легко кристаллизоваться. Анионами могут быть галогениды – как правило это хлорид и бромид, а также нитрат, ацетат, сульфонаты, сульфонилимиды. Наиболее популярны комплексные анионы тетрафторборат и гексафторфосфат. Описаны также ИЖ с комплексными галогенидами Sb, As, Zn, Cu и с карбонильными анионами Fe, Co и Mn (рис. 2).

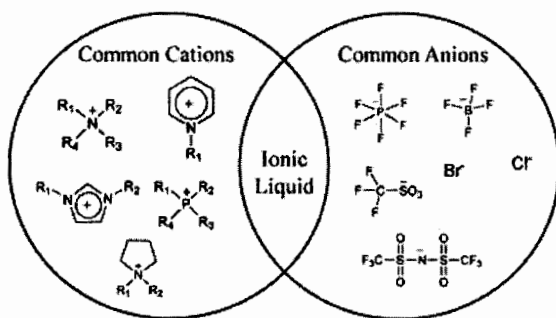


Рис. 2. Катионы и анионы ИЖ

Отдельный класс представляют бинарные ИЖ, получаемые смешением четвертичного галогенида с хлоридом металла, обычно $AlCl_3$. Их называют хлоралюминатными.

Основой для приготовления ИЖ является кватернизация оснований с алкилгалогенидами, трифлатами, тозилатами. Полу-

ченные четвертичные соли зачастую уже являются ИЖ, плавясь ниже 100 °С. Для получения ИЖ с другими анионами проводят реакции ионного обмена с кислотой или солью. Описано также использование ионообменных смол для этой цели. Если ИЖ гидрофобна, как например гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, ионный обмен ведут в воде. Однако, для водорастворимых ИЖ такой способ не подходит. Общим методом является обменная реакция с солями серебра, когда нерастворимый галогенид последнего выпадает в осадок. Однако этот метод дорог. Для получения водорастворимых ИЖ разработаны методики ионного обмена в хлористом метиле и ацетоне. Оба реагента образуют суспензию, которая при длительном перемешивании превращается в раствор ИЖ, а натриевая соль выпадает. После этого раствор упаривают и получают чистую ИЖ.

Надо отметить, что очистка ИЖ традиционной перегонкой невозможна – они практически не испаряются. Поэтому реагенты для приготовления должны быть чистыми, а в процессе кватернизации нужно не допускать перегрева и сопутствующего осмоления.

Помимо очевидного физического свойства – низкой температуры плавления, ИЖ обладают рядом нетривиальных и полезных качеств. В силу ионной природы им свойственна высокая электропроводность. Уникальным качеством является близкое к нулевому давление паров. Это значит, что ИЖ практически не испаряются вплоть до температуры их разложения. Таким образом, ИЖ имеют широчайший диапазон жидкого состояния, 300 °С и выше, что позволяет проводить множество химических реакций, в том числе высокотемпературных, а также не опасаться загрязнения атмосферы парами растворителя. Затем продукты можно отделить упариванием. Большинство ИЖ не горит, что важно для

безопасности. Они термически стабильны. Химическая стабильность ИЖ зависит от состава. Наибольшей стабильностью обладают ИЖ с катионами 1,3-диалкилимидазолия и анионами BF_4 , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$. Галогениды менее устойчивы, как и соли тетраалкиламмония, склонные к расщеплению по Гофману при температурах около 200 °С. Гексафторфосфаты в водной среде могут гидролизываться с отщеплением HF .

Полярность ИЖ обуславливает хорошие растворяющие свойства ко многим ковалентным и ионным соединениям, включая металлокомплексы и некоторые соли. В то же время ИЖ не смешиваются с неполярными сольвентами, а некоторые из них гидрофобны. К примеру, можно составить трехфазную смесь циклогексан – вода – $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ (рис. 3).

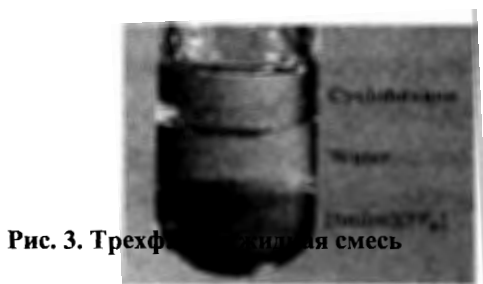


Рис. 3. Трехфазная смесь

Бинарные ИЖ обладают высокой льюисовской кислотностью, а добавление кислоты Бренстеда придает им суперкислотные свойства. Это позволяет использовать их не только как растворители, но и катализаторы ряда реакций.

Температура плавления имидазолиевых ИЖ находится в сложной зависимости от длины алкильной цепи с выраженным минимумом. В этом ряду есть вещества, жидкие при комнатной и даже отрицательной температуре. Природа катиона также влияет на температуру плавления, хотя и в меньшей степени (рис. 4).

Важнейшее качество ИЖ – тонкая «настройка» их свойств введением аниона и особенно катиона. Возможности химической модификации здесь безграничны. В настоящее время доступно около 300 ИЖ, при том что в лаборатории их можно приготовить, используя множество реагентов. Для сравнения, обычных растворителей в промышленности используется около 600.

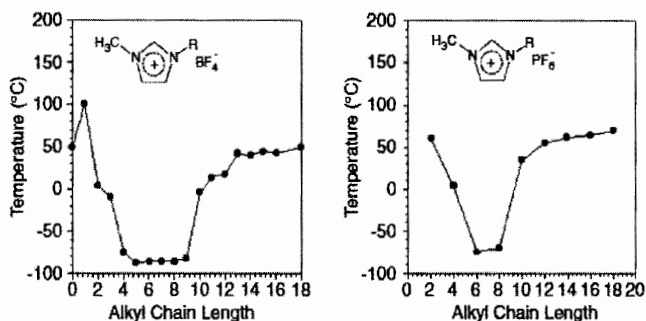


Рис. 4. Температура плавления имидазольевых ИЖ в зависимости от длины алкильного заместителя

Плотность большинства ИЖ несколько выше 1, а вязкость довольно высока, хотя и падает с температурой. Теплоемкость и теплопроводность распространенных ИЖ не слишком высоки и близки к традиционным ароматическим растворителям. Многие ИЖ проявляют поверхностно-активные свойства, существенно снижая поверхностное натяжение.

Анион, в основном, определяет «химические» свойства ИЖ, в частности основность. Смешиваемость ИЖ с водой также определяется анионом. По координирующей силе аниона ИЖ делятся на основные, нейтральные и кислые. Яркий пример влияния аниона на протекание химической реакции приведен в работе Седдона и сотрудников (рис. 5).

Бинарные ионные жидкости имеют температуру плавления, сложным образом зависящую от содержания кислоты Льюиса.

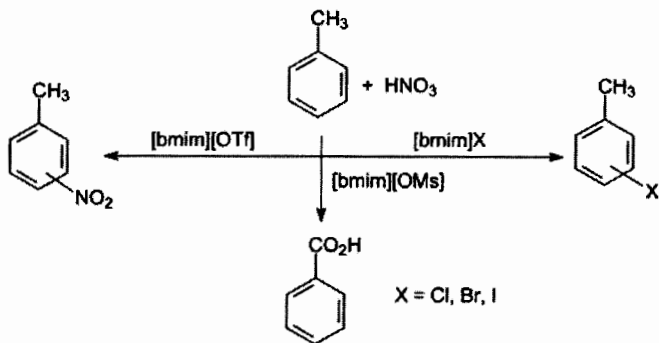


Рис. 5. Влияние аниона ИЖ на направление реакции толуола с азотной кислотой, по работе M.J. Earle, S.P. Katdare, R. Seddon, Org. Lett. 2004, 6 (5), 707

Так, при смешении N-этилпиридиний бромид с $AlCl_3$ минимумы $T_{пл}$ достигаются при соотношении компонентов 1:2 и 2:1. Эта смесь жидкая при температуре ниже комнатной в узком диапазоне состава (рис. 6). У имидазолиевых ИЖ этот диапазон гораздо шире. Их анионы – моно- и полиядерные – находятся в равновесии, в зависимости от содержания $AlCl_3$ (рис. 7).

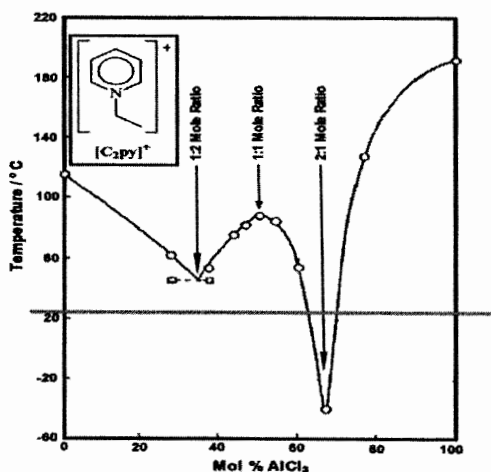


Рис. 6. Фазовая диаграмма $[C_2Py]Br-AlCl_3$

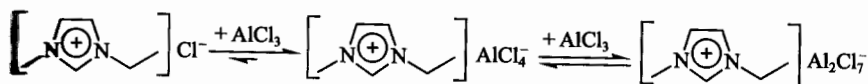


Рис. 7. Ионные равновесия в бинарных ИЖ с AlCl_3

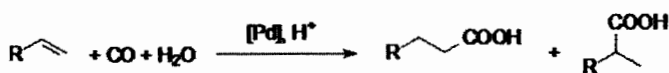
Бинарные ИЖ с мольной долей AlCl_3 0.5 относят к нейтральным. Если содержание AlCl_3 выше, ИЖ кислая, ниже — основная. Введение кислоты Бренстеда придает этим ИЖ суперкислотность, причем функция кислотности Гаммета H_0 достигает значения -18 . Благодаря своей кислотности хлоралюминатные ИЖ исследованы как среды и катализаторы для кислотно-катализируемых реакций. К сожалению, они чувствительны к воздуху и воде, а также несовместимы со многими растворителями, в том числе, спиртами и ацетоном.

В Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского систематически исследовали реакции каталитического карбонилирования органических соединений в среде ионных жидкостей. Каталитическое карбонилирование — класс реакций соединений различной природы с монооксидом углерода и сореагентами (вода, спирты, амины и т.д), требующих введения карбоксильной группы в молекулу субстрата. Таким образом, карбонилирование позволяет получать карбоновые кислоты и их производные (сложные эфиры, лактоны, амиды и др.).

Карбонилирование этилена

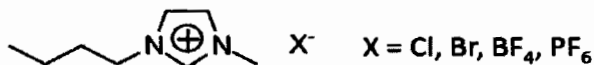
Каталитическое карбонилирование олефинов приводит к алифатическим карбоновым кислотам и их производным (эфирам, амидам). Немаловажным достоинством карбонилирования олефинов по сравнению со стехиометрическими методами введения карбонильной группы является 100%-ная атомная эффективность — побочных продуктов в реакции не образуется.

Было изучено гидроксид- и метоксикарбонилирование этиловых высших линейных олефинов и стирола в среде различных ИЖ. Катализатором этих превращений служат соединения палладия и родия, необходим также кислый промотор (рис. 8).



$R = H, \text{Alk}, \text{Ph}$

Среда проведения реакции – ионная жидкость:



$N(C_4H_9)_4Cl$ ТВАВ

$N(C_4H_9)_4Br$ ТВАС

Рис. 8. Гидроксикарбонилирование олефинов в среде ИЖ

Карбонилирование этилена в присутствии воды или спиртов приводит к пропионовой кислоте и ее эфирам. Мы впервые исследовали эту реакцию в среде ионной жидкости – расплава тетрабутиламмоний бромид (ТВАВ). Соединения родия проявляют умеренную активность, а наибольший выход пропионовой кислоты был получен в присутствии соединений палладия. Обнаружена важная особенность: фосфиновые комплексы этих металлов менее активны, чем простые соли, взятые в качестве каталитических предшественников. На диаграмме показано число оборотов для ацетата палладия и стандартного фосфинового комплекса $PdCl_2(PPh_3)_2$ – разница почти в четыре раза, для хлорида родия и $RhH(CO)(PPh_3)_3$ – более чем в семь раз. Таким образом, «безлигандный» Pd в расплаве ТВАВ оказался активным катализатором

карбонилирования этилена и, как будет показано дальше, других субстратов (рис. 9).

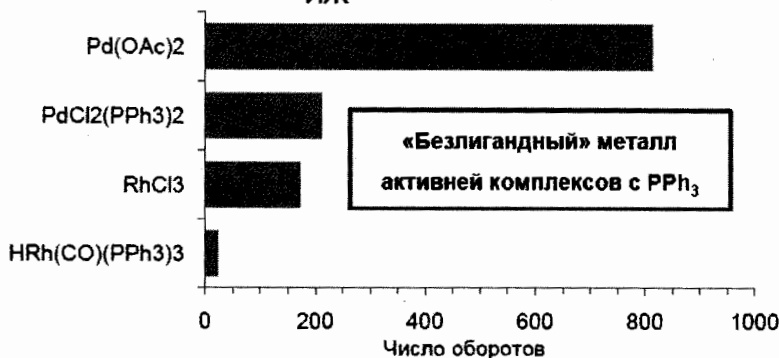
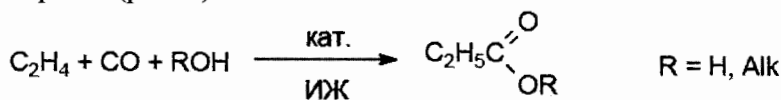


Рис. 9. Активность различных катализаторов гидроксикарбонилирования этилена в среде ТВАВ. $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = P_{\text{CO}} = 1$ МПа, T 130°C, 2 ч

Кроме воды, в качестве сореагентов можно использовать различные спирты, получая сложные эфиры. При этом активность катализатора линейно зависит от температуры кипения сореагента. По-видимому, концентрация низкокипящих спиртов в жидкой фазе при температуре реакции является определяющим фактором. Третбутиловый спирт, однако, эфира вообще не образует. Очевидно, причина тому – пространственные ограничения, обусловленные объемным третбутильным радикалом. Оптимальная температура реакции – 130°, число оборотов снижается, отмечается выпадение Pd-черны.

Карбонилирование высших олефинов

Гидроксикарбонилирование додецена-1 дает тридекановую кислоту и ее изомеры, образующиеся из-за несимметричности молекулы и миграции двойной связи. Активность соединений Pd в ионных жидкостях разной природы существенно различается. В среде ТВАВ активны простые соли – хлорид и ацетат палладия, а

также Pd-комплексы со слабо координирующими лигандами. Система остается гомогенной, выпадение Pd-черни не происходит. Трифенилфосфиновый комплекс Pd менее активен, а комплекс с бидентатным лигандом dppe дает совсем низкий выход кислот. По-видимому, сильно координирующие фосфины замедляют реакцию вследствие конкуренции с субстратом и CO за места в координационной сфере Pd.

В среде тетрабутиламмоний хлорида (TBAC) при отсутствии стабилизирующих фосфиновых лигандов Pd выпадает в виде черни, соответственно выход жирных кислот низкий. Высокий выход обеспечивается только в присутствии стабилизирующего Pd трифенилфосфина. В бутил-метилимидазолиевых ионных жидкостях выход кислот низкий для всех катализаторов.

Доказано, что другие ВЖК можно получать карбонилированием соответствующих олефинов в расплаве TBAB. Терминальные олефины активнее внутренних, что видно на примерах октена-1, октена-2 и тетрадецена-7. Это объясняется стерическими ограничениями у двойной связи (табл. 1).

Таблица 1

Гидроксикарбонилирование олефинов в присутствии Pd(OAc)₂ в расплаве TBAB. Pd:промотор:субстрат = 1:40:200, P_{CO} = 5 МПа, T 110 °C, 2 ч

Олефин	Промотор	Конверсия, %	Выход кислот, %
Гептен-1	HCl	100	91.1
Октен-1	HCl	100	88.4
Октен-2	HCl	86.2	81.9
Нонен-1	HCl	98.6	91.1
Децен-1	HCl	99.7	90.5
Децен-1	TsOH	98.6	86.0
Гексадецен-1	HCl	97.4	88.9
Тетрадецен-7	HCl	61.8	57.2
Тетрадецен-7	TsOH	55.3	49.5
Циклогексен	TsOH	100	90

На микроснимках реакционной массы с ТВАВ в качестве среды видны частицы металла размером 4–10 нм. Таким образом, металлический Pd кинетически стабилизирован в ИЖ путем образования взвеси наночастиц, окруженных «шубой» из ионов ИЖ. Стабилизация наночастиц в расплаве [bmim]Br происходит, вероятно, за счет образования карбеновых комплексов с поверхностными атомами Pd (рис. 10).

Превращения каталитического предшественника происходят следующим образом. Сначала соль Pd(II) восстанавливается в присутствии СО и воды. Атомы Pd агрегируются в наночастицы, которые удерживаются в расплаве ТВАВ в состоянии коллоидного раствора. В ТВАС он неустойчив, в условиях реакции выпадает объемный металл (рис. 10).

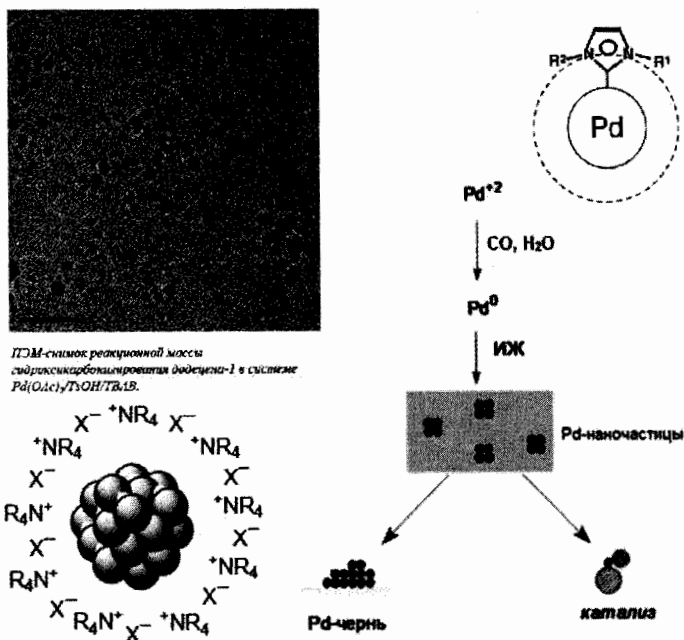


Рис. 10. Наночастицы Pd в реакционной массе с ТВАВ и механизм их образования

Поскольку наночастицы Pd суспендированы в ИЖ и не вымываются неполярными растворителями, катализатор можно использовать многократно. Мы экстрагировали продукты гексаном, после чего загружали новую порцию реагентов и проводили реакцию повторно. Всего было десять циклов перезагрузки, выход ВЖК в которых колебался от 81 до 89%. Важно отметить, что перезагрузку можно делать на воздухе, что упрощает манипуляции.

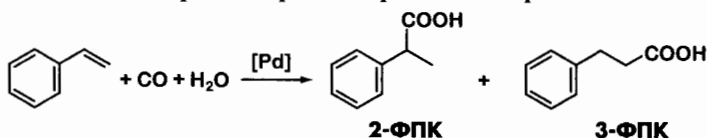
Карбонилирование стирола

Карбонилирование стирола, фенилэтанола и бензилгалогенидов позволяет получать арилукусусные и арилпропионовые кислоты. К этим классам принадлежат многие важные лекарства, что и определило наш интерес к этим реакциям.

Репрезентативные примеры тестирования Pd-солей и комплексов в разных ИЖ в реакции гидроксикарбонилирования стирола в фенилпропионовые кислоты (ФПК) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Гидроксикарбонилирование стирола



Условия: 4 ммоль субстрата, 20 ммоль H_2O , 20 ммоль [Pd], 0.8 ммоль $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ или HCl , 2 г ИЖ, 5 мл гексана. Т 110С, Р 5.0 МПа, 2 ч.

Катализатор	Температура	Соль	Выход, %	Выход, ммоль	2-ФПК, %
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	TsOH	TBAB	97.1	97.2	0.8
		HCl	93.5	83.0	1.0
	TsOH	TBAC	22.2	16.0	6.3
		[bmim]Br	60.8	52.3	0.4
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	TsOH	TBAB	33.3	29.2	1.0
	HCl	TBAB	76.1	69.2	1.4
	TsOH	TBAC	100	89.5	7.2
	TsOH	[bmim]Br	12.9	9.7	1.0
	TsOH	[bmim]Cl	28.2	21.8	10.4
PdCl_2dppe	HCl	TBAB	23.9	19.7	3.1
PdCl_2dppb	HCl	TBAB	28.1	18.2	4.7

dppe = 1,2-дифенилфосфиноэтан; dppb = 1,4-дифенилфосфинобутан

Анализ приведенных в таблице 2 данных позволяет утверждать, что активность «безлигандного» Pd зависит от природы ИЖ: галогениды NBU_4^+ предпочтительней солей bmim^+ , а бромиды предпочтительней хлоридов, поскольку в последних Pd выпадает в виде черни. Комплекс Pd с PPh_3 также более активен в солях NBU_4^+ , чем bmim^+ , но влияние аниона на активность для них противоположно: хлорид предпочтительней бромида. Селективность всех Pd-катализаторов в отношении 2-ФПК значительно выше в присутствии хлорид-аниона. Комплексы с бидентатными фосфиновыми лигандами dppe и dppb , как и при карбонилировании додецена, показали низкую активность.

Влияние аниона на региоселективность объясняется, по-видимому, повышением кислотности Pd-гидридного комплекса при замене в нем брома на более электроотрицательный хлор. В результате на стадии миграционного внедрения олефина по связи Pd-H предпочтительным становится образование алкилпалладиевого комплекса по правилу Марковникова. Кроме того, замена брома на хлор делает комплекс более компактным, что облегчает образование стерически более затрудненного изомерного алкилпалладиевого комплекса.

С повышением температуры реакции конверсия стирола растет, а выход фенилпропионовых кислот проходит через максимум в 120 °C. При дальнейшем росте температуры наблюдается резкое увеличение выхода этилбензола, а значит и снижение выхода кислот. При этом отмечено выпадение Pd-черни. Очевидно, при высоких температурах основной реакцией становится восстановление стирола в этилбензол на гетерогенном катализаторе – Pd-черни (рис. 11).

Повышение давления CO ведет к росту конверсии стирола, выхода 2-ФПК и почти не влияет на выход линейной кислоты.

Этот результат согласуется с литературными данными для стандартных растворителей. По-видимому, это влияние давления сводится к замещению других лигандов на СО в координационной сфере Pd, что повышает кислотность Pd-гидридных комплексов и выход 2-ФПК.

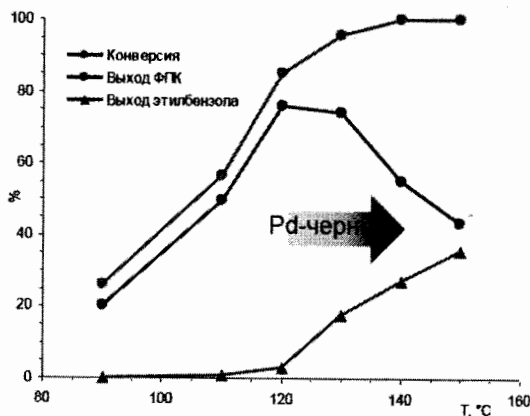


Рис. 11. Влияние температуры на показатели реакции гидроксикарбонилирования стирола в среде ТВАВ. P 2 МПа

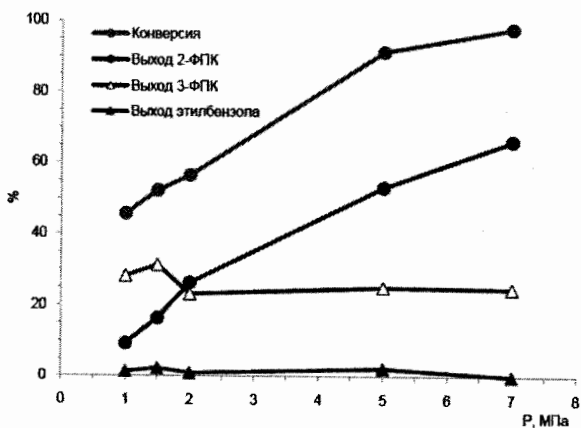


Рис. 12. Влияние давления на показатели реакции гидроксикарбонилирования стирола в среде ТВАВ. T 110 °C

Карбонилирование 1-фенилэтанола и других спиртов

Карбонилирование 1-фенилэтанола приводит к тем же 2- и 3-фенилпропионовым кислотам. Кроме того, может побочно образовываться стирол, а в некоторых случаях он даже является основным продуктом. В средах ИЖ эта реакция изучена нами впервые. Наибольшие выходы ФПК получены в системах без фосфиновых лигандов в бромидсодержащих ИЖ. Для сравнения мы провели реакцию в традиционных условиях – Pd-фосфиновый комплекс в МЭК. Результаты соответствуют известным из литературы и гораздо хуже, чем для предложенной нами системы Pd-TBAB. Основные выводы по полученным результатам таковы:

1. Выход фенилпропионовых кислот и стирола зависят от природы ИЖ, главным образом от аниона.
2. «Безлигандный» Pd активен в среде Br-содержащих ИЖ и неактивен (выпадает в виде черни) в прочих.
3. Фосфиновые комплексы Pd проявляют умеренную или низкую активность.
4. Региоселективность растет в присутствии Cl-аниона.
5. Для получения высокого выхода фенилпропионовых кислот необходимо сочетание двух факторов – высокой дегидратирующей активности каталитической системы и такой же карбонилирующей активности Pd-комплекса.

Отмеченные закономерности согласуются со стадийном протеканием реакции. На первом этапе в результате дегидратации 1-фенилэтанола образуется стирол, который и является истинным субстратом карбонилирования на второй стадии. Это предположение подкрепляется влиянием давления на выход продуктов. При низком давлении, когда скорость карбонилирования мала, основным продуктом является стирол – продукт дегидратации.

Это справедливо как для безлигандного Pd, так и для Pd-фосфинового комплекса, хотя для него выход ФПК ниже.

