

ГАЗОХИМИЯ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

ГРУППА МОСКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА ПО ГАЗОХИМИИ
2018-2019



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
ИМЕНИ И. М. ГУБКИНА

Труды Московского семинара
по газохимии 2018–2019 гг.
Выпуск 10

ГАЗОХИМИЯ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ

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

Москва 2020

УДК 061.3+547.2+665.632

Г 13

Газохимия на современном этапе развития: Труды Московского семинара по газохимии 2018–2019 гг. Вып. 10 / Под ред. А. И. Владимирова и А. Л. Лapidуса. – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, 2020. – 255 с.

Настоящий сборник является десятым выпуском и посвящен работе московского научного семинара по газохимии, по традиции отражает итоги очередных двух лет работы семинара и содержит доклады, прочитанные ведущими учеными в области газохимии в 2018 и 2019 гг.

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

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

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

© Коллектив авторов, 2020
© РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И. М. Губкина, 2020

Содержание

Предисловие

А.И. Владимиров, А.Л. Латидус (РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина) 5

СИНТЕЗ ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ И Н-ФОРМ ЦЕОЛИТОВ

Е.В. Кульчаковская¹, К.О. Грязнов¹, Е.Ю. Асалиева¹, Л.В. Синева^{1,2}, В.З. Мордкович^{1,2} (¹Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ²ООО «ИНФРА Технологии»)..... 8

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА И ПРОДУКТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Н.А. Татаринов¹, Н.С. Шестаков², П.М. Титов¹, Н.Р. Башкирцев¹, А.О.Перевозчиков¹ (¹ООО «Группа компаний «Национальная генерация», ²Лаборатория подготовки и сжигания топлива, ОАО «НПО ЦКТИ» Переработка природного газа в Восточной Сибири) 30

ПРИРОДНЫЙ ГАЗ – ОСНОВНОЙ РЕСУРС МИРОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ XXI ВЕКА

В.С. Арутюнов^{1,2,3}, Г.В. Лисичкин², Л.Н. Стрекова³ (¹РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ²МГУ им. М.В. Ломоносова, ³ФИЦ ИХФ РАН)..... 46

СОЗДАНИЕ УСТАНОВКИ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ НА ЧАЯНДИНСКОМ НГКМ

Н.Н. Кисленко^{1,2}, В.В. Павленко^{2,3} (¹Центр предпроектных разработок, ²Саратовский филиал ООО «Газпром проектирование», ³Управление проектами Ямала и Восточной Сибири)..... 75

КОМПЛЕКС ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

А.М. Кузьмин (ООО «ГСГ», БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова).... 92

КОНЦЕПЦИЯ МЕЖСЛОЙНОЙ ДИНАМИКИ В КАТАЛИЗЕ СУЛЬФИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ РЕАКЦИЙ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И КОНВЕРСИИ СИНТЕЗ-ГАЗА

В.С. Дорохов^{1,2}, Е.А. Пермяков¹, В.В. Максимов¹, Н.Н. Рождественская¹, П.А. Никульшин^{2,3}, В.М. Коган^{1}* (¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ²ВНИИ НП, ³РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина) 134

ТЕХНОЛОГИЯ КВР ДЛЯ КРУПНОТОННАЖНЫХ АГРЕГАТОВ АММИАКА – AMMONIA 6000

А.В. Иванов (KBR Technologies)..... 178

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ ФАСТ ИНЖИНИРИНГ <i>Д.Л. Астановский, Л.З. Астановский, П.В. Кустов (ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»)</i>	195
СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РЕАЛИЗАЦИИ КОМПЛЕКСА НП и НХЗ АО «ТАНЕКО <i>И.И. Салахов (АО «ТАНЕКО»)</i>	208
МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ПРИМЕРАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ И УДАЛЕНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ <i>В.И. Соломахин</i>	214
ЛАЗЕРНОЕ СКАНИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В РЕЖИМЕ ОНЛАЙН <i>И.В. Шабельников</i>	225
НОВЫЕ ПОДХОДЫ ГАЗОХИМИИ: ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ <i>М.В. Куликова¹, А.И. Шамсуллин², Т.С. Айнулло¹</i> (¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ² ПАО Татнефть)	242

Предисловие

В настоящий сборник включены доклады, прочитанные в 2018–2019 гг. на Московском научном семинаре по газохимии, действующем в Российском государственном университете нефти и газа (национальном исследовательском университете) имени И.М. Губкина 20 лет. Как и в предыдущие годы, большая часть заслушанных докладов была посвящена проблемам и перспективам развития технологий получения ценных продуктов на основе синтез-газа, в том числе процессов «газ в жидкость» (GTL), предусматривающих получение из природного газа через синтез-газ жидких моторных топлив (бензинов, дизельных и реактивных топлив), в том числе на малотоннажных установках.

Это закономерно. Начиная с 90-х годов прошлого века процессы получения синтетических жидких углеводородов на основе природных газов с целью получения моторных топлив разрабатываются с возрастающей активностью. Они основаны на использовании синтез-газа, получаемого конверсией природного газа почти со 100%-ной селективностью. Не удивительно поэтому, что многие участники семинара посвятили свою научную деятельность этому перспективному направлению, дающему возможность на основе метана получать синтетические жидкие топлива. Не удивителен и интерес аудитории к этой тематике – на заседаниях всегда было много заинтересованных слушателей, доклады вызвали много вопросов и интересные дискуссии. Первый доклад на эту тему был сделан сотрудником ФГБНУ Тиснум Е.В. Кульчаковской, последний – М.В. Куликовой (ИНХС имени Н.В. Топчиева РАН).

Рассмотрено на семинаре еще одно не менее важное научное направление на основе синтез-газа – участники семинара с интересом слушали и обсуждали результаты научных исследований

по получению из синтез-газа такого важного продукта как метанол и другие спирты (докладчики А.М. Кузьмин, В.М. Коган). А наиболее бурное обсуждение последовало после доклада, посвященного еще одному направлению на основе синтез-газа – новой технологии KBR для крупнотоннажных агрегатов аммиака – *Аммония 6000*. Докладчик – главный технический менеджер KBR Technology А.В. Иванов

Но впервые на семинаре заслушан доклад, посвященный получению синтез-газа и продуктов на его основе при утилизации отходов нефтехимических производств. Доклад Н.А. Татарина (ООО «Группа компаний «Национальная генерация») вызвал такой огромный интерес, что аудитория с трудом вместила более 100 участников семинара. Большой интерес вызвал и доклад В.С. Арутюнова, посвященный природному газу, как основному ресурсу мировой энергетики в XXI веке.

Очень многогранным и интересным был доклад И.И. Салахова о современном состоянии и перспективах развития нефтегазохимического комплекса республики Татарстан. Большой интерес у участников семинара вызвал доклад Президента ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» Д.Л. Астановского, посвященный практически значимой теме – термическое обезвреживание вредных выбросов по разработанной компанией технологии.

Широкое обсуждение на семинаре вызвали доклады, посвященные разделению газовых смесей мембранными методами (докладчики Н.Н. Кисленко и В.И. Соломахин), во многом это связано с тем, что в России строится крупнейший Амурский газоперерабатывающий завод по переработке газовых месторождений с высоким содержанием уникального элемента – гелия, что делает разработку этих месторождений еще более значимой. Как известно, гелий обладает высокой проникающей способностью, поэтому использование мембранных технологий для его выделе-

ния актуально. Доклады на эту тему вызвали огромный интерес аудитории.

Этот сборник научных трудов – юбилейный – десятый за 20-летний период работы семинара, он выходит и в юбилейный 20-й год со дня создания кафедры газохимии. И еще один юбилей – в 2019 году прошло юбилейное – сотое заседание научного семинара по газохимии. Авторы докладов – ведущие ученые, работающие в области газохимии в академических, отраслевых и учебных институтах страны, руководители и сотрудники производственных и научно-производственных объединений. Надеемся, что этот сборник вызовет интерес в российской научной среде, читатели смогут получить новые интересные сведения в области газохимии.

Профессор РГУ нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина

А.И. Владимиров

Зав. кафедрой газохимии,
профессор, чл.-корр. РАН

А.Л. Липидус

СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ И Н-ФОРМ ЦЕОЛИТОВ

*Е.В. Кульчаковская¹, К.О. Грязнов¹, Е.Ю. Асалиева¹,
Л.В. Синева^{1,2}, В.З. Мордкович^{1,2}*

*(¹ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых
и новых углеродных материалов, ²ООО ИНФРА)*

Введение

Технология GTL (gas-to-liquid) направлена на получение смеси углеводородов из природного газа, которая является альтернативным источником компонентов моторных топлив [1–2]. Традиционная технология состоит из обязательных стадий получения смеси CO и H₂ (синтез-газа) и синтеза Фишера–Тропша (СФТ) – получения синтетических жидких углеводородов (СЖУ) из синтез-газа. В промышленности СФТ реализован в двух вариантах: высокотемпературном и низкотемпературном [1–2]. В первом случае синтез направлен на получение низкомолекулярных углеводородов легких фракций, в том числе олефинов, и сырья для химической промышленности в присутствии плавленных железных катализаторов. Основными продуктами низкотемпературного СФТ являются высокомолекулярные углеводороды, образующиеся на железных и кобальтовых катализаторах [1–3]. Технология низкотемпературного СФТ включает дополнительную третью стадию гидропереработки высокомолекулярных углеводородов в СЖУ. Эта стадия помимо высоких температур и давлений требует дополнительного расхода водорода, а предлагаемые катализаторы часто содержат в себе драгоценные металлы (табл. 1).

Из данных, представленных в таблице 1, также видно, что промышленные катализаторы гидропереработки высокомолекулярных продуктов, образовавшихся в СФТ на традиционных ко-

Таблица 1

Параметры гидрокаталитических процессов переработки высокомолекулярных продуктов СФТ [4–10]

Процесс	Давление, МПа	Температура, °С	Отношение H_2 /сырье, $нм^3/м^3$	Катализатор
Гидрокрекинг	3,5–20	360–420	800–1500	Pt(Pd)/цеолиты (алюмосиликаты), Ni(Co)–W(Mo)/Al ₂ O ₃ (алюмосиликаты, цеолиты)
Гидроизомеризация	2–4	110–280	500–800	Pt/цеолиты, сульфатированный ZrO ₂ , Pt/Al ₂ O ₃ /Cl
Изодепарафинизация	4–7	350–420	500–1000	Pt(Pd)/цеолиты, сульфатированный ZrO ₂
Депарафинизация	3–10	310–360	500–1500	Pt(Pd)/Al ₂ O ₃ (алюмосиликаты, цеолиты)

бальтовых катализаторах, в качестве компонентов катализатора часто содержат цеолиты. Известно, что на поверхности цеолитов присутствуют кислотные центры Льюиса и Бренстеда, на которых могут протекать вторичные превращения углеводородов, образовавшихся на кобальтовых центрах [13–17]. Такими превращениями могут быть, например, крекинг, изомеризация, реакции алкилирования и перераспределения водорода. Таким образом, представляется логичным использование цеолитов в качестве компонентов кобальтового катализатора СФТ, поскольку это позволит объединить стадии получения углеводородов из СО и H₂ и гидропереработки и, следовательно, сократить технологическую цепочку получения синтетических жидких углеводородов из природного газа [11–13].

Эффективность технологии прямого получения СЖУ из синтез-газа определяют свойства катализатора СФТ. Так, сочетание в

катализаторе СФТ свойств активного металла кобальта и цеолита может способствовать образованию необходимого набора продуктов.

Разработка таких бифункциональных каталитических систем требует понимания процессов, протекающих на кислотных центрах цеолитов.

Наиболее часто обсуждаемые в литературе механизмы превращений углеводородов на кислотных центрах цеолита – это бимолекулярный и мономолекулярный [18–24]. Оба механизма являются цепными и состоят из трех стадий: инициирования, роста и обрыва цепи. Наиболее важное различие в механизмах относится к стадии инициирования. При реализации бимолекулярного механизма инициирование цепи начинается с атаки молекулы олефина на кислотный центр цеолита, приводящей к образованию активных комплексов – карбокатионов. Таким образом, для превращений углеводородов по такому механизму необходимо присутствие хотя бы следов олефинов, чтобы образовать первый карбокатион, и наличие индукционного периода для накопления карбокатионов. При реализации мономолекулярного механизма инициирование цепи происходит при атаке протона активного центра цеолита на связь углерод-углерод парафина с образованием поверхностного активного комплекса. Для превращений по этому механизму характерно отсутствие индукционного периода. Основные продукты, образующиеся по бимолекулярному механизму, – это низкомолекулярные углеводороды с преобладанием ненасыщенных, а по мономолекулярному – насыщенные углеводороды. Таким образом, для получения смеси углеводородов желаемого состава при разработке бифункциональных кобальт-цеолитных катализаторов необходимо максимально использовать преимущества цеолита.

Среди работ, посвященных получению СЖУ напрямую из синтез-газа, наиболее часто встречаются исследования, посвя-

щенные кобальтовым катализаторам, компонентами которых являются цеолиты в Н-форме [6, 13–15, 17, 25–27]. В то же время цеолиты в катионной форме в составе таких катализаторов исследуют редко, причем в основном для изучения влияния цеолита на размеры кластеров нанесенного кобальта [28–33].

Целью данной работы было исследовать влияние типа и формы цеолита на основные показатели СФТ в присутствии кобальтовых катализаторов и состав СЖУ.

Экспериментальная часть

Катализаторы были приготовлены методом пропитки композитного носителя нитратом кобальта и методом влажного смешения компонентов. В таблице 2 представлен состав катализаторов при этих способах приготовления.

Приготовление композитных катализаторов (Со/КА, Со/СаА, Со/NaX, Со/НУ6, Со/НУ30 и Со/НВ) методом пропитки состояло из получения носителя путем смешения связующего и теплопроводящей добавки с последующим их соединением с цеолитом. Полученную композицию формовали в поршневом экструдере, прокаливали в муфельной печи и измельчали до гранул размера 2,5×2,5 мм. Далее наносили кобальт двухкратной пропиткой композитного носителя водным раствором нитрата кобальта. Приготовление композитных катализаторов методом влажного смешения (Со–КА, Со–СаА, Со–NaX, Со–НУ6 и Со–НУ30, Со–НВ, Со–КНВ и Со–НКА) состояло из приготовления связующего и теплопроводящей добавки с последующим соединением с цеолитом и порошком мелкодисперсного скелетного кобальта. Далее катализатор формовали в экструдере, прокаливали в муфельной печи и измельчали до гранул размера 2,5×2,5 мм. В качестве катализаторов сравнения были приготовлены композиты, не содержащие цеолит, пропиткой и влажным смешением – Со/Al₂O₃ и Со–Al₂O₃ соответственно.

Состав катализаторов по приготовлению

Таблица 2

№	Название	Цеолит	Si/Al	Способ	Состав катализатора, мас. %			
					Кобальт	Цеолит	Al метал.	Связующее
1	Co/Al ₂ O ₃	-	-	Пропитка	20	-	40	Ост.
2	Co/KA	KA	1					
3	Co/CaA	CaA	1					
4	Co/NaX	NaX	2					
5	Co/HY6	HY	6					
6	Co/HY30	HY	30					
7	Co/HB	HB	19					
8	Co-Al ₂ O ₃	-	-	Смешение	-	50		
9	Co-KA	KA	1		10			
10	Co-HKA*	KA	1					
11	Co-CaA	CaA	1		10	50		
12	Co-HB	HB	19					
13	Co-KHB*	HB	19					
14	Co-NaX	NaX	2					
15	Co-HY6	HY	6					
16	Co-HY30	HY	30					

* Для изучения влияния степени катионирования были приготовлены цеолиты с разным содержанием катионов К. Цеолиты КНВ и НКА готовили по методикам катионирования (в 0,1н растворе KNO₃) и декатионирования (в 0,5н растворе NH₄NO₃) цеолитов HB и KA соответственно.

Перед синтезом катализаторы активировали в токе водорода при 400 °С и атмосферном давлении. Катализаторы разрабатывали в токе синтез-газа (H₂/CO = 2, 20 атм) при 1000 ч⁻¹. Температуру поднимали на 3–10 °С каждые 6 ч. Критерием окончания процесса разработки катализатора служили конверсия СО выше 60 % и селективность образования углеводородов C₅₊ более 50 %. После окончания процесса разработки для получения максимально возможной производительности скорость синтез-газа повышали до 6000 ч⁻¹ с шагом 1000. При необходимости при таком переходе повышали и температуру синтеза на 3–5 °С.