Для подтверждения предположения о стироле, как промежуточном продукте гидроксикарбонилирования фенолэтанола, была исследована дегидратация 1-фенилэтанола при 90 °C в отсутствие Pd. Обнаружилось, что в среде ТВАВ конверсия 1-фенилэтанола составила 61%, образовалось 45% стирола и незначительное количество дифенилэтиловых эфиров. Напротив, в среде ТВАС 1-фенилэтанол не реагировал вовсе. Таким образом, дегидратация 1-фенилэтанола определяется льюисовой кислотностью ИЖ (рис. 13).

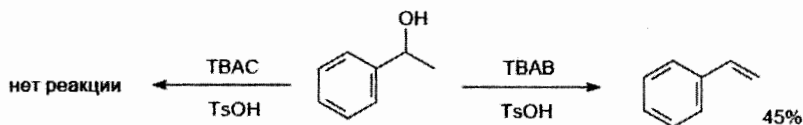


Рис. 13. Дегидратация 1-фенилэтанола в системе ТВАХ – TsOH (X = Cl, Br). T 90 °C, 2 ч

Кинетические кривые не противоречат предположению о стироле как промежуточном продукте: его концентрация проходит через максимум, что характерно для последовательных реакций (рис. 14). Однако соотношение выходов фенилпропионовых кислот 2-ФПКЖЗ-ФПК сильно меняется с течением времени: оно максимально в начале опыта (~7 в первые 30 мин) и снижается до ~2 в течение следующего часа, оставаясь после этого постоянным.

Для объяснения этого выдвинуто предположение о втором, параллельном пути образования 2-ФПК. Это заместительное карбонилирование 1-фенилэтилгалогенида в 2-ФПК, образующегося замещением гидроксила в субстрате на галогенид, аналогичное механизму Monsanto-процесса. В отличие от карбонилирования

стирола, этот маршрут региоспецифичен, давая лишь один изомер – 2-ФПК. На ранних стадиях реакции, когда в системе еще много 1-фенилэтанола, он обеспечивает получение дополнительного количества 2-ФПК и тем самым высокое соотношение 2-ФПК:3-ФПК. По мере превращения 1-фенилэтанола вклад этого маршрута падает и соотношение снижается.

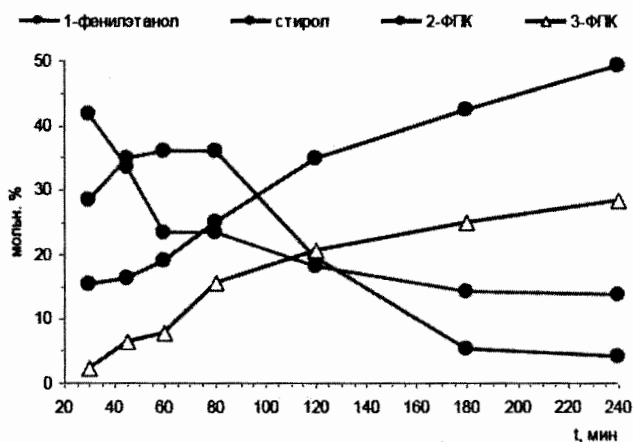


Рис. 14. Кинетические кривые карбонилирования 1-фенилэтанола:
условия: 4 ммоль субстрата, 20 мкмоль $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,8 ммоль TsOH , 2 г ТВАВ. T 110°C, P 5 МПа

Учитывая все перечисленные закономерности, была предложена схема карбонилирования 1-фенилэтанола в ионных жидкостях по двум маршрутам. Первый состоит в дегидратации 1-фенилэтанола до стирола, после чего тот входит в координационную сферу Pd-гидридного комплекса. Полученный π -комплекс превращается в линейный или изомерный σ -комплекс, внедрение СО в которые с последующим гидролизом дает соответственно 2- и 3-фенилпропионовые кислоты. Другой маршрут превращения 1-фенилэтанола состоит в замещении гидроксила на Cl или Br, в результате чего образуется 1-фенилэтилгалогенид. Окислитель-

ное присоединение к Pd приводит к изомерному алкильному комплексу, который после внедрения CO и гидролиза ацильного комплекса превращается в 2-ФПК (рис. 15).

В разработанной каталитической системе было проведено карбонилирование других спиртов – метилового, этилового, н-бутилового, бензилового, циклогексилового. Продуктами были как кислоты, так и их сложные эфиры исходного спирта. Наилучшие результаты получены с бензиловым спиртом – селективно получена фенилуксусная кислота с выходом 87%.

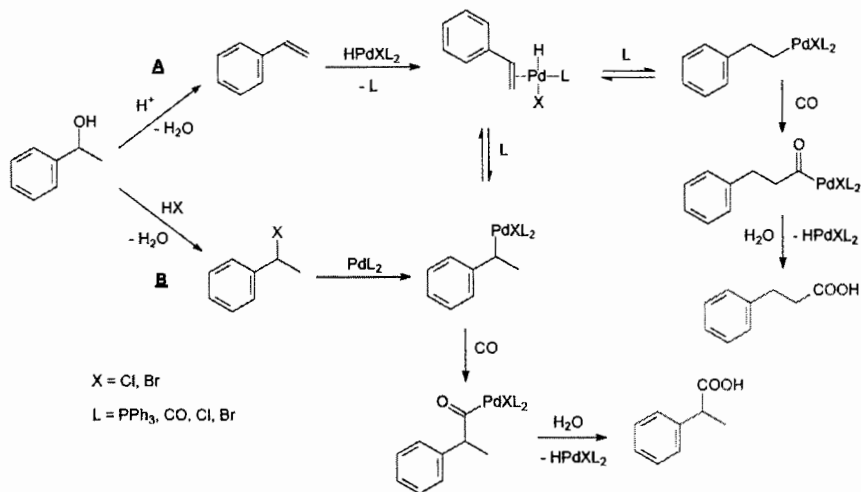
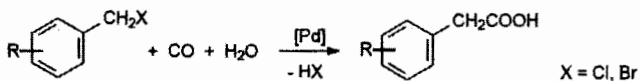


Рис. 15. Двухмаршрутный механизм гидроксикарбонилирования 1-фенилэтанола

Карбонилирование бензилгалогенидов

Карбонилирование бензилгалогенидов в среде ИЖ в отсутствие фосфиновых лигандов изучено нами впервые. Получаемые арилуксусные кислоты – ценные продукты малой химии, находящие применение, например, в синтезе фармацевтических препаратов:



Модельным субстратом был выбран бензилхлорид. Продукт его гидроксикарбонилирования – фенилуксусная кислота (ФУК). Поскольку карбонилирование галогенидов сопровождается выделением галоидводородной кислоты, реакцию обычно проводят в присутствии избыточного количества основания, связывающего ее в соль. Фактически это означает дополнительный расход еще одного реагента и побочное образование большого количества соли. Однако мы показали, что в среде ИЖ карбонилирование бензилхлорида протекает даже в отсутствие основания. Более того, подкисление реакционной массы практически не сказывается на выходе ФУК. Напротив, введение в систему трибутиламина резко снижает выход (табл. 3, п. 4).

Таблица 3

Гидроксикарбонилирование бензилхлорида

Карбонилирование бензилхлорида в ИЖ. Условия: 4 ммоль субстрата, 8 ммоль (0.2%) Pd(OAc)₂, 8 ммоль H₂O, ИЖ. Т 110°C, 2 ч.

п/п	Среда, г	Давление, МПа	Выход, %	
			фенилуксусная кислота	толуол
1	ТВАВ, 2	5.0	95.4	3.0
2 ^a	ТВАВ, 2	5.0	93.2	2.0
3	ТВАВ, 2	0.5	54.2	12.8
4 ^b	ТВАВ, 2	0.5	12.4	0
5 ^a	ТВАВ, 2	0.5	49.2	6.5
6	ТВАС, 2	5.0	96.6	0
7	ТВАС, 2	0.5	80.7	0
8	ТВАИ, 2	0.5	8.2	2.0
9	[bmim]Cl, 2	5.0	66.2	0
10	[bmim]Br, 2	5.0	48.1	5.0
11	[bmim]PF ₆ , 2	5.0	0	0
12	[bmim]BF ₄ , 2	5.0	0.1	1.2

^a Добавлено 0.1 экв. ТвОН. ^b Добавлено 1.5 экв. NBU₃.

^c Катализатор PdCl₂(PPh₃)₂

Наиболее подходящей средой для карбонилирования является ТВАС – выход ФУК достигает 97% за 2 ч, побочные продукты отсутствуют (п. 6). В среде ТВАВ выход несколько ниже, кроме того, образуется 3% толуола (п. 1). При снижении давления СО выход толуола в ТВАВ возрастает (п. 3), но в ТВАС этого не происходит. В 1-бутил-3-метилимидазолиевых ионных жидкостях с комплексными анионами BF_4^- и PF_6^- реакция не идет вовсе, а в соответствующих бромиды и хлоридах получены средние выходы (пп. 9–12).

Фосфиновый комплекс Pd менее активен, чем «безлигандный» Pd (п. 5), подобно тому, что наблюдалось в реакции карбонилирования олефинов.

Поскольку соли тетрабутиламмония довольно дорогие вещества, была предпринята попытка уменьшить загрузку ТВАС. Некоторая экономия ТВАС возможна – выход фенилуксусной кислоты составляет 86% при массовом соотношении $\text{PhCH}_2\text{Cl} : \text{ТВАС} = 1:1$, однако дальнейшее снижение его количества все же приводит к существенному падению выхода.

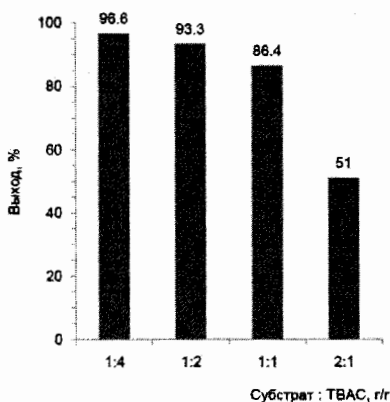


Рис. 16. Влияние соотношения $\text{PhCH}_2\text{Cl} : \text{ТВАС}$ на выход фенилуксусной кислоты.

Загрузка и условия: 4 ммоль субстрата, 8 мкмоль $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 8 ммоль H_2O , ТВАС. P 5 МПа, T 110°C, 2 ч

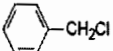
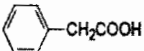
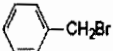
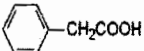
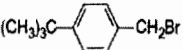
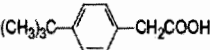
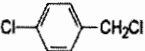
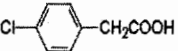
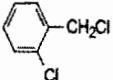
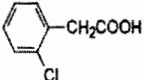
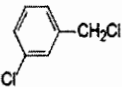
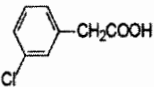
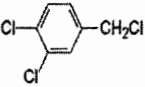
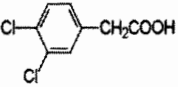
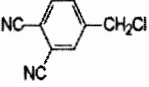
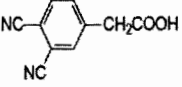
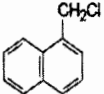
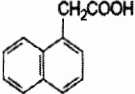
По-видимому, это связано с повышением концентрации воды, которое ведет к дестабилизации катализатора и выпадению Pd в виде неактивной черни (рис. 16).

Разработанная нами каталитическая система была использована для препаративного синтеза ряда арилуксусных кислот карбонилированием соответствующих бензилгалогенидов. Кислоты выделяли через их натриевые соли и идентифицировали анализом ПМР (табл. 4).

Таблица 4

Каталитический синтез арилуксусных кислот

Условия: 4 ммоль субстрата, 8 ммоль Pd(OAc)₂, 8 ммоль H₂O, 1 г ТВАС. Р 5 МПа, Т 110°C, 4 ч.

Бензилгалогенид	Кислота	Выход, %
		91
		69
		84
		84
		96
		85
		90
		85
		92

Подведем итог. Ионные жидкости являются перспективными средами для каталитического карбонилирования разнообразных субстратов – олефинов, спиртов, бензилгалогенидов. Применение ИЖ позволяет существенно упростить и удешевить каталитическую систему, а их несмешиваемость с неполярными растворителями дает возможность организовать процесс в двухфазной системе с разделением продуктов реакции и катализатора простой сепарацией фаз или экстракцией. Доказана возможность многократного использования каталитической системы без потери активности.

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ И ГЛОБАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ КЛИМАТА

В.С. Петросян, Е.А. Шувалова, МГУ им. М.В. Ломоносова

Введение

Прежде всего, необходимо сформулировать различия в понятиях «климат» и «погода». Общепринято, что «погода» определяется физическим состоянием атмосферы в заданной точке земного шара в конкретный момент времени. Характеристиками этого состояния являются температура воздуха, давление, скорость ветра, влажность, осадки, солнечное сияние и облачность, а также такие явления, как туман, иней, град и другие погодные переменные (элементы погоды). Что касается «климата», то он представляет собой обобщение изменений погоды, и является набором её условий в заданной области пространства в заданный интервал времени.

Для характеристики климата используется статистическое описание показателей изменчивости тех или иных величин и повторяемости явлений за выбранный период времени. Эти статистики называются климатическими переменными. Таким образом, можно говорить о климате города, страны, материков и океанов, полушарий и Земного шара, а также о климате года, десятилетия или геологической эпохи. Наиболее важными климатическими переменными являются температура воздуха у поверхности земли и атмосферные осадки. Глобальная климатическая система объединяет пять основных компонентов: атмосферу, гидросферу, криосферу, поверхности континентов и биосферу, взаимодействие которых друг с другом существенно влияет на колебания погоды за длительные промежутки времени.

Изменчивость климата во времени зависит от собственной внутренней динамики и внешних факторов, например, извержения вулканов, изменения потока солнечного излучения и воздействий, обусловленных хозяйственной деятельностью человека, таких как изменение состава атмосферы, а также землепользования. Результаты наблюдаемых колебаний современного климата, оцениваемые по данным инструментальных наблюдений, доступны, к сожалению, не более чем для последних полутора веков. Анализ этих результатов показывает, что территория России значительно чувствительней к глобальному изменению климата, чем земной шар в целом. Размах аномалий (то есть разность между максимумом и минимумом) среднегодовых температур в России достигает 3–4 °С, в то время как для всего земного шара он лишь несколько превосходит 1 °С.

Парниковый эффект. Реальность глобального изменения климата подтверждается многими фактами. Так, например, обнаруженный по данным наблюдений рост глобальной температуры у поверхности Земли сопровождается повышением среднего уровня океана и уменьшением площади снежного покрова на суше Северного полушария. Следует отметить, что факт потепления климата не отвергается противниками научного вывода о его реальности, а все возражения сводятся к тому, что, поскольку подобные периоды потепления наблюдались и в прошлом, нет оснований предполагать их антропогенное происхождение. При подробном анализе возможных причин роста приповерхностной температуры Земного шара в масштабах столетия было сделано предположение, что наиболее существенное влияние оказывает усиление парникового эффекта в результате роста концентрации углекислого газа за счет сжигания органического топлива (нефть, газ, уголь).

Постоянные наблюдения за изменением климата, в особенности, за содержанием молекул CO_2 в атмосфере, ведутся с 1858 года (Мауна-Лоа, Гавайи, США). Многолетние исследования показали, что некоторые углеродсодержащие и другие газы влияют на формирование теплового баланса атмосферы. Эти газы удерживают тот процент отражаемого от поверхности Земли инфракрасного излучения, который не был задержан водяным паром (наилучшим поглотителем теплового излучения!). Было выяснено, что наибольший вклад (49%) в повышение температуры в системе «Земля-атмосфера» вносит углекислый газ. Меньшее влияние оказывают такие газовые составляющие, как метан (CH_4) – 18%, фреоны (CFCl_3 , CF_2Cl_2) – 14% и закись азота (N_2O) – 6%. Элементный углерод в виде сажи служит поглотителем УФ-излучения Солнца, которое также удерживает пары воды, что способствует дополнительному повышению температуры в приземном слое атмосферы.

Ж.Б.Фурье представлял атмосферу как «стеклянную оболочку», которая позволяет проникать Солнечному свету на поверхность Земли, но не пропускает исходящие потоки. В таком виде были представлены первичные теории о «парниковом эффекте», которые позднее развивались Тиндаллом, Аррениусом и Чемберленом. Двое последних предположили, что увеличение концентрации CO_2 в атмосфере стало причиной четвертичного оледенения и теперь может привести к глобальному повышению температуры. Действительно, увеличение или уменьшение малых газовых составляющих в атмосфере (N_2O , а также O_3 , NH_3 , SO_2 и другие газы – 13%), которые могут удерживать исходящие потоки тепла, скажется на радиационном равновесии, вызвав его смещение.

Вклад «парниковых газов» в общее повышение температуры

зависит от спектральных характеристик того или иного соединения. Помимо этого, вклад одного и того же газа в формирование парникового эффекта зависит от его распределения в толще атмосферы. Так, например, пары воды имеют различную концентрацию как в вертикальном положении (скапливаясь в приземном слое), так и горизонтальном, присутствуя не во всех областях Земного шара, в отличие от углекислого газа, который равномерно перемешан в воздухе в обоих направлениях. ИК-радиацию поглощают и многие другие газообразные соединения, не считая газов, официально признанных «парниковыми». Однако, общая концентрация таких газов не является большой, а время жизни слишком мало и на данный момент времени отсутствует тенденция к их накоплению. Поэтому включение их в список соединений, несущих реальную угрозу изменения климата, пока не рассматривается.

В последнее десятилетие широкое распространение получила точка зрения, что помимо диоксида углерода, всё более возрастающий вклад в глобальный парниковый эффект стал вносить *метан*. Было показано, что в 2014–15 годах происходило ежегодное увеличение концентраций метана в воздухе на 10 или более миллиардных долей. Это намного превысило показатели первых годов XXI-го века, когда концентрации метана росли лишь на 0,5 миллиардных долей в год. Предполагается, что такой существенный рост выбросов метана связан со значительным увеличением в мире рисовых плантаций и голов домашних животных. А учитывая, что выбросы CO_2 не меняются, а эффект растущих выбросов метана, парниковый коэффициент которого в 28 раз больше, чем у диоксида углерода, ситуация с относительной ролью CO_2 и CH_4 в глобальном парниковом эффекте может измениться, и метан перехватит пальму первенства у диоксида углерода.

В пользу таких предположений свидетельствуют и открытия последних лет. В октябре 2011 года российско-американская экспедиция обнаружила в Восточной Арктике залежи твёрдых метаногидратов (рис. 1), образовывавшихся в результате внедрения молекул метана в полости различных кластеров воды (рис.2).

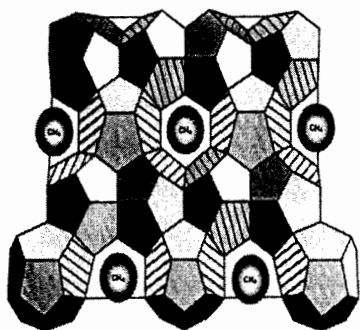


Рис. 1. Метаногидраты

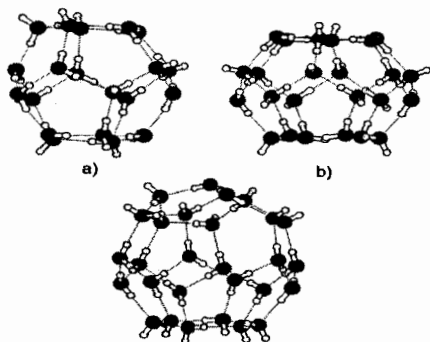


Рис. 2. Кластеры воды

Проведённые для метаногидратов квантовохимические расчёты указывают на два типа возможных структур – пентагональный додекаэдрон (5^{12}) и тетракайдекаэдрон ($5^{12}6^2$). Энергия связывания метана с водой равна -6,9 ккал/моль для (5^{12}) и -7,0 ккал/моль для ($5^{12}6^2$). Среднее расстояние C-O=3,88Å в CH₄@(H₂O)₂₀ и 4,27Å в CH₄@(H₂O)₂₄.

В обнаруженных в Восточной Арктике залежах твёрдых метаногидратов максимальный фонтан в диаметре – около 1 км. При расконсервации 1-2 процентов этих запасов концентрация атмосферного метана может увеличиться многократно, что может привести к трудно предсказуемым последствиям. Уже сейчас в Арктике повсюду видны признаки глобального потепления. Например, в последнее время резко возросло количество штормовых дней, а температура воды аномально высока для разных времён года. Замедляется и процесс образования льда.

В 1992 году в Нью-Йорке (США) была принята Рамочная конвенция ООН об изменении климата (РКИК), в которой были продекларированы два основных вывода:

1) уровень поступления парниковых газов в атмосферу необходимо регулировать так, чтобы обеспечить стабильный рост экономики в соответствии с принципами устойчивого развития (ст.2);

2) всем странам следует защищать климатическую систему на благо нынешнего и будущего поколений (ст.3).

В 1997 году в Киото (Япония), в дополнение к этой конвенции было принято международное соглашение, известное под названием Киотский протокол. Это соглашение подписали представители развитых стран и стран с переходной экономикой, обязуясь стабилизировать и сократить выбросы парниковых газов, в особенности CO_2 . Конвенцию приняли, но на Земле продолжалось потепление климата и уровень воды в Мировом океане продолжал расти. В 2007 году средняя температура на Земле за 100 лет выросла на $0,74^\circ$, а в России в 2009 году среднее значение превысило норму 1961–90 годов на $0,55^\circ$, а в рекордном 2007 г. – на $2,1^\circ$, и в целом линейный тренд изменения температуры – положительный. Последствия выглядят обескураживающими: в 2016 году поступило сообщение о том, что 5 из 11 Соломоновых островов ушли под воду, и остальные острова в ближайшее время ожидает такая же судьба.

Канадский биолог и фотограф журнала «National Geographic» Пол Никлен опубликовал в 2014 году фотографию мёртвого белого медведя, сделанную им во время экспедиции на севере Норвегии, на полярном архипелаге Шпицберген (Свальбард). Гибель медведей здесь обусловлена тем, что таяние льда, вызванное глобальным потеплением, не позволяет им добывать себе пищу при-

ские льды в этом районе истончились до рекордного уровня.

Доктор Йан Стёрлинг, представитель международной организации по защите полярных медведей, в сотрудничестве с Канадской службой охраны диких животных и университетом Альберты, занимается изучением этих крупных млекопитающих уже более сорока лет. Исследователь отмечает, что погибшие от голода медведи на острове Свальбард были обнаружены в отдалении от их привычного ареала обитания. Это было вызвано не достаточным уровнем промерзания фьорда, что заставило медведей искать пищу на других территориях. В конце концов, медведи, не сумевшие найти еду, просто умирали от истощения.

Аэрокосмическое исследование НАСА в мае 2014г показало, что остановить сильное таяние ледников в Антарктиде невозможно (рис. 3).



Рис. 3. Таяние ледников в Антарктиде в районе моря Амундсена

Только таяние ледников моря Амундсена приведёт к повышению уровня Мирового океана на 4 фута. Когда вода поднимется на 12 футов, то под водой окажутся 20% Лос-Анджелеса, 25% Нью-Йорка и 75% Майами. Ещё большим является вклад термального расширения, в результате чего с 1993 по 2010 гг. ежегодно уровень воды увеличивался в среднем на 1,1 мм.

В последних научных трудах сообщается, что изменения кли-

мата происходят именно из-за выбросов парниковых газов. В итоге жара накатывает волнами: в 2010 году это испытала Россия, в 2012 году – США, а в 2014 году – Европа. Прогнозируется, что во второй половине XXI века площадь суши, подверженной аномально высоким температурам, будет возрастать примерно на 1% в год, а к концу столетия от жары будет страдать 85% суши на Земле.

Уже в 2012 году в руководстве РФ было заявлено, что первые шаги по противодействию климатическим изменениям, сделанные в начале 90-х, явились успешным опытом, но теперь они требуют оценки и переосмысления. Два сформулированных направления – смягчение последствий и адаптация, и два механизма для продвижения по этим направлениям – финансирование и передача технологий – можно обоснованно считать весьма перспективными, т.к. каждое из них связано с концепцией устойчивого развития. Смягчение последствий – сокращение антропогенных выбросов и сохранение климата на благо будущих поколений. Адаптация – приспособление к изменениям климата, которое позволяет уменьшить вред или использовать его благоприятные возможности.

Всеобщая обеспокоенность в мире изменением климата привела к массовым демонстрациям во многих странах, особенно, после того, как ООН объявила о новой климатической конференции в Париже, целью которой было подписание международного соглашения по увеличению средней температуры планеты на уровне 2 °C, применимого ко всем странам.

Каковы должны быть сокращения эмиссии, в частности, CO₂ для достижения поставленной цели? В специальном исследовании было показано, что для достижения этой цели (2 °C) среднемировые темпы сокращения эмиссии CO₂ должны составлять

примерно 5,5 % в год, достигая для развитых стран 10–15 % в год. Это ставит под вопрос возможность экономического роста в этих странах. А если ещё иметь в виду то, что мы сказали об инвертировании роли диоксида углерода и метана, то задача представляется и вовсе трудно разрешимой, если не поменять кардинально в мире энергетическую политику с преимущественной ориентацией на возобновляемые источники электроэнергии.

Возможное решение проблемы. Чем больше в тропосферу будет поступать, в частности, продуктов горения, тем больше будет образовываться CO_2 и других парниковых газов, а значит и «парниковый эффект» будет расти. Однозначного метода предотвращения этого эффекта нет и быть не может, т.к. CO_2 выбрасывается в атмосферу слишком большим количеством источников, а его образование в атмосфере происходит в процессе разложения большого количества органических соединений. Однако, есть возможность снизить его количество, подходя к использованию природных ресурсов более рациональным образом. Так, например, сокращение использования ископаемого топлива, особенно угля и нефти, позволит снизить количества выбрасываемых в атмосферу соединений, окисляющихся до CO_2 . Использование специальных фильтров и катализаторов, помогающих удалить углекислый газ прежде чем произойдёт его выброс, также способствуют снижению концентрации CO_2 .

Использование альтернативных источников энергии, повышение КПД ТЭС за счёт скрытых экологических резервуаров, а также прекращение уничтожения лесов и компенсаторное озеленение пострадавших от пожаров и человеческого воздействия территорий будут способствовать восстановлению теплового баланса Земли и предотвратят не только изменение климата, но и глобальное загрязнение.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША С НАНОРАЗМЕРНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ В ТРЕХФАЗНОМ СЛАРРИ-РЕАКТОРЕ

*С.Н. Хаджиев, М.В. Куликова, О.С. Дементьева, М.В. Чудакова,
М.И. Иванцов, А.Е. Кузьмин, О.Б. Чупичев.*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Синтез Фишера–Тропша – главная стадия процесса ХТЛ, поскольку именно он отвечает за количество и качество углеводородных продуктов, а также определяет необходимость и характер процессов их облагораживания. Катализатор, используемый для проведения этой реакции, – это основной предмет лицензирования всех современных процессов ХТЛ.

Существующие в промышленности варианты синтеза Фишера–Тропша имеют свои специфические недостатки. Общая производительность процесса не слишком высока (десятки кг/м³ реакторного объема), селективность по отдельным ценным углеводородам или их узким фракциям обычно ниже 10%, поэтому необходимость в разработке новых высокопроизводительных, селективных и стабильно работающих катализаторов СФТ является актуальной задачей. СФТ сильно экзотермичен. Обеспечение равномерного распределения температуры по объему реактора, как и теплоотвод, вызывают осложнения в работе реакторов с неподвижным слоем и требуют хороших гидродинамических характеристик перемешиваемого слоя в реакторах со взвешенными и суспендированными слоями; иначе нарушение температурного режима легко может вывести катализатор из строя. Немаловажной является и проблема отделения высокодисперсных катализаторов от реакционной среды.

В связи с этим, значительный интерес вызывает применение в СФТ суспендированных в углеводородной фазе наноразмерных

железо- или кобальтсодержащих частиц, способных, благодаря своим размерам и доступности активной поверхности, проявлять повышенную активность, в отличие от традиционных взвешенных катализаторов. По своим физическим свойствам суспензия с наноразмерными частицами представляет собой некую промежуточную систему между типичной оседающей суспензией СФТ и коллоидом и имеет ряд необычных свойств, оказывающих значительное влияние на гидродинамический режим реактора. Особый интерес представляет возможность приготовления данных катализаторов *in situ* непосредственно в углеводородной среде реактора. Это позволяет значительно упростить приготовление и восстановление катализатора.

В ИНХС РАН разрабатывается высокоэффективная российская технология получения синтетической нефти по методу Фишера-Тропша в трехфазном сларри-реакторе с наноразмерным катализатором.

Необходимо отметить, что данная технология не имеет аналогов в мире, так как синтез Фишера-Тропша осуществляется в сларри-реакторе с наноразмерным катализатором, взвешенным в углеводородной среде, в качестве которой могут использоваться и высококипящие продукты реакции.

Разработанная технология синтеза Фишера-Тропша имеет очевидные преимущества перед описанными в литературе и патентах:

- не требуется партнер по приготовлению катализатора (приготовление катализатора *in situ*);
- не нужна отдельная стадия высокотемпературного восстановления (восстановление *in situ* в мягких условиях);
- возможно увеличение производительности единицы реакционного объема;

– возможно широкое варьирование состава и свойств катализатора, в том числе при высоких конверсиях без потери селективности;

– эффективная циркуляция катализатора;

– эффективный отвод тепла реакции с обеспечением постоянства температуры во всем объеме сларри – реактора.

В ИНХС РАН разработаны принципиально новые подходы к синтезу наноразмерных каталитических систем, активных в превращениях синтез-газа (CO и H_2), которые позволяют получать наноразмерные стабильные каталитические формации, не склонные к седиментации. Все это делает их весьма перспективными для промышленной реализации в сларри-реакторах.

Катализаторы, разработанные в ИНХС РАН для описанной технологии, представляют собой суспензию, в которой наноразмерные металлсодержащие активные частицы гомогенизированы в дисперсионной углеводородной среде сларри-реактора. В качестве металлсодержащего компонента предлагается применять железные и/или кобальтсодержащие системы. Катализаторы готовили различными методами, отличающимися только способом введения раствора прекурсора в дисперсионную среду сларри-реактора. Для доказательства наноразмерности катализаторов был применен метод зондовой атомно-силовой микроскопии. На рисунке 1 представлена диаграмма распределения частиц Ме-содержащей суспензии по размеру и 3D-карта рельефа поверхности данного образца.

Средний размер частиц, как видно из рисунка, соответствует 41,2 нм.

Схема микропилотной установки синтеза Фишера-Тропша, на которой были испытаны катализаторы, синтезированные описанными выше методами, представлена на рисунке 2. Установка

оснащена автоматизированной системой управления и работает круглосуточно.

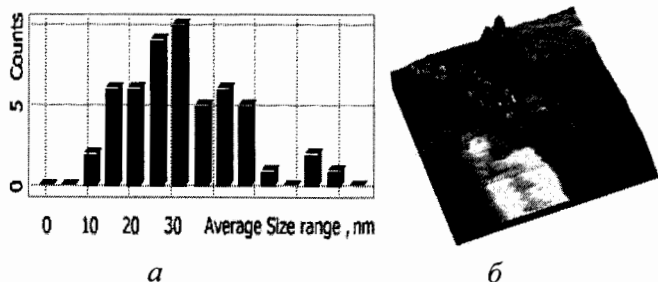


Рис. 1. Диаграмма распределения частиц по размеру (а), 3D-карта рельефа поверхности (б)

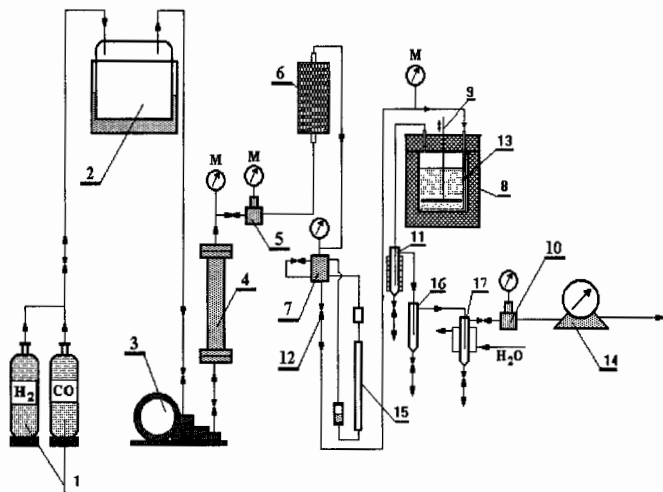


Рис. 2. Схема микропилотной установки синтеза Фишера-Тропша (технология ИНХС РАН):

1 – баллоны со сжатыми газами; 2 – газгольдер; 3 – компрессор; 4 – буфер синтез-газа; 5 – регулятор давления «после себя»; 6 – очистка синтез-газа; 7 – реометр; 8 – реактор; 9 – мешалка; 10 – регулятор давления «до себя»; 11 – обогреваемый приемник; 12 – вентиль регулировки расхода синтез-газа; 13 – устройство ввода синтез газа; 14 – газовые часы; 15 – реометр; 16 – приемник с воздушным охлаждением; 17 – приемник, охлаждаемый водой; 18 – дозатор; М – манометры

Применение разработанных методов привело к высокой активности контактов в синтезе Фишера-Тропша, что показано в табл. 1. В ней представлены основные показатели синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализаторов, приготовленных по технологии ИНХС.

Таблица 1

Основные показатели синтеза Фишера-Тропша в присутствии Ме-содержащих катализаторов, приготовленных разными методами по технологии ИНХС РАН

Метод приготовления	Конверсия СО, %	Выход жидких углеводородов, г/м ³	Производительность г/кг·час
1	83	130	600
2	63	76	284
3	77	108	404

Наибольшей активностью обладал образец, приготовленный методом 1. Выход жидких углеводородов на нем достигал 130 г/м³ при высокой удельной производительности – 600 г/кг·ч. Надо отметить, что указанные показатели процесса были достигнуты при конверсии 83%, что намного выше конверсий СО на катализаторах, которые эксплуатируются в современных сларри-реакторах (не более 40%). Состав конечного продукта – жидких углеводородов – может регулироваться методом приготовления катализатора (табл. 2).

Таблица 2

Состав жидких углеводородов синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии Ме-содержащих катализаторов, приготовленных по технологии ИНХС РАН

Фракционный состав жидких УВ, % масс	Метод 1	Метод 2	Метод 3
C ₅ –C ₁₀	30	72	76
C ₁₁ –C ₁₈	45	24	18
C ₁₉ +	25	4	6

Значительный интерес в данном случае представляют продукты методов 2 и 3, поскольку содержание фракции C_{19+} в жидких продуктах не превышает 6 масс%. Это позволяет практически селективно получать фракции углеводородов, которые соответствуют прямогонному бензину и дизельному топливу и после облагораживания могут являться экологически чистым товарным продуктом.

В составе жидких углеводородов, полученных на катализаторах, приготовленных всеми описанными методами, практически 50% приходилось на долю олефинов (табл. 3). Такое высокое содержание непредельных углеводородов, безусловно, имеет преимущество перед классическим составом жидких продуктов современных технологий со сларри-реакторами, так как позволяет расширить спектр конечных товарных продуктов.

Таблица 3

Содержание непредельных углеводородов в жидких продуктах синтеза Фишера-Тропша, полученных в присутствии Ме-содержащих катализаторов, приготовленных по технологии ИНХС РАН

Метод приготовления	Олефины, мас.%	Парафины, мас.%
Метод 1	55	45
Метод 2	41	59
Метод 3	45	55

Масштабирование микропилотной установки до пилотной реализации проводилось по следующей схеме. Как известно, автоклавный реактор с лопастной мешалкой не годится для крупнотоннажных установок из-за небольшой мощности. Поэтому применявшийся на микропилотной установке автоклавный реактор с лопастной мешалкой и загрузкой 100 мл катализаторной суспензии при масштабировании был заменен на барботажную колонну вместимостью 2 л по объему суспендированного катализатора.

В связи с повышением количества загружаемого катализатора увеличилась и нагрузка реактора по сырью с 25 л/ч до 500 л/ч. При этом расчетные габариты реактора были такие: 4,8 см – диаметр агрегата, 1,25 м – высота.

На рисунке 3 представлена технологическая схема пилотной установки получения синтетической нефти по методу Фишера-Тропша по технологии ИНХС.

Основными аппаратами схемы являются барботажный сларри-реактор и сепараторы для отделения воды и жидких синтетических углеводородов. Схема предполагает циркуляцию катализаторной суспензии и циркуляцию по газообразным продуктам.

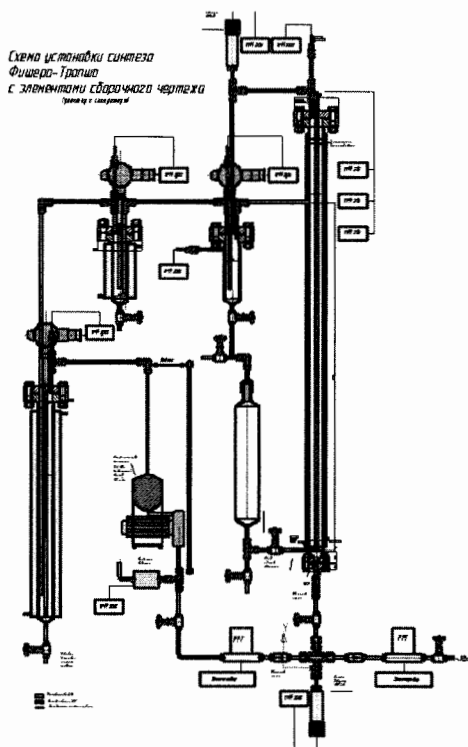


Рис. 3. Технологическая схема пилотной установки

Технология ИНХС РАН реализована на площадке Электрогорского института нефтепереработки. Апробация технологических режимов проведена в январе 2015 года. Фото пилотной установки получения синтетических жидких углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера-Тропша в присутствии наноразмерного катализатора в сларри-реакторе представлено на рисунке 4.

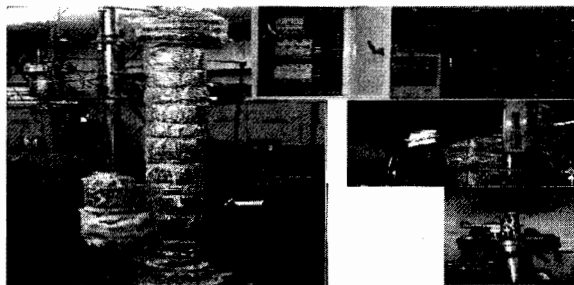


Рис. 4. Фото пилотной установки получения синтетических жидких углеводородов из CO и H₂ по методу Фишера-Тропша в присутствии наноразмерного катализатора

Установка выведена на проектную мощность в марте 2015 г. Проектные показатели: производительность по жидким синтетическим углеводородам – не ниже 2 литров в сутки; конверсия CO – не ниже 80%.

Заключение

В ИНХС РАН разработана уникальная не имеющая аналогов в мировой практике технология синтеза жидких углеводородов из CO и H₂ в сларри-реакторе на наноразмерном катализаторе. Катализатор готовится *in situ* и, вследствие этого, каталитическая суспензия не требует отдельной технологической стадии и коммерческого партнера – изготовителя катализаторов. Свойства разработанного катализатора дают возможность работать длительное

время при высоких конверсиях без снижения селективности процесса. Благодаря высокому содержанию непредельных углеводородов в продуктах синтеза (как газообразных, так и жидких) есть возможность увеличить номенклатуру конечных товарных продуктов.

ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ И БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

М.В. Магомедова. Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Все известные технологии получения углеводородов из разнообразного альтернативного углеродсодержащего сырья – газа (природного или попутного), угля, биомассы, так называемые XTL/XTO-технологии ($X=G\text{-gas}$, $C\text{-coal}$, $B\text{-biogas}$) – предполагают на первой стадии конверсию исходного сырья в синтез-газ, который далее может быть переработан в углеводороды синтезом Фишера-Тропша или через оксигенаты (метанола/ДМЭ) на цеолитных катализаторах. Второй путь рассматривается в данной статье на основе исследований ИНХС РАН, выполненных под руководством академика РАН С.Н. Хаджиева.

В зависимости от давления процесса и типа применяемого цеолита, могут быть получены легкие олефины (этилен, пропилен, бутены) (0,1–0,5 МПа) либо углеводороды $C_5\text{--}C_{11}$ (2,5–10,0 МПа) различного химического состава, соответствующие легкой синтетической нефти либо моторному топливу (рис. 1).

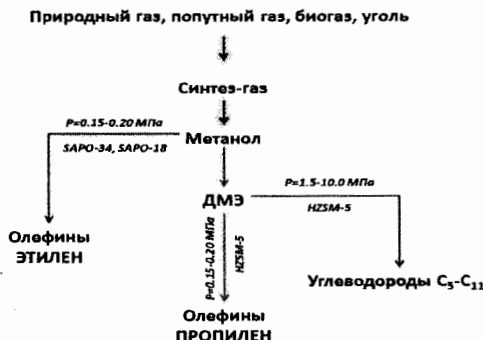


Рис. 1. Схема получения углеводородов из газа через оксигенаты

Настоящая статья посвящена обзору различных аппаратурных и технологических решений, предлагаемых ведущими мировыми компаниями для ХТЛ и ХТО-технологий через стадию синтеза метанола/ДМЭ, в том числе и российских разработок.

Синтез олефинов (этилен и пропилен) из метанола/ДМЭ проводят в присутствии силикоалюмофосфатов (SAPO-34, SAPO-18) или цеолитов типа ZSM-5. Силикоалюмофосфаты разработаны в 1980-х гг. фирмой UOP и позволяют получать преимущественно этилен при использовании в качестве сырья метанола.

В промышленности в различном масштабе реализованы установки, разработанные фирмой UOP в сотрудничестве с Norsk Hydro и Total (МТО- и Advanced МТО-процесс), Далианским институтом химической физики (DMTO I, II), фирмой Sinopec (SMTO I, II). На уровне демонстрационного проекта реализована разработка университета в Цинхуа в сотрудничестве с China National Chemical Engineering Group Corporation и Anhui Huainan Chemical (FMTP-процесс). Особенности структуры цеолита SAPO (размер окна 3.8 Å) и его быстрая дезактивация в ходе реакции определяют аппаратурное оформление реакторного блока. Все перечисленные технологии осуществляют в системах типа реактор – регенератор с микросферическим катализатором, которые отличаются лишь режимом флюидизации (от кипящего слоя в DMTO до лифт-реактора FMTP) и конструкционным решением.

Выход низших олефинов при использовании цеолитов SAPO составляет 76–80 % масс. при соотношении этилен/пропилен = 0,8–1,2 мас./мас. (табл. 1).

С целью повышения выхода этилена в схемах второго поколения (Advanced МТО, DMTO II, SMTO II) предусмотрен рецикл углеводородов C₄+, что позволяет увеличить соотношение эти-

лен/пропилен до 2,0 и снизить расходный коэффициент по сырью на 8–10 %.

Так, например, в схеме Advanced MTO (UOP, Total), крекинг углеводородов C₄⁺ происходит в реакторе с неподвижным слоем цеолитного катализатора типа ZSM-5, так называемый Olefins Cracking Process, в разработке DMTO II – в системе реактор – регенератор с микросферическим силикоалюмофосфатами (рис. 2). В данном варианте ХТО-технологии направления её совершенствование обуславливают свойства и структура катализатора SAPO, а ключевым моментом является его быстрая дезактивация.

Одним из методов решения этой проблемы может быть изучаемое в ИНХС РАН модифицирование внешней поверхности SAPO, например, аморфным оксидом кремния, что позволяет блокировать поверхностные кислотные центры, ответственные за олигомеризацию низших олефинов и образование кокса (рис. 3а). Другим методом модифицирования может быть рекристаллизация (рис. 3б), которая позволяет создать слой мезопористой фазы на поверхности SAPO. Полученные авторами результаты показывают, что применяемые методы способны увеличить время стабильной работы катализатора (в 2 раза) и селективность образования олефинов C₂–C₄.

Синтез преимущественно пропилена из метанола осуществляют с применением цеолитов типа ZSM-5 (рис. 4). Промышленными разработками в данной области обладают фирмы Lurgi (MTP-процесс) и JGC & Mitsubishi (DTP-процесс).

Технологическими особенностями синтеза является применение адиабатических реакторов (5–6 ступеней) с неподвижным слоем катализатора, работающих в режиме периодической регенерации.

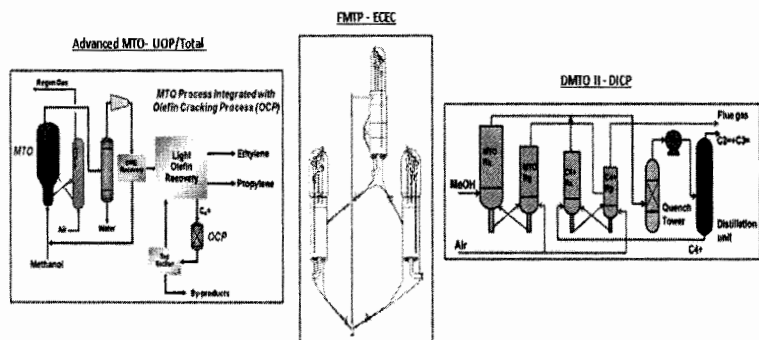


Рис. 2. Аппаратурное оформление МТО-технологий с применением SAPO

Таблица 1

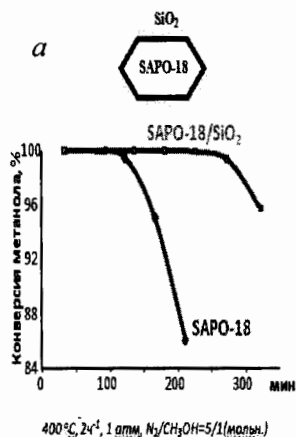
Показатели МТО-технологий с применением SAPO

Процесс	MTO	Advanced MTO	DMTO-I	DMTO-II	SMT0	SMT0 +OCP	FMTP
Компания	UOP/Norsk Hydro	UOP/Total	DICI		Sinopec		Tsinghua
Кол-во промышленных установок ^{1,2}	3		18		4		
Конверсия, %	99.6		99.42	99.97			
Выход олефинов, % мас.							
Этилен	48-31				40	41.3	
Пропилен	34-45				38	42.3	67.3 (на CH ₂)
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆	76	90	80	86 (на CH ₂)	78	83.6	
C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆ +C ₄ H ₈			90		86	95.6	
Соотношение C ₂ H ₄ /C ₃ H ₆	0.75-1.3	до 2.0	0.8-1.2	до 1.7	0.9-1.1	до 1.8	0.02-0.85
РК ³	3.0	2.7	2.96	2.67	2.96	2.72	3.0

Получаемый из синтез-газа метанол на первой стадии конвертируют в ДМЭ по реакции дегидратации с использованием стационарного слоя активного оксида алюминия. Равновесную смесь метанол/ДМЭ дополнительно разбавляют водяным паром. Схемой предусмотрен возврат фракции C₄+ в реактор синтеза оле-

Финов с целью увеличения выхода пропилена, выход которого достигает 65–70 % мас.

Покрывание поверхности кристаллов SAPO
аморфным оксидом кремния



Рекристаллизация SAPO

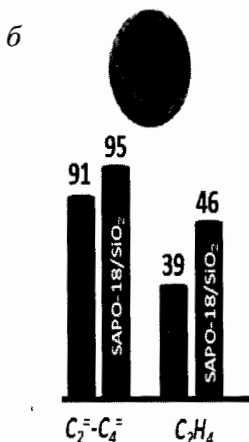


Рис. 3. Модифицирование поверхности SAPO
Данные ИНХС РАН. Зав. лаб. №5, д.х.н. И.И. Иванова)

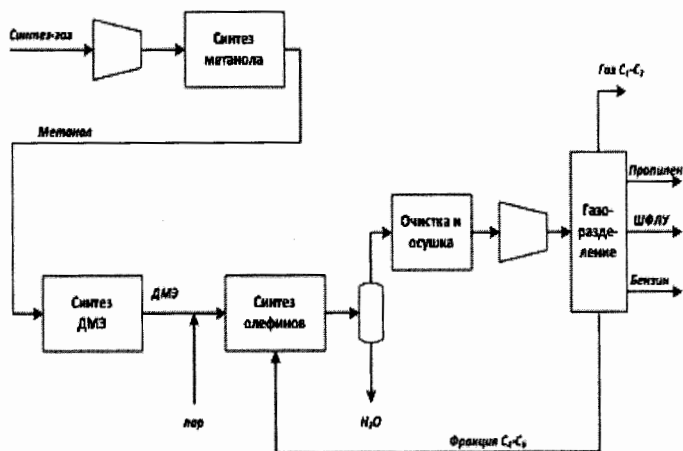


Рис. 4. Блок-схема МТР-технологий с применением ZSM-5

Вариантами развития ХТО-технологии на цеолитах типа ZSM-5 является получение ДМЭ в одну стадию на бифункциональных катализаторах и синтез олефинов из ДМЭ в среде синтез-газа. При этом каждая указанная стадия может быть реализована как в неподвижном, так и суспендированном слое катализатора (рис. 5).

Бифункциональные катализаторы для проведения одностадийного синтеза ДМЭ помимо ИНХС РАН разрабатываются в Корее (Korea Gas Corp.), Китае (Huashuo Science Co., Southern Group Research), Нидерландах (Shell Oil Company). Как правило в их составе присутствуют компоненты синтеза метанола – оксиды меди и цинка, и кислотная дегидратирующая составляющая – активный оксид алюминия или цеолит типа HY или MOR, HBEA или HZSM-5, $AlPO_4$. В качестве модифицирующих металлов вводят оксиды La, Cr, Zr, Ga, щелочных и щелочно-земельных металлов – Mg, Ca, Na, K.

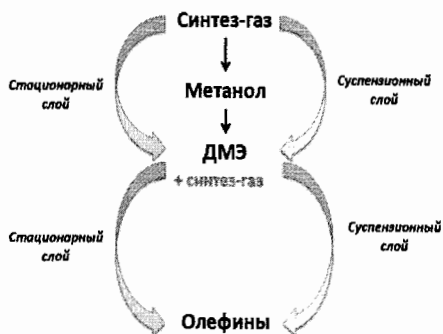


Рис. 5. Варианты развития ХТО-технологии на ZSM-5

Преимущественно для проведения реакции предлагаются адиабатические многоступенчатые реакторы, аналогичные по конструкции аппаратам синтеза метанола. Но, наряду с этим, ак-

тивно применяются slurry-реакторы. Например, Slurry Bubble Column Reactor предлагается в LPDME-технологии Air Products & Chemicals (США) и технологии компании JFE (Япония) (рис. 6а,б). Оригинальная конструкция сларри-реактора (Slurry Airlift Reactor) с внутренней циркуляцией разработаны технологии университета в Цинхуа (рис. 6в).

Отметим, что эти аппараты отличаются значительной высотой – для небольшой мощности по ДМЭ 5-10 т/сут высота реактора составляет 15–20 м при диаметре колонны 0,4–0,6 м.

В РФ оригинальными разработками в области катализатора синтеза ДМЭ и процесса обладает ИНХС РАН. Для проведения реакции в неподвижном слое создан промышленный образец, который испытан в условиях непрерывной работы установка в течение более 400 часов. Катализатор проявил высокую стабильность, активность и селективность образования ДМЭ, не уступающие зарубежным аналогам (табл. 2).

Таблица 2

Показатели работы бифункционального катализатора синтеза ДМЭ
(Данные ИНХС РАН. Лаб. №2, г.н.с., к.х.н. Кипнис М.А.)