Основные закономерности, в соответствии с которыми протекают превращения СЖУ, образовавшиеся на активных кобальт-содержащих центрах, на цеолитах в катионных и H-формах, были изучены в присутствии порошкообразных цеолитов СаА, NaX, HY30 и HB. Для этого в реактор проточного типа загружали 1 мл порошковых цеолитов СаА, NaX, HY30 и HB, разбавленных кварцем (фракция 1–3 мм) в объемном отношении цеолит/кварц = 1/3. Цеолиты были обработаны в токе водорода при 400 °С, скорости газа 3000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Эксперименты проводили при 250 °С и объемной скорости инертного газа 2000 ч⁻¹. В качестве сырья использовали СЖУ следующего состава: 6 % олефинов, 83 % n-парафинов, 11 % изопарафинов; 53 % C₅–C₁₀, 37 % C₁₁–C₁₈ и 10 % C₁₉₊.

Анализ исходного синтез-газа и газообразных продуктов синтеза проводили методом газо-адсорбционной хроматографии. Детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, температурно-программируемый режим 60–200 °С. Для разделения CO, N₂ и CH₄ использовали колонку с молекулярными ситами СаА, для разделения CO₂ и углеводородов C₂–C₄ – колонку с фазой NaueSep. Состав жидких углеводородов C₅₊ определяли методом газожидкостной хроматографии. Детектор – ПИД, газ-носитель – гелий, температурно-программированный режим 50–270 °С. Для разделения углеводородов использовали капиллярную колонку с неподвижной фазой DB-Petro длиной 50 м.

Результаты и обсуждение

Все испытанные катализаторы были активны в синтезе Фишера–Тропша (табл. 3). Низкая активность пропиточного композита на основе КА вероятно объясняется вымыванием калия из цеолита при нанесении Со, что препятствовало восстановлению последнего.

Таблица 3

Основные показатели СФТ в условиях наибольшей производительности

Катализатор	Конверсия СО, %	SC ₅₊ , мол. %	SCH ₄ , мол. %	Производительность, кгС ₅₊ /(м ³ кТ·ч)
Пропиточные катализаторы				
		52	28	141
Co/Al ₂ O ₃	52	52	28	141
Co/KA	19	56	20	19
Co/CaA	68	47	30	326
Co/NaX	41	52	26	220
Co/HY6	58	44	31	269
Co/HY30	69	41	28	249
Co/HB	57	61	22	373
Катализаторы смешения				
		45	30	264
Co-Al ₂ O ₃	53	45	30	264
Co-KA	47	52	26	211
Co-CaA	43	49	27	217
Co-NaX	35	55	23	195
Co-HY6	44	41	32	131
Co-HY30	52	44	30	257
Co-HB	70	55	18	274

Введение цеолитов в состав пропиточных катализаторов привело к росту их активности, причем наибольший показатель был получен в присутствии HB и CaA, наиболее селективным был композит на основе цеолита HB.

Введение низкомолекулярных цеолитов независимо от типа приводило к снижению активности и – в большинстве случаев – производительности. Однако можно отметить, что при этом селективность образования жидких углеводородов в ряде случаев повышалась, а образование метана – снижалось (Co-KA, Co-CaA, Co-NaX).

Из данных, представленных в табл. 3, также видно, что большинство цеолитсодержащих катализаторов, полученных пропиткой, были активнее своих аналогов, полученных смешением.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии поверхности катализаторов, полученные растровой электронной микроскопией. Химический состав областей, отраженных на электронных микрофотографиях, определен при помощи энерго-рассеивающей рентгеновской спектроскопии. Из представленных данных видно, что в пропиточных катализаторах (рис. 1а) контакт между кристаллитами кобальта и теплопроводящей добавкой лучше, чем в образцах, приготовленных методом влажного смешения (рис. 1б). Таким образом, в цеолитсодержащих катализаторах, приготовленных методом пропитки, образуется более развитая система контактов между активным и теплопроводящим компонентами, что обеспечивает более высокую производительность.



Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов Co/HB (а) и Co–HB (б)

Состав образующихся СЖУ изменялся при введении цеолита в состав катализатора. Из данных, представленных на рис. 2, хорошо видно, что введение цеолитов в состав пропиточных катализаторов приводило к снижению доли n-парафинов за счет увеличения доли олефинов и изопарафинов. Особенно хорошо это заметно при введении цеолитов в H-форме. Фракционный состав также зависел от типа и формы цеолита. Так, в присутствии цеолитов в H-форме образовывалось больше углеводородов фракции C₅–C₁₀ и меньше – C₁₉₊.

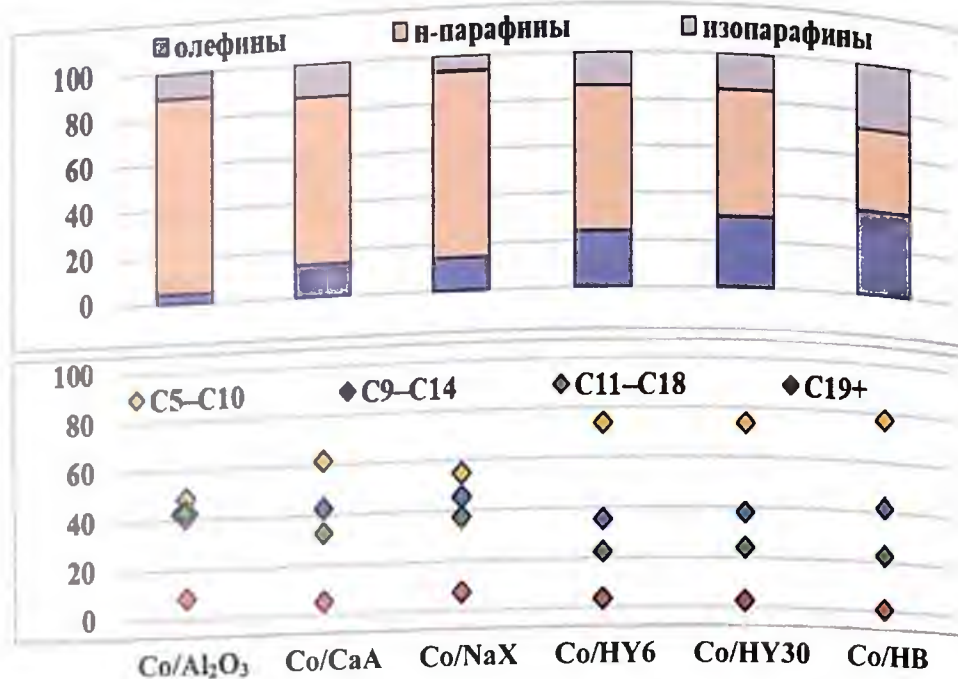


Рис. 2. Групповой (сверху) и фракционный (снизу) составы жидких продуктов СФТ (мас. %), полученные на пропиточных катализаторах

Введение цеолита CaA также приводило к увеличению доли C₅-C₁₀ и снижению углеводородов C₁₉₊, а NaX – практически не повлияло на фракционный состав. Похожие закономерности наблюдались и для катализаторов смешения (рис. 3).

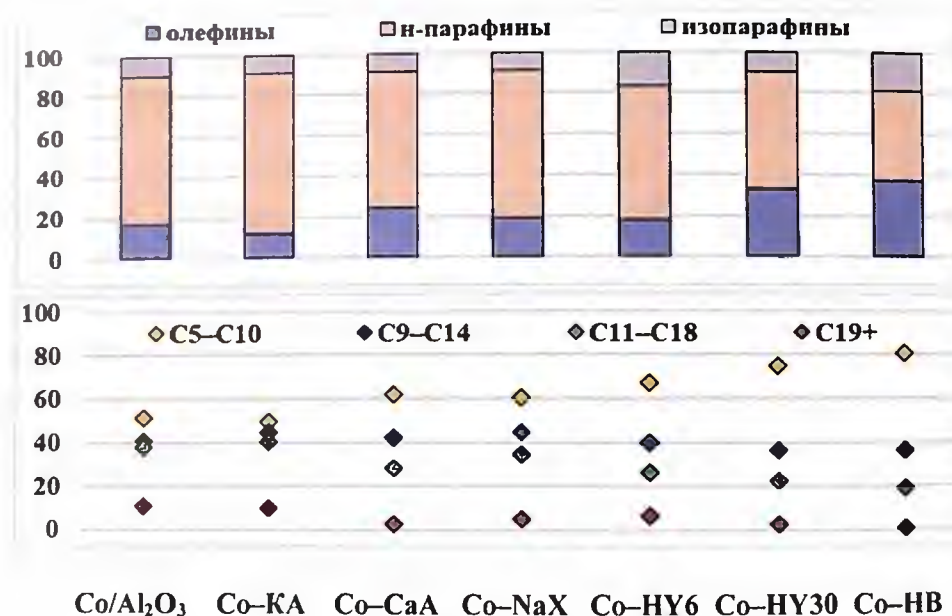


Рис. 3. Групповой (сверху) и фракционный (снизу) составы жидких углеводородов

Введение цеолита КА практически не оказало влияния ни на фракционный, ни на групповой состав продуктов, а увеличение модуля цеолита Y привело к повышению содержания олефинов и фракции C₅–C₁₀. Следует отметить, что в присутствии СаА образовывалось меньше высокомолекулярных продуктов, чем в присутствии катализатора сравнения и композитов на основе катионированных и низкомодульных цеолитов.

Кроме указанных отличий в составе жидких углеводородов, было установлено, что катализаторы на основе катионных и H-форм цеолитов по-разному реагируют на контакт с водой – главным побочным продуктом СФТ. Из приведенных в табл. 4 данных видно, что теплопроводящая добавка – металлический алюминий, – входящая в состав катализатора, в значительно большей степени окислялась в присутствии катионированных цеолитов независимо от способа приготовления катализаторов.

Таблица 4

Содержание металлического алюминия в катализаторах

Название	Содержание Al _{мет} , мас. %		Δ, %
	До синтеза	После синтеза	
Co/Al ₂ O ₃	27	11	59
Co/NaX	29	10	66
Co/СаА	33	18	45
Co/HY6	27	24	11
Co/HY30	26	20	23
Co/HB	25	22	12
Co-Al ₂ O ₃	38	14	63
Co-NaX	38	21	45
Co-КА	39	11	72
Co-HY6	37	28	24
Co-HY30	38	36	5
Co-HB	37	35	5

Из литературы известно, что по способности адсорбировать воду из ее смесей с углеводородами цеолиты можно разделить на гидрофильные (олеофобные) и гидрофобные (олеофильные). Необходимо отметить, что такой подход сильно контрастирует с общепринятым пониманием гидрофильности/гидрофобности как функции угла смачивания поверхности материала водой. В работе [34] отмечается, что граница олеофильности/олеофобности некоторых цеолитов проходит в области значений модуля $\text{Si/Al} \approx 10$. Это подтверждается в ряде других работ, авторы которых также обнаружили связь между степенью олеофильности и модулем цеолита, поскольку количество щелочных или щелочноземельных металлов, которые могут быть замещены на H^+ , пропорционально количеству ионов Al^{3+} в решетке цеолита [35–36].

Цеолиты с высоким содержанием этих ионов – олеофобны, имеют сродство к полярным молекулам, размеры которых достаточно малы, чтобы войти в их поры. Высококремнеземные цеолиты по своей природе олеофильны, они предпочитают адсорбировать углеводороды из их смесей с водой. В олеофобных – катионированных щелочными и щелочноземельными металлами – цеолитах вода удерживается кулоновскими силами [37].

В СФТ это, по-видимому, приводит к тому, что лишь часть внешней поверхности цеолита доступна для вторичных превращений углеводородов. Возможно, это объясняет близость состава жидких углеводородов, образующихся в присутствии бесцеолитных катализаторов и катализаторов, содержащих такие цеолиты (рис. 2 и 3). При этом теплопроводящий компонент оказывается не защищен от окисления водой СФТ.

В некоторых работах с помощью гидрофильного цеолита предлагают отводить образующуюся воду синтеза Фишера–Тропша [38]. Авторами предлагается совмещенный реактор для получения бензола из циклогексана и проведения синтеза Фишера–

Тропша. Каталитическое дегидрирование циклогексана до бензола происходит в эндотермической зоне, а СФТ – экзотермической. Тепло передается непрерывно из экзотермической зоны в эндотермическую. Через экзотермическую зону двигается поток цеолита NaA в качестве адсорбента для воды, который непрерывно подается в верхнюю часть реактора, а затем удаляется через нижнюю часть реактора. Авторы делают вывод, что адсорбция воды *in-situ* с помощью гидрофильного цеолита NaA позволяет увеличить выход компонентов бензиновой фракции на 50 %.

Кроме того, проводятся исследования, направленные на увеличение гидрофобности (олеофильности) цеолитов с целью отвода воды от их поверхности. Так, в работах [39–40] описана возможность применения цеолита HY с модулем 30, поверхность которого модифицирована органосиланами с различной длиной алкильной цепи (C_2 – C_{18}). Такое модифицирование позволяет еще больше повысить гидрофобность (олеофильность) поверхности цеолита. Основным вывод авторов состоит в том, что гидрофобизация наружной поверхности цеолита HY защищает его от разрушения структуры, сохраняя при этом активные центры (в данном случае H^+).

В то же время из литературы известно, что при адсорбции воды на поверхности олеофильных цеолитов в H-форме возможно образование дополнительных брэнстедовских центров [41–42]. При проведении СФТ в присутствии катализаторов, содержащих такие цеолиты, эта особенность последних приводит к повышению вероятности реадсорбции углеводородов для дальнейших превращений. Это, вероятно, и объясняет существенное отличие состава жидких углеводородов, образующихся в их присутствии (рис. 2 и 3). На рисунке 4 представлены электронные микрофотографии поверхности катализаторов Co/CaA (а) и Co/HV (б) после испытаний в СФТ. Хорошо видно, что СЖУ – продукты синтеза –

принимают различную форму на поверхности катализаторов, содержащих цеолиты в катионной и H-формах.



Рис. 4. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов Co/CaA (а) и Co/HB (б) после испытаний в СФТ

В первом случае это сферы правильной формы, а во втором – плоские кластеры. В условиях синтеза эти кластеры образуют сплошную пленку, которая увеличивает вероятность вторичных превращений углеводородов и снижает вероятность окисления теплопроводящего компонента (табл. 4).

Таким образом, олеофильный цеолит в составе катализатора СФТ способен предотвращать окислительное воздействие воды синтеза на активную кобальт-содержащую поверхность катализатора, а именно замедлять окисление активного металла и степень его взаимодействия с носителем [43]. При этом возможно увеличение срока жизни катализатора без потери активности и селективности [44].

Таким образом, форма и тип цеолита в катализаторе может оказывать значительное влияние на конкурентную адсорбцию воды и углеводородов, а, следовательно, и на состав последних. Поэтому была изучена возможность повлиять на конкурентную адсорбцию углеводородов и воды, изменяя содержание калия в цеолитах типа А и В.

Таким образом, форма и тип цеолита в катализаторе может оказывать значительное влияние на конкурентную адсорбцию воды и углеводородов, а, следовательно, и на состав последних. Поэтому была изучена возможность повлиять на конкурентную адсорбцию углеводородов и воды, изменяя содержание калия в цеолитах типа А и В.

Концентрация калия увеличивалась с 0,001 до 6,8 % в ряду цеолитов: НВ < КНВ < НКА < КА (табл. 5). Из приведенных данных видно, что катионирование цеолита В привело к снижению активности, селективности и производительности катализатора, а частичное декатионирование КА незначительно повлияло на эти показатели.

Таблица 5

Основные показатели СФТ в условиях наибольшей производительности

Катализатор	[K] [*] , %	Конверсия СО, %	SC ₅₊ , мол. %	SCH ₄ , мол. %	Производительность, кгС ₅₊ /(м ³ кТ·ч)
Со-НВ	0,001	70	55	18	274
Со-КНВ	1,2	21	29	43	43
Со-НКА	3,3	60	52	26	215
Со-КА	6,8	47	52	26	211

^{*}Метод атомно-абсорбционной спектрометрии в испытательном центре «ЦНИИТМАШ–АНАЛИТИКА–ПРОЧНОСТЬ».