Т, °С	Р, МПа	H ₂ /C O	W _{сг} , л/ч	КЦ	K(CO) за проход. %	S(ДМЭ), % мас.
260-280	3,0	3,0	30-50	4,0- 6,5	42-48	52-73
240-280	5,0	3,0	30-65	3,0- 6,0	76-86	46-70
240-280	5,0	3,0- 3,4	35-57	3,3- 5,1	66-75	57-72
280	7,0	3,1	65-70	3,7	75	64-66

Общая конверсия СО - 97-98,5 %

В случае получения ДМЭ методом одностадийного синтеза актуальным становится синтез низших олефинов из ДМЭ в среде синтез-газа. Эта область научного направления практически не освоена исследователями за рубежом. Вместе с тем, в ИНХС РАН разработанные для получения низших олефинов цеолитные ката-

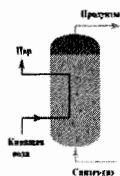
Катализатор – механическая смесь $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, соотношение 95/5.

Размер частиц катализатора 10-50 мкм

Среда – высококипящий парафин

1986 г. – лабораторные исследования

1999 г. – пилотная установка, LaPorte, 10 т/сут.



Slurry Bubble Column Reactor

Мощность, т/сут.	10
Диаметр реактора D, м	0,43
Высота реактора H, м	15,2

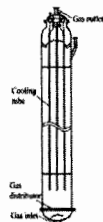
a

1989 г. – лабораторные исследования

1994 г. – стендовые испытания, 50 кг/сут.

1997 г. – пилотная установка, 5 т/сут.

2002 г. – демо-установка, Хоккайдо, 100 т/сут.



Slurry Bubble Column Reactor

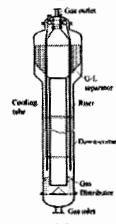
Мощность, т/сут.	5	100	3000
Диаметр реактора D, м	0,55	2,3	7,0
Высота реактора H, м	15	22	50

б

Катализатор – термостабильный $\text{Cu/ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Среда – парафин

2004 г. – пилотная установка, Chongqing, 10 т/сут.



Slurry Airlift Reactor = Circulation slurry reactor

Мощность, т/сут.	10
Диаметр реактора D, м	0,6
Высота реактора H, м	21,6

в

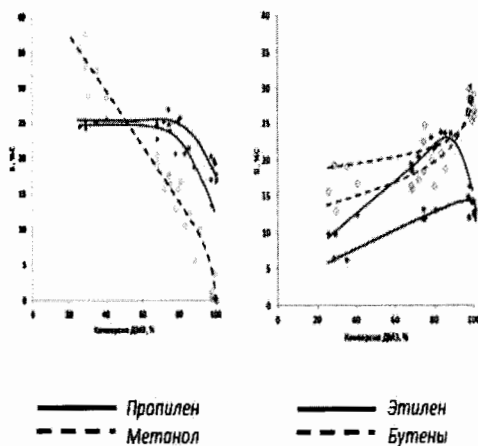
Рис. 6. Аппаратурное оформление технологий синтеза ДМЭ в суспензионном слое катализатора:

a – технология LPDME Air Products&Chemicals (США), *б* – технология JFE (Япония), *в* – технология Tsinghua University (Китай)

лизаторы были протестированы на микропилотной установке с проточным реактором, загрузкой катализатора 5–10 г и применением синтез-газа различного состава. Полученные результаты выхода олефинов несколько ниже промышленных показателей – выход этилена и пропилена в расчете на углерод 42-60 % масс., но являются перспективными и полезными, с точки зрения исследования механизма реакции и снижения эксплуатационных затрат. Впервые было показано, что варьирование концентрации СО в составе сопутствующего газа позволяет изменять соотношение целевых продуктов этилен/пропилен (рис. 7).

Принципиальная возможность синтеза олефинов и в условиях трехфазного сларри – реактора продемонстрирована в ИНХС РАН (рис. 8).

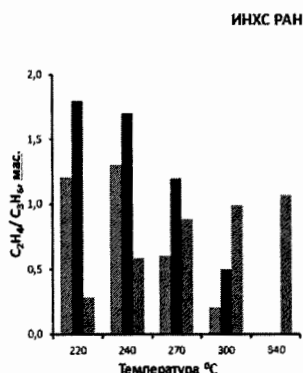
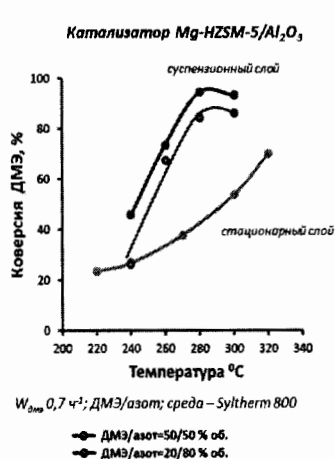
Применяемый в синтезе олефинов цеолитный катализатор на основе ZSM-5 при увеличении давления позволяет получать жидкие углеводороды, по своему групповому составу отвечающие бензиновой фракции.



Компонент	Концентрация, % об.	
	Состав 1	Состав 2
H ₂	70,0	21,0
CO	15,0	37,5
CO ₂	5,0	18,5
N ₂	7,0	15,5
ДМЭ	3,0	7,5

Наличие CO в газе способствует ингибированию протекания вторичных реакций

Рис. 7. Синтез олефинов из ДМЭ в среде синтез-газа:
(данные ИНХС РАН. Зав. сектором лаб. №2, к.т.н. М.В. Магомедова)



ПРЕИМУЩЕСТВА

- Снижение температуры синтеза
- Возможность варьирования соотношения этилен/пропилен

Рис. 8. Синтез олефинов из ДМЭ в суспензионном слое ZSM-5:
(данные ИНХС РАН. Лаб. №2, г.н.с., д.х.н. Н.В. Колесниченко)

Наиболее известными схемными решениями для GTL-технологий являются EMRE-технология (Exxon Mobil), TIGAS – процесс (Haldor-Topsoe), STG+- технология (Primus Green Ener-

gy), STF (Syngas to Fuels)–технология на основе научной разработки Горной Академии Фрайберга (Chemieanlagenbau Chemnitz GmbH, Sarnftekhim, Техно Трайдинг).

Общими для зарубежных технологий являются реакторы с неподвижным слоем цеолитного катализатора на основе ZSM-5 при относительно низком давлении (1,0–2,5 МПа) в проточно-циркуляционном режиме. Перечисленные технологии отличаются схемой рецикла и типом применяемых на стадии синтеза бензина реакторных устройств. Так, например, в технологии STF используются кожухотрубчатые реакторы с двойным контуром охлаждения, а схемой предусмотрено два отдельных рецикла по газовой фазе – на стадии синтеза метанола (смеси метанол/ДМЭ) и на стадии синтеза бензина. Приблизительно та же концепция, но с применением адиабатических аппаратов, предлагается в технологии EMRE. Другой подход – организация единого циркулирующего контура на несколько технологических стадий рассмотрены в технологиях TIGAS и STG+. При этом во всех перечисленных технологиях получаемый бензин характеризуется высоким содержанием ароматических соединений (30–35 % масс. в том числе дурола 3–5 % масс.) и требует дополнительного гидрооблагораживания.

В РФ катализаторы и технологические решения разработаны ЗАО СТК «Цеосит» и ИНХС РАН. Отличительной особенностью разрабатываемой GTL-концепции ИНХС РАН является гибкость в отношении сырья и состава продукта. Сочетание каталитических систем и схемных решений позволяет получать жидкие углеводороды с различным содержанием ароматических соединений при низкой концентрации дурола – менее 1,5 % масс.: базовый компонент автобензинов (ОЧИ 89-90), бензин премиум-класса (ОЧИ 95) или легкая бессернистая синтетическая

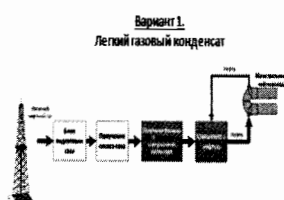
нефть (содержание ароматических соединений 6-10 % мас.) (рис. 9).

Технологические параметры технологии ИНХС РАН отработаны в условиях круглосуточной работы пилотной установки (более 900 ч) при загрузке катализатора 150–200 г.

Перспективным направлением получения углеводородов на основе оксигенатов является синтез 2,2,3-триметилпентана (триптан) с ОЧИ 112, который может быть осуществлен и с применением цеолитов – FAU, BEA, MWW при температуре 180–220 °С и давлении до 10 атм.

Вместе с тем, несмотря на то, что реакция является высокоэкзотермической, достигаемая в настоящее время селективность образования триптана в расчете на углеводороды C_7 составляет более 50% масс., в расчете на изопарафины $C_5 - C_8$ более 20 % мас. (рис. 10).

GTL-технология ИНХС РАН



Групповой состав

Изо-алканы	74.8
Н-алканы	7.0
Цикло-алканы	11.7
Олефины C_4-C_7	0.6
Ароматические соединения (дурол)	5.9 (0.6)
ИТОГО:	100.0

Качество продукта

Характеристика	Значение
ОЧИ	78-84
Давление паров, кПа	53
Плотность при 15°C, кг/м³	690-720



Групповой состав

Изо-алканы	59.8
Н-алканы	7.0
Цикло-алканы	5.0
Олефины C_4-C_7	0.9
Ароматические соединения (дурол)	27.3 (1.1)
ИТОГО:	100.0

Качество продукта

Характеристика	Вариант I	Вариант II
ОЧИ	89-91	95-98
Давление паров, кПа	55	50-60
Плотность при 15°C, кг/м³	700-720	720-750
Октановая добавка, об. %	-	5-15

Рис. 9. Варианты GTL-технологии ИНХС РАН

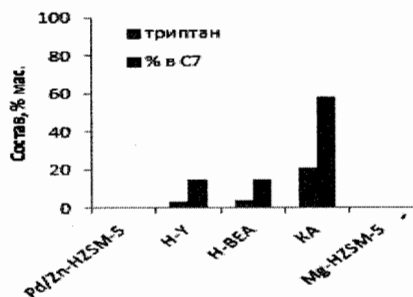
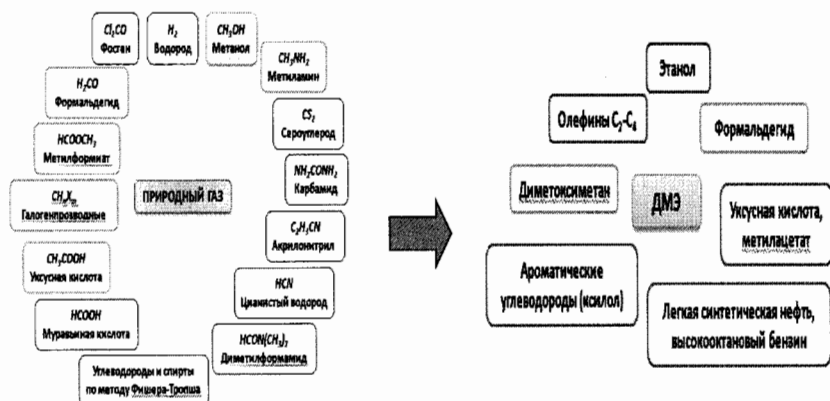


Рис. 10. Синтез триптана из оксигенатов:
(данные ИНХС РАН. Лаб. №2, в.н.с., к.х.н. З.М.Букина)

В 2005 г. лауреат Нобелевской премии по химии Джордж Ола в монографии «Метанол и энергетика будущего. Когда закончится нефть» сформулировал концепцию «метанольной экономики», которая имеет право на существование с небольшой поправкой. Скорее всего, это будет «экономика диметилового эфира», поскольку в практическом использовании диметиловый эфир по всем показателям эффективнее метанола и в качестве топлива, и сырья для нефтехимии, экологической безопасностью и может быть получен из метанола или любого углеродсодержащего сырья.



Наглядными примерами развития «экономики диметилового эфира», являются Китай и Южная Корея, которые направленно выполняют программу развития производства ДМЭ и планируют достичь к 2020 году 20 и 6,5 млн. тонн соответственно.

Сочетание атомной энергетики и выделения CO_2 из воздуха позволит реализовать альтернативный синтез диметиловый эфира ■ сможет обеспечить независимость человечества от добычи нефти, газа, угля и даже биомассы.

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

М.Х. Сосна, О.Н. Касым. РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

В ряду технологий, обеспечивших существование человечества, одной из важнейших является превращение атмосферного азота в синтетический продукт – аммиак, а также совершенствование технологии, катализаторов, и аппаратуры для промышленного его производства. Фр. Габер и К. Бош занимались разработкой технологий, катализаторов и аппаратов для промышленного производства аммиака. За это в 1913 году Габер и в 1931 году Бош получили Нобелевскую премию. Благодаря их изобретениям технически была решена проблема обеспечения человечества продуктами питания.

В середине XX столетия актуальным стал вопрос обеспечения финансовой доступности такого процесса. Существенным шагом в решении этой задачи стала разработка и строительство фирмой «Kellogg» (США) крупнотоннажного энерготехнологического агрегата производства аммиака производительностью 1360 млн.т.в сутки. В 1965 году эта разработка была награждена премией Американской промышленной ассоциации [1].

Благодаря ей и промышленному освоению крупнотоннажных энерготехнологических агрегатов удалось сократить удельный расход энергии на производство тонны аммиака на ~30% в сравнении с лучшими технологиями того периода.

Технологическая схема агрегата фирмы «Kellogg» (рис.1) включала:

- тонкую очистку исходного технологического природного газа от сернистых соединений. Остаточное содержание сернистых соединений не превышало 0.5 ppm;

– двухступенчатую паровоздушную конверсию природного газа в трубчатой печи и шахтном доконверторе. Содержание остаточного метана в сухом конвертированном газе после трубчатой печи ~ 9%.

– конверсию остаточного метана в шахтном конверторе при взаимодействии горячего конвертированного газа после трубчатой печи с нагретым до 530 °С технологическим воздухом.

Технологический воздух в шахтный конвертор подается к исходному технологическому природному газу, обеспечивающем соотношение $(H_2+CO)/N_2=3,07-3,1$.

Содержание остаточного CH_4 в сухом конвертированном газе после шахтного конвертора ~ 0.5%. Конвертированный газ охлаждается до 360 °С и поступает в радиальный двухступенчатый конвертор среднетемпературной конверсии CO, где на железном катализаторе происходит снижение содержания остаточного CO до 4%.

После 2 ступени среднетемпературной конверсии CO, проводившейся с промежуточным охлаждением, конвертированный газ направляется на низкотемпературную конверсию CO с использованием медьсодержащего катализатора. Содержание оксида углерода в сухом конвертированном газе ~0.3–0.5%. (Революционным можно назвать вклад в развитие технологии производства аммиака создание низкотемпературного катализатора конверсии CO. Это позволило значительно упростить технологическую схему, обеспечив повышение ее эффективности).

После низкотемпературной конверсии CO конвертированный газ охлаждается с рекуперацией тепла и направляется на очистку от диоксида углерода. В первых крупнотоннажных агрегатах это делалось с использованием поташа при температуре выше 180 °С.

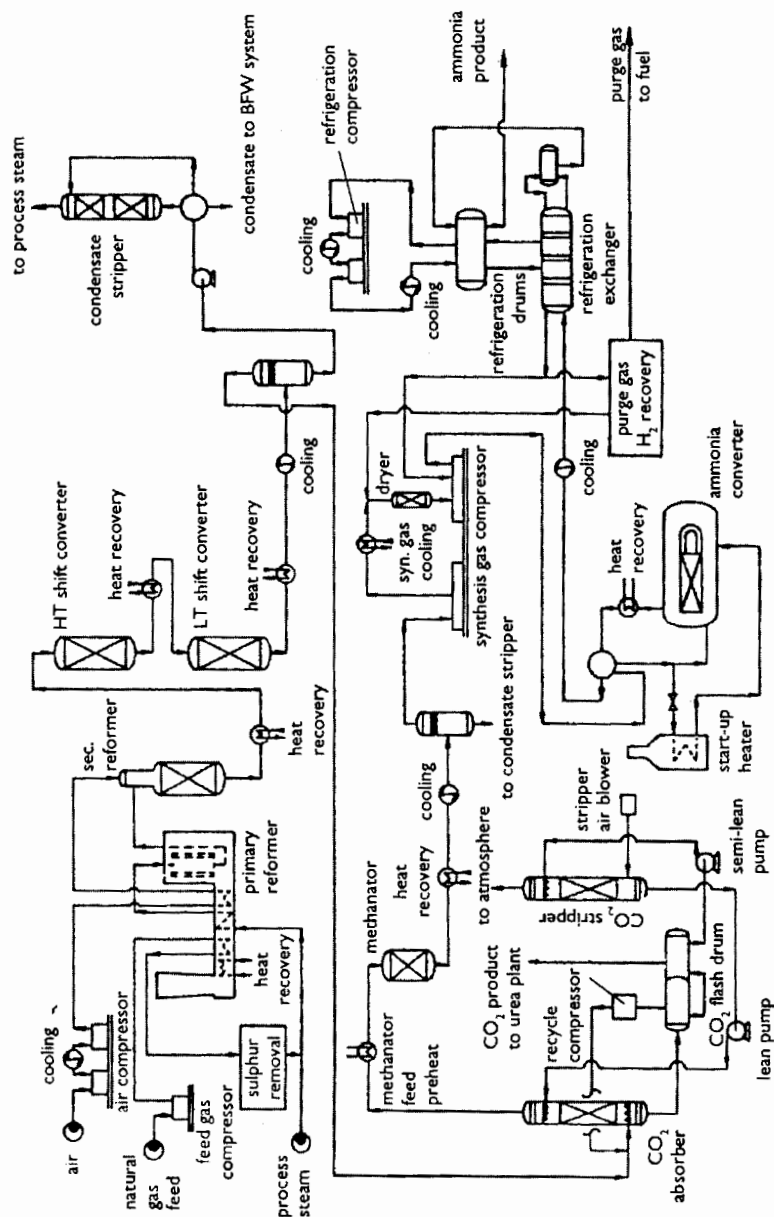


Рис. 1. Технологический процесс производства аммиака по технологии «Kellogg», 1360 млн т. в сутки

Содержание CO_2 в очищенном конвертированном газе не выше 0.1% об.

Очищенный конвертированный газ направляется на метанирование, где оставшиеся в газе оксиды углерода на никелевом катализаторе при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ гидрируются до метана. Остаточное содержание оксидов углерода в синтез-газе 20–30 ppm., а соотношение $\text{H}_2/\text{N}_2 \sim 3$.

С давлением ~ 2.5 МПа синтез-газ после конденсации влаги, образовавшейся при метанировании, направляется в компрессор синтез-газа, где компримируется до давления 33 МПа. Часть синтез-газа до сжатия отбирается из общего потока и идёт в компрессор технологического природного газа для гидрирования органических сернистых соединений на стадии тонкой очистки от серы.

Сжатый синтез – газ направляется в цикл синтеза аммиака, осуществляемый по циркуляционной схеме. Сам синтез проходит в аксиальной полочной колонне с промежуточным охлаждением циркуляционного газа между катализаторными полками за счет холодных байпасов. Кратность циркуляции ~ 6 . Перепад давления по циклу синтеза ~ 3.0 МПа. Продукционный аммиак из отделения синтеза выводится в жидком виде при температуре -32°C . В системе охлаждения и конденсации используется и окружающий воздух (первичная конденсация), и искусственный холод, получаемый за счет дросселирования предварительно сжатого газообразного аммиака (вторичная конденсация). Соотношение первичной и вторичной конденсаций 2:1. Продувочный газ после синтеза аммиака идёт на установку выделения оставшегося в газе после вторичной конденсации аммиака, а затем – на сжигание в радиационной камере трубчатой печи. Там же сжигаются после очистки от аммиака и танковые газы.

Отличительными особенностями крупнотоннажного агрегата по производству аммиака стали впервые использованный принцип последовательного нагрева потока питательной воды, производство пара за счет тепла экзотермических реакций на стадиях получения синтез-газа и синтеза аммиака. Для привода компрессора синтез-газа использовалось и тепло дымовых газов, получаемых в радиационной камере трубчатой печи при эндотермии паровой конверсии технологического природного газа. Более того, для поддержания постоянной производительности паровой системы в схему включен специальный вспомогательный паровой котел для производства пара давлением 10 МПа.

Описанный выше энерготехнологический агрегат с энергоемкостью 42 ГДж/т жидкого аммиака стал базовым для развития мирового производства при использовании в качестве сырья природного газа.

Параллельно строительству новых модернизировались действующие агрегаты в целях снижения энергоемкости производства аммиака и увеличения их производительности. В течение ~ 25 лет были проведены мероприятия, позволившие снизить энергоемкость до 38 ГДж/т. Это:

- применение в реакционных трубах и шахтном конверторе катализаторов сложной формы с пониженным гидравлическим сопротивлением;

- разделение продувочных газов синтеза аммиака с возвратом выделенного водорода в цикл синтеза аммиака;

- замена реакционных труб печи конверсии на более тонкостенные из сплава с ниобием;

- переход с аксиальных колонн синтеза аммиака на радиальные, что позволило при уменьшении размера загружаемого катализатора снизить гидравлические потери давления в цикле син-

теза и давление синтеза при увеличении производительности агрегата;

– применение на стадии очистки конвертированного газа нового хемосорбента (активированного метилДЭА), что существенно сократило затраты тепла на регенерацию раствора.

Перечисленные усовершенствования носят технологический характер, тем не менее они существенно меняют расход энергии на привод технологических машин, а следовательно, на производительность агрегата по пару высокого давления.

Суть энерготехнологического интегрирования заключается в рациональном сочетании повышения эффективности технологического процесса с утилизацией тепла технологических экзотермических реакций и получения энергоносителя для привода технологических машин.

КПД энерготехнологического агрегата может быть записан в следующей форме:

$$A+B=1$$
$$A \cdot \eta_{\text{тех}}^E + B \cdot \eta_{\text{энерг}}^E = \eta_{\text{агрегата}}^E,$$

где A – доля природного газа идущего на технологию, B – доля природного газа идущего на выработку энергии, $\eta_{\text{тех}}^E$ – КПД технологической части, $\eta_{\text{энерг}}^E$ – КПД энергетической части агрегата, $\eta_{\text{агрегата}}^E$ – общий КПД установки.

В приведенной формуле учитываются эксергетический КПД не только технологической схемы, но и потенциала, вырабатываемого в схеме преобразования энергоносителя в механическую энергию (работу привода технологических машин). При этом важен расход природного газа как на технологию, так и на энергетику.

В агрегатах фирмы «Kellogg» для выработки механической энергии применяется паросиловой цикл, а количество вырабаты-

ваемого энергетического пара определяется как потребностью пара для привода компрессора синтез-газа, так и необходимостью максимальной утилизации тепла дымовых газов после трубчатой печи, в реакционных трубах которой проводится единственная в технологическом процессе эндотермическая реакция конверсии метана.

Одним из направлений дальнейшего совершенствования энерготехнологии производства аммиака может стать переход на синтез – газ с меньшим содержанием инертных компонентов и применения в энергетической схеме агрегата парогазового силового цикла вместо паросилового.

К таким решениям следует отнести энерготехнологическую схему производства аммиака разработанную и реализованную Brown&Root – рис. 2.

Технологическая схема предполагает двухступенчатую паровоздушную конверсию природного газа в трубчатой печи шахтной конверсии на второй ступени. При этом в шахтный конвертор подается большее количество технологического воздуха, что позволяет уменьшить степень конверсии метана в трубчатой печи, сократив и тепловую нагрузку на реакционные трубы, и расход топливного газа. В результате уменьшается соотношение $(H_2 + CO)/N_2$ в конвертированном газе после шахтного конвертора с 3.1 до 2.1.

Далее конвертированный газ проходит конверсию окиси углерода до диоксида углерода, очистку конвертированного газа от диоксида углерода и метанирование с переводом окислов углерода в метан.

Затем конвертированный газ направляется на стадию низкотемпературного разделения с выводом избыточного азота и повышением соотношения $(H_2 + CO)/N_2$ до 3.

При этом из конвертированного газа ступенчато удаляются метан и избыточное, по сравнению со стехиометрическим соотношением для синтеза аммиака, количество азота. Одновременно с азотом частично, но не полностью, удаляется и аргон.

Существенное увеличение потребности в технологическом азоте (воздухе) привело к использованию в качестве привода компрессора технологического воздуха сбросного газотурбокомпрессорного агрегата. Дымовые газы после приводной газовой турбины при температуре ~ 500 °С, с содержанием кислорода $\sim 10 \div 15\%$ используются при сжигании топливного природного газа в трубчатой печи. Газовая турбина в составе энерготехнологического агрегата позволило повысить КПД энергетической части, но не оказала существенного влияния на повышение эффективности всего производства аммиака. Это в первую очередь, связано с сохранением давления синтеза аммиака, наличием парового привода у компрессора синтез-газа.

Вторым важным фактором остается сохранение в составе агрегата трубчатой печи с большим объемом дымовых газов и необходимость утилизации тепла этих дымовых газов с выработкой энергетического пара давлением ~ 10 МПа. При этом следует отметить, что подача в шахтный конвертор избыточного, по сравнению с традиционной схемой, технологического воздуха позволило уменьшить тепловую нагрузку на трубчатую печь и сократить расход топливного газа. Этому способствовали горячие сбросные дымовые газы после приводной газовой турбины компрессора технологического воздуха, направляемые в радиационную камеру трубчатой печи.

Применение агрегатов с конденсацией избыточного азота носило ограниченный характер (до 10 агрегатов в мировой практике), в сравнении с ~ 70 агрегатами по схеме «Kellogg».

В конце 80 годов XX века была построена и пущена первая промышленная установка двухступенчатой парокислородной конверсии с трубчатым конвертором, в котором дымовые газы были заменены на поток горячего конвертированного газа после шахтного конвертора. Практически из технологической схемы был исключен источник тепла (трубчатая печь) за счет производства энергетического водяного пара высокого давления. При этом потребовалось в ограниченных количествах использовать технический кислород.

В течение нескольких лет появились несколько вариантов конструкции трубчатых конверторов с «газовым обогревом», использующих в качестве греющего теплоносителя конвертированный газ шахтного конвертора.

Промышленная реализация двухступенчатой конверсии с газовыми реакторами позволила вернуться к совместному использованию конверсии и избыточного азота, то есть отказаться от применения кислорода.

Переход к схеме получения чистого синтез-газа без инертного метана снизил требования к объему остаточного метана после конверсии, ибо весь инертный метан удаляется из конвертированного газа в схеме с конденсацией избыточного азота. Более того конденсирующийся инертный метан служит, наряду с избыточным азотом, дополнительным источником холода. Используемый «чистый» синтез – газ, содержащий в качестве инертных только аргон, не позволил значительно снизить давление синтеза аммиака, сохранив потребность в выработке пара высокого давления, сохранив тем самым двухступенчатую систему выделения продукционного аммиака: охлаждение атмосферным воздухом, холодом, в агрегате или дополнительными затратами энергии (аммиачно компрессионный способ или аммиачный холодильный цикл).

Энерготехнологическая схема аммиачного производства с использованием «газовых» трубчатых реакторов с избыточным технологическим воздухом и последующей конденсацией избыточного азота существенно снизила требование к «чистоте» конвертированного газа перед стадией конденсации избыточного азота. При этом весь метан из конвертированного газа может быть выведен из холодильного цикла в виде 100% продукта и возвращен в технологический процесс.

На базе технологии, использующей «конверторы с газовым охлаждением» и двухступенчатой паровоздушной конверсией с последующей конденсацией избыточного азота фирмой Kellogg Brown & Root была разработана и реализована серия крупнотоннажных агрегатов производства аммиака синтезом при высоком давлении.

Значительным шагом в упрощении аппаратурно-технологического оформления оборудования агрегата аммиака следует считать разработку и промышленную реализацию катализатора и аппаратуры синтеза аммиака под низким давлением (~9 МПа.).

Это техническое решение позволило отказаться от выработки в агрегате пара высокого давления за счет уменьшения мощности и скорости вращения компрессора синтез-газа. Однако, при этом существенно возросли затраты холода на стадии конденсации аммиака. Выделение аммиака стало возможным только за счет искусственного холода.

На данный момент компания Kellogg Brown & Root предлагает для производства аммиака технологию KAAPlus, которая сочетает технологии KRES, Purifier и KAAP.

В агрегатах производства аммиака 4-го поколения и Kellogg Brown & Root основная идея – использование во вторичном реформинге расхода воздуха на 50% выше стехиометрического с выделением

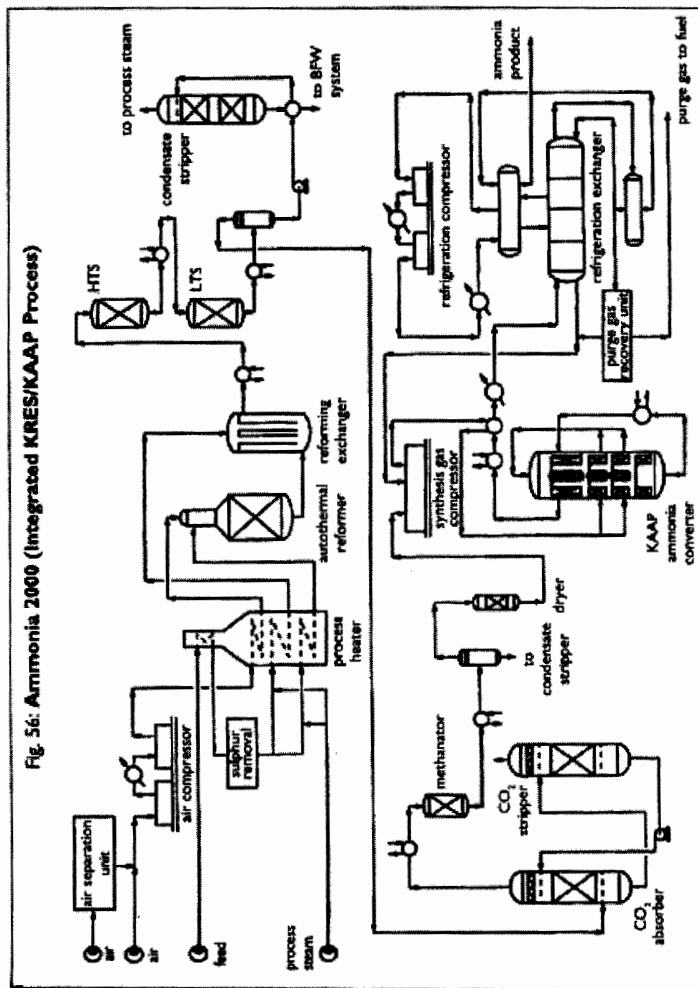


Рис. 3. Схема технологического процесса производства аммиака по технологии Kellogg Brown & Root

избыточного азота криогенным разделением перед компрессором синтез-газа [2].

Преимущество последней в том, что в этом случае весь аргон и метан удаляются из системы и направляются в технологический подогреватель, где используются в качестве топлива. Таким образом, исключается необходимость создания специальной установки для извлечения водорода, поскольку он возвращается в систему, как рециркулят.

Литература

1. Мельников Е.Я. Справочник азотчика. Книга 1. Физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Очистка технологических газов. Синтез аммиака. – М.: Химия, 1986. – 512 с.

2. Академия Конъюнктуры Промышленных Рынков. Технологии производства аммиака Kellog Brown [Электронный ресурс]: Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. <http://www.newchemistry.ru/>

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВОЙ И РОССИЙСКОЙ НЕФТЕГАЗОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Брагинский О.Б. Центральный экономико-математический институт РАН

Исследованы тенденции развития мировой нефтегазохимической промышленности на перспективу – до 2025 г. Выявлены новые тенденции развития отрасли, прежде всего, функционирование мировой нефтегазохимии в условиях сниженных цен на нефть и газ. Отмечены дальнейшее размещение отрасли в Азиатско-Тихоокеанский регионе и Ближнем Востоке, новые технологические принципы, влияние сланцевой революции в США.

Показано, что российская нефтегазохимическая промышленность отстает не только от развитых, но и быстроразвивающихся стран. Проанализирована программа перспективного развития нефтегазохимии в России, в том числе проекты новых крупных нефтегазохимических предприятий. Предложен подход к выбору приоритетных (первоочередных) проектов в условиях ограниченности финансовых ресурсов.

Основными тенденциями развития мировой нефтегазохимической промышленности являются:

- высокие темпы роста, опережающие темпы роста экономики в целом;
- выход объемов продукции отрасли на уровень, сопоставимый с продукцией нефтяной промышленности;
- структурные особенности размещения нефтегазохимических производств с учетом роста значимости Азиатско-Тихоокеанского региона, прежде всего Китая и Ближнего Востока;
- выход Китая на первое место в мире по производству нефтегазохимической продукции, оттеснившего США – традиционного лидера мировой нефтегазохимии второго десятилетия XXI века на второе место;

– реиндустриализация нефтегазохимической промышленности США за счет ресурсов углеводородного сырья, прежде всего, этан-пропановой фракции и быстроразвивающейся добычи сланцевой нефти;

– резкое падение цен на нефть с конца 2014 г. и вызванное этим изменение цен на жидкое (нафта) и газообразное углеводородное сырье (этан, пропан), что, в свою очередь, привело к сглаживанию цен на базовые нефтегазохимических полупродукты (этилен, пропилен и др.), получаемые из разных видов сырья;

– ориентация крупных химических компаний и нефтегазохимических филиалов ведущих нефтяных компаний развитых стран на производство наукоемкой, высокотехнологичной продукции, а нефтегазохимических компаний развивающихся стран – на производство полупродуктов и крупнотоннажных полимеров общего назначения (полиэтилен, полипропилен и др.);

– увеличение крупнейшими нефтегазохимическими компаниями затрат на научно-исследовательские и проектно-конструкторские разработки;

– расширение кооперации между нефтегазохимической и фармацевтической отраслями, то есть присоединение к нефтегазохимическим компаниям химико-фармацевтических производств и компаний;

– дальнейшая глобализация и реструктуризация бизнеса, проявляющаяся как в расширении ареала крупнейших нефтегазохимических компаний на рынках развивающихся стран, так и «возврате» предприятий отрасли в лоно национальной отрасли;

– усиление международного перелива капитала, превращение мировой нефтегазохимии в глобальную сеть производственных и научно-технических центров, стремящихся за счет инновационных разработок совершить рывок в новый технологический уклад.

Рассмотрим более подробно основные тенденции развития мировой нефтегазохимической промышленности.

Сохранилось присущее мировой нефтегазохимии правило опережающих темпов роста. В период 2012–2016 гг. темпы роста мировой нефтегазохимии (4,5% в год) в среднем в полтора раза превышали темпы роста мировой экономики в целом (3% в год).

Сохранилось преимущество химического комплекса мира по суммарному объему производства, в том числе и нефтегазохимической продукции. Этот комплекс догнал в 2013 г., а в 2015–2016 гг. достиг 4 трлн. долл., обогнав по масштабам производства рынок нефти.

Сохранилась и углубилась тенденция структурных сдвигов в территориальном размещении нефтегазохимических производств в мире за счет роста удельного веса Азиатско-Тихоокеанского региона, прежде всего Китая, а также региона Ближнего Востока (табл. 1).

За 2011–2016 гг. по объему продукции химического комплекса, включая нефтегазохимию, Китай обогнал США и вышел на первое место в мире.

Таблица 1

Региональная структура производства нефтегазохимической продукции в мире (%)

Регионы и страны мира	1995 г.	2011 г.	2015 г.
Северная Америка	27,1	17,1	16,5
Европа (страны ЕС и др.)	33,5	23,4	17,4
Япония	14,5	6,4	3,8
Азиатско-Тихоокеанский регион	14,4	45,6	57,2
Прочие страны	10,5	7,5	5,1
Итого	100,0	100,0	100,0

Источник: 1995 г. – Брагинский О.Б. Нефтегазохимический комплекс мира. – М.: Academia, 2009; 2011 г. – The vision for 2025 and beyond European technology platform for sustainable chemistry; 2015 г. – данные CEFIC (Европейской ассоциации производителей химической продукции).

В настоящее время первая десятка стран по масштабам выпуска продукции химического комплекса (включая нефтегазохимию) выглядит следующим образом (млрд. евро): 1. – Китай – 1408; 2. – США – 519; 3. – Германия – 148; 4. – Япония – 136; 5. – Ю. Корея – 115; 6. – Италия – 89; 7. – Франция – 74; 8. – Индия – 73; 9. – Тайвань – 72; 10. – Бразилия – 60.

Эксперты оптимистически оценивают перспективы развития химического комплекса мира (включая нефтегазохимию) вплоть до 2030 г. (табл. 2).

Таблица 2

**Показатели развития химического комплекса мира
(включая нефтегазохимию) в период до 2030 г.**

Показатели	2007 г.	2020 г.	2030 г.
Доля в мировом ВВП, %	3,2	5,3	7,4
Доля в мировом экспорте, %	10,9	15,0	20,0
Объем производства продукции химического комплекса, млрд евро	2134	4200	6800
Темпы роста производства продукции химического комплекса, % в год	–	4,9	4,9

Источник: CEFIC.

Тенденция смещения производства продукции нефтехимической промышленности усилилась не только благодаря Китаю, где темпы роста экономики снизились с рекордно высоких (11–12%) до просто высоких (6–7%), но также Индии, Ирану и Саудовской Аравии и другим быстроразвивающихся странам. В то же время значение других регионов и стран, прежде всего европейских и Японии, в суммарном производстве продукции химического комплекса, включая нефтегазохимию, существенно снизилось.

Новой тенденцией в развитии мировой нефтегазохимической промышленности можно считать реиндустриализацию отрасли в

США за счет «сланцевой революции». Новый сектор американского нефтегазового комплекса, а именно, добыча нефти и газа из труднопроницаемых пород сланца (сланцевая нефть и сланцевый газ), стал не только одним из главных регуляторов мировых рынков нефти и газа, но и дополнительных объемов относительно дешевых этана и сжиженных углеводородных газов, извлекаемых из попутного нефтяного газа в процессе добычи сланцевой нефти и из сланцевого газа, вдохнул новую жизнь в нефтегазохимическую промышленность США.

Наиболее заметной тенденцией в мировой нефтегазохимической промышленности стало резкое падение цен на нефть и газ, начавшееся в конце 2014 г. Снижение более чем в два раза цен на нефть и природный газ привело, естественно, к снижению цен на основные виды сырья для нефтегазохимической промышленности, в частности, на прямогонные бензиновые фракции (нафту), сжиженные углеводородные газы (пропан, бутаны), этановую фракцию. Влияние цен на нефть и газ на стоимость одного из наиболее крупнотоннажных и значимых базовых полупродуктов нефтегазохимической промышленности – этилена – было исследовано автором [1]. Вывод, который из этого анализа заключается в том, что кривая издержек производства этилена из жидкого сырья (нафта) и из легких видов сырья (этан, сжиженные углеводородные газы) при снижении цен на нефть и природный газ существенно сгладилась, колебания в стоимости этилена уменьшились, конкуренция между различными видами сырья возросла, а технологии производства олефинов из угля, которые при высоких ценах на нефть были конкурентоспособны, стали аутсайдерами.

Ради справедливости, надо отметить, что в результате договоренности России, Саудовской Аравии и других стран членов

ОПЕК, а также ряда нефтедобывающих стран, не входящих в ОПЕК, в 2017 г. удалось снизить добычу нефти и уменьшить ее поставки на мировые рынки, что привело к росту цены на нефть. Тем не менее, проявившаяся ранее тенденция сближения цен на углеводородное сырье для нефтегазохимии продолжает сохраняться.

В мировой нефтегазохимии стала еще больше доминировать тенденция крупнейших компаний развитых стран мира производить продукцию высоких переделов, а именно, конструкционных пластмасс, полимеров с заданными свойствами, спецволокон, спецкаучуков и т.п. Более того, нефтегазохимическая промышленность наиболее развитых стран мира стала все больше производить продукцию нового (материаловедческого) уклада: наноматериалы, биополимеры и биотехнологические материалы, антикоррозийные, кристаллические материалы для преобразования энергии, огнестойкие покрытия, биосенсоры и множество других, которые становятся драйверами рынка нефтегазохимической промышленности.

Тенденция смещения интересов нефтегазохимических компаний к технологиям производства принципиально новых материалов (конечной продукции отрасли) отнюдь не мешает разработке ими технологий получения базовых нефтехимических полупродуктов (олефинов, ароматики) непосредственно из природного газа (дегидроконденсация, окислительная конденсация, димеризация и др.)

Крупнейшие нефтегазохимические компании и «нефтехимические крылья» крупнейших нефтегазовых компаний заметно увеличили затраты в НИОКР. Для ряда компаний эти затраты стали превышать 1 млрд. долл., а для некоторых составили почти 2 млрд. долл. в год [2].

Существенно укрепились связи нефтегазохимической и фармацевтической промышленности. На стыке этих отраслей начали появляться производства продуктов с самодиагностикой и самоадаптацией, полимеров с функцией активных мембран, способных сортировать молекулы, аморфных материалов, восстанавливающих поврежденные покрытия, новых химико-фармацевтических препаратов. Крупнейшие нефтегазохимические компании мира заключили значимые сделки по слиянию и поглощению. В частности, компания BASF приобрела фармацевтическую компанию Ciba, компания Dow Chemical – компанию Rohm and Haas, специализирующуюся на производстве продукции тонкого органического синтеза. В настоящее время готовится грандиозная сделка по слиянию двух крупнейших химических компаний мира – Dow Chemical (США) и Du Pont (США), оцениваемая в 69 млрд. долл.

Если крупнейшие нефтегазохимических компании развитых стран избрали генеральной линией своего развития переход к выпуску относительно малотоннажной, но чрезвычайно наукоемкой и дорогой продукции, то компании развивающихся стран сосредоточились на производстве наиболее крупнотоннажных нефтегазохимических продуктов массового использования. С помощью современных установок повышенной единичной мощности, обеспечивающих «эффект масштаба», в развивающихся странах, прежде всего, в Китае, Индии, странах Ближнего Востока, некоторых южноамериканских странах созданы и успешно функционируют крупные нефтегазохимические кластеры. При этом отчетливо проявляется тенденция углубления переработки исходного сырья, производства продукции с более высокой добавленной стоимостью, т.е. постепенного перехода к высокоиндустриальному типу производства. С этой целью совершаются сделки

по слиянию и поглощению, обеспечивающие расширение доли этих компаний на мировом рынке нефтехимикатов, аккумулируются ресурсы для развития новых направлений деятельности, приобретаются новые рынки сбыта и расширяются уже существующие, закупаются технологии, в т.ч. производства продуктов специального назначения, идет обмен активами для изменения долгосрочной стратегии развития компаний.

Основными мегатрендами развития мировой нефтегазохимической промышленности по оценке консалтинговой компании Pricewaterhouse Coopers являются: рост населения в развивающихся странах, увеличение доли так называемого «среднего класса», изменение предпочтений в потреблении, глобализация бизнеса, более чуткое отношение к экологии, усиление внимания к инновациям и «прорывным» технологиям, дальнейшее изменение регионального баланса сил.

В мировой нефтегазохимической промышленности продолжается и углубляется глобализация и реструктуризация бизнеса. В большинстве развитых стран эти тенденции проявляются в виде расширения технологического и институционального присутствия в быстроразвивающихся странах, располагающих углеводородным сырьем и относительно дешевой рабочей силой. В период кризиса начали проявляться и обратные процессы. В частности, новая администрация США объявила, что намерена вернуть предприятия, построенные за рубежом, обратно в США, чтобы создать там новые высокооплачиваемые рабочие места. Однако, не все предприниматели в США поддерживают эту идею.

Для мировой нефтегазохимической промышленности продолжает сохраняться и даже углубляться тенденция сосредоточения ресурсов на выпуске высокотехнологичной продукции. Мно-

гие крупные компании отрасли организуют венчурные неконсолидированные аффилированные отделения, которые постепенно превращаются в новые центры прибыли. Венчурный бизнес все больше распространяется на сферу научных исследований; компаниями создаются зарубежные научные центры, эффективность которых обеспечивается за счет достаточно хорошо подготовленных, но относительно малооплачиваемых местных специалистов.

В мировой нефтегазохимической промышленности происходит заметный международный перелив капитала, региональная специализация и диверсификация. Крупные компании всё активнее выходят на региональные рынки, емкие и пока еще не особенно обремененные экологическим законодательством. Мировая нефтегазохимическая промышленность превращается в глобальную сеть взаимосвязанных и взаимозависимых центров, обладающих ресурсными, инновационными и инфраструктурными конкурентными преимуществами.

К сожалению, отмеченные мировые тенденции почти не касаются российской нефтегазохимической промышленности. Во времена СССР нефтегазохимическая промышленность страны прочно занимала место вслед за США, разделяя второе-четвертое место с Германией и Японией. В настоящее время по масштабам производства нефтегазохимической продукции Россия передвинулась во вторую десятку стран, уступая не только США, Японии, западноевропейским странам, но и таким быстроразвивающимся странам, как Китай, Индия, Бразилия, Саудовская Аравия, Иран. Серьезный урон российская нефтегазохимическая промышленность понесла в 1990-е годы, когда производство многих видов продукции отрасли снизилось почти вдвое. Восстановление российской нефтегазохимии, начавшееся после дефолта 1998 г. благодаря девальвации рубля и вовлечению остановлен-

ных мощностей, было заторможено кризисом 2008–2009 гг., который затронул все страны мира, включая и Россию. Постепенный выход из кризиса в 2010–2011 гг. снова сменился спадом темпов роста экономики России, который стал особенно заметным в 2012–2016 гг. Следует отметить, что нефтегазохимическая отрасль за счет ввода ряда крупных проектов, например, «Тобольскполимер» компании СИБУР в Тобольске, «Полиом» в Омске, производства полиэтилентерефталата в Калининграде и Благовещенске компаний Алко-Нафта и СИБУР, АБС-пластиков на Нижнекамском нефтехимическом комбинате, вспенивающегося полистирола на предприятии компании СИБУР в Перми, «Русвинил» компании СИБУР в Нижегородской области и ряда других смогла обеспечить темпы роста отрасли, превышающие таковые обрабатывающих отраслей промышленности.

Ввод новых мощностей привел к увеличению производства крупнотоннажных полимеров. По сравнению с 2010 г. выпуск пяти видов полимеров (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол, полиэтилентерефталат) возрос на 55% и превысил 5 млн т. При этом стоит отметить, что по одним продуктам наметился профицит мощностей, по другим – дефицит. Пока достаточно скромна номенклатура марок, высока доля импорта отдельных видов и марок полимеров. В 2015–2017 гг. из-за практически нулевого темпа роста экономики падает спрос на полимеры.

Значение России, как производителя нефтегазохимической продукции, заметно снизилось. Доля российских производственных мощностей в общемировых мощностях по выпуску этилена составляла в 2016 г. 1,9%, полиэтилена – 2,0%, полипропилена – 2,0%, поливинилхлорида – 1,5%, полистирола – 4,2%. Лишь по производству синтетического каучука доля российских мощно-

стей в общемировых мощностях более или менее приличная – 8,5%. И это при том, что российская доля в мировой добыче нефти составляла 12%, природного газа – 16%.

Основными проблемами российской нефтегазохимической промышленности можно считать:

- сложившийся дисбаланс между производством базовых нефтепродуктов, нефтехимикатов и полимеров, а также изделий из них; наиболее заметен он между производством полимеров (упомянутые выше проекты), переработкой их в изделия, достаточно быстро развивающейся благодаря усилиям малого и среднего бизнеса, и основных базовых полупродуктов отрасли (этилена и пропилена). Все это можно назвать «узким горлом» в российской нефтегазохимической промышленности;

- несовпадение структуры спроса и предложения на некоторые виды продукции; структура спроса заметно изменилась, а структура предложения, в основном, как бы замерла на уровне конца 1980-х годов;

- технологическая отсталость и высокий износ оборудования, отрицательная динамика показателей удельной ресурсо- и энергоемкости продукции, невысокое её качество и узкий ассортимент;

- низкая инновационная активность отрасли; научно-технологические разработки академических институтов редко доходят до их коммерциализации, поскольку академическим институтам трудно самостоятельно переходить от лабораторной установки к демонстрационному и, тем более, промышленному образцу; отраслевые институты практически перестали функционировать, а образовавшиеся на их обломках малые технологические компании, хотя и добиваются результатов, но их разработки, часто имеющие международный уровень, приобретают обычно не рос-

сийские, а зарубежные компании, поскольку у российских нет спроса на инновационную продукцию;

– недостаточность инвестиций и их невысокая эффективность, боязнь рисков невозврата капитала, обусловленная высокой капиталоемкостью нефтегазохимических производств; хотя если вернуться к вышеупомянутым проектам («Тобольскполимер», Русвинил» и др.), можно видеть, что при правильной организации дела нефтегазохимические проекты могут быть реализованы в срок и обеспечивать эффективность производства продукции;

– инфраструктурные ограничения, то есть слабое развитие продуктопроводов, терминалов, перевалочных баз и других элементов логистических схем доставки продуктов и полупродуктов нефтегазохимии по назначению;

– дефицит кадров, обусловленный, во-первых, их «старением», а во-вторых, структурными перекосами в подготовке молодых специалистов (переизбыток менеджеров и юристов, недостатков инженеров и квалифицированных рабочих);

– недостатки нормативно-правового регулирования из-за устаревших строительных норм и правил, что стало причиной удорожания смет, замедления сроков строительства объектов; недостаточность законодательных норм использования продукции нефтегазохимической промышленности в строительном комплексе, производстве автокомпонентов, товаров народного потребления и других и других сферах экономики;

– преобладание в экспорте нефтегазохимической продукции низких переделов, а в импорте – продукции высоких переделов и наукоемкой; тот факт, что российская нефтегазохимия экспортирует продукцию низких переделов, говорит об уязвимости отрасли, поскольку именно такую продукцию производят Китай, Ин-

дия, Саудовская Аравия, которые являются для отечественной нефтегазохимии серьезными конкурентами;

– удорожание внутренних факторов производства (сырья, материалов, энергоресурсов, транспортных тарифов), что снижает конкурентоспособность российской нефтегазохимической продукции, вытесняет российские нефтехимикаты, полимеры и изделия из них не только с зарубежных, но и с внутренних рынков; при этом следует отметить, что российская нефтегазохимическая продукция проигрывает не только товарам из США и Японии, но и продукции из быстроразвивающихся стран (Китай, Индии, Саудовской Аравии, Ирана).

Эти и другие неназванные здесь факторы создают опасность приближения российской нефтегазохимической промышленности к «точке невозврата», т.е. к такому состоянию, после которого догнать не только развитые, но и быстроразвивающиеся страны по уровню и темпам развития нефтегазохимической промышленности станет уже невозможно.

С целью устранения диспропорций в производстве конечной продукции российской нефтегазохимии, ее базовых полупродуктов и сырья, насыщения внутреннего рынка и выхода на новые экспортные площадки, использования конкурентных преимуществ России, прежде всего обильной и относительно дешевой сырьевой базы, научного и кадрового потенциала и вывода российской нефтегазохимии на достойный ее уровень, был принят еще в 2012 г. план развития нефтегазохимической промышленности России на период до 2030 г. (для краткости при последующем упоминании «План-2030»).

Были определены масштабы производства базовых полупродуктов, основных нефтехимикатов и полимеров, объемы необходимого углеводородного сырья и требуемых инвестиций на пери-

од до 2030 г., а также вклад нефтегазохимической отрасли в ВВП страны и объемы поступления средств в виде налогов в государственный бюджет, число новых рабочих мест.

Разработаны меры экономического, юридического, организационного характера. В качестве экономических называли субсидирование ставок по кредитам и поддержание кредитов государственными гарантиями, введение налоговых каникул для строящихся предприятий, создание особых экономических зон или территорий ускоренного развития. В качестве юридических – несанкционированный доступ к ресурсам углеводородного сырья, новые стандарты качества, строительных норм и правил. Среди организационных – использование различных форм государственно-частного партнерства при реализации крупномасштабных проектов и др.

Главным методическим положением «Плана-2030» было создание нефтегазохимических кластеров, включающих проекты модернизации действующих и строительства новых мощностей по производству базовых нефтепродуктов и крупнотоннажных нефтехимикатов и полимеров, объектов инженерной и социальной инфраструктуры (продуктопроводов, терминалов, хранилищ, дорог, жилых поселков и т.п.), а также технопарков, организаций по научному, образовательному, юридическому, консультационному сопровождению этих проектов.