Из данных, приведенных на рисунке 5, очевидно, что фракционный и групповой составы продуктов зависели в первую очередь от типа цеолита. Видно также, что с увеличением степени катионирования происходит увеличение более тяжелых фракций в продуктах синтеза Фишера–Тропша (рис. 5а). Помимо этого, содержание парафинов нормального строения увеличивается, а олефинов и изопарафинов – снижается (рис. 5б).

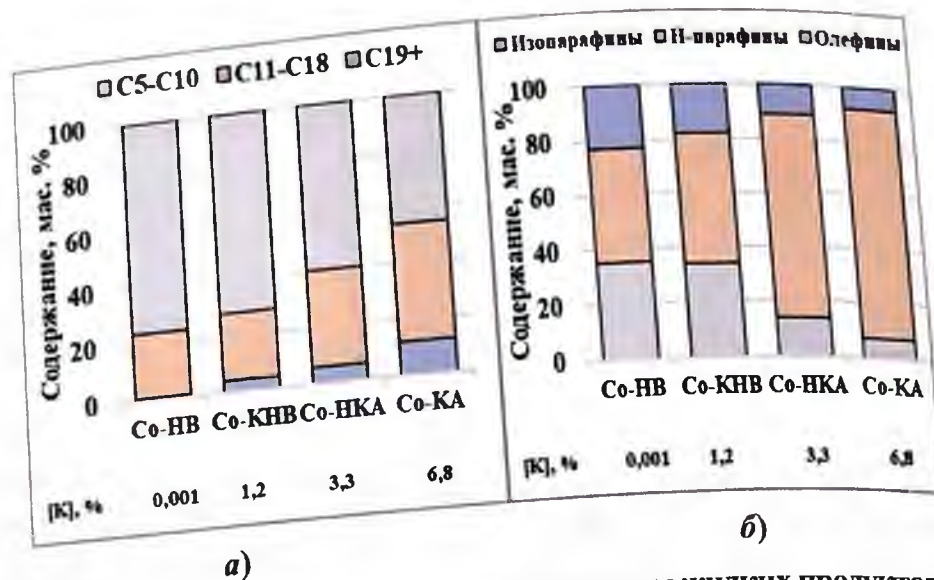


Рис. 5. Фракционный (а) и групповой (б) составы жидких продуктов СФТ

Из приведенных на рисунке 6 данных видно, что увеличение доли К в цеолите также приводило к снижению выхода олефинов C_3-C_4 и увеличению – метана. Это позволяет предположить рост вклада мономолекулярного механизма во вторичные превращения углеводородов. Такие же тенденции наблюдаются при замене цеолита В на цеолит А. Таким образом, в присутствии частично катионированных цеолитов превращения углеводородов синтеза Фишера–Тропша протекают как по моно-, так и по бимолекулярному механизмам, а вклад каждого из них определяется степенью катионирования и типом цеолита.

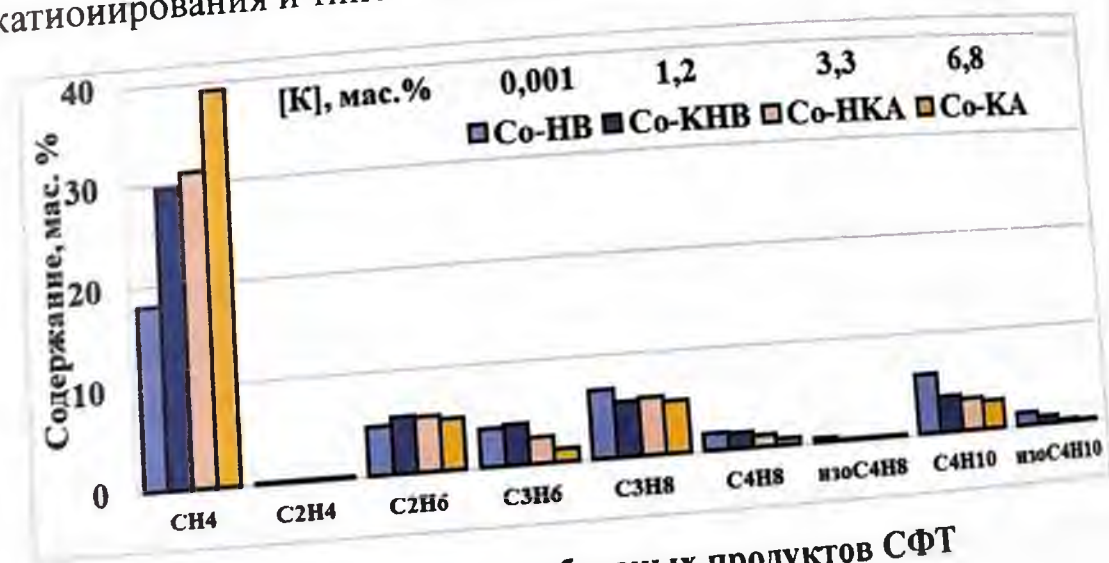


Рис. 6. Состав газообразных продуктов СФТ

Для более детального понимания основных закономерностей, в соответствии с которыми протекают превращения углеводородов, образовавшихся на активных кобальт-содержащих центрах в присутствии цеолитов в катионных и H-формах, было изучено превращение СЖУ непосредственно на порошкообразных цеолитах СаА, NaX, HY30 и HB. Конверсия жидких углеводородов в газообразные продукты зависела от типа и формы цеолита и увеличивалась в следующем ряду: NaX (1 %) < HY30 (2 %) < СаА (5 %) < HB (14 %).

Из данных, представленных на рисунке 7, хорошо видно, что в присутствии цеолитов СаА и NaX образовывалось меньше олефинов C_2-C_4 , что подтверждает предположение о большем вкладе мономолекулярного механизма вторичных превращений углеводородов в присутствии катионных форм цеолитов.

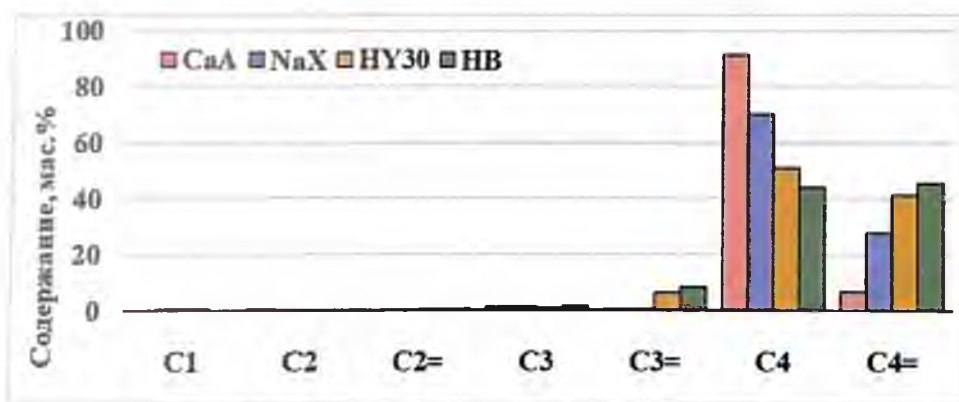


Рис. 7. Состав газообразных продуктов превращения СЖУ (250 °С, 3000 ч⁻¹)

В то же время высокое содержание олефинов C_2-C_4 в продуктах, образующихся на высококремнеземных цеолитах Y и B, говорит о том, что вторичные превращения углеводородов на них протекают преимущественно по бимолекулярному механизму.

На рисунке 8 представлено изменение фракционного и группового составов синтетических жидких углеводородов, расчи-

танное как разница в содержании соответствующих компонентов до и после ее контакта с цеолитом.

В присутствии цеолитов в катионной форме вне зависимости от типа цеолита и катиона, содержание фракции C_5-C_{10} в СЖУ снижалось за счет увеличения доли углеводородов $C_{11}-C_{18}$ и C_{19+} . В присутствии цеолита CaA количество фракции C_5-C_{10} снижалось наиболее существенно, а количество высокомолекулярных углеводородов C_{19+} при этом было наибольшим.

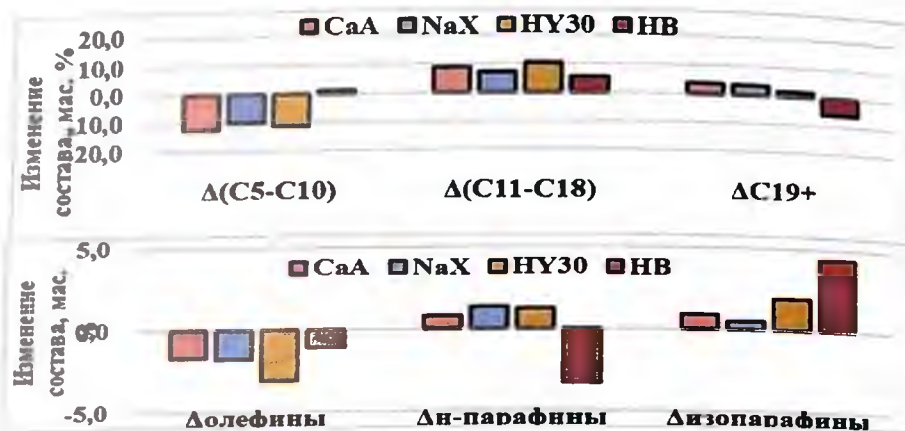


Рис. 8. Изменение фракционного (сверху) и группового (снизу) составов СЖУ ($250\text{ }^\circ\text{C}$, 3000 ч^{-1})

В присутствии цеолита HY30 углеводороды фракции C_5-C_{10} подвергались олигомеризации и алкилированию с образованием в основном углеводородов фракции $C_{11}-C_{18}$, количество которых увеличивалось наиболее значительно. При этом содержание высокомолекулярных углеводородов C_{19+} в получаемой в присутствии HY30 смеси углеводородов было заметно ниже, чем в присутствии катионированных цеолитов. Наиболее значительное отличие в составе жидких углеводородов было получено в присутствии цеолита HB. Так, в его присутствии прирост фракции $C_{11}-C_{18}$ был за счет крекинга высокомолекулярных углеводородов, при этом также образовывались углеводороды C_5-C_{10} .

Изменения в групповом составе синтетических жидких угле-

водородов также зависели от типа и формы цеолита (рис. 8). В присутствии катионных форм цеолитов олефины подвергались гидрированию и изомеризации. H-формы цеолитов были более активны в изомеризации, что наиболее заметно по изменению группового состава СЖУ в результате контакта с цеолитом НВ: в его присутствии и олефины и n-парафины расходовались на образование изопарафинов.

Заключение

Таким образом, процессы крекинга и изомеризации углеводородов C_{5+} протекают в условиях синтеза Фишера–Тропша в присутствии всех исследованных цеолитов независимо от типа и формы. В соответствии с литературными данными наиболее активны в этих процессах цеолиты в H-формах [8, 34, 45–47]. Однако процессы олигомеризации и алкилирования, по-видимому, более активно протекают в присутствии катионных форм цеолитов. В присутствии этих цеолитов менее активно протекает реакция крекинга, поскольку на поверхности катализатора на основе катионной формы цеолита площадь контакта между катализатором и высокомолекулярными углеводородами очень низкая, что, по-видимому, и приводит к снижению вероятности протекания крекинга (рис. 4).

Следовательно, можно сделать вывод о том, что конкурентная адсорбция продуктов синтеза – углеводородов и воды – оказывает значительное влияние на синтез Фишера–Тропша в присутствии бифункциональных композитных катализаторов, а использование цеолитов в составе композитного кобальтового катализатора позволяет контролировать олеофильность/олеофобность межфазной поверхности катализатор–продукты и влиять на состав синтетических жидких углеводородов.

Список использованных источников

1. A.P. Steynberg, M.E. Dry – Elsevier Science & Technology. Fischer-Tropsch Technology. 2004. – 722 p.
2. Maitlis, A. Klerk – Weinheim: Wiley-VCH. Greener Fischer-Tropsch Processes P.M. 2013. – 390 p.
3. Хенрици-Оливэ, С. Оливэ. – М.: Мир. Химия каталитического гидрирования СО. 1987. – 248 с.
4. I. Rossetti, C. Gambaro, V. Calemma. Hydrocracking of long chain linear paraffins // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 154. – № 1–3. – P. 295–301.
5. S. Gamba, L.A. Pellegrini, V. Calemma, C. Gambaro. Liquid fuels from Fischer-Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 156. – № 1–2. – P. 58–64.
6. J. Jiang, Ch. Yang, Z. Lu, J. Ding, T. Li, Y. Lu, F. Cao. Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 60. – P. 1–4.
7. V. Calemma, C. Gambaro, W.O.Jr. Parker, R. Carbone, R. Giardino, P. Scorletti. Middle distillates from hydrocracking of FT waxes: Composition, characteristics and emission properties // Catalysis Today. – 2010. – Vol. 149. – P. 40–46.
8. J.A. Hodala, J-S. Jung, E-H Yang, G.H. Hong, Y.S. Noh, D.J. Moon. Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts // Fuel. – 2016. – Vol. 185. – P. 339–347.
9. W. Böhringer, A. Kotsiopoulos, M. de Boer, C. Knottenbelt, J.C.Q. Fletcher. Selective Fischer-Tropsch wax hydrocracking—opportunity for improvement of overall gas-to-liquids processing // Studies in surface science and catalysis. – 2007. – Vol. 163. – P. 345–365.
10. R. Oukaci. Proceedings of the 9th Annual World XTL Summit. May 11, 2008. London, UK.
11. О.Л. Елисеев. Технологии «газ в жидкость» // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. LII. – С. 53–62.
12. А.Л. Ланидус, А.Ю. Крылова. Каталитический синтез изоалканов и ароматических углеводородов из СО и Н₂ // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – С. 1032–1043.
13. Л.В. Синева, Е.Ю. Асалиева, В.З. Мордкович. Роль цеолита в синтезе Фишера-Тропша на кобальт-цеолитных катализаторах // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – В. 11. – С. 1176–1189.
14. S. Sartipi, K. Parashar, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn. Breaking the Fischer-Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts // Catalysis Science & Technology. – 2013. – Vol. 3. – P. 572–575.
15. P. Mohanty, K.K. Pant, J. Parikh, D.K. Sharma // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 600–608.
16. Y. Lu, Q. Yan, J. Han, B. Cao, J. Street, F. Yu. Liquid fuel production from syngas using bifunctional CuO-CoO-Cr₂O₃ catalyst mixed with MFI zeolite // Fuel. – 2017. – Vol. 193. – P. 369–384.

17. *E. Asalieva, E. Kulchakovskaya, L. Sineva, V. Mordkovich.* Fischer-Tropsch synthesis with cobalt catalyst and zeolite multibed arrangement // *Petroleum Chemistry.* – 2017. – Vol. 57. – P. 251–256.
18. *F.C. Jentoft, B.C. Gates.* Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules // *Topic in Catalysis.* – 1997. – Vol. 4. – P. 1–13.
19. *N. Rahimi, R. Karimzadeh.* Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review // *Applied Catalysis A: General.* – 2011. – Vol. 398. – № 1–2. – P. 1–17.
20. *G. Caeiro, R.H. Carvalho, X. Wang, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, M. Guisnet, F.R. Ribeiro.* Activation of C₂–C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2006. – Vol. 255. – P. 131–158.
21. *B.A. Williams, W. Jib, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung.* An Explanation for the Enhanced Activity for Light Alkane Conversion in Mildly Steam Dealuminated Mordenite: The Dominant Role of Adsorption // *Applied Catalysis A: General.* – 2000. – Vol. 203. – I. 2. – P. 179–190.
22. *I. Craciun, M.-F. Reyniers, G.B. Marin.* Effects of acid properties of Y zeolites on the liquid-phase alkylation of benzene with 1-octene: A reaction path analysis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2007. – Vol. 277. – I. 1–2. – P. 1–14.
23. *B. Dupuy, S. Laforge, Ch. Bachmann, P. Magnoux, F. Richard.* Desulfurization of model FCC feedstocks by alkylation: Transformation of thiophenic compounds in presence of 2-methyl-1-pentene over acidic zeolites // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* – 2012. – Vol. 363–364. – P. 273–282.
24. *L.V. Sineva, E.Yu. Khatkova, E.V. Kriventceva, V.Z. Mordkovich.* Effect of introduced zeolite on the Fischer–Tropsch synthesis over a cobalt catalyst // *Mendelevov Communications.* – 2014. – Vol. 24. – No 5. – P. 316–318.
25. *X. Li, K. Asami, M. Luo, K. Michiki, N. Tsubaki, K. Fujimoto.* Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas // *Catalysis Today.* – 2003. – Vol. 84. – No 1–2. – P. 59–65.
26. *G. Yang, Ch. Xing, W. Hirohama, Y. Jin, Ch. Zeng, Y. Suehiro, T. Wang, Y. Yoneyama, N. Tsubaki.* Tandem catalytic synthesis of light iso-paraffin from syngas via Fischer–Tropsch synthesis by newly developed core-shell-like zeolite capsule catalysts // *Catalysis Today.* – 2013 – Vol. 215. – P. 29–35.
27. *D.-K. Lee, D.-S. Kim, T.-H. Kim, Y.-K. Lee, S.-E. Jeong, N.Th. Le, M.-J. Cho, S.D. Henam* // *Catalysis Today.* – 2010. – Vol. 154. – No 3–4. – P. 237–243.
28. *Q. Tang, Y. Wang, Q. Zhang, H. Wan.* Preparation of metallic cobalt inside NaY zeolite with high catalytic activity in Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Communications.* – 2003. – Vol. 4. – No 5. – P. 253–258.
29. *Y. Wang, H. Wu, Q. Zhang, Q. Tang.* Cobalt nanoparticles prepared in

faujasite zeolites by borohydride reduction // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – Vol. 86. – No 1–3. – P. 38–49.