Основными кластерами, отмеченными в «Плане-2030», являются Поволжский, Каспийский, Западно-Сибирский, Восточно-Сибирский, Северо-Западный и Дальневосточный.

Поволжский нефтегазохимический кластер является уже давно сложившимся, в составе которого Татарский, Башкирский, Самарский, Нижегородский, Саратовский, Волгоградский подкластеры, а внутри них сформировались и функционируют пред-

приятия по производству нефтегазохимической продукции в гг. Нижнекамск, Казань, Уфа, Салават, Стерлитамак, Дзержинск, Кстово, Самара, Новокуйбышевск и др. Некоторые предприятия Поволжского кластера связаны между собой этиленопроводом. Практически на всех заводах Поволжского нефтегазохимического кластера намечены модернизация и реконструкция производства продукции, но самое крупное строительство намечено в Нижнекамском нефтехимическом комбинате – этиленовая установка мощностью либо 600 тыс. т/год, либо 1 млн т/год, которая могла бы полностью сбалансировать производство основных полупродуктов (этилена, пропилена) и продукции на их основе.

Кроме этого, было намечено расширение Новокуйбышевского нефтехимического комбината (проект Санорс), но после приобретения этого завода компанией Роснефть проект был приостановлен.

Сырьем для обеспечения нефтегазохимических предприятий Поволжского кластера являются широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) и сжиженные углеводородные газы (СУГ). Однако, ресурсов этого вида сырья явно недостаточно. В этой связи руководство нефтегазохимических предприятий Поволжского кластера активно поддерживает идею строительства продуктопровода «Ямал – Поволжье», чтобы обеспечить Нижнекамский НХК и другие предприятия отрасли в Поволжском кластере стабильным конденсатом, ШФЛУ и получаемыми при переработке ШФЛУ этаном и пропаном [3]. Ниже будет более детально рассмотрена реализация проекта продуктопровода «Ямал – Поволжье», которая кроме чисто технических сложностей, требует договоренности между ресурсодержателем и потребителем ШФЛУ, но её нет, более того, есть конфликт интересов.

Наиболее вероятным сырьем для намечаемого проекта этиленовой установки на Нижнекамском НХК является нефтя с заводов «ТАНЕКО» и «ТАИФ» (80%) и пропан-бутановая фракция с газоперерабатывающих заводов Поволжского кластера [3].

В составе Каспийского кластера намечено создание нового газохимического комплекса на базе ценных углеводородов попутного нефтяного газа, получаемого с береговых или шельфовых месторождений нефти Северного Каспия. Предусмотрена его транспортировка в район г. Будденовска, где компания ЛУКОЙЛ уже имеет нефтегазохимический завод «Ставролен». В новом газохимическом предприятии намечены блоки по разделению попутного газа, этиленовая установка, производство полиэтилена и полипропилена, а также крупный энергоблок. Переработка попутного нефтяного газа даст возможность обеспечить этиленовую установку мощностью 225 тыс. т/год этаном и пропан-бутановой смесью, а на базе собственного этилена – организовать производство полиэтилена аналогичной мощности. В данном случае и источники сырья, и газохимические мощности принадлежат одной компании, которая увязывает рост добычи сырья с потребностями нефтегазохимического проекта [3].

В Западно-Сибирском кластере предусмотрено развитие действующих нефтегазохимических предприятий в гг. Тобольске, Томске, Омске, «достройка» Новоуренгойского газохимического завода, перенесенная на 2019 г., а также реализация нового гигантского проекта «Запсибнефтехим» в составе Тобольского нефтегазохимического комплекса по выпуску полиолефинов и другой нефтегазохимической продукции. Обеспечение Тобольского нефтехимического комбината (с учетом проекта «Запсибнефтехим») углеводородным сырьем предполагается по продуктопроводу с Пуровского газоперерабатывающего предприятия

компании НОВАТЭК. Тобольский нефтегазохимический комплекс является крупнейшим предприятием компании СИБУР.

В Восточно-Сибирском нефтегазохимическом кластере первоначально планировалось создать предприятие по переработке богатого углеводородами и гелием газа Ковыктинского месторождения, которое должно было снабжать базовыми нефтегазохимическими полупродуктами действующие предприятия в гг. Ангарск и Саянск. В нынешнем виде развитие Восточно-Сибирского кластера представляется проектом расширения производства на Ангарском нефтехимическом комбинате и на заводе «Саянскхимпласт».

В настоящее время на пиролизных мощностях Ангарского завода полимеров используется, в основном, нефтя с Ангарского НПЗ и небольшое количество ШФЛУ. Рост производства полиэтилена вынудит завод отказаться от поставок этилена на предприятие «Саянскхимпласт», один из крупнейших в стране производителей поливинилхлорида. Программу модернизации Ангарского завода полимеров (увеличение мощностей по производству этилена и полиэтилена) намечено реализовать увеличением поставок нефти с Ангарского НПЗ.

В свою очередь, решение сырьевых проблем предприятия «Саянскхимпласт» намечено созданием собственных этиленовых мощностей, сырьем для которых должны стать сжиженные углеводородные газы (пропан, бутан) с проектируемого Иркутского газоперерабатывающего завода, на котором будет перерабатываться газ Чиканского газового месторождения [3].

В Северо-Западном округе задумано создать крупный газохимический комплекс на базе природного (богатого этаном) газа месторождений северных районов Тюменской области (СРТО). Предполагается, что этансодержащий газ этих месторождений

пойдет по одной из ниток газовой магистрали, соединяющей месторождения СРТО с началом газопровода «Северный поток» в Ленинградской области. По ходу этой автономной трубы в районе г. Череповец (Вологодская область) намечено построить газохимический комплекс с установками разделения газа, пиролиза этана и пропан-бутановой фракций, полимеризации этилена и пропилена, с производством других продуктов на основе этилена, в частности, моноэтиленгликоля. Этот проект «Газпрома» под названием «Трансвалгаз» является не самой удачной модификацией разработанного ранее группой независимых экспертов проекта «Северный маршрут», согласно которому «по ходу трубы» должно было быть построено несколько относительно небольших газохимических заводов, обеспечивающих полное использование потенциала ценных углеводородов (этана, пропана, бутанов, углеводородов C_{5+}) этансодержащего природного газа месторождений СРТО.

По проекту «Трансвалгаз» предусмотрено, наряду с созданием газохимического комплекса в районе г. Череповец, построить продуктопровод для транспортировки получаемой фракции C_2 -до пункта на побережье Балтийского моря в Ленинградской области, где фракция углеводородов C_{2+} будет использоваться как сырье для производства нефтегазохимической продукции либо пойдет на экспорт.

И наконец, задуман грандиозный план создания Дальневосточного нефтегазохимического кластера. Здесь крупнейший нефтегазохимический комплекс собирается создать компания Роснефть в районе города-порта Находка. В состав комплекса намечено включить завод по переработке нефти, поступающей по нефтепроводу «Восточная Сибирь – Тихий океан». В свою очередь, на базе продуктов переработки нефти будет организова-

крупнейший нефтехимический комплекс по производству широкой гаммы нефтехимической продукции.

Второй проект – в составе Дальневосточного кластера –Амурский газоперерабатывающийи газохимический завод – собираются реализовать компании «Газпром» и СИБУР. Предполагается комплексная переработка природного газа Чаяндинского газоконденсатного месторождения уникального состава (кроме углеводородов имеется высокое содержание гелия). Точное количество и профиль производств в этом проекте пока не определены.

Гелий предполагается извлекать и хранить до лучших времен, когда в нашей стране и в мире возрастет спрос на этот элемент энергетики будущего.

Кроме «Плана-2030», разработанного Минэнерго РФ, была предложена Минпромторг'ом РФ «Стратегия развития химического и нефтехимического комплекса на период до 2030 г.» («Стратегия-2030). В 2016 г. эти документы были скорректированы и отмечено, что устанавливаемые сроки реализации проектов не выдерживаются.

По мнению автора, для реализации «Плана-2030» «Стратегии-2030» необходимы: политическая воля (важный фактор для конкретных условий России); активизация инвестиционной деятельности в регионах; участие государства в реализации инфраструктурных объектов, необходимых для строительства намеченных проектов; развитие различных форм государственно-частного партнерства; ориентация, прежде всего, на внутренний рынок продукции нефтегазохимических кластеров; создание системы государственных контрактов по обеспечению намечаемых нефтегазохимических кластеров углеводородным сырьем; эшелонирование проектов, т.е. выбор приоритетных и относительно равно-

мерное их распределение по годам намеченного периода до 2030 г. в условиях ограниченности финансовых ресурсов.

Остановимся более подробно на отдельных моментах этих условий реализации намеченных планов.

Одним из главных является приоритет российского внутреннего рынка нефтегазохимической продукции. Насыщенность отечественной экономики нефтегазохимической продукцией, прежде всего, полимерными материалами и изделиями из них заметно уступает аналогичным показателям не только развитых, но и некоторых быстроразвивающихся стран. Следует отметить, что проблемы нашего рынка нефтегазохимической продукции – это проблемы не только рынка нефтехимикатов, но экономики в целом, в т.ч. ее эффективности, импортозамещения, инновационной активности. По цепочке технологических связей эффективность производства и использования продуктов нефтехимии возрастает. Эта отрасль является одной из «точек роста» экономики страны.

Основными сферами использования нефтехимикатов являются: автомобилестроение и другие отрасли транспортного машиностроения, жилищно-коммунальное хозяйство, все виды строительства (жилищное, в т.ч. индивидуальное, промышленное, дорожное), агропромышленный комплекс, медицина, товаров народного потребления. За счет развития переработки полимеров могут появиться рабочие места не только в названных ранее крупных центрах нефтегазохимической промышленности (кластерах), но и в небольших городах и рабочих поселках этих и других регионов страны.

При реализации программы насыщения внутреннего рынка продукцией нефтегазохимии, кроме вышеуказанных приемов повышения доступности кредитов, господдержки при выплате процентов, могут быть предложены экономические механизмы сти-

мулирования внутреннего рынка, в частности, заключение договоров о немедленной поставке предприятиями по производству изделий из полимеров потребителям (например, организациям ЖКХ) с последующей расплатой траншами.

Второй важный момент, на котором хотелось бы задержать внимание, это гарантированное обеспечение крупных нефтегазохимических комплексов углеводородным сырьем. Углеводородного сырья в России много и оно относительно дешевое. Если сравнить российские потенциальные возможности поставок сырья и конкретную в нем потребность для крупнейших нефтегазохимических кластеров, то не возникает никаких сомнений, что они могут быть удовлетворены полностью и еще останутся избытки. Но, во-первых, существует отрыв сырьевых регионов от перерабатывающих мощностей и регионов спроса на конечную продукцию нефтегазохимии, а это – повышенные транспортные издержки и, в ряде случаев, рентабельность углубления переработки этого сырья, которая стимулирует его экспорт. Не следует забывать, что в ряде нефтегазодобывающих стран с целью усиления конкурентоспособности нефтегазохимической продукции углеводородное сырье поступает на нефтегазохимические предприятия по фиксированным (как правило, заниженным) ценам. Во-вторых, при обеспечении намеченных комплексов углеводородным сырьем возникает конфликт интересов. В частности, широкой фракцией углеводородов, получаемой с газоперерабатывающих предприятий Западной Сибири, намечено обеспечивать нефтегазохимический Западно-Сибирский кластер. Но на это сырье претендуют и предприятия, входящие в Поволжский нефтегазохимический кластер. В этой связи, желательным является вернуться к рассмотрению проекта строительства продуктопровода, соединяющего Тобольский нефтегазохимический комплекс с

нефтехимическими предприятиями Поволжского кластера (продуктопровод Тобольск – Нижнекамск – Уфа). В-третьих, необходимо соблюдать складывающееся соотношение перспективной потребности в отдельных базовых нефтегазохимических полупродуктах и сырьевыми ресурсами для их производства (ресурсами этана, пропана, бутанов, углеводородов C_{5+} , низкооктановых прямогонных бензинов – нафты). В-четвертых, необходимо отметить пока еще незначительную долю этана в структуре российского пиролизного сырья при условии, что запасы природного (богатого этаном) газа составляют как минимум 35–40% всех его запасов.

По оценкам экспертов в структуре сырьевого обеспечения нефтегазохимического комплекса России должны произойти изменения, касающиеся увеличения доли этана, стабилизации доли сжиженных углеводородных газов и некоторого снижения доли прямогонных бензиновых фракций (табл. 3) [4].

Таблица 3

Прогноз изменения сырьевой базы пиролиза в РФ, %

Виды сырья	2015 г.	2020 г.	2030 г.
Этан	10	14	19
Сжиженные углеводородные газы	37	38	33
Прямогонные бензиновые фракции	53	48	48
Итого	100	100	100

В дополнение к результатам табл. 3 хотелось бы высказать предположение, что в составе сырьевой базы нефтегазохимической промышленности со временем могут появиться прямогонные фракции дизельного топлива. Дело в том, что в России имеется значительный профицит дизельного топлива (производство в 2015 г. составило 76,1 млн. т, внутреннее потребление – 31,0 млн. т, экспорт – 45,0 млн. т, запасы – 0,1 млн т). Раньше российское

сернистое дизельное топливо охотно покупали на западноевропейских рынках, поскольку оно продавалось по цене сырья (вакуум-газойля). Европейские нефтеперерабатывающие заводы, «заточенные» на переработку импортируемого из России дизельного топлива, доводили его до европейских кондиций и продавали по внутриевропейским ценам, получая немалую прибыль. С 2016 г. все дизельное топливо в России стали производить в соответствии с европейскими стандартами, и поэтому оно будет поступать на европейские рынки по ценам этих рынков и, возможно, встретит жесткую конкуренцию с местным дизельным топливом и с импортируемым из США, Саудовской Аравии и Индии.

Отметим, что исходным сырьем для нефтегазохимической продукции может быть обычный природный газ, состоящий, в основном, из метана. Такой газ может быть превращен в олефины либо путем получения синтез-газа, метанола из него и превращения метанола в пропилен или олефины. Не менее интересным представляется получения из метана олефинов путем окислительных реакций (окислительная конденсация, оксихлорирование и уже упомянутые ранее процессы производства олефинов и ароматики непосредственно из природного газа).). Однако, эти процессы в России находятся в различных стадиях научных разработок и опытных исследований и пока не могут конкурировать с традиционным трубчатым пиролизом с водяным паром.

В конце рассуждений о сырьевом обеспечении крупных нефтегазохимических производств углеводородным сырьем следует напомнить, что при потреблении сырья только одним нефтегазохимическим предприятием осуществляются поставки (кроме единичных случаев) из нескольких сырьевых источников, причем соотношение объема поставок регулируется рыночными услови-

ями (соотношение цен поставок на внутренний рынок и на экспорт, транспортной составляющей в цене поставок и т.п.). При обеспечении сырьем новых сверхкрупных производств нефтегазохимической продукции отдать ситуацию на откуп рынку было бы рискованно, поэтому автор рекомендует решать проблему сырьевого обеспечения крупных нефтегазохимических проектов на заседании Энергетической комиссии при Президенте РФ с последующим заключением долгосрочных договоров на поставку сырья с фиксированными ценами и правилом «бери и/или плати».

Одним из факторов функционирования нефтегазохимических предприятий в составе кластеров является «связывание» этих предприятий при помощи «этиленовых колец», т.е. систем трубопроводов, по которым избытки этилена могут передаваться с одного предприятия на другое. Такая практика существует повсеместно, в частности, в США, Японии и европейских странах.

Система «этиленового кольца» есть и в России. Она связывает нефтегазохимические предприятия Нижнекамска, Казани, Уфы, Салавата, Стерлитамака. Однако, это «этиленовое кольцо» порядком обветшало и нуждается в модернизации.

«Этиленовое кольцо – это инфраструктурный проект, имеющий право на господдержку. Организационной формой модернизации этиленопровода могло бы стать создание консорциума заинтересованных компаний и региональных администраций при поддержке государства.

Мониторинг степени реализации проектов, намеченных «Планом-2030», а также ряда новых проектов, объявленных в 2013–2016 гг., показал, что разброс оценок степени продвижения проектов весьма широк. Ряд проектов находятся в стадии строительства, а некоторые так и остаются на бумаге.

По состоянию на начало 2017 г. наиболее крупные проекты компании СИБУР находились в различной степени готовности. Так, на площадке Тобольского нефтехимического завода идет реализация проекта «Забсибнефтехим». Проект Амурского газохимического завода, в котором намечена переработка уникального по составу природного газа Чаяндинского месторождения с получением набора нефтегазохимических продуктов и выделением и хранением гелия, пока находится на стадии разработки технико-экономического обоснования.

Из проектов «Газпрома» осуществляется строительство Новоренгойского газохимического комплекса. Однако, следует напомнить, что этот проект был предложен еще в 1988 г. Тогда на стадии экспертизы были высказаны сомнения по поводу оправданности строительства завода по производству полиэтилена в столь северных широтах. Однако завод начали строить и продолжают до сих пор, а ввести в эксплуатацию намечено в 2018 г. Судьба второго проекта «Трансвалгаз» не менее драматична. Сырьем должны были стать ценные углеводороды природного газа крупнейших месторождений (Уренгойского и Ямбургского). Но, как и тогда, так и сейчас, газ этих месторождений, имеющий в своем составе этан, углеводороды C_{3+} , поступает в магистраль и уходит на экспорт или сгорает в горелках наших газовых плит. Проект «Трансвалгаз» пока не реализуется.

Интересный проект создания нефтегазохимического комплекса, ориентированного на производство 475 тыс. т/год полиэтилена, 210 тыс. т/год полипропилена, 118 тыс. т/год бис-фенола А и 130 тыс. т/год поликарбоната предложила компания Титан» на площадке химического комплекса в Омске, но сведений о начале реализации проекта и его сырьевом обеспечении пока нет.

Значительное расширение мощностей намечено на крупней-

шем в России Нижнекамском нефтехимическом комбинате в Татарстане. Вначале в «голову» проекта был положен «миллионник» (этиленовая установка мощностью 1 млн т/год этилена и 540 тыс. т/год пропилена) и крупные мощности по производству полиэтилена и полипропилена. Впоследствии, из-за сложностей с обеспечением такой установки сырьем (прямогонными бензиновыми фракциями – нефтью) и финансовых ограничений было принято решение уменьшить мощность этиленовой установки до 600 тыс. т/год. Если учесть опыт проектов модернизации и расширения мощностей за весь предыдущий период функционирования предприятия, то возможность использования имеющейся инфраструктуры и мощностей строительно-монтажных организаций, а также вероятность реализации намеченного проекта достаточно велика.

Грандиозный проект строительства нефтеперерабатывающего завода и нефтехимического комплекса компании Роснефть в Находке должен стать, по замыслу авторов, центром производства нефтепродуктов и нефтехимикатов для внутреннего рынка и для экспорта в страны АТР. Проект намечено осуществлять двумя очередями, причем головной в каждой из очередей должна стать этиленовая установка мощностью 1300 тыс. т/год этилена и 700 тыс. т/год пропилена. Пока продолжается разработка технико-экономического обоснования проекта. Следует также учесть, что компания «Роснефть» в большей степени сосредоточилась на реализации проектов освоения новых нефтегазовых месторождений, в т.ч. в арктической зоне.

Компания ЛУКОЙЛ реализует проект нефтегазохимического комплекса на площадке вблизи действующего предприятия «Ставролен». Идет строительство первого блока газоразделения

ГПЗ-1, но строительство нефтегазохимических производств откладывается на более поздние сроки.

Что касается проекта нефтегазохимического комплекса в Восточно-Сибирском кластере на базе газа Ковыктинского газоконденсатного месторождения, то он трансформировался в два – расширение мощностей в Ангарской нефтехимической компании в г. Ангарск (дочка Роснефти) и на предприятии «Саянскхимпласт» компании РЕНОВА. Но пока ни один проект не реализуется.

Предложен новый проект Объединенной нефтехимической компании (ОНК) по созданию на базе Новокуйбышевского нефтехимического комбината в Самарской области совершенно нового предприятия, с современной этиленовой установкой мощностью 1200 тыс. т/год, и на ее основе формирования нефтегазохимических производств. Однако, в этом проекте нет обоснования сырьевого обеспечения, и пока он остается на бумаге.

Анализ результатов мониторинга плюс оценка состояния с ресурсами для инвестирования вынуждают использовать метод эшелонирования проектов, т.е. расстановки их по срокам реализации с выделением первоочередных (приоритетных). Это делается для того, чтобы обеспечить более или менее равномерный ввод их в эксплуатацию и, тем самым, сохранить опережающий рост нефтегазохимической промышленности. Кроме того равномерный ввод проектов позволит избежать провала в один период или перепроизводства в другой. Последнее особенно опасно в условиях относительно низкого внутреннего спроса и усилившейся конкуренции на внешних рынках.

Идея выбора приоритетных инвестиционных проектов в областях добычи и переработки первичного сырья, автомобильной промышленности, транспортном машиностроении, фармацевтике, нефтехимии предложена В.Н. Фальцманом [5]. Рекомендуются

метод ручного управления такими проектами, используя при этом дополнительные преимущества девальвации рубля. Система точечного, выборочного улучшения инвестиционного климата для таких проектов представляется в виде лучших предпринимательских условий, льготного кредитования, налогового и таможенного послабления, гарантий на случай рисков, заключения так называемых специальных льготных инвестиционных контрактов (СПИКов), благоприятствования при предоставлении участков земли, подключении к сетям, транспортной инфраструктуре и т.п. Безусловно, это отход от рыночных механизмов, конкуренции, но это, во-первых, временная мера, а во-вторых, – способ быстрой ликвидации имевшего место отставания в ряде отраслей. В нашем случае это возможность поддержать высокие темпы и равномерность развития нефтегазохимической промышленности в условиях кризиса – недостаточности инвестиционных ресурсов. Для эшелонирования нефтегазохимических проектов в целях относительно равномерного их ввода и сохранения опережающего развития отрасли на весь период до 2030 г. предлагается считать первоочередными (приоритетными) два проекта [6]. Это – расширение Нижнекамского нефтехимического комбината (с учетом «этиленового кольца») и «ЗапСибнефтехим» компании СИБУР в Тобольске.

Мотивировка в пользу первоочередного ввода крупной этиленовой установки и ряда нефтегазохимических производств в Нижнекамске, включая модернизацию «этиленового кольца», такова:

– этиленовый комплекс «вписывается» в производственную и социальную инфраструктуру крупнейшего нефтехимического предприятия России;

– до ввода новых этилен- и пропиленпотребляющих произ-

водств на Нижнекамском НХК этилен по модернизированному этиленопроводу может поступать на нефтехимические предприятия Татарстана, Башкирии, Самарской области и другие предприятия Поволжского нефтегазохимического кластера;

- проекты модернизации и расширения производства имеются практически на каждом нефтегазохимическом предприятии Поволжского кластера, и в случае возможного поступления по этиленопроводу дополнительных ресурсов этилена могут быть выполнены за счет собственных средств предприятий;

- проекту модернизации «этиленового кольца» следует придать статус инфраструктурного проекта, финансируемого в основном за счет средств государства, или путем государственно-частного партнерства.

Мотивировка в пользу проекта «ЗапСибнефтехим» заключается в том, что:

- на Тобольском НХК уже создана мощная инженерная и социальная инфраструктура, расширены мощности централизованной газофракционирующей установки (ЦГФУ), что позволяет безболезненно и быстро «вписать» новый комплекс в состав нефтехимического комбината;

- Тобольский НХК имеет абсолютно надежную сырьевую базу (ШФЛУ с завода по переработке газового конденсата компании НОВАТЭК) и модернизированную и расширенную трубопроводную систему доставки ШФЛУ в Тобольск;

- В 2017 г. в Тобольский промышленный порт доставлено 305 единиц крупногабаритного технологического оборудования для проекта «ЗапСибнефтехим».

- Более 260 единиц оборудования уже смонтировано на установках пиролиза, производствах полиэтилена и полипропилена. Следует отметить, что кроме зарубежного оборудования, на

строительную площадку поступает оборудование с российских машиностроительных заводов;

– компания СИБУР является крупнейшей нефтегазохимической компанией России, она стала членом Европейского союза производителей химической продукции (CEFIC) и имеет опыт реализации крупных проектов («Тобольск-Полимер», «Русвинил») совместно с иностранными партнерами по схеме проектного финансирования.

Постепенное выполнение крупных нефтегазохимических проектов в сочетании с усилиями малого и среднего бизнеса по производству изделий и продукции из полимеров, наряду с развитием производства нефтегазохимического сырья, позволит в относительно короткий период ликвидировать отставание и снова войти в число крупнейших производителей нефтегазохимической продукции.

Литература

1. Брагинский О.Б. Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии // НефтеГазоХимия, 2016. – № 2. – С. 14–22,
2. Филимонов Ф.Ю. НИОКР и стратегическое развитие нефтегазохимии: инновационная нефтегазохимия – требование времени // Вестник химической промышленности. – 2014. – № 5 (80). – Октябрь. – С. 25–28.
3. Маслова О.И. Проблемы сырьевого обеспечения нефтегазохимии // Нефть, газ и бизнес. – 2017. – № 5. – С. 38–49.
4. Каретина К.В. Нефтехимическое сырье: мировой и отечественный опыт. Доклад на конференции «Сырьевой вектор развития нефтегазохимии. – М.: Альянс-Аналитика, 2017.
5. Фальцман В.Н. Проблемы структурной, инвестиционной и инновационной политики в период кризиса // Проблемы прогнозирования. – 2016. – № 4. – С. 14–23.
6. Брагинский О.Б. Выбор приоритетных проектов при реализации государственных программ в условиях ограниченных финансовых ресурсов // Экономический анализ: теория и практика. – 2017. – Т. 16. – №12. – С. 2254–2269.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ АСТРАХАНСКОГО ГПЗ

О.Н. Каратун, Астраханский газоперерабатывающий завод

Основными тенденциями развития современной газоперерабатывающей промышленности является модернизация действующих и строительство новых технологических мощностей для увеличения объемов перерабатываемого углеводородного сырья, расширения ассортимента и улучшения качественных, а следовательно, и эксплуатационных характеристик выпускаемой товарной продукции.

Одним из крупных предприятий газоперерабатывающей промышленности Российской Федерации является Астраханский газоперерабатывающий завод (АГПЗ), входящий в состав ООО «Газпром добыча Астрахань».

Астраханское газоконденсатное месторождение было открыто в 1976 году и расположено в юго-западной зоне Прикаспийской впадины. Месторождение, по последним данным, имеет запасы порядка 3,8 трлн. м³ газа, 1 млрд. т конденсата и 1,4 млрд. т серы. Оно служит источником сырья для Астраханского газоперерабатывающего завода.

Производственное объединение «Астраханьгазпром» организовано согласно Постановлению ЦК КПСС и Совета министров СССР «О мерах по освоению Астраханского газоконденсатного месторождения» от 23 сентября 1981 года № 943 и приказу Министерства газовой промышленности от 5 октября 1981 года № 236-орг в составе Всесоюзного промышленного объединения по добыче и переработке газа в Оренбургской области.

14 января 2008г. решением учредителя Общество «Астраханьгазпром» переименовано в ООО «Газпром добыча Астрахань».

Днем создания Астраханского газоперерабатывающего завода

считается 13 мая 1985 г. Знаменательными датами для АГПЗ являются:

- 10 декабря 1986 г. – на завод принят товарный газ и зажжен первый факел.

- 03 января 1987 г. – на установке 1У151 получена первая товарная сера.

- 16 августа 1988 г. на заводе получен первый товарный бензин АИ-76.

С пуском в 1997г. II очереди завода его мощность по отсепарированному газу составила 12 млрд. м³.

С начала 2000-х годов на Астраханском газоперерабатывающем заводе начались работы по реконструкции действующего производства. Они были направлены не только на техническое перевооружение, но и на строительство новых технологических установок, а также на оптимизацию технологической структуры производства для улучшения качественных показателей выпускаемой товарной продукции и расширение ее ассортимента.

За последние годы на АГПЗ было пущено в эксплуатацию ряд технологических объектов, таких как:

- блок выделения бензольной фракции установки каталитического риформинга и установки получения сырья для каталитических процессов (2011 год);

- установка гидроочистки бензиновой фракции производительностью 1,5 млн. т/год (2014 год);

- установка изомеризации пентан-гексановой фракции производительностью 300 тыс.т/год;

- парк СУГ-2 (2017 год).

Особенности переработки углеводородного сырья Астраханского газоконденсного месторождения (АГКМ) на АГПЗ определил состав добываемой пластовой смеси. Уникальность АГКМ

заключается в высоком содержании в пластовой смеси кислых компонентов, таких как сероводород (H_2S) и углекислый газ (CO_2), которых содержится около 26 и 13% об. соответственно. Кроме сероводорода и углекислого газа, в пластовой смеси Астраханского ГКМ содержится также значительное количество сероорганических соединений, таких как сероокись углерода (около 1000 мг/м^3), меркаптановая сера (около 2000 мг/м^3) и сероуглерод (около 10 мг/м^3).

Сложный состав пластовой смеси определил ассортимент выпускаемой на АГПЗ продукции и технологические особенности ее переработки.

Следует отметить, что особенностью пластовой смеси АГКМ является не только высокая концентрация кислых компонентов, но и широкий фракционный состав. Газоконденсатный фактор АГКМ составляет 386 г/м^3 .

Из-за отсутствия на момент проектирования отечественного опыта проектирования и эксплуатации предприятий, перерабатывающих высокосернистое газоконденсатное сырье, разработка технологического процесса осуществлялась французской фирмой «Текнип» (Франция).

Проектирование установок по переработке газового конденсата (производство № 3 АГПЗ) осуществлялось НПО «Ленгипро-нефтехим». Проектировался завод как единый промышленный объект институтом ЮЖНИИГИПРОГАЗ.

Согласно проектным решениям ассортимент продукции АГПЗ на момент пуска в эксплуатацию был следующим:

- товарный газ по ГОСТ 5542-78,
- бензин А-76 по ГОСТ 2084-77,
- дизельное топливо Л-0,5-40 по ГОСТ 305-82,
- котельное топливо мазут марки 100 по ГОСТ 10585-75,

- сжиженные газы по ГОСТ 20448-80,
- сера техническая газовая сорт 9998 по ГОСТ 127-76.

Поскольку содержание сероводорода в пластовой смеси Астраханского газоконденсатного месторождения велико, технологический комплекс газоперерабатывающего завода был нацелен на выпуск газовой серы. Это было экономически обосновано: ко-мовая сера стоила 80 рублей за 1 тонну, в то время как 1 тонна бензина А-76 стоила всего 64 рубля. Сегодня вклад продаж серы не так значителен, хотя и она является очень востребованным товаром.

ООО «Газпром добыча Астрахань» выпускает на газоперерабатывающем заводе серы больше всех в мире (*на единичном за-воде*). Внутривоссийский спрос не позволяет полностью реализовать такое количество серы и большая ее часть экспортируется.

Для повышения конкурентоспособности выпускаемой серы в конце 90-х годов на заводе были сданы в эксплуатацию первые в России установки по производству гранулированной серы мок-рым способом по проектам «Devco» и «Hawaii».

Для дальнейшего увеличения доли гранулированной серы бы-ла построена и пущена в эксплуатацию в 2009 году установка грануляции серы с комплексом хранения и отгрузки в автомо-бильный и железнодорожный транспорт по проекту фирмы ENERSUL LIMITED PARTNERSHIP, Канада.

Проведенные реконструкции в настоящее время позволили на АГПЗ выпускать следующие виды товарной продукции:

- неэтилированный бензин марки «Регуляр-92», (АИ-92-К5) по ГОСТ Р 51105-97,
- бензин неэтилированный марки АИ-92-К5 по ГОСТ 32513-2013,
- неэтилированный бензин марки Премиум Евро 95 вид III, (АИ-95-К5) по ГОСТ Р 51866-2002,

- бензин неэтилированный марки АИ-95-К5 по ГОСТ 32513-2013,
- дистиллят газового конденсата легкий по ТУ 0271-082-05780913-2010,
- топливо дизельное Евро по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2009):
 - сорт D, вид III, класс 5 (ДТ-Л-К5),
 - класс 0, вид III, класс 5 (ДТ-З-К5),
 - сорт F, вид III, класс 5 (ДТ-Е-К5),
- топливо дизельное ЕВРО по ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009):
 - летнее, сорта D, экологического класса 5 (ДТ-Л-К5),
 - зимнее, класса 0, экологического класса 5 (ДТ-З-К5),
 - межсезонное, сорта F, экологического класса 5 (ДТ-Е-К5),
- топливо газоконденсатное – мазут марка 100 ГКТ по ТУ 19.20.28-060-05780913-2017, ТУ 0252-060-05780913-98,
- мазут топочный 100 по ГОСТ 10585-2013,
- газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам по СТО Газпром 089-2010,
- газы углеводородные сжиженные топливные марка ПБТ, марка ПБА по ГОСТ Р 52087-2003,
- сера техническая газовая жидкая по ГОСТ 127.1-93,
- сера техническая газовая комовая по ГОСТ 127.1-93,
- сера техническая газовая комовая (сорт 7000) по ТУ 2112-080-05780913-200,
- сера техническая газовая гранулированная марка С и марка М по ТУ 2112-134-31323949-2005,
- дистиллят газового конденсата тяжелый по ТУ 19.20.29-095-05780913-2016,

– дистилят газового конденсата средний по ТУ 19.20.27-096-05780913-2016.

Согласно разработанной производственной программе на 2018 год при загрузке комплекса 12 млрд.м³ по отсепарированному газу плановый объем выработки продукции составит:

- товарный газ – 6,5 млрд.м³,
- сера – 4,7 млн. т,
- дизельное топливо – 800 тыс. т,
- бензины автомобильные – 1100 тыс. тонн, в том числе:
- Регуляр-92 – 900 тыс. т,
- Премиум-95 – 200 тыс. т,
- сжиженный углеводородный газ – 300 тыс. т,
- мазут – 395 тыс. т.

Уникальность технологической схемы переработки сырья на Астраханском ГПЗ обусловлена следующими особенностями:

– пластовая смесь, подаваемая на Астраханский ГПЗ содержит много кислых компонентов (сероводорода и углекислого газа), сероорганических соединений и углеводородного конденсата;

– на завод подается пластовая смесь с промысла одним потоком, то есть без разделения на промысле на газ, углеводородный конденсат и пластовую воду. Решение по АГКМ продиктовано, прежде всего, сравнительно небольшими расстояниями от эксплуатационных скважин до завода. Вся система сепарации перенесена на площадку завода, транспортируется газ от УППГ в трехфазном состоянии. Это позволяет снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты и сократить штат;

– исходным проектом предусмотрен поочередный отдельный пуск и останов на ремонт группы технологических установок газовой части;

— компоновка завода выполнена таким образом, чтобы сосредоточить в единых кварталах производства с идентичными процессами, например очистка газа, получение серы, факельное хозяйство и т.д.

При проектировании технологических процессов Астраханского ГПЗ был заложен ряд новых технических решений, впервые применяемых в отечественной практике:

1. Применена централизованная система подготовки газа, вся система сепарации газопластовой смеси перенесена на площадку завода.

2. На установках аминовой очистки использована двухконтурная регенерация и промывка абсорбента (ДЭА).

3. Основное оборудование (конденсаторы, реакторы, сепараторы) установок получения серы методом Клаус укрупнено в два раза с целью снижения металлоемкости и уменьшения площади застройки.

4. Переработка углеводородного конденсата по полному циклу до готового объема товарной продукции принята впервые в отечественной практике.

5. Принятая одноконтурная схема переработки стабильного конденсата обусловлена проектированием с применением свободных мощностей — установки гидроочистки дизельного топлива типа ЛЧ-24-2000 и ряда нестандартного оборудования (ректификационные колонны, теплообменники, емкости, печи реакции) установки каталитического риформинга.

6. На АГПЗ были применены современные разливочные устройства серы, позволяющие равномерно распределять струю, что исключает образование серных линз.

Согласно организационной структуре ООО «Газпром добыча Астрахань» основными структурными подразделениями являют-

ся газопромысловое управление (ГПУ) и Астраханский газоперерабатывающий завод (АГПЗ).

Газопромысловое управление включает промысловые объекты – скважины, газоконденсатопроводы для транспортировки пластовой смеси от установок предварительной подготовки газа (УППГ) до завода.

Сырьем АГПЗ является пластовый газ (газожидкостная смесь), поступающая от шести УППГ.

Особенность технологической схемы комплекса в том, что пластовый газ подается на завод без разделения на промысле на газ и углеводородный конденсат и без отделения пластовой воды (это делается на АГПЗ).

Астраханский газоперерабатывающий завод состоит из комплекса технологических установок (рис. 1), обеспечивающих:

Газовая часть завода:

- сепарацию пластового газа, поступающего от газопромыслового управления (ГПУ), перед подачей его на очистку и дальнейшую переработку;

- очистку природного и вторичных газов переработки от сероводорода и углекислого газа раствором диэтаноламина (ДЭА);

- осушку и очистку природного газа от сераорганических соединений;

- отбензинивание очищенного газа при минусовых температурах с выделением широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ);

- переработку «кислого газа» на установках получения серы методом «Клауса» с доочисткой отходящих газов методом «Сульфрин».

Согласно организационной структуре данные процессы сосредоточены на производствах №№ 1, 2 и 5.

Конденсатная часть завода:

- обессоливание и обезвоживание стабильного газового конденсата;
- стабилизацию и очистку от сероводорода нестабильного газового конденсата методом ректификации; переработку стабильного конденсата с получением товарных нефтепродуктов;
- переработку ШФЛУ с получением сжиженных газов.

Согласно организационной структуре данные процессы сосредоточены на производстве № 3.

Кроме этого, в составе завода существует производство № 6 (получение и отгрузка элементарной серы и нефтепродуктов), в состав которого входят установки получения гранулированной серы (У-150/1 блоки «Devco» и «Hawaii» (марка «М») и У-250/1 «Energul» (марка «С»)), а также сливноналивные эстакады.

В составе завода предусмотрены и вспомогательные объекты – факельные установки высокого и низкого давления, технологические емкости для хранения ШФЛУ и сжиженных газов, сырья и товарных нефтепродуктов, склады комовой и гранулированной серы; установки подсобных средств (компрессорные воздуха КИП, азотно-кислородные установки, У-160, У-260; цех водоснабжения и канализации; внутривозовские и внеплощадочные технологические коммуникации (эстакады); эстакады налива сжиженных газов, светлых и темных нефтепродуктов; пункты налива бензина и дизельного топлива в автоцистерны. А также сжиженных газов в автоцистерны и баллоны; эстакада слива МТБЭ из железнодорожных цистерн; установка фильтрации загрязненных вод и сжигания производственных отходов; полигон закачки промысловых вод в пласт; цех ПХ, РХЦ, РМЦ. Газовая часть состоит из двух идентичных очередей по переработке 6 млрд. нм³ в год отсепарированного газа по каждой очереди.

Производство по переработке стабильного газового конденсата и ШФЛУ первоначально проектировалось для получения бензина А-76.

Для поддержания конкурентоспособности и экономической рентабельности переработки конденсата до реконструкции производства на АГПЗ без капитальных затрат путем замены катализатора, без изменения технологических особенностей переработки стабильного конденсата и ШФЛУ, удалось повысить качество выпускаемой продукции, и наряду с производством бензина А-76, наладить выпуск высокооктановых бензинов АИ-92, АИ-93, АИ-95 (ГОСТ 2084-77).

Набор технологических установок, построенных на АГПЗ согласно первоначальным проектным решениям, не позволял:

- расширить ассортимент, повысить качество с увеличением доли высокооктановых бензинов и улучшить экологические характеристики бензинов и дизельного топлива с содержанием серы менее 0,05 % масс.;
- увеличить глубину переработки сырья;
- обеспечить переработку газоконденсата в 3 млн. т/год и ШФЛУ 420 тыс. т/год.

В связи с изложенным, назрела необходимость на АГПЗ реконструкции действующих производств и строительства новых установок, расширения ассортимента выпускаемой продукции и улучшения ее эксплуатационных и экологических характеристик.

Цель проводимой на АГПЗ реконструкции:

- увеличение экономической эффективности производства,
- замена морально и физически изношенного оборудования,
- снижение степени воздействия на окружающую среду,
- снижение потребления энергоресурсов.

Основными инвестиционными проектами по реконструкции производства моторных топлив являются:

- расширение производства № 3, 6 по переработке стабильного конденсата;
- модернизация производства моторных топлив с целью обеспечения качества ЕВРО 4,5.

Кроме этих инвестиционных проектов, на АГПЗ реконструируются объекты подготовки углеводородного сырья. Основными инвестиционными проектами АГПЗ, предусмотрена реконструкция:

- первоочередных технологических объектов Астраханского ГПЗ,
- технологических установок,
- объектов энергообеспечения, водоснабжения и канализации,
- объектов вспомогательного назначения. Кроме того, принять решение по экологической и промышленной безопасности.

Реализация данных инвестиционных проектов позволит предприятию повысить мощность по переработке стабильного конденсата, что увеличит выпуск высокооктановых автомобильных бензинов и дизельного топлива, отвечающих современным требованиям. Технологические и конструктивные решения, заложенные в инвестиционных проектах, обеспечат стабильность переработки пластовой смеси Астраханского ГКМ, с учетом современных требований промышленной и экологической безопасности опасных производственных объектов.

Проект «Расширение производства №3,6 по переработке конденсата на АГПЗ» имел цель: обеспечить утилизацию всего объема добываемого на АГКМ конденсата непосредственно на АГПЗ; повысить комплексность и рациональность использования добываемого сырья за счет углубления его переработки; улуч-

Повысить качество и экологические характеристики выпускаемых топлив до уровня современных международных стандартов; увеличить ассортимент и долю высокооктановых бензинов до 70 % от их общего объема производства.

Реализация проектных решений позволит снизить выбросы сернистых соединений и полициклических ароматических соединений.

Цель реконструкции производства моторных топлив:

- гарантированная переработка всего объема стабильного конденсата и ШФЛУ, исходя из переработки 12 млрд. м³ отсепарированного газа;
- увеличение объема товарной продукции, ассортимента и доли высокооктановых бензинов (до 70% их количества);
- повышение качества и экологических характеристик товарной продукции (дизельное топливо, автомобильный бензин);
- улучшение структуры бензинов большей долей изопарафинов и снижением содержания ароматики,
- улучшение качественных характеристик мазута.

Постановлением Правительства РФ от 27.02.2008 №118 введен в действие Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», основной целью которого является приведение в соответствие требований к качеству отечественных моторных топлив действующим законодательными нормами Европейского парламента и совета.

Замена катализатора на установке гидроочистки на более активный и введение в 2010–2016 годах новых установок – получения сырья для каталитических процессов изомеризации пентангексановой фракции, блоков выделения бензольной фракции гид-

роочистки бензиновой фракции в составе комбинированной установки гидроочистки в рамках инвестиционного проекта «Расширение производства №3, 6 по переработке газового конденсата на Астраханском ГПЗ» – помогли получить моторные топлива класса 5.

В перспективе ожидается:

- реконструкция блоков АТ и ВП с целью гарантированной переработки всего стабильного конденсата;
- строительство новой установки по очистке и получению сжиженных газов для увеличения переработки ШФЛУ;
- новой эстакады точечного налива для минимизации воздействия на окружающую среду в процессе отгрузки нефтепродуктов;
- строительство новой станции смешения бензинов для компаудирования бензинов;
- реконструкция товарных парков для увеличения объемов хранения.

Цель инвестиционного проекта «Модернизация производства моторных топлив для обеспечения качества ЕВРО 4,5» – проектные работы по объектам Астраханского ГПЗ с использованием современных технологий производства дизельного топлива, высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и рецептуры их приготовления для производства моторных топлив в соответствии с требованиями европейских стандартов; приведение в соответствие современным требованиям промышленной и экологической безопасности производства моторных топлив. В рамках реализации данного проекта предусматривается реконструкция автоматизированных систем управления и защиты центробежных ЦК-201 (У-1.732), ЦК-1 (У-1.734) и поршневых компрессоров ПК-1, ПК-2 (У-1.734) установок гидроочистки (У-1.732) и

каталитического риформинга (У-1.734) ЦК-201 (У-1.732), ЦК-1, ПК-1, ПК-2 (У-1.734).

Кроме этого, в рамках данного проекта предусматривается замена реактора гидроочистки дизельной фракции на современный аппарат с наличием квенча (рис. 2).

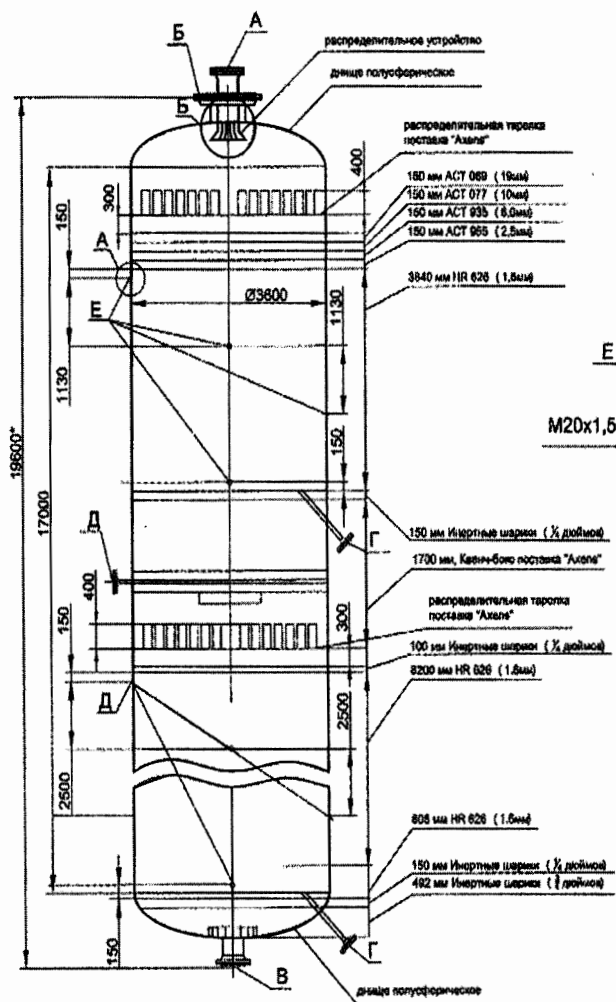


Рис. 2. Схема реактора гидроочистки после реконструкции

Основной целью реконструкции газовой части АГПЗ являются:

- сохранение объемов переработки сырья на достигнутом уровне;
- доведение установок до соответствия требованиям новых правил и стандартов в целях обеспечения безопасной эксплуатации завода и охраны окружающей среды;
- замена морально и физически изношенного оборудования;
- повышение качества выпускаемой продукции;
- улучшение экологической обстановки в районе АГКМ, а также санитарно-бытовых условий труда промпersonала и приведение их в соответствие с действующими нормативными документами.

Основные технические решения по проектированию объекта «Реконструкция первоочередных технологических объектов Астраханского ГПЗ» приняты в ОАО «Газпром» 29 марта 2011 г.

Цель инвестиционного проекта «Реконструкция первоочередных технологических объектов Астраханского ГПЗ» – техническое перевооружение и реконструкция морально устаревших технологий и технологических (рис. 3).

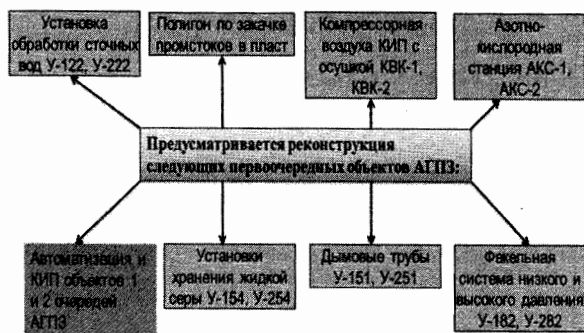


Рис. 3. Объекты, подлежащие реконструкции в рамках реализации инвестиционного проекта «Реконструкция первоочередных технологических объектов Астраханского ГПЗ»

Этот инвестиционный проект предполагает реконструкцию основных технологических установок газовой части АГПЗ (рис. 4).

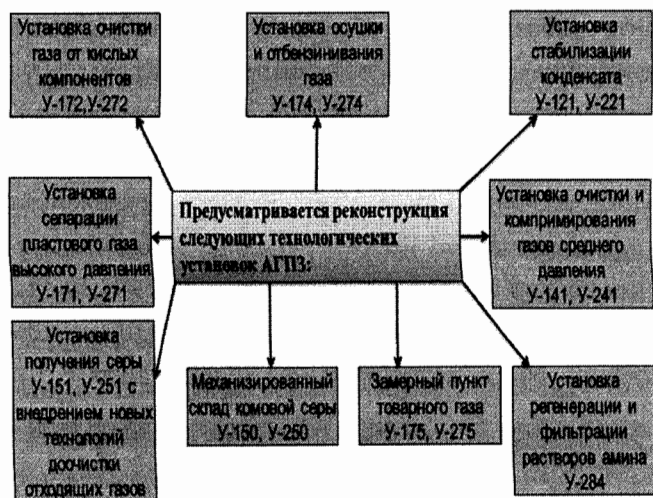


Рис. 4. Объекты, подлежащие реконструкции в рамках реализации инвестиционного проекта «Реконструкция технологических установок Астраханского ГПЗ»

Целью инвестиционного проекта «Реконструкция объектов вспомогательного назначения АГПЗ» является реконструкция систем обратного водоснабжения, отопления, вентиляции, паро- и теплоснабжения, пожаротушения, внутриплощадочных технологических коммуникаций, электростанции собственных нужд, участка по ремонту приборов КИП (РМЦ-1), регулирующей арматуры, складов для хранения баллонов с чистыми газами и газовыми смесями и т.д. (рис. 5).

Инвестиционный проект «Решения по экологической и промышленной безопасности Астраханского ГПЗ» призван оценить надежность и безаварийность производственных процессов и оборудования, риск возникновения и возможных последствий

прогнозируемых аварийных ситуаций и ЧС, связанных с выбросами вредных веществ в окружающую среду, взрывами, пожарами, а также решения, направленные на предотвращение, аварии и ЧС; защиту работающих и населения от воздействия опасных производственных факторов, с точки зрения охраны окружающей среды и промышленной безопасности.

Инвестиционный проект «Реконструкция объектов энергообеспечения, водоснабжения и канализации Астраханского ГПЗ» нацелен на техническое перевооружение и реконструкцию морально устаревших технологий и технологических блоков, узлов, установок, физически изношенного оборудования систем электроснабжения, тепло-, водоснабжения, канализации.



Рис. 5. Объекты, подлежащие реконструкции в рамках реализации инвестиционного проекта «Реконструкция объектов вспомогательно го назначения АГПЗ»

Целью инвестиционного проекта «Строительство дополнительных мощностей «сухой» грануляции серы, включая современные механизированные комплексы по погрузке серы» – строительство дополнительных мощностей «сухой» грануляции серы и механизированного комплекса погрузки серы в железнодорожный и автомобильный транспорт.

В составе объекта предусматриваются следующие сооружения:

- наземный накопительный резервуарный парк жидкой серы трехсуточной работы;
- накопительный крытый склад хранения гранулированной серы (механизированный);
- накопительный склад хранения комовой серы (ступенчатая пирамида);
- система трубопроводов с разливными пилонами для отгрузки жидкой серы в железнодорожный транспорт;
- технологическая насосная жидкой серы.;
- система плавления серы и подачи на технологическую насосную;
- установка грануляции серы общей производительностью 3 млн. т/год.
- пункт зачистки полувагонов;
- система отстоя и фильтрации воды на пункте обмыва автотранспорта для возврата воды на повторное использование (замкнутый цикл);
- закрытый обогреваемый склад хранения химреагентов (в объеме годового запаса) с обогреваемой насосной для транспортировки реагентов;
- обогреваемый склад хранения масел (в объеме годового запаса).