30. *W.J. Wang, Y.W. Chen*. Carbon Monoxide Hydrogenation on Cobalt/Zeolite Catalysts // *Journal of Porous Materials*. – 2005. – Vol. 12. – No 1. – P. 5–12.

31. *P. Khemthong, W. Klysubun, S. Prayoonpokarach, J. Wittayakun*. Reducibility of cobalt species impregnated on NaY and HY zeolites // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 121. – No 1–2. – P. 131–137.

32. *L. Guzzi*. Bimetallic nano-particles: featuring structure and reactivity // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 101. – No 2. – P. 56–64

33. *J. Panpranot, J.G.Jr. Goodwin, A. Sayari*. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts // *Catalysis Today*. – 2002. – Vol. 77. – № 3. – P. 269–284.

34. *B. Wang*. A thesis submitted for the PhD degree. University College. London, 2007.

35. *G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba*. Quantum chemical molecular models of oxides. 2. Methanol adsorption on silica and zeolites // *Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96. – № 5. – P. 2241–2246.

36. *D.H. Olson, W.O. Haag, W.S. Borghard*. Use of water as a probe of zeolitic properties: interaction of water with HZSM-5 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – Vol. 35–36. – P. 435–446.

37. *M. Bayat, M. Hamidi, Z. Dehghani, M.R. Rahimpour, A. Shariati*. Sorption-enhanced reaction process in Fischer-Tropsch synthesis for production of gasoline and hydrogen: Mathematical modeling // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2013. – Vol. 14. – P. 225–237.

38. *P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco*. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions // *Journal of The American Chemical Society*. – 2012. – Vol. 134. – № 20. – P. 8570–8578.

39. *P.A. Zapata, J. Faria, M.P. Ruiz, R.E. Jentoft, D.E. Resasco*. Silylated hydrophobic zeolites with enhanced tolerance to hot liquid water // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 308. – P. 82–97.

40. *А.А. Кубасов, А.Е. Кумаев, В.В. Ющенко, Я.В. Тухий*. Изменение природы адсорбционных комплексов на поверхности цеолит Y под воздействием малых количеств воды и аммиака // *Вестник Моск. Ун-та. Сер. Химия*. – 2005. – Т. 46. – № 4. – С. 236–242.

41. *Т.М. Домрачева, Ю.В. Новиковская, Н.Ф. Степанов*. Nonempirical Modeling of Interactions between water Molecules and Zeolite Lattice Defects // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2000. – Vol. 74. – № 1. – P. 121–126.

42. *Н.Ф. Степанов, А.А. Кубасов, Я.В. Тухий*. Простые молекулы на акцепторном центре цеолита: квантово-химический подход // *Журнал Физической Химии*. – 2007. – Т. 81. – № 9. – С. 1549–1555.

43. *A.K. Dalai, B.H. Davis.* Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts // *Applied Catalysis A: General.* – 2008. – Vol. 348. – P. 1–15.

44. *Е.Ю. Асалиева, Л.В. Синева, Е.А. Жукова, В.З. Мордкович, Б.М. Булычев.* Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2015. – Т. 10. – С. 2371–2376.

45. *A. Martínez, J. Rollán, M.A. Arribas, H.S. Cerqueira, A.F. Costa, E.F.S. Aguiar.* Catalytic behavior of hybrid Co/SiO₂-(medium-pore) zeolite catalysts during the one-stage conversion of syngas to gasoline // *Applied Catalysis A: General.* – 2008. – Vol. 346. – P. 117–125.

46. *Z.W. Liu, X. Li, K. Asami, K. Fujimoto.* High performance Pd/beta catalyst for the production of gasoline-range iso-paraffins via a modified Fischer–Tropsch reaction // *Applied Catalysis A: General.* – 2006. – Vol. 300. – № 2. – P. 162–169.

47. *B.C. Dunn, D.J. Covington, P. Cole, R.J. Pugmire, H.L.C. Meuzelaar, R.D. Ernst, E.C. Heider, E.M. Eyring, N. Shah, G.P. Huffman, M.S. Seehra, A. Manivannan, P. Dutta.* Silica Xerogel Supported Cobalt Metal Fischer–Tropsch Catalysts for Syngas to Diesel Range Fuel Conversion // *Energy & Fuels.* – 2004. – Vol. 18 – № 5 – P. 1519–1521.

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СИНТЕЗ-ГАЗА И ПРОДУКТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Н.А. Татаринов, А.Ю. Важенин, Н.Р. Нугаев, А.О. Перевозчиков,
(ООО «Группа компаний «Национальная генерация»)*

*Н.С. Шестаков (Лаборатория подготовки и сжигания топлива,
ОАО «НПО ЦКТИ»)*

Актуальность проблемы

По данным Росприроднадзора, на начало 2019 года в России было накоплено 40 млрд 34 млн т промышленных и бытовых отходов. В течение 2018 года образовалось 7 млрд 266 млн т, в 2016 году этот показатель составлял 6 млрд 220,6 млн т. Таким образом прирост составил 16,8% против 12,5% в 2016 году. В 2018 году было утилизировано для повторного применения 2 млрд 439 млн т против 2 млрд 53,9 млн т в 2017 году (увеличение на 18,7%). По оценкам экспертов, общая площадь мусорных свалок в России достигает 4 млн. га, что часто сравнивают с площадью Швейцарии (4,2 млн. га) и ежегодно она прирастает на 0,4 млн га.

Темпы увеличения объемов утилизации и захоронения практически совпадают со скоростью роста генерирования отходов, т.е. и в вопросе повторного применения отходов, и в вопросе их захоронения пока сохраняется status quo. Для подведения предварительных итогов прошло слишком мало времени с того момента, когда исполнительная и законодательная власть активно занялась системными решениями в этой сфере, но пока видно, что в силу масштаба и новизны проблемы не сформирована долгосрочная стратегия.

Свалки являются отмирающим способом захоронения и обезвреживания отходов продукции потребления, произведенной из

растительных материалов. Изменение морфологии отходов производства и потребления в сторону увеличения доли продукции нефтегазохимии, бурно растущей в последние десятилетия, стало причиной переполнения многочисленных полигонов ТКО. «Новейшие» полигоны как технологический способ обезвреживания, неадекватны продукции, утратившей потребительские свойства, исходным материалом для изготовления которой являются углеводороды. Очистные сооружения водоканалов также не могут обходиться без современных технологий обезвреживания нарастающего потока новых синтетических моющих, очищающих и антиобледенительных средств – продукции предприятий химической отрасли или импортеров. В России и мире имеется множество критических мест, где накопленный водоканальный ил смешан с нефтешламом и не может быть эффективно и в короткие сроки очищен биологическим способом.

Проблему утилизации и обезвреживания современного мусора, состоящего из множества сложных химических соединений, необходимо рассматривать как финал технологической цепочки цикла обращения с углеводородами: добыча – производство товара – утилизация – обезвреживание (возврат углеводородов в природу в безвредном состоянии). Поэтому для системного и долгосрочного решения проблемы отходов производства и потребления целесообразно создание нефтегазохимической отрасли циклического типа.

Далее речь пойдет об одной из технологий термической переработки и утилизации отходов, которая могла бы использоваться для закрытия цикла. Оговоримся в самом начале, что предполагается применение данной технологии к «хвостам», оставшимся после сортировки отходов.

Технологии утилизации отходов

На рисунке 1 в кратком схематическом виде приведена общая классификация существующих технологий переработки и утилизации. Каждая категория этих технологий обладает своими преимуществами и недостатками.

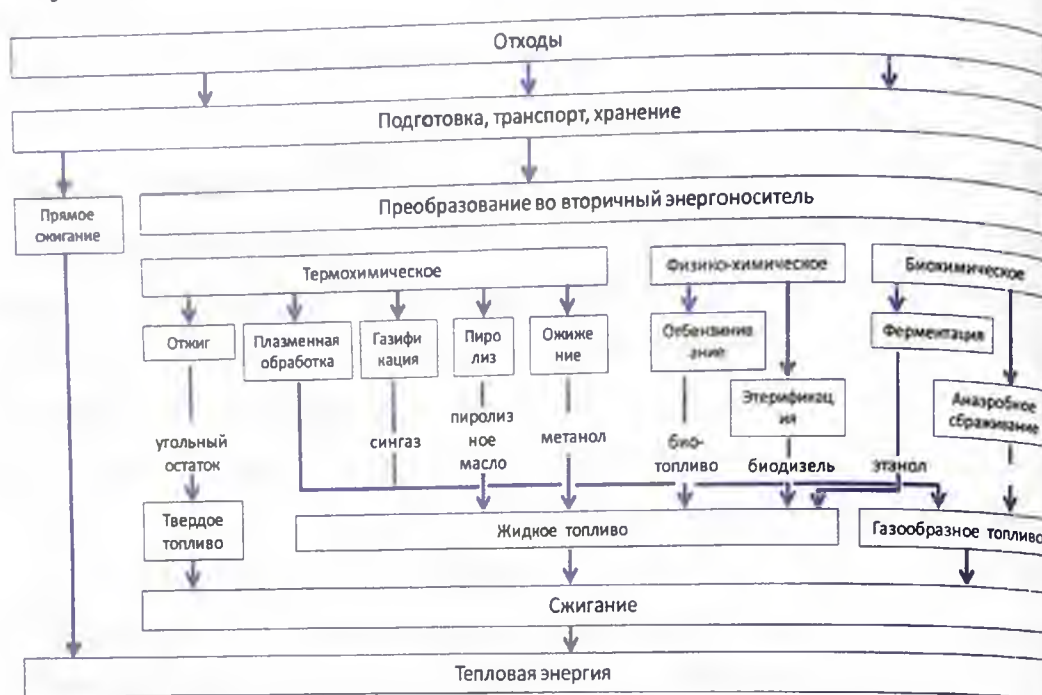


Рис. 1. Технологии переработки и утилизации отходов [1]

Окисление химических соединений частиц отходов (прямое сжигание) и использование тепла, образующегося при окислении

При использовании воздуха для окисления в связи с невозможностью организовать стабильное горение образуются вредные соединения (диоксины, оксиды азота, диоксид серы, хлористый водород и др.), что препятствует массовому применению данной технологии. При использовании в качестве окислителя чистого кислорода резко возрастают затраты. Образующийся в результате сжигания шлак требует дальнейшей собственной переработки.

Термическое разложение частиц отходов (пиролиз) и использование продуктов распада

Пиролиз материалов возникает в результате их нагревания при отсутствии или большом дефиците окислителя, что обеспечивается в соответствующих камерах пиролизных аппаратов/реакторах. При этом подвод тепла к частицам отходов от стенок аппаратов обладает низкой производительностью, определяемой скоростью теплообмена, и высокими капитальными затратами, что при отсутствии вредных выбросов препятствует массовому применению данной технологии. Кроме того, требуется значительная территория для размещения оборудования пиролиза и газоочистки, образующийся шлак требует дальнейшей переработки.

Плазмохимическое разложение частиц отходов с подводом тепла напрямую к частицам отходов и использование продуктов распада

На практике процесс реализован с помощью высокотемпературного источника тепла (плазмотрона), полностью автоматизирован и обеспечивает гарантированные показатели по экологии и качеству синтез-газа. Образующийся шлак остекловывается, что позволяет применять его в строительстве без дальнейшей переработки. Отрицательной стороной являются высокие эксплуатационные затраты на покупку электроэнергии.

Биологическая переработка частиц отходов и использование продуктов жизнедеятельности микроорганизмов или бактерий

Для работы данной технологии требуются аппараты больших объёмов, которые имеют низкую производительность по сравнению с другими процессами. В результате применения данной технологии образуются продукты переработки, пригодные для дальнейшего использования – газ и компост.

Описываемая технология двухступенчатой термической переработки/утилизации отходов кратко состоит из пиролиза исходного сырья/материала на первом этапе, после которого происходит плазменная обработка пиролизного газа, в результате которой осуществляется термическое разложение длинных/тяжелых молекул углеводородов, уносимых в пиролизном газе, на более короткие легкие, а также термическая деструкция других продуктов возгонки, присутствующих в пиролизном газе. В результате производится синтетический газ, состоящий в основном из CO (~37%) и H₂ (~50%). Кроме того, в нем содержатся CO₂ (~10%), H₂S (~0,1%) и N₂ (~0,1%). В дальнейшем синтетический газ может использоваться или как сырье для химической переработки, или в качестве топлива для производства электрической и/или тепловой энергии.

Почему в качестве первого и основного этапа переработки был выбран именно пиролиз описано далее.

Основные характеристики термических процессов переработки отходов

В таблице 1 приведены основные характеристики термических процессов переработки отходов. Главное технологическое отличие пиролиза – это отсутствие окислителя, в результате чего не возникает горения и сопутствующего ему образования вредных примесей в уходящих газах.

В отличие от газификации, пиролиз обеспечивает максимальный выход жидкой фракции, поэтому может применяться в качестве технологического этапа при производстве жидких продуктов, например, синтетического жидкого топлива.

Как видно из рисунка 2 [2], коэффициент избытка воздуха до 0,2 сопровождается достаточно высоким выходом водорода, наблюдается также и выход метана, при этом образуется максимальное количество смол и жидкой фракции.

Таблица 1

Характеристики термических процессов переработки отходов

	Сжигание	Газификация	Пиролиз
Назначение процесса	Максимальное преобразование твердых отходов в высокотемпературные дымовые газы, главным образом CO_2 и H_2O	Максимальное преобразование твердых отходов в газообразное топливо с высокой теплотворной способностью, главным образом, CO , H_2 и CH_4	Максимальное тепловое разложение твердых отходов на газообразную и конденсатную фазы
Технологические условия			
Реакционная среда	Окислительная (количество окислителя больше, чем требуется при стехиометрическом горении)	Восстановительная (количество окислителя меньше, чем требуется при стехиометрическом горении)	Полное отсутствие окислителя
Газообразный реагент	Воздух	Воздух, чистый кислород, обогащенный кислородом воздух, пар	Никакого
Температура	Между $850\text{ }^\circ\text{C}$ и $1200\text{ }^\circ\text{C}$	Между $550\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ (при газификации в воздухе) и $1000\text{--}1600\text{ }^\circ\text{C}$ (при газификации кислородом)	Между $500\text{ }^\circ\text{C}$ и $800\text{ }^\circ\text{C}$
Давление	Как правило, атмосферное	Как правило, атмосферное	Варьируется от вакуума до небольшого избыточного давления
Результаты процесса			
Произведенные газы	CO_2 , H_2O	CO , H_2 , CO_2 , H_2O , CH_4	CO , H_2 , CH_4 и другие углеводороды

Продолжение табл. 1

	Сжигание	Газификация	Пиролиз
Загрязняющие вещества	SO ₂ , NO _x , HCl, ПХДД/Ф полихлоридный дибензопародиоксин/фуран, частицы,	H ₂ S, HCl, COS, NH ₃ , HCN, смолы, щелочи, частицы	H ₂ S, HCl, NH ₃ , HCN, смолы, частицы
Зольный остаток	Может подвергаться обработке для извлечения черных (железо, сталь) и цветных (алюминий, медь, цинк) металлов и инертных материалов (для использования в строительстве). Полученные в результате очистки дымовых газов вещества обрабатываются как промышленные отходы.	Так же, как в процессе сжигания. зольный остаток часто производится в виде остеклованного шлака, который может использоваться в качестве засыпного материала при строительстве дорог.	Часто содержат пренебрежимо малое содержание углерода. Обычно обращаются как со специальными промышленными отходами.
Очистка газа			
	Очищается в соответствии с экологическими требованиями и направляется в дымовую трубу	Технологически возможна очистка синтез-газа до уровня требований, предъявляемых к сырью в химических технологических процессах или устройствах преобразования энергии	Технологически возможна очистка синтез-газа до уровня требований, предъявляемых к сырью, в химических технологических процессах или устройствах преобразования энергии

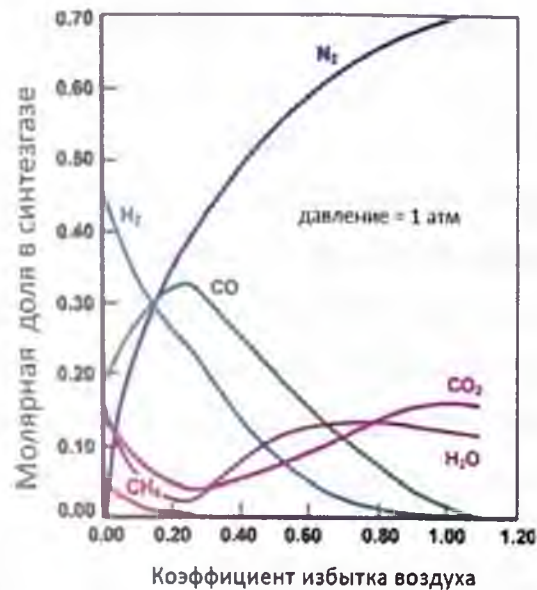


Рис. 2. Состав синтетического газа в зависимости от коэффициента избытка воздуха [2]

Коэффициент избытка воздуха в диапазоне 0,25–0,35 обычно используется в промышленных газификаторах, поскольку при этом наблюдается наибольшая конверсия зольного остатка. Более низкие значения λ повышают объем зольного остатка и выход смол. А при λ ближе к 0,5 происходит частичное окисление, и синтетический газ теряет свою теплотворную способность.

Помимо коэффициента избытка воздуха существенную роль играет также и температура пиролиза. Различают следующие варианты пиролиза:

- Низкотемпературный пиролиз (полукоксование) $t = 450\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$. Характеризуется максимальным выходом пиролизного масла и твердого зольного остатка, при этом образуется минимальное количество пиролизного газа, но с максимальной теплотой сгорания. Зольный остаток такого пиролиза используется как энергетическое и бытовое топливо.
- Среднетемпературный пиролиз, $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$. Обеспечивает более высокий выход пиролизного газа, но сопровождается небольшим количеством зольного остатка и пиролизного масла.

При этом теплота сгорания газа ниже, чем при низкотемпературном пиролизе.

- Высокотемпературный пиролиз (коксование), $t = 900-1050$ °С. При таких температурах минимален выход пиролизного масла и твердых остатков, но количество вырабатываемого газа максимальное, при этом его теплота сгорания самая низкая.

«Жирный» пиролизный газ представляет собой достаточно качественное горючее, пригодное для использования как в газовых турбинах, так и в газодизельных двигателях

Основные технологические решения

Конструкция газификатора УПГС-2500

Основной вариант исполнения газификатора (пиролизного реактора) приведен на рис. 3.



Рис. 3. Вариант исполнения газификатора (материалы авторов)

В универсальном газификаторе УПГС-2500 применяются технологии, описанные в Информационно-техническом справочнике по НДТ № 9-2015 «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)», а также в изобретении «Способ и устройство переработки углеводородного материала в топливные компоненты путем газификации (пиролиза)», патент № 2569667.

Технологический подход, представляющий собой двухстадийный пиролиз, предполагает проведение обработки отходов (ТКО) в два этапа:

1) на низкотемпературном (пиролизном) этапе при температуре до 1000 °С (300 °С – 700 °С) токсичные компоненты максимально полно отделяются от инертных наполнителей;

2) на высокотемпературном (плазменном) этапе в реакторе УПГС-2500 при температуре свыше 1400 °С происходит полная деструкция соединений (в газовой фазе) и дожигание продуктов неполного горения (углерод, H_2 , CO , C_nH_m , смолы), поступающих с газообразным потоком после первого этапа.

Технологии, примененные в настоящей установке, позволяют существенно снизить выбросы в атмосферу высокотоксичных вторичных продуктов, образующихся при газификации ТКО при низкой температуре (300–700 °С), а также предполагают использование в дальнейшем конечных продуктов – синтез-газа в качестве топлива для производства электроэнергии или тепла, и экологически чистого шлака – в качестве сырья.

Жидкие и диспергированные (пылевидные) твердые отходы, содержащие стойкие органические загрязнители, подвергаются обезвреживанию непосредственно в плазменной дуге реактора УПГС-2500. При температурах выше 4000 °С за счет энергии электрической дуги в плазматроне молекулы кислорода и отходов расщепляются на атомы, радикалы, электроны и положительные ионы. При остывании в плазме протекают реакции с образованием простых соединений (CO_2 , H_2O , HCl , HF , P_4O_{10} и др.). Степень разложения полихлорированных дибензодиоксинов и фуранов (ПХДД и ПХДФ), полихлорбифенилов (ПХБ), хлор-, фтор-, сера-, фосфорсодержащих пестицидов достигает 99,9999%. Испытания, включающие деструкцию смесей CCl_4 с метилэтилкетон и водой и деструкцию трансформаторного масла, содер-

жащего 13–18 % ПХБ и столько же три-хлорбензола, показали, что эффективность уничтожения хлорсодержащих компонентов превышает 99,9995 %.

Полученный после первого этапа обработки шлак обезвреживается, перерабатывается и может быть использован в промышленном производстве. Для этого в реакторе УПГС-2500 применяются плазменные системы. С их помощью могут остекловываться и расплавляться различные органические и неорганические отходы, включая шлак и летучую золу. При обработке плазменной дугой достигается температура материалов в диапазоне 1200–1350 °С. В результате такой обработки шлака и летучей золы снижается объем потока (на 33–50 %), достигается очень низкий уровень выщелачивания и обеспечивается чрезвычайно стабильный остаток, который можно легко утилизировать как наполнитель.

Способ подобной переработки шлака описан в Информационно-техническом справочнике по НДТ № 9-2015 «Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов)», позиция №75 – п.п. 5.2.12. «Обработка и обезвреживание шлаков и зольных остатков, образующихся в результате сжигания».

Технология его работы заключается в следующем. Материал (ТКО) системой топливоподачи загружается в расходный бункер, в верхней части которого имеется загрузочное отверстие для заполнения ТКО с размером фракций менее 100 мм транспортером из модуля накопления. Выгрузка ТКО производится за счет перемещения вниз (под действием собственного веса) на систему принудительного поступательного движения массы (питателей).

Топливо, поступающее в расходный бункер, попадает на семь питателей, расположенных в виде воронки и оборудованных гидроприводами. Надежность работы системы питателей обеспечи-

вается маслостанцией, включающей емкость для масла, регулируемую и запорную арматуру, масляные насосы и систему охлаждения масла.

С помощью гидроприводов масляной системы ТКО поступает в зону их подогрева продуктами сгорания от горелочного устройства. После первичной зоны подогрева начинается процесс их прогрева и последующего пиролиза. Продукты пиролиза перемещаются питателями (всеми семью) и попадают в общий реактор. Реактор оборудован выходным патрубком для отвода из верхней части газообразных продуктов пиролиза, тремя плазмотронами, расположенными в нижней части реактора и тремя соплами подачи пара. В нижней части реактора расположена летка для слива расплавленного шлака в шлаковую ванну. Выходящий из реактора пиролизный газ поступает в трубопровод, разветвляющийся на три газохода, в каждом из которых установлен плазмотрон для финальной обработки пиролизного газа и получения синтез-газа.

После плазмотронов получаемый синтез-газ поступает в собирающий тройник, а от него попадает в горячий циклон и далее в систему газоочистки (струйная с подачей суспензии). Из нее синтез-газ поступает в общий трубопровод и подводится к горелке или к отдельному потребителю.

Упрощенная технологическая схема завода

Общая технологическая схема завода (упрощенная) приведена на рис. 4. В стандартной компоновке производительность предприятия составляет 60 тыс. тонн в год (по входному потоку), завод состоит из 3-х модулей УПГС-2500 по 2,5 т/час (20 000 т/год) каждый и энергоцентра, работающего по паросиловому циклу. Производственные характеристики завода приведены в таблице 2.

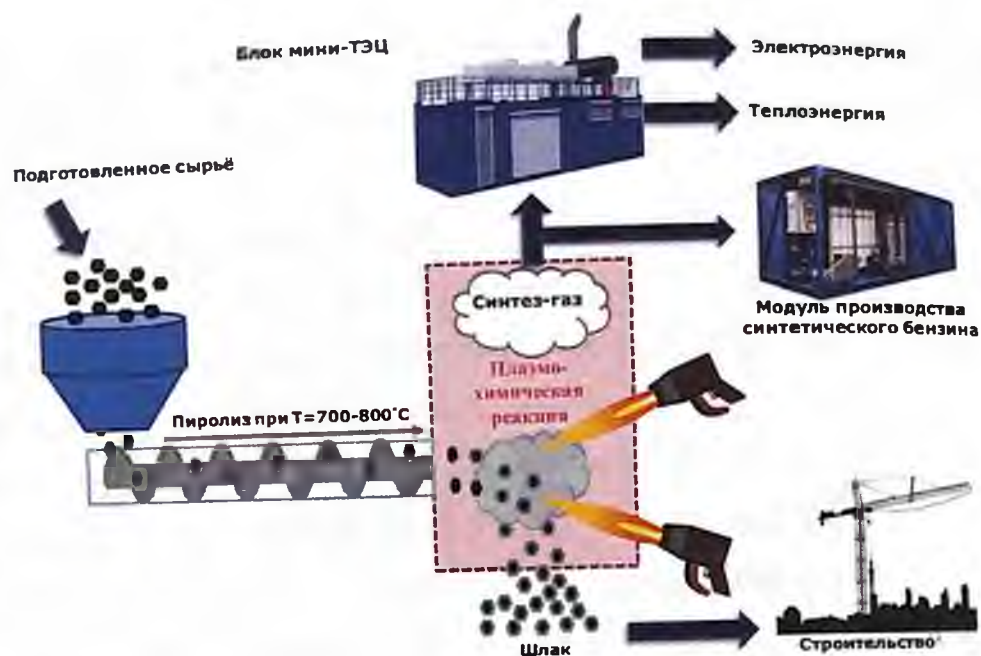


Рис. 4. Упрощенная технологическая схема завода (материалы авторов)

Если перевести единицы энергии для простоты в кВт·ч и пересчитать показатели завода, то его энергетические характеристики выражаются следующим образом: для переработки 60 000 т отходов требуется 74,5 ГВт·ч энергии или другими словами на 1 кг сырья расходуется 1,24 кВт·ч. Из общей необходимой энергии 49 ГВт·ч или 66% подводится через сжигание синтетического газа, а 25,5 ГВт·ч (34%) собственно в виде электроэнергии. Это значительно снижает эксплуатационные расходы, завод не только полностью обеспечивает свою потребность в энергии, но еще и может поставлять электроэнергию стороннему потребителю.

Мощность предприятия может варьироваться с дискретностью 20000 т/год. Помимо мощности может также изменяться и конфигурация завода и устанавливаться модули для производства синтетического жидкого топлива или других продуктов химической переработки синтетического газа, например, метанола. Стандартная конфигурация включает 3 модуля-газификатора и рассчитана на производство электроэнергии.

Таблица 2

**Основные технические характеристики завода производительностью
60 тыс. т/год (расчеты авторов)**

№№	Наименование показателя	Единица измерения	Значение
1	Количество установок УПГС-2500 в комплексе	ед.	3
2	Производительность газификатора УПГС-2500 (по ТКО)	т/ч	2,5
3	Количество рабочих часов в году	Ч	8000
4	Производительность предприятия по ТКО	т/год	60 000
5	Выход синтез-газа на тонну переработанных ТКО	Нм ³ /т	1400
6	Теплотворная способность газа	кДж/Нм ³	7000
7	Затраты электроэнергии на переработку	кВт·ч/кг	0,43
8	Общее производство синтез-газа	тыс. нм ³	84 000
9	в т.ч. синтез-газ на пиролиз	тыс. нм ³	25 200
10	синтез-газ для энергоцентра	тыс. нм ³	58 800
11	Общее производство электроэнергии	ГВт·ч	39,0
12	в т.ч. производство эл.энергии из синтез-газа	ГВт·ч	28,6
13	производство эл.энергии на сбросном тепле	ГВт·ч	10,4
14	Установленная мощность энергоцентра	кВт	4 900
15	в т.ч. собственные нужды завода	кВт	3 200
16	мощность для внешнего потребителя	кВт	1 600
17	Общее производство электроэнергии	ГВтч	39,0
18	в т.ч. электроэнергия на технологические нужды завода	ГВт·ч	25,5
19	отпуск электроэнергии сторонним потребителям	ГВт·ч	13,5
20	Обслуживающий персонал	чел.	40
21	Выход шлака	Т	9 000

Выводы

Стратегической целью решения проблемы новых отходов, сопоставимой с масштабом нарастающей экологической угрозы, является создание системы обращения с отходами бесполигонного типа.

Отметим, что, кроме рассматриваемой технологии, существует масса химических и биологических технологий, а также технических решений, позволяющих решить проблему отходов. При этом требуемые и перспективные мощности подотрасли по глубокой утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления в России должны составлять не менее 70 млн тонн ТКО в год. Поэтому масштаб инвестиционной программы в России по созданию современных мощностей подотрасли по утилизации и обезвреживанию новых химических материалов в современных условиях должен быть сопоставим с объемами производства нефтехимических материалов (пластика, моющих средств и т.д.).

Срочность создания бесполигонной системы показывает, что такие инвестиции не могут быть сформированы за счет средств населения или из прибыли операторов (на так называемой «рыночной» основе). Для реализации программы такого масштаба необходимо централизовать все имеющиеся в этой сфере ресурсы и создать новые инвестиционные источники. Тогда станет возможным согласование территориально распределенных проектов на муниципальном, региональном, межотраслевом, федеральном и международном уровне.

Требуется увязка международного, странового, регионального и муниципального уровней решения (по вертикали) и технологических, инфраструктурных и экономических механизмов реализации конкретных проектов (по горизонтали). В частности, необходимо создать источник безвозвратного софинансирования ин-

фраструктурных проектов ГЧП – ввести «плату за технологическое присоединение» к системе обращения с отходами производства и потребления (по аналогии с действующей системой подключения к системам газо-, электро-, тепло-, водоснабжения и водоотведения). Для этого территориальные схемы обращения с отходами необходимо сделать юридически градостроительным документом.

Кроме того, для преобразования экологического сбора в долгосрочный источник возврата инвестиций необходим перенос РОП (расширенной ответственности производителей) с производителей конечных изделий на нефтехимические предприятия – производителей материалов, что позволит заключать с ними долгосрочные (10–20 лет) контракты, которые могут быть приняты институциональными инвесторами. Такой шаг станет экономическим механизмом создания утилизационной подотрасли – «закрывающей части» нефтегазохимической отрасли циклического типа.

Россия может стать инициатором создания нового технологического уклада, включающего в себя адекватные технологии, источники финансирования, структуру распределения доходов, градостроительную политику, организационные подходы, методы международной кооперации и государственного управления развитием системы беспolygonной утилизации нефтехимических и иных материалов, не имеющих встроенного механизма утилизации и обезвреживания.

Список использованных источников

1. Lieve HELSEN, Anouk BOSMANS, «Waste-to-Energy through thermochemical processes: matching waste with process» 1st Int. Symposium on Enhanced Landfill Mining | Houthalen-Helchteren | 4-6/10/2010
2. Umberto Arena, 2012. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review.