На основании проведенного анализа реализуемых и планируемых инвестиционных проектов можно сформулировать основные перспективы развития Астраханского ГПЗ:

- увеличение объемов переработки добываемого углеводородного сырья на АГКМ,

– расширение производства газохимии, объектов извлечения ценных компонентов из газа и продуктов более глубокой степени переработки, а также увеличение загрузки перерабатывающих мощностей,

– модернизация газовой части АГПЗ и завершение реконструкции производства по переработке стабильного конденсата и ШФЛУ. Перспективным направлением является создание новых производств по переработке пластовой смеси АГКМ с получением полиэтилена, синтетического жидкого топлива, диметилового эфира и другой продукции нефтехимии.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ СЕРА И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕЁ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Н.В. Мотин, М.Н. Алехина. ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Производство серы в России и за рубежом продолжает неуклонно расти. Мировые запасы серы на складах длительного хранения ежегодно пополняются на 4–5 млн. тонн. Ввод новых мощностей по переработке высокосернистых нефти и газа не вселяет надежды, что наступит баланс между производством серы и её потреблением. Сегодня стоит вопрос о новых областях использования и о новом продукте, который может выпускаться на серопроизводящих предприятиях или предприятиях потребляющих серу и имеющих инфраструктуру для приема и хранения жидкой или гранулированной серы.

Как правило, мы рассматриваем серу как сырье для производства серной кислоты и реагента для химической и целлюлозно-бумажной промышленности. Использование же серы для производства дорожных и строительных материалов для нас является экзотикой и не воспринимается серьезно по ряду причин.

Как мы знаем, сера – уникальный элемент во всех отношениях. Это большое число аллотропных модификаций, резко аномальная вязкость при определенной температуре и образование полимерных цепей. Уникальные свойства серы позволяют использовать её в различных отраслях народного хозяйства, таких как химическая промышленность (производство капролактама), целлюлозно-бумажная (в качестве отбеливателя целлюлозы), металлургическая (для выщелачивания руд различных металлов). Но в основном из серы производят серную кислоту для минеральных удобрений. Сера используется, но в меньших количе-

ствах, и в производстве резинотехнических изделий в качестве вулканизирующего агента и др.

В 1970-х годах из-за уникальных свойств серу стали применять в качестве вяжущего компонента для производства различных дорожных и строительных материалов. Начало было положено ещё в 70-х годах прошлого столетия исследованиями Алана Wrooma, компанией Star create (США).

За прошедшее время проведено огромное количество исследований в области создания вяжущего на основе серы для производства сероасфальтобетонных, серобетонных смесей и материалов на её основе. Лидерами в этом направлении стали институты США и Канады. В России этой проблемой начали заниматься в 80-90 годах. Основоположниками исследований в России можно считать В.В. Патуроев, А.Н. Волгушева, Н.Ф. Шестеркину и ряд других авторов. Интерес к этой проблеме не ослабевает и в наше время.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» занимается этой тематикой с конца 90-х годов, когда появилась проблема со сбытом серы не только в России, но и за рубежом. Институт вначале выступал в роли статиста, собирая материалы по российским и зарубежным компаниям, которые к тому времени достигли каких-либо успехов. Цель была одна, внедрения на наших газоперерабатывающих предприятиях технологии производства вяжущего – *«модифицированной серы»*.

Анализ полученных материалов показал, что каждая компания занималась каким – либо узким направлением: одни только модификаторами и лабораторными исследованиями серобетонов, с попытками внедрения в промышленность, например, институт железобетона (НИИЖБ), другие сероасфальтобетонами – Росдорнии, Союздорнии. Было много информации от наших зару-

бежных коллег. И что самое неприятное, мы не знали, насколько этот материал нам будет необходим, было много повторяющихся материала в различных вариациях. Нам также предложили свои технологии такие компании, как «Star create», «Sulpol», Marbet wil. Следует обратить внимание на стоимость серы в этот период – на границе Астраханского завода, она составляла не более 5\$ США за тонну, склады были затоварены.

Понимание того, что кроме приобретения технологий производства модифицированной серы нам в будущем понадобятся технологии производства материалов на ее основе и различных изделий, т.е. полный цикл производства, было принято решение о создании опытно-экспериментального комплекса ВНИИГАЗа для исследований в этом направлении. К этому времени у нас уже был опыт работы с серой.

Такой комплекс был создан и включал на начальном этапе опытную установку по отработке технологий производства модифицированной серы и серобитумных композиций.

Эти два направления на тот период наших знаний были наиболее перспективными. Как правило, лабораторные исследования в этом направлении у нас в России заканчивались получением небольших количеств вяжущего, и не предполагали опытно-промышленных испытаний новых материалов. Опытная установка производительностью 1 тонна в час позволила получать материал – модифицированную серу – в количестве, достаточном для работы в промышленных масштабах. Как впоследствии мы убедились создание промышленной технологии без этого невозможно.

Следует оговориться, что работы по получению серобитумных композиций для дорожного строительства на этой установке были приостановлены и больше не проводились по ряду причин:

из-за расслаивания смеси при ее транспортировке и хранении и неготовности заводов иметь кроме битумного хозяйства, еще и серобитумное. Позже эти проблемы были решены разработкой технологий, встроенных в производство асфальтобетонных смесей непосредственно на заводе. По этой тематике вышло несколько совместных с МАДИ (ГТУ) патентов.

Первые опытные работы в области дорожных покрытий показали перспективность этого направления, но требовали дополнительных исследований. Такие исследования начались совместно с МАДИ (ГТУ) и рядом других организаций. Благодаря такому сотрудничеству были разработаны в 2000 году состав и технология производства литого сероасфальтобетона, который был успешно использован в Москве в 2002 году для капитального ремонта моста в Крылатском в экстремальных условиях знакопеременных температур. Было уложено несколько тысяч тонн литой сероасфальтобетонной смеси. Опыт эксплуатации этого материала в течение 3.5 лет показал, что дорожные материалы на основе серы в качестве вяжущего имеют перспективу благодаря своим физико-механическим свойствам. Опытный участок из литого сероасфальтобетона с 2003 года по настоящее время лежит на территории опытно-экспериментальной базы института ВНИИГАЗ.

Однако, есть и небольшое «но»: материал использовался только для ремонта дорожных и мостовых покрытий в осенне-зимний период, объемы потребления его были незначительны (~3,5% масс. от смеси) и потому сбыт серы предполагался небольшой. Это не решало проблему сбыта серы в промышленных масштабах. В результате стали развиваться новые направления исследований – уплотняемые сероасфальтобетоны и серобетоны.

Первое промышленное использование модифицированной серы для производства уплотняемого сероасфальтобетона было

начато в 2009 году под Оренбургом, на трассе Оренбург-Беляевка (~200 тонн). В 2016 году дорожное покрытие находилось в рабочем состоянии, проявились только проблемы с его основанием.

Основным компонентом вяжущего для серобетона и частично для сероасфальтобетона является сера, но не просто, а модифицированная различными органическими модификаторами. Разработка промышленной технологии производства модифицированной серы институтом началось в 2003 года. Этому предшествовали большой объем лабораторных исследований.

Это был экскурс в историю проблемы.

Время идет, ситуация меняется, в частности и на рынке серы, основного компонента наших материалов. По нашей оценке в 2017 г. предложение серы в России будет находиться на уровне 6.2 млн. тонн. Отраслевая структура производства с 2012 года незначительно изменилась – увеличилась только доля серы из нефти с 8% до 11%.

Доминирующим производителем серы в России по-прежнему остаются газоперерабатывающие предприятия ПАО «Газпром», на долю которых приходится более 86%.

Сера выпускается в трех товарных видах – жидкая, комовая и гранулированная.

Каков же прогноз по Российскому рынку серы?

Очень сложно делать прогнозы на ближайшую перспективу. По оценке экспертов, производство серы к 2019–2020 году может составить более 7.5 млн. тонн в год, в основном, за счет увеличения объемов переработки нефти и руд цветных металлов. Однако, проект Норильского ГМК застопорен и запуск производства серы в 2019 году, скорее всего не реализуется и будет отложен на более поздний период.

Традиционными потребителями серы в России остаются

предприятия по производству серной кислоты. Так, объем потребления серы в России во всех отраслях в 2016 году составил порядка 2.7 млн. тонн, в 2017 году прогнозируется на том же уровне.

По прогнозам, баланс в 2018–19 годах между производством и внутренним потреблением может быть около ~ 4 млн. тонн. Разница отправляется на экспорт т.е. на внутреннем рынке есть сырьевая база для производства новых видов продукции на основе серы.

Что происходит на мировых рынках? По нашей оценке и оценке ведущих консалтинговых компаний, прогнозируется перепроизводство серы на уровне 4–5 млн. тонн в году, что сказывается на ее стоимости, она снижается, и тенденция снижения цены сохранится, как минимум, до 2024 года. Регулировать объемы производства серы в соответствии с уровнем спроса на рынке не представляется возможным, так как сера является попутной продукцией при переработке нефти и газа. Длительное хранение существенных объемов серы сопровождается рядом проблем, среди которых снижение качественных характеристик вследствие взаимодействия с окружающей средой, жесткие экологические требования и, самое главное, операционные затраты на ее хранение, которые могут составлять несколько долларов за тонну.

Выход из сложившейся ситуации есть – освоение крупнотоннажного производства новых видов продукции на основе серы. К сожалению их не так много. Это в первую очередь сера как вяжущий компонент для производства сероасфальтобетона и серобетона.

На рисунке 1 представлена схема применения серы в дорожно-строительных материалах. Это широкий спектр и сероасфаль-

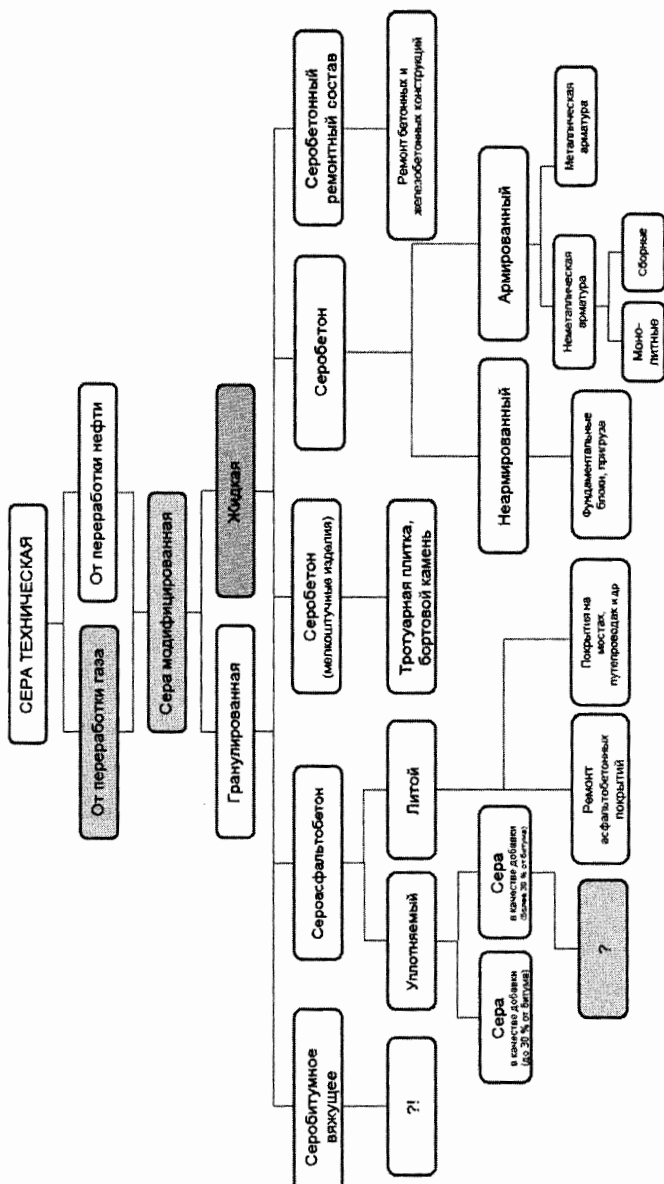


Рис. 1. Схема применения серы в дорожно-строительных отраслях

тобетона различных типов и серобетон для изготовления различных изделий с применением различной арматуры и без неё.

При разработке стратегии производства серы в России была сделана оценка объемов потребления серы в дорожно-строительную отрасль. Объем потребления модифицированной серы может составить более 1 млн. тонн в год. Это при условии, что сероасфальтобетон и серобетон будет иметь нишу всего в 2–3%.

Из сказанного можно сделать вывод, что сырье для производства модифицированной серы на российском рынке есть, и потенциальный потребитель тоже есть.

Что же такое модифицированная сера? Какими свойствами она обладает и является ли она панацеей от всех бед, в первую очередь, для дорожного строительства? Модифицированная сера – твердое вещество различных оттенков желтого цвета, обладающее однородной (аморфной) структурой (рис. 2). Содержит высокомолекулярные структуры, нерастворимые в толуоле. Степень модификации определяется по количеству нерастворимой части. Модифицированная сера имеет повышенную прочность, по сравнению с обычной, и высокую адгезию к каменным материалам. На модифицированную серу разработан ГОСТ Р [1].

В институте созданы опытная и пилотная лабораторные установки, которые используются для отработки промышленной технологии производства модифицированной серы. На рисунках 2,3 показаны опытная лабораторная установка на 100 кг/час и пилотная установка производительностью 1000 кг/ч. В технологии приготовления модифицированной серы (серного вяжущего, серного цемента, СМВ это названия одного продукта) применяются различные модифицирующие добавки для улучшения физико-механических свойств.

Нерастворимая сера является метастабильной модификацией,



Рис. 2. Опытная лабораторная установка

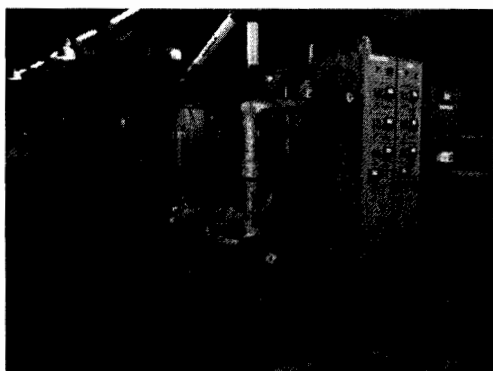


Рис. 3. Пилотная установка

термодинамически неустойчивой при нормальных условиях, поэтому при ее получении одной из главных проблем является стабилизация. Для этой цели применяются различные модифицирующие добавки, например, ненасыщенные углеводороды – тиокотлы, дициклопентадиен и его олигомеры и др.

Наиболее подходящим реагентом в качестве модифицирующей добавки для получения модифицированной серы являются дициклопентадиен (ДЦПД), циклопентадиен, этилиденнорборнен (ЭНБ) и другие, которые позволяет получать стабильные макромолекулы сополимерной серы при меньших концентрациях, чем иные модифицирующие добавки.

На рисунке 4 приведен упрощенный механизм образования полимерных структур серы в условиях акустического воздействия.

Немного о технологии и оборудовании, с помощью которого производится модификация серы. Мы применяем высокоэнергетические кавитаторы, где используется эффект акустической кавитации в эмульсии серы, обусловленный его особой конструкцией. В процессе работы кавитатора образуются мелкодисперсные пузырьки модификатора с температурой не менее 170 °С. Они являются локализованными активными центрами реакции сополимеризации серы.

Процесс сополимеризации серы протекает по радикальному механизму. При температуре 130 °С происходят динамические процессы структурных преобразований, которые наблюдаются в нормальных условиях простого нагрева серы не менее чем при 160 °С. Так сера из ромбической структуры с восьмичленным циклом, переходит в цепочечную со свободными связями.

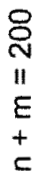
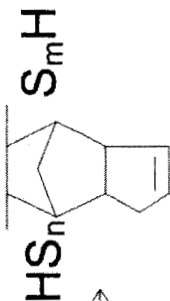
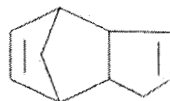
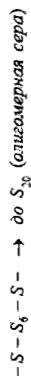
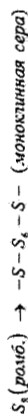
На рисунке 4 слева представлена моноклинная сера под микроскопом с увеличением 500 крат, справа – модифицированная со степенью полимеризации 12%. В первом случае мы наблюдаем крупные агрегаты, во втором цепочистые структуры.

Эффективность эмульгирования двух несмешивающихся жидкостей во многом зависит от типа эмульгаторов, их конструкции и исполнения. Также эффективность реакции зависит от равномерности подачи модификатора и типа дозирующего насоса.

Это обусловлено спецификой взаимодействия модификатора с серой. Чем равномернее дозирование модификатора и соблюдение температурного режима, тем процесс более устойчив и эффективен.



Серa ромбическая x500



Серa модифицированная
x500, 12%

Рис. 4. Механизм образования сополимерных структур серы

Взаимодействие мономера I с II имеет ряд особенностей. При введении соединения I в расплав серы вызывает интенсивную экзотермическую реакцию. Однако, реакционная масса при этом остается низковязкой и подвижной. В дальнейшем она превращается в высоковязкий продукт, способный вытягиваться в длинные нити. Время реакции – 30 минут при 130–135 °С.

Почему же необходимо использовать модифицированную серу?

Первое мы уже отметили – повышается прочность связующего, а значит, и прочность контакта модифицированной серы с минеральными компонентами.

Второе – увеличивается адгезионная способность к минеральным компонентам, по сравнению с обычной серой и, как результат, значительно усиливается прочность на раздавливание и растяжение.

И третье: Sulivon T.A. и Mc. в своих работах [2,3] показали, что добавки дициклопентадиена и дипентена в количестве 2–5% от массы серы снижают внутренние напряжения в результате температурных воздействий при производстве серного бетона. При этом количество серы, необходимое для получения удобоукладываемого состава с оптимальной прочностью, уменьшается. Использование модифицированной серы значительно повышает также морозостойкость, атмосферостойкость и стойкость к температурным колебаниям бетона.

Повышение прочности серного бетона объясняется устранением внутренних напряжений в сере, вызванных переходом моноклинной серы в ромбическую при охлаждении расплава.

Исследования, проведенные в институте, полностью подтвердили результаты, полученные западными исследователями. Разработанная институтом технология получения модифицирован-

ной серы с использованием высокоэнергетических кавитаторов позволила снизить содержание модификатора до 0.5–1.4 масс.%, что положительно повлияло на экономические показатели получаемого продукта.

Произведенная модифицированная сера применялась и лабораторных, и промышленных партиях приготовления сероасфальтобетонных и серобетонных смесей.

Исследования показали, что при введении модифицированной серы в асфальтобетонные смеси до 30% (от битума) значительно улучшаются физико-механические характеристики различных типов асфальтобетонных смесей. На рисунке 5 представлены результаты испытаний прочности на сжатие образцов при + 50°C с различным содержанием модифицированной серы.

Тип смеси	Тип битума	% битума сверх 100	Прочность при +50 °С				по ГОСТ 9128-2013
			0 % серы	20 % серы	25 % серы	30 % серы	
Тип ВП	БНД 60/90	4,5	1,7	1,9	2	3,2	≥ 0,8
Тип А	БНД 60/90	5,3	1,4	1,8	1,8	2,8	≥ 0,8
Тип Б	БНД 60/90	5,8	1,6	1,6	2,2	2,2	≥ 0,8
Тип В	БНД 60/90	6,5	1,4	1,3	1,6	2,1	≥ 0,8
Тип Г	БНД 60/90	7	1,2	1,6	1,6	3	≥ 0,8
Тип Д	БНД 60/90	7,2	0,9	1	0,8	1,1	≥ 0,8

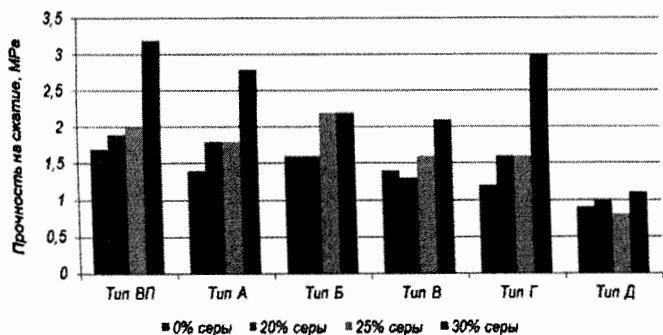


Рис. 5. Прочность на сжатие образцов при + 50 °С с различным содержанием модифицированной серы

Благодаря применению модифицированной серы получены более качественные дорожные материалы, по сравнению с традиционными:

- с увеличенным сроком службы сероасфальтобетонных покрытий за счет высоких прочностных характеристик материала;
- с высокой износостойкостью сероасфальтобетона, по сравнению с асфальтобетоном при одновременном воздействии шипованной резины и противогололедных реагентов;
- с повышенной сдвиго- и теплоустойчивостью;
- с низкой стоимостью уплотняемого сероасфальтобетона на 10–15% за счет снижения температуры приготовления смеси и исключения адгезионных добавок.

И самое важное повышается безопасность движения.

На основании исследований и опытно-промышленных испытаний разработаны предварительные национальные стандарты [4,5,6].

Выпуск сероасфальтобетонных смесей освоили более 20 заводов.

Использование модифицированной серы для приготовления бетона показало:

- максимальный набор прочности достигается по окончании периода остывания;
- серобетон устойчив к воздействию агрессивных сред (кислот, солей, органических веществ);
- морозостойкость свыше 800 циклов (испытания по ГОСТ 10060-95);
- низкий уровень водопоглощения для бетона (не более 1,2 %);
- хорошую адгезию с бетонами на портландцементе;
- в атмосферу не выбрасываются вредные вещества;

- возможность вторичной переработки;
- высокую прочность, сравнимую с полимербетонами;
- возможность использования техногенных отходов шлаков и зол.

На основании исследований и опытно-промышленных испытаний разработан предварительный национальный стандарт [7].

Выпуск серобетонных смесей освоен несколькими асфальто-бетонными заводами.

Создана оснастка и технологии производства изделий с применением серобетонных смесей (рис. 6–8).



Рис. 6. Лоток водоотливной придорожный

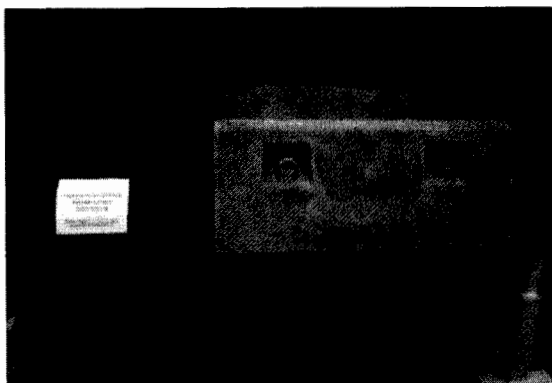


Рис. 7. Пригруз УБО-УМ для газопровода

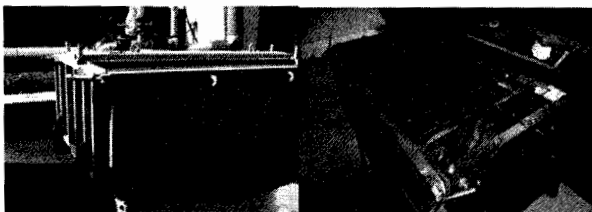


Рис. 8. Формы для различных изделий

Таким образом, в настоящее время:

1) проведены полномасштабные исследования как в области создания вяжущего, так и дорожно-строительных материалов на его основе;

2) полномасштабные испытания дорожных покрытий с применением сероасфальтобетонных смесей от литых до щебеночно-мастичных в различных климатических условиях от Ново-Уренгоя до Астрахани показали хорошие результаты по мониторингу уложенных участков;

3) разработана промышленная технология производства серобетонных смесей. Материал по своим физико-механическим характеристикам не уступает полимербетонам;

4) созданы технологии формования серобетонных изделий от мелкоштучных весом от 5 кг до крупногабаритных весом в несколько тонн;

5) серобетонные изделия успешно прошли или проходят натурные климатические испытания;

6) разработана нормативная и техническая документация от ТУ, СТО до ПНСТ и ГОСТ Р;

7) с экономической точки зрения, материалы конкурентно-способны.

Модифицированную серу могут производить предприятия по переработке нефти и газа, металлургической отрасли, а также

имеющие терминалы по приему жидкой, комовой и гранулированной серы.

Продукт будет востребован во всех регионах, где есть нужда в качественных дорожных и строительных материалах. Особенно это касается северных регионов. Материалы с высокой морозостойкостью и коррозионостойкостью найдут широкое применение для обустройства объектов Министерства обороны и месторождений газо- и нефтедобычи.

Литература

1. ГОСТ Р 56249-2014 Сера газовая техническая. Технические условия.
2. *Sullivan T.A., Mc. Bee W.C.* Bimimis develop improved sulphur concretes // Sulphur institute Journal/ 1976/12-№1 p.6–8.
3. *Wroom A.H.* Sulphurcrete Another option in the energy /materials picture//Military Engineering.-1979,71.-№462.-p. 250–252.
4. ПНСТ 191-2017 Смеси сероасфальтобетонные и сероасфальтобетон. Технические условия.
5. ПНСТ 192 -2017Щебеночно-мастичные сероасфальтобетонные смеси и сероасфальтобетон. Технические условия.
6. ПНСТ (проект в ТК-418) Литые сероасфальтобетонные смеси и литой сероасфальтобетон. Технические условия.
7. ПНСТ 105-2016 Смеси серобетонные и серобетон. Технические условия.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

ГАЗОХИМИЯ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

ТРУДЫ МОСКОВСКОГО СЕМИНАРА
ПО ГАЗОХИМИИ 2016–2017 гг.

ВЫПУСК 9

Ответственный за выпуск проф. кафедры газохимии,
д.х.н., ученый секретарь научного семинара
по газохимии *И.А. Голубева*
Редактор *Л. А. Суаридзе*
Компьютерная верстка: *И. В. Севалкина*

Подписано в печать 14.03.2018. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 15,3. Тираж 100 экз. Заказ № 79

Издательский центр
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина 119991,
Москва, Ленинский проспект, дом 65
тел./факс: (499) 507 82 12