ПРИРОДНЫЙ ГАЗ – ОСНОВНОЙ РЕСУРС МИРОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ XXI ВЕКА

В.С. Арутюнов^{1,2,3}, Г.В. Лисичкин², Л.Н. Стрекова³
(¹РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина
²МГУ им. М.В. Ломоносова
³ФИЦ ХФ РАН)

Введение

Вопрос о возможности замены в XXI веке ископаемых источников энергии на возобновляемые давно и широко обсуждается и в научной литературе и в СМИ. Последние, как правило, единодушно пропагандируют представления, что такая замена способна решить глобальные проблемы мировой энергетики и стабилизации климата нашей планеты. Между тем, еще полвека назад ведущими специалистами по мировой динамике и глобальным процессам была убедительно показана несопоставимость масштабов реальных возможностей «возобновляемой» энергетики и потребностей в энергии современного индустриального, а тем более будущего постиндустриального общества [1–4].

Интерес к альтернативным источникам энергии подогревают проблемы с традиционными энергоносителями и колебания цен на них на мировом рынке, стремление к дотациям и грантам сельскохозяйственного и научного лобби развитых стран, а также спекулятивный интерес прессы к всевозможным «научным» сенсациям, постоянно генерируемым «неофициальной наукой» и энтузиастами-любителями. Все это способствовало тому, что «альтернативная энергетика» прочно заняла одно из ведущих мест не только в популярных, но и в научных изданиях. Число посвященных ей публикаций в разы превышает соответствующие цифры для энергетики реальной, дающей примерно в 40 раз больший вклад в мировую энергетику. То же самое наблюдается

и в финансировании научных исследований в области энергетики.

Конечно то, что человечество не может вечно рассчитывать на ископаемое углеводородное топливо, создавшее нашу техногенную цивилизацию и до сих пор остающееся основой ее существования, очевидно. Но когда закончится «углеводородная цивилизация» и что придет ей на смену – в этих вопросах мнения специалистов сильно расходятся. К сожалению, при анализе тенденций развития энергетики, этой сугубо материальной сферы человеческой деятельности, эмоции, «житейский опыт» и даже фантастические представления играли и продолжают играть не меньшую роль, чем в других областях, вызывающих массовый интерес. И иногда эти эмоции и представления, порой противоречащие не только здравому смыслу, но и законам природы, оказывают серьезное влияние на развитие ее отдельных отраслей и связанных с ней областей науки и техники.

Являясь одним из главных потребителей научных достижений и постоянно аккумулируя наиболее передовые и перспективные технологии, энергетика, в силу своих масштабов, остается одной из наиболее консервативных технологических отраслей. В отличие от информационных технологий, в которых новые идеи и технические решения способны за один-два года изменить рынок, в энергетике даже последствия крупнейших технологических революций в массовом масштабе реализуются десятилетия спустя. Этот консерватизм позволяет делать достаточно надежный среднесрочный прогноз развития энергетики.

Современная энергетика

Основу современной энергетики составляют пять первичных источников: нефть, уголь, природный газ, гидроэнергия и атомная энергия, к которым в последние годы прибавились и возоб-

новляемые источники энергии (ВИЭ) (рис. 1). Ископаемые энергоресурсы обеспечивают подавляющую часть потребляемой человечеством энергии, их доля в мировом энергобалансе превышает 85%. Как видно из этого прогноза, в течение ближайших десятилетий в энергетике не ожидается драматических изменений. Производство энергии на базе всех существующих ныне источников будет увеличиваться, хотя будет происходить определенное перераспределение их относительного вклада в мировую энергетику из-за постепенного снижения доли нефти и повышения доли природного газа.



Рис. 1. Текущее и прогнозируемое потребление первичных энергоресурсов в мировой энергетике (BP Statistical Review of World Energy)

Главной проблемой является снижение доступности жидких углеводородов, важнейшего и наиболее удобного ископаемого энергоресурса. Производимые из них моторные топлива составляют основу современной цивилизации. Именно они придают ей ту мобильность, без которой уже невозможно представить наше общество. Кроме того, нефть – исходное сырье для производства огромного ассортимента нефтехимических продуктов и полимерных материалов, обеспечивающих уже привычный комфорт нашему образу жизни. Однако ресурсы нефти в земной коре ограничены, и уже не так далеко время, когда они станут дефицитом.

Для оценки масштабов энергетики интересно сопоставить мировое потребление энергии с природными энергетическими потоками. Сейчас потребляемая человечеством энергия достигла почти 0,02% от потока солнечной радиации, достигающей земной поверхности. Подавляющая часть потребления энергии приходится на развитые страны. Только на долю США, где проживает всего 4% населения планеты, приходится 20% потребления мировых сырьевых и энергетических ресурсов. В то же время 1,6 млрд человек все еще не имеет доступа к электроэнергии, а 2,4 млрд человек используют в основном биомассу, т.е. дрова, для отопления и приготовления пищи. И в ближайшие тридцать лет эти цифры практически не изменятся.

В зависимости от уровня экономического развития ежегодное потребление энергии (в пересчете на нефть) изменяется от 65 баррель/чел. в США до 0,7 баррель/чел. в Нигерии, т.е. разрыв достигает почти 100 раз. Если к концу столетия население планеты стабилизируется на уровне 12–13 млрд чел., то даже после этого экономическая и политическая стабилизация в мире будет невозможна без заметного сокращения разрыва в уровне жизни, т.е. сокращения разрыва в энергопотреблении.

В связи с необходимостью ускоренного развития слаборазвитых стран в первой половине столетия прогнозируется быстрый, до 1,7% в год, рост потребления энергии. А до конца века глобальное потребление энергии увеличится в несколько раз, вплотную приблизившись к 0,1% от падающего на Землю потока солнечной радиации. Для того же, чтобы обеспечить всему человечеству современный уровень жизни, мировое производство энергии должно увеличиться в десятки раз, т.е. превысить 1% от потока солнечной радиации. Но это приведет к нарушению теплового баланса планеты, и средняя температура поверхности (~300 К) может увеличиться тоже примерно на 1%, т.е. на ~2–3°C, что не-

избежно вызовет климатическую катастрофу глобального масштаба, причем безотносительно к концентрации парниковых газов в атмосфере, борьбу с ростом которой считают главной мировой проблемой энтузиасты Киотского протокола [5, 6], и используемых для удовлетворения этих потребностей источников энергии. Именно в этом заключается главная глобальная проблема и реальные истоки кризиса. Но это уже проблема цивилизационная, а не энергетическая.

Парадоксальность современной ситуации в том, что прогнозировать отдаленное будущее энергетики сейчас легче, чем более близкие перспективы. Мало кто из специалистов сомневается в том, что к концу века, может быть позже, основным источником энергии для человечества станет термоядерная энергетика. Просто в нашем распоряжении даже в перспективе нет других источников энергии такого же масштаба, и мы будем вынуждены решить эту проблему. Это именно тот первичный источник, который обеспечивает энергией все процессы на нашей планете за счет потока солнечного излучения. Этот источник в принципе уже освоен, правда, пока в неуправляемом режиме термоядерной бомбы. И хотя проблема оказалась гораздо сложнее, чем это представлялось вначале, вряд ли можно сомневаться, что со временем она будет решена. Управляемый термоядерный синтез на тысячелетия обеспечит человечество практически неисчерпаемым источником энергии. Правда, остается проблема теплового баланса планеты. Но пока перед человечеством стоит серьезнейшая проблема – найти энергоресурсы, способные заполнить этот промежуток длиной почти в столетие. Цена неудачи в решении глобальной энергетической проблемы очень высока – неизбежное снижение уровня жизни населения Земли и даже сокращение его численности. Для того чтобы оценить возможности различных энергоресурсов в решении этой задачи, необходимо проанализировать их основные качества.

Критерии оценки источников энергии

Потребительские качества

Важнейшим критерием, определяющим мировой спрос на те или иные энергоресурсы, являются их потребительские свойства. Влияние потребительских свойств на судьбу энергоресурсов хорошо иллюстрирует изменение роли угля в мировой энергетике. Если в начале прошлого века его доля в мировом энергобалансе превышала 50%, то сейчас, несмотря на наличие практически во всех регионах мира огромных запасов угля, она сократилась более чем в два раза. Виной тому низкие потребительские свойства угля, неудобство использования твердого топлива на транспорте, в быту и промышленности. Не малую роль в этом играют его низкие экологические качества, сложность и высокая стоимость транспортировки, низкая рентабельность его конверсии в более удобные виды топлива.

Среди известных энергоресурсов вне конкуренции в отношении потребительских качеств жидкие углеводороды (нефть). Уникальность нефти в том, что благодаря жидкому состоянию и высокому энергосодержанию она обеспечивает наиболее высокую рентабельность при добыче, транспортировке и использовании по сравнению со всеми остальными источниками энергии. Кроме того, нефть относительно легко и просто перерабатывать, а спектр получаемых из нее продуктов огромен. И в этом отношении с ней не могут сравниться ни газ, ни уголь, ни другие источники энергии. Поэтому, как только были освоены технологии промышленной добычи и переработки нефти, она заняла доминирующие позиции в мировой энергетике. В 1970–80-е годы ее доля в мировом энергобалансе доходила почти до 50%. Нефть имеет приемлемые экологические характеристики, если бы не ожидаемый ее дефицит, проблема энергообеспечения вряд ли бы имела такую остроту.

Природный газ по своим потребительским свойствам занимает промежуточное положение между нефтью и углем. Это связано со сложностью его транспортировки и использования на транспорте, а также высокими затратами на конверсию в более удобные жидкие энергоносители и химические продукты. К потребительским достоинствам природного газа относятся высокие экологические характеристики, а также удобство использования в бытовом секторе, промышленности и базовой тепло- и электроэнергетике.

Практически все остальные источники энергии, включая атомную и гидроэнергетику, а также почти все возобновляемые источники энергии (ВИЭ) вырабатывают исключительно электроэнергию, что не позволяет им на равных конкурировать с нефтью. Проблемы передачи электроэнергии на большие расстояния, ее трансформации в другие виды энергии, использования на транспорте и во многих секторах промышленности, необходимые для этого огромные капиталовложения и сопряженные с этим потери снижают привлекательность этих источников для многих потребителей.

Ресурсная база

Учитывая огромные и быстро растущие потребности мира в энергии, потенциальный объем запасов или ежегодно поставляемого объема энергии становится ключевым фактором оценки потенциальной значимости энергоресурса. Нет смысла рассматривать глобальный потенциал источников, вклад которых в мировую энергетику принципиально не сможет превысить 1%, хотя несомненно они могут играть существенную роль в локальной энергетике, и их техническое развитие безусловно необходимо.

Нефть сейчас является важнейшим природным ресурсом, определяющим состояние не только мировой экономики, но и в

значительной степени мировой геополитической ситуации. Цена нефти – важнейший индикатор, отражающий текущее состояние мировой экономики. Ограниченность ресурсной базы – главный недостаток нефти, не позволяющий рассматривать ее как ведущий мировой энергоресурс за пределами двух-трех десятилетий. В результате сокращения запасов поддержание уже практически не растущего мирового уровня добычи нефти требует все более высоких затрат, т.е. каждый следующий баррель добытой нефти обходится мировой экономике все дороже и дороже. Это объективная причина постоянного и неизбежного удорожания нефти и нефтепродуктов на мировом рынке. Эпоха легкодоступной и дешевой нефти уже завершилась.

Широко обсуждаемый в последние годы вопрос об общем объеме остающихся ресурсов нефти является скорее технологическим, чем геологическим вопросом. Безусловно, в земной коре еще остаются неоткрытые месторождения, но вряд ли их объем существенен. Гораздо больший интерес представляет разработка уже известных, но трудно извлекаемых ресурсов, например, из глубоководных морских залежей или представленных различными видами трудноизвлекаемой и тяжелой нефти. Рост инвестиций в технологии добычи нефти и применение новейших технологических достижений может значительно увеличить общую отдачу месторождений и, тем самым, реально доступные ресурсы нефти.

Что касается конкретного периода истощения нефтяных ресурсов, то различные прогнозы сильно различаются между собой (рис. 2). Наиболее реалистические прогнозы предсказывают достижение пика добычи, с учетом использования всех нетрадиционных и трудноизвлекаемых разновидностей нефти, в течение одного-двух ближайших десятилетий, с последующим плавным снижением ее добычи, замедляемым появлением новых технологий, повышающих отдачу пластов. На явное приближение миро-



Рис. 2. Различные прогнозы мировой добычи нефти [7]

вой добычи нефти к своему пику свидетельствуют и очень низкие, несмотря на острую потребность в ней, темпы роста добычи, всего примерно 0,5% в год. Конечно, существуют огромные «нетрадиционные» ресурсы нефти, однако стоимость их извлечения и необходимые для этого затраты энергии столь велики, что далеко не всегда их добыча может быть экономически оправдана. Поэтому нефть, оставаясь самым удобным и привлекательным источником энергии, тем не менее, постепенно вынуждена сдавать свои позиции.

Уголь, запасы которого огромны и по прогнозам могут обеспечивать мировые потребности в энергии в течение нескольких столетий, имеет в отношении ресурсной базы несомненные преимущества по сравнению с нефтью. Однако это в значительной степени перечеркивается его низкими потребительскими и экологическими характеристиками. Сейчас доля угля в мировом энергобалансе снижается, и, видимо, будет оставаться на уровне 20%.

Природный газ является наиболее обильным и динамично развивающимся энергетическим ресурсом. В то время как мировое потребление нефти уже практически достигло своего пика, мировое потребление природного газа продолжает быстро расти.

Основные запасы природного газа сосредоточены в странах СНГ и на Ближнем Востоке. Начальные потенциальные ресурсы традиционного природного газа оцениваются величинами от 350–420 трлн м³ (осторожные оценки) до 500–550 и даже до 1000 трлн м³. Более 90% выявленных залежей нефти и газа сосредоточено на глубинах до 3 км. Разведанность этого слоя очень высока, поэтому в будущем здесь будут открываться преимущественно мелкие залежи углеводородов. К сожалению, современные технологии добычи, транспортировки и использования углеводородных ресурсов, ориентируются, прежде всего, на ресурсы крупнейших месторождений, практически не учитывая это обстоятельство.

В последние годы большое внимание привлекают гигантские ресурсы нетрадиционных видов природного газа. В первую очередь это связано с появлением новых технологий добычи, позволивших рассматривать их как реальный резерв мировой энергетики. Основные виды нетрадиционного газа – сланцевый газ и газовые гидраты. Создание в США в начале века технологии добычи сланцевого газа стало крупнейшим событием в мировой энергетике. Превращение огромных ресурсов сланцевого газа в доступное энергетическое сырье можно рассматривать как крупнейшую за последние полвека научно-техническую революцию в энергетике. Это многократно увеличило мировые энергетические ресурсы, на несколько ближайших десятилетий отодвинув проблему глобального дефицита энергии.

Наибольший оптимизм в отношении будущего ископаемых источников внушают огромные залежи в земной коре газовых гидратов. Мощнейшие скопления гидратов приурочены в основном к краевым частям океанического дна, где продолжается океанообразование и массовое поступление глубинного метана. По некоторым оценкам газогидратный слой содержит не менее

$8,5 \cdot 10^{15}$ т метанового углерода. В газовых гидратах сосредоточено более половины органического углерода земной коры, что вдвое превышает все ресурсы нефти, угля и газа вместе взятые. Однако остаются сложности с созданием в обозримом будущем рентабельных технологий извлечения метана из газовых гидратов. Таким образом, в земной коре имеются огромные ресурсы природного газа, к тому же постоянно пополняемые за счет продолжающихся процессов дегазации планеты.

Огромные ресурсы газа и новые технологии его добычи с неизбежностью делают XXI век веком газа и газохимии. Однако для того, чтобы природный газ действительно смог заменить нефть в качестве углеводородного сырья для получения огромной гаммы современных нефтехимических продуктов предстоит еще пройти большой и сложный путь. Дело в том, что газохимия (по сути, нефтехимия на основе метана) принципиально отличается от традиционной нефтехимии «конструктивной» направленностью своих процессов. Ее цель – получение из наиболее простой и наиболее стабильной углеводородной молекулы CH_4 огромной совокупности более сложных и менее стабильных продуктов современной нефтехимии. Это очень непростая задача, но вряд ли стоит сомневаться в том, что она будет практически решена по мере переключения экономики на газовое сырье.

Атомная энергетика также относится к источникам, использующим ископаемые природные ресурсы – изотоп урана $\text{U}235$. Его содержание в природном уране всего 0,6–0,7%, и время истощения его запасов с экономически приемлемой стоимостью до 80 долл/кг U_3O_8 оценивается всего примерно в 50 лет. Даже переход на крайне дорогостоящие и сложные реакторы-размножители (бридеры), повышающие степень использования природного урана в 60–80 раз за счет превращения в ядерное топливо и основного изотопа урана $\text{U}238$, не позволяет рассчиты-

вать на атомную энергетику как долговременный источник энергии.

Но имеющиеся углеводородные ресурсы вполне способны удовлетворять потребности мировой энергетики в течение XXI века.

Себестоимость производства энергии

Важнейшим параметром, влияющим на решение о строительстве любого энергетического объекта, является себестоимость производимой им энергии. Помимо стоимости сырья, это зависит от стоимости применяемого оборудования и сроков его эксплуатации. При расчете себестоимости получаемой энергии необходимо учитывать все затраты на приобретение энергетического сырья, строительство всех необходимых объектов для получения из него энергии и ее транспортировки потребителю, эксплуатационные расходы в течение всего срока эксплуатации оборудования, расходы на его демонтаж и утилизацию после завершения эксплуатации, то есть все затраты на получение энергии в течение всего жизненного цикла данного энергетического оборудования.

Для сравнения экономической эффективности различных источников энергии используют нормализованную стоимость получаемой электроэнергии (levelized cost of electricity – LCOE). Она определяется как стоимость капитальных и операционных расходов на получение электроэнергии в течение всего жизненного цикла оборудования, деленная на полный объем энергии, полученный за этот период. Фактически, величина LCOE может рассматриваться как ценовая граница безубыточности поставки данного вида энергии. Именно эта величина определяет экономическую эффективность различных источников энергии, их реальную привлекательность для потребителя. И реальные показатели явно не в пользу альтернативных источников (рис. 3).

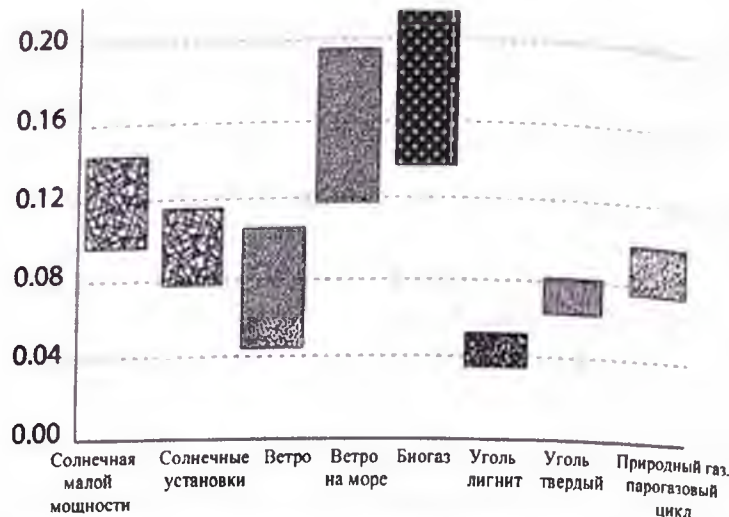


Рис. 3. Нормализованная стоимость производства электроэнергии на основе различных источников, в евро/кВт·ч

Энергетическая эффективность EROEI

Важный параметр, который, к сожалению, редко рассматривают энтузиасты альтернативной энергетики, это реальная энергетическая отдача источника. Для того, чтобы получить энергию из любого источника всегда требуются определенные затраты энергии на обеспечение самого процесса получения энергии. Совершенно очевидно, что затраты энергии на добычу, транспорт и переработку энергетического сырья, получение и преобразование энергии, изготовление и обслуживание оборудования должны быть меньше энергии, получаемой в итоге конечным потребителем. Отношение полученной полезной энергии к затраченной на ее получение можно рассматривать как некий аналог КПД, но не для отдельного процесса, а для всей энергетической цепочки. Эта цепочка должна учитывать все процессы, например, для нефтяной отрасли «от нефтяной скважины до автомобильного колеса» (from well to wheel). Это отношение показывает «энергетическую эффективность» данного источника энергии. Оно не имеет устойчивого русскоязычного аналога, а английская аббревиатура **EROEI** от Energy Return On Energy Invested (отношение энергии

полученной к энергии затраченной) часто сокращается до EROI – Energy Return On Invested. Этот показатель учитывает все затраты, включая производство, обслуживание в течение всего срока эксплуатации и утилизацию отработанного оборудования для получения, переработки и транспортировки энергии, восстановление и рекультивацию нарушенных природных объектов, затраты на ликвидацию аварий и экологического ущерба окружающей среде. Если для некоторого источника EROEI меньше единицы, то такой ресурс превращается из источника в «потребителя» энергии и не может рассматриваться как ее первичный источник. Экономика всегда стремится использовать ресурсы с наиболее высоким EROEI, поскольку они дают больше энергии при меньших затратах. Но по мере истощения высококачественных ресурсов приходится переходить на ресурсы с меньшим EROEI. Например, на начальном этапе промышленной добычи нефти энергии, содержащейся в одном барреле добытой нефти, было достаточно, чтобы найти, добыть и переработать 100 баррелей нефти. За столетие это соотношение снизилось до 20–30 баррелей при добыче традиционной нефти и до 3–5 баррелей при добыче тяжелой нефти (рис. 4), то есть при добыче тяжелой нефти уже



Рис. 4. Средние значения EROEI для различных видов топлива

примерно 20–30% содержащейся в ней энергии идет на обеспечение самого процесса добычи и первичной подготовки.

Постоянное увеличение затрат энергии на добычу и переработку традиционных энергоресурсов приводит к быстрому снижению EROEI в мировой энергетике. Разумеется, при сопоставлении различных источников энергии помимо EROEI необходимо учитывать многие параметры: надежность, доступность, удобство использования, энергонасыщенность и другие. Например, нефть энергонасыщенна и легко транспортируема, а энергия ветра непостоянна и производится локально. Но в любом случае при понижении EROEI основных источников энергии экономике становится труднее получать энергию, а ее стоимость относительно других ресурсов и товаров повышается. Таким образом, EROEI является одним из наиболее важных показателей при сравнении энергетических альтернатив. Рисунок 5, демонстрирующий EROEI различных источников энергии, а также его изменение со временем, наглядно показывает, почему основой мировой энергетики

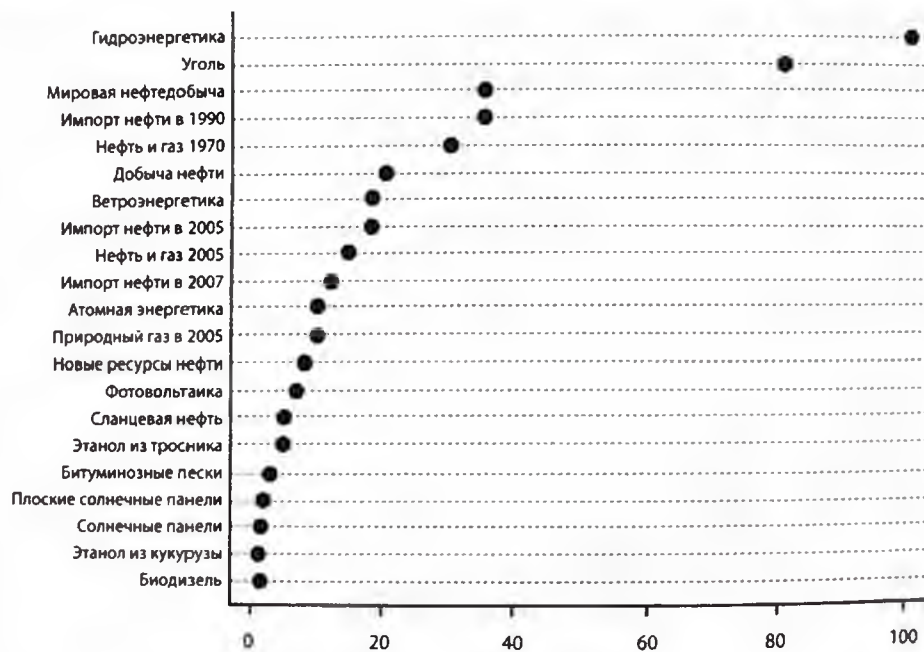


Рис. 5. Значения EROEI для различных источников энергии и его изменение по мере истощения наиболее эффективных ресурсов

являются ископаемые топлива, а не солнечная энергетика, имеющая EROEI лишь немногим выше единицы, почему биотоплива, имеющие в большинстве стран EROEI всего 1,2–1,5, никогда не смогут стать первичным источником энергии для мирового автотранспорта.

Непрерывное снижение EROEI даже наиболее эффективных невозпроизводимых ресурсов является одной из серьезнейших экономических проблем. По оценкам, пороговое значение EROEI, при котором человечество еще может продолжать свое развитие, находится в районе 3, что однозначно исключает биотопливо, да и солнечную энергетiku (рис. 5), из числа перспективных источников энергии.

Плотность потока энергии

Когда сравнивают поток падающего на Землю солнечного излучения, энергию, переносимую в атмосфере воздушными потоками (ветром), энергию приливов в мировом океане или объем биомассы, производимый ежегодно биосферой, с современным потреблением энергии, то от перспектив использования этих колоссальных ресурсов захватывает дух. Но «черт сидит в деталях». Далеко не всякую и далеко не всю энергию можно использовать практически. И одним из важных параметров, определяющих практическую применимость различных источников энергии, является плотность потока переносимой ими энергии.

Количество энергии, рассеянной в окружающем нас пространстве, действительно огромно. Но как ее извлечь? История физики хранит огромное множество хитроумных проектов получения энергии «из ничего», разбившихся о Второй закон термодинамики. Альтернативные источники энергии не нарушают этот закон. Но, как правило, используемая ими энергия относится к «низкопотенциальной» с низкой удельной плотностью в единице

используемого энергоносителя. Для того, чтобы представить, как отличаются низкопотенциальная энергия, в изобилии рассеянная в окружающем нас пространстве, и высокопотенциальная энергия, используемая в традиционной энергетике, достаточно сравнить поток энергии, переносимый дуновением ветерка, или тепла, переносимого солнечными лучами, с концентрированной энергией в камере сгорания газовой турбины или в атомном реакторе. Именно проблемы сбора и использования неконцентрированной низкопотенциальной энергии, которой оперируют все альтернативные источники, является главным препятствием для их использования.

Стабильность поставки энергии

С точки зрения потребительских свойств источников важное значение имеет предсказуемость и стабильность поставки энергии, без чего невозможно современное энергоемкое промышленное производство. В противном случае необходимы дорогостоящие системы аккумулирования энергии, стоимость которых может значительно превышать стоимость самих источников энергии. Нестабильность и непредсказуемость – принципиальный недостаток, присущий всем без исключения альтернативным источникам, включая даже традиционную гидроэнергетику. Зависимость от природных, погодных, климатических факторов не позволяет гарантировать поставку энергии, вынуждая потребителей иметь резервные мощности на основе традиционных источников или аккумулирующие системы, а часто, и то и другое одновременно.

Экологические характеристики источников энергии

Экологическая безопасность, наряду с себестоимостью производимой энергии, является сейчас важнейшим фактором, влияю-

щим на относительное развитие различных первичных источников энергии. Этот фактор в значительной мере определяет тенденции развития энергетики и вклад различных источников в мировой энергобаланс. Экологические последствия применения традиционной энергетики на основе ископаемых источников – один из главных объектов ее критики. Если локальное негативное влияние современной теплоэнергетики на окружающую среду в значительной мере удастся преодолеть благодаря постепенному переходу с угля на природный газ и более совершенным технологиям сжигания топлива и очистки дымовых газов, то глобальное влияние углеводородной энергетики на климат остается предметом жарких дискуссий. Борьба с эмиссией парниковых газов и их антропогенным влиянием на климатические процессы в ряде стран возведена в ранг национальных приоритетов. Хотя климат планеты в последние годы, безусловно, меняется, до сих пор, несмотря на огромный объем проведенных в этой области исследований и затраченных средств, так и не было предоставлено убедительных доказательств того, что именно антропогенное воздействие и, в частности, углеводородная энергетика являются причиной этих изменений [5, 6]. Более того, существует вполне обоснованное мнение крупнейших отечественных специалистов по климату [8, 9], что именно антропогенный выброс диоксида углерода в атмосферу позволил предотвратить глобальную экологическую катастрофу, связанную с естественной для текущего геологического периода тенденцией падения концентрации CO_2 в атмосфере и обусловленной этим угрозой глобального понижения температуры земной поверхности вплоть до полного оледенения планеты. С этой точки зрения можно только сожалеть о непродолжительности «углеродной эпохи» в истории Цивилизации. Во всяком случае, оценки показывают, что даже полное использование всех углеводородных ресурсов планеты не повысит темпера-

туру ее поверхности сверх температуры тех теплых геологических периодов, которые уже были в ее истории и отличались особенно благоприятными условиями для развития биосферы.

Что касается атомной энергетики, то, несмотря на активно поддерживаемые различными «зелеными» движениями требования ее замены альтернативными источниками, это надежный, технологически зрелый и дешевый источник, обеспечивающий значительную долю базового производства электроэнергии. Атомная энергетика практически не дает прямых выбросов вредных веществ, в том числе парниковых газов, и идеально подходит для крупных электростанций, работающих в базовом режиме внутри больших энергосетей.

Поэтому подавляющее большинство экспертов не сомневается в необходимости ее дальнейшего развития. По экологическим и экономическим показателям атомная энергетика превосходит практически все остальные источники энергии. Себестоимость производства электроэнергии на АЭС сейчас на уровне 1 цент/кВтч, что в три-четыре раза ниже, чем на теплоэлектростанциях. А уровень радиоактивного загрязнения от обычной тепловой электростанции на угле в 1000 раз выше, чем от АЭС аналогичной мощности.

Возможности возобновляемых источников энергии (ВИЭ)

Понимание необходимости постепенной замены ископаемых углеводородных источников, а также опасения глобальных климатических изменений, связанных с традиционной углеводородной энергетикой, стимулируют интерес к возобновляемым источникам энергии. Возможность их более широкого использования в энергетике обсуждается уже более полувека. Под возобновляемыми источниками обычно понимают большую группу природных и биосферных источников энергии, не связанных с необрати-

мым использованием минерального энергетического сырья. Наиболее важные это гидроэнергетика, энергетика на основе солнечного излучения, энергии ветра, морских приливов, геотермальной энергии, энергии биомассы (сельскохозяйственных продуктов и бытовых отходов). Хотя возобновляемые источники энергии часто отождествляются с «новой эпохой», на самом деле большинство из них это старые и хорошо отработанные методы генерации энергии. Если исключить гидроэнергетику, которую, безусловно, нужно рассматривать отдельно, как один из старейших промышленных источников энергии, то в последние годы наблюдался бурный прогресс в использовании возобновляемых источников. Темпы роста производства энергии на их основе значительно превышали аналогичные показатели традиционных источников, что неудивительно, учитывая небольшой объем производимой ими энергии и небольшую мощность отдельных установок. На начальном этапе внедрения новой техники объем производства наращивается относительно легко и быстро.

Сейчас возобновляемые источники уже прочно завоевали свою нишу в секторе источников небольшой мощности, локальных источников и как основа небольших распределенных энергосетей. Тем не менее, даже по самым оптимистичным оценкам их вклад в глобальное производство первичной энергии не превышает 3%. И разнообразные прогнозы того, что возобновляемые источники энергии «в ближайшем будущем заменят истощающиеся ископаемые источники» и «позволят решить экологические проблемы энергетики», к сожалению, основаны на непонимании реальных климатических и геосферных процессов. Велик среди этих публикаций и вклад лоббирования определенных промышленных, сельскохозяйственных и научных групп, а также различных экологических движений. Учитывая определяющую роль энергетики в мировой экономике, огромный объем затрат, необходимых для

создания новых энергетических технологий, и колоссальную стоимость энергетической инфраструктуры очень важно понимать реальные возможности различных источников энергии, их технологические ниши и практические перспективы.

Важнейшим и единственным первичным источником возобновляемой энергии, поступающей на Землю, является энергия солнечного излучения. Все остальные возобновляемые источники по отношению к ней являются вторичными, результатом преобразования лишь небольшой доли солнечной энергии, и поэтому на порядки уступают ей по своему потенциалу. Может ли хотя бы этот источник решить проблемы мировой энергетики? К сожалению, нет.

Общая мощность потока энергии солнечного излучения, падающего на Землю, составляет примерно $1,74 \cdot 10^{17}$ Вт, а через площадку в 1 м^2 , расположенную перпендикулярно потоку излучения на входе в атмосферу Земли, проходит поток энергии равный 1367 Вт/м^2 . Эта величина называется солнечной постоянной. Из-за поглощения атмосферой Земли на экваторе максимальный поток на уровне моря всего $\sim 1000 \text{ Вт/м}^2$. Среднесуточное же значение потока солнечного излучения из-за смены дня и ночи и изменения угла Солнца над горизонтом как минимум в три раза меньше [3]. В умеренных широтах зимой это значение еще в два раза ниже. Таким образом, даже на экваторе с площади в 1 кв. км с использованием крайне сложного и дорогостоящего оборудования при практически предельном для современных условий КПД преобразования солнечной энергии в 30% можно получить мощность всего лишь 90 МВт . Это в 20 раз ниже мощности типовой ТЭЦ и соответствует небольшой районной электростанции, не говоря уже о суточном и годовом непостоянстве производимой энергии и, соответственно, необходимости дорогостоящих систем ее аккумуляции.

Биотопливо фактически является разновидностью солнечной энергетики, использующей для преобразования солнечной энергии в более удобные ее виды не технические устройства, а фотосинтез в зеленых растениях. Даже по самым скромным оценкам ежегодно на Земле образуется более 200 млрд т сухой зеленой массы (ежегодная первичная продукция биосферы). Это в 20 раз превышает общую массу потребляемых человечеством ископаемых топлив. При сжигании этой биомассы можно получить до $500 \cdot 10^{21}$ Дж энергии. А полное количество биомассы на нашей планете на порядок выше – до $2 \cdot 10^{12}$ т в пересчете на сухое вещество. Однако гигантский объем зеленой массы, производимой биосферой, не означает реальную возможность ее использования в производственной деятельности. Стабильность условий в биосфере нашей планеты, поддерживающей на протяжении более 2 млрд лет, после образования кислородной атмосферы, практически постоянными все основные параметры, обусловлена высокой интенсивностью биосферных процессов, в которых потоки вещества и энергии внутри системы на несколько порядков превышают потоки на входе и выходе из нее. Человечество не нарушает равновесие биосферы, пока поглощает менее 1% первичной продукции биоты [3]. Однако уже сейчас потребление чистой первичной продукции биосферы, произведенной на суше, непосредственно в виде пищи, корма для животных и топлива превысило 10% и продолжает увеличиваться. С учетом реальных потерь даже использование практически всей доступной продукции биосферы не сможет покрыть энергетические потребности человечества. А реализация такого проекта приведет к гибели естественных экосистем и потере равновесия глобальных биосферных процессов.

Таким образом, низкая плотность потока первичной энергии (солнечной радиации на земной поверхности) и низкий КПД пре-

образования этой энергии зелеными растениями, составляющий, в среднем, немногим более 1%, перечеркивают надежды на глобальную роль возобновляемой «зеленой» энергетики [10]. Для различных источников биотоплива плотность потока тепловой энергии, получаемой в среднем за год с единицы площади, составляет всего $0,073 \text{ Вт/м}^2$ [11]. Эта энергия в десять тысяч раз меньше энергии падающего на эту же площадь потока солнечного излучения [11]. Для сравнения, преобразование солнечной энергии фотовольтаическими солнечными электростанциями в Испании соответствует получению энергии с плотностью потока около 4.8 Вт/м^2 , что примерно в 40 раз выше. Результаты моделирования глобальных процессов развития цивилизации показали, что при современном уровне энергопотребления развитых стран за счет возобновляемых источников энергии на Земле может существовать не более 500 млн человек [2], что в десять раз ниже уже достигнутой численности населения планеты.

Но и искусственные фотопреобразующие системы с мощностью, необходимой для промышленной энергетики, столь же нереальны. И дело не только в необходимости изъятия из естественных экосистем площадей в сотни тысяч квадратных километров, что соответствует территории крупнейших западноевропейских государств. Для этого необходимы фантастические объемы капитальных затрат на их оснащение сложным инженерным оборудованием и огромное количество конструкционных материалов, необходимый объем производства которых превышает возможности мировой экономики. КПД реальных фотовольтаических преобразователей (около 25%) не принципиально отличается от КПД преобразования солнечной энергии некоторыми сельскохозяйственными культурами, достигающего 5–7% (например, кукурузой). Но при этом сельскохозяйственное производство требует значительно меньших затрат, хотя именно из-за низкой

плотности усваиваемого растениями потока первичной энергии оно в большинстве районов мира остается дотационной сферой экономики. А реальная солнечная энергетика остается одним из самых дорогих источников энергии, и, несмотря на многолетние усилия, занимает незначительное место в энергобалансе развитых стран. Например, крупнейшая в мире солнечная электростанция Ivanpah (США) при стоимости 2,2 млрд. долл. по мощности в два раза уступает типовой газовой турбине, которых в США сейчас устанавливается примерно 100 в год. Низкая плотность потока энергии ограничивает возможности всех альтернативных источников энергии, на что еще сорок лет назад обратил внимание П.Л. Капица [4]. К сожалению, даже многие специалисты до сих пор его так и не услышали. Поэтому неудивительно, что несмотря на многомиллиардные затраты вклад альтернативных источников энергии в энергетiku даже наиболее развитых стран не превышает 2–3-х процентов.

Другой принципиальный недостаток альтернативных источников – низкая энергетическая эффективность EROEI. Даже при получении этанола из сахарного тростника, являющегося наиболее эффективным сырьем для производства биотоплива, EROEI не превышает 5. В остальных случаях он близок к единице [11], т.е. фактически производство биотоплива даже нельзя рассматривать как получение энергии – это лишь ее перераспределение из одного вида в другой. Поэтому основой мировой энергетики являются ископаемые топлива, а не солнечная энергетика, имеющая EROEI лишь немного выше единицы, и биотоплива – биоэтанол и биодизель – при производстве которых в большинстве стран EROEI всего 1,2–1,5. Поскольку пороговое значение EROEI, при котором человечество еще может продолжать свое развитие, примерно 3, биотопливо и солнечная энергетика однозначно исключаются из числа перспективных глобальных источников энергии.

Помимо принципиальных физических ограничений, которые невозможно преодолеть за счет технологического развития, есть и экономические показатели, непосредственно определяющие привлекательность и, соответственно, темпы развития различных направлений энергетики, которые также не в пользу альтернативной энергетики. Стоимость крупнейшей в мире солнечной электростанции Ivanpah пиковой мощностью 392 МВт составила 2,2 млрд долл. или 5612 долл. за кВт установленной мощности. Поскольку она генерирует энергию только днем, реальная средняя мощность в три раза ниже – всего 123 МВт. Соответственно, удельные капитальные затраты – 17 870 долл./кВт установленной мощности. Это фантастически дорого. Например, 1 кВт установленной мощности на АЭС стоит 2000–4000 долларов. А на тепловых электростанциях, работающих на газе, 1 кВт установленной мощности стоит 500–1000 долларов, т.е. в 18–36 раз ниже. При этом выработка электроэнергии осуществляется постоянно и не зависит от погодных условий. И это без учета стоимости систем аккумулирования энергии и передачи ее на тысячи километров из пустынных районов в промышленные центры потребления. Кроме того, при размещении солнечных ЭС в пустынях возникают серьезные проблемы, связанные с запылением и абразивным повреждением солнечных элементов, особенно во время песчаных бурь. Это означает огромные затраты, в том числе пресной воды, на их отмывание от пыли в этих безводных регионах.

Установленная мощность всех источников энергии на Земле уже превысила $3,65 \cdot 10^{12}$ Вт. Если заменить их на солнечные электростанции типа Ivanpah, то это обойдется в 66 трлн долл., что превышает ВВП всей мировой экономики. Есть и еще более серьезное физическое ограничение. Необходимо будет покрыть сложным инженерным оборудованием громадные территории в сотни тысяч квадратных километров. У мировой экономики нет

ни производственных мощностей для изготовления такого объема оборудования, ни сырья для производства соответствующего количества конструкционных материалов. И это без учета перспектив удвоения потребления энергии к середине века. Приведенные выше аргументы, демонстрируя несостоятельность претензий солнечной энергетики на глобальную роль в мировом энергобалансе, не перечеркивают ее роль в качестве важного источника локального энергоснабжения. Аналогичные аргументы можно привести и в отношении ветровой энергетики.

Прогноз вклада различных источников энергии

Согласно наиболее авторитетным прогнозам в ближайший период производство энергии на базе всех существующих ныне источников будет увеличиваться, но будет происходить определенное перераспределение их относительного вклада в мировую энергетику. Из-за сокращения доступных ресурсов нефти ее доля в мировом энергобалансе будет снижаться, а доля природного газа – расти. Прогнозируется, что к 2035 г. вклад трех основных источников ископаемых энергоресурсов практически сравняется, достигнув примерно 25% для каждого из них (рис. 6), то есть и через 20 лет на долю традиционных ископаемых источников будет



Рис. 6. Текущие и прогнозные доли различных видов первичных энергоресурсов (BP Statistical Review of World Energy)

приходиться не менее 3/4 производимой на Земле энергии. А по базовому сценарию Мирового энергетического агентства доля ископаемых видов топлива и в 2050 г. будет не менее 85%.

В отличие от громких прогнозов начала века о грядущем переходе мировой энергетики на альтернативные источники, сейчас их роль оценивается гораздо скромнее. Даже в самых смелых прогнозах возобновляемым источникам отводят незначительную роль (рис. 6, табл. 1).

Таблица 1

Прогноз динамики вклада возобновляемых источников и угля в мировую энергетику, а также энергетику США и Китая, ГВт·ч

	2007	2015	2020	2035
США				
Вся энергетика	995	1 069	1 082	1 216
Уголь	313	325	326	337
Ветер	16	64	64	69
Солнце	1	1	1	1
Китай				
Вся энергетика	716	1 021	1 242	1 924
Уголь	496	625	750	1 233
Ветер	6	39	63	130
Солнце	0	4	6	6
Весь мир				
Вся энергетика	4 428	5 005	5 740	7 009
Уголь	1 425	1 545	1 671	2 366
Ветер	93	277	347	486
Солнце	8	45	53	64

По прогнозу Департамента энергетики США их доля в 2035 г. составит около 6%. Прогноз Бритиш Петролеум от 2015 года отводит возобновляемым источникам 8%. А наиболее реальным и надежным источником энергии для текущего столетия остаются громадные ресурсы ископаемых углеводородов, прежде всего, газообразных. Не отрицая необходимость развития всех имеющих-

ся источников энергии, следует отметить несопоставимость масштабов глобальных энергетических проблем и предлагаемых для этого альтернативных решений [12–14]. Представления о возможности долговременного решения глобальных проблем и обеспечения стабильного и комфортного существования человечества за счет возобновляемых источников вредны тем, что отвлекают огромные ресурсы на нереальные цели. Они ведут к потере времени на решение стратегически важных задач, таких как создание рентабельных технологий добычи, транспортировки и химической переработки огромных нетрадиционных ресурсов природного газа.

Список использованных источников

1. Форрестер Дж. Мировая динамика. – М.: Наука, 1978. – 167 с.
2. Моисеев Н.Н. Сочинения в 3-х томах. – М.: Изд-во МНЭПУ, 1997. – Т. 3. – С. 92.
3. Горшков В.Г. Физические и биологические основы устойчивой жизни. – М.: ВИНТИ, 1995. – 470 с.
4. Капица П.Л. Энергия и физика. – УФН, 1976. – Т. 118. – №2. – С. 307.
5. Арутюнов В.С. Парниковый эффект: проблема выбора стратегии. – Рос. Хим. журн. – Т.45. – С.55 (2001).
6. Арутюнов В.С. Глобальное потепление: Миф или реальность? Катастрофа или благо? Рос. Хим. журн. – Т.49. – С.102 (2005).
7. Мауджеру Л. До последней капли нефти. В мире науки. – 2009. – №12. – С.52–59.
8. Будыко М.И. Изменения окружающей среды и смены последовательных фаун. Гидрометеоздат. – Ленинград, 1982. – 79 с.
9. Будыко М.И., Ронов А.Б., Яншин А.Л. История атмосферы. Гидрометеоздат. – Ленинград, 1985. – 202 с.
10. Арутюнов В.С. Биотопливо: Pro et contra. Рос. Хим. журн., т.51. – С. 94 (2007).
11. C. de Castro, Ó. Carpintero, F. Frechoso, M. Mediavilla, L.J. de Miguel. A top-down approach to assess physical and ecological limits of biofuels. Energy, 2014. – V. 64. – P.506–512.
12. Арутюнов В. Нефть XXI. Мифы и реальность альтернативной энергетики. – М.: Эксмо, 2016. – 208 с.
13. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столе-

тия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? Успехи химии. – 2017. – Т.86. – №8. – С. 777-804.

14. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В., Стрекова Л.Н. Реальная энергетика: проблемы и прогнозы. Горение и взрыв. – 2018. – Т.11. – №1. – С.4-18.
DOI: 10.30826/CE18110101

СОЗДАНИЕ УСТАНОВКИ МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ НА ЧАЯНДИНСКОМ НГКМ

Н.Н. Кисленко (Центр предпроектных разработок,
филиал ООО «Газпром проектирование»)

В.В. Павленко (Управление проектами Ямала и Восточной Сибири,
Саратовский филиала ООО «Газпром проектирование»)

Актуальность проблемы связана с необходимостью создания эффективной энергосберегающей технологии, обеспечивающей выделение из гелийсодержащих газов Восточной Сибири и Дальнего Востока, избыточных против рыночной потребности объемов гелия, с целью их долгосрочного хранения. Благодаря такому решению с началом освоения этих месторождений Россия должна стать мировым лидером по производству гелия на долгие десятилетия.

Эффективное освоение гелиеносных месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока во многом определяется идеологией формирования подходов к решению проблем извлечения гелия, его долгосрочного хранения, а также переработкой добываемых газов, которые в своем составе содержат не только гелий, но и высокий процент легких углеводородов C_{2+} . Создание гибких схем подготовки и переработки газа позволит экономически эффективно использовать добываемое сырьё с производством товарного гелия (в объемах, востребованных рынком) и легких углеводородов для нефтехимических производств [1].

На сегодняшний день гелий относится к не возобновляемым природным ресурсам, а объемы его потребления определяют уровень развития государств, так как он незаменим в высокотехнологичных областях промышленности, научных исследованиях и других важных сферах народного хозяйства. При этом в коммер-

ческих объемах гелий содержится только в составе гелийсодержащих природных газов.

Основной объем использования, приходится на жидкий гелий, и менее значимый, на газообразный. Жидкий гелий используется в медицине (в частности в томографах), вычислительной технике, для получения сверхнизких температур (в качестве хладагента), в ядерной и термоядерной энергетике и других областях, в которых используется явление сверхпроводимости и др. Газообразный гелий используется в сварке и производстве чистых и сверхчистых материалов, микросхем и стекловолоконных кабелей (в качестве защитного газа); в хроматографии (в качестве газа-носителя); для поиска утечек в трубопроводах и котлах; в гелий-неоновых лазерах (как компонент рабочего тела); для заполнения оболочек дирижаблей, воздушных шаров, метеорологических зондов; при создании дыхательных смесей и пр.

Вышеперечисленные области использования относятся к гелию-4. В природе же существует еще один стабильный изотоп гелия – гелий 3, который распространен на Земле в миллион раз меньше. Гелий-3 – вещество, обладающее уникальными свойствами и имеющее стратегическое значение для науки и техники с учетом его способности вступать в реакции термоядерного синтеза практически без радиоактивного излучения. Это дает основание рассматривать гелий-3 как топливо термоядерных реакторов, за которыми будущее энергетики. Термоядерные реакторы экологически более безопасны, чем атомные реакторы. Решением задачи выделения гелия-3 из жидкого гелия, планируемого к производству на Амурском ГПЗ и получаемого из природного газа месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока, занимается ПАО «Криогенмаш». Разрабатываемая технология является альтернативой единственному на сегодняшний день промышленному способу получения данного изотопа из оружейного трития.

Ниже приведено сравнение основных свойств гелия-4 и некоторых газов, которые могли бы стать его потенциальной заменой в ряде областей (таблица 1).

Таблица 1

Свойства гелия в сравнении с другими газами

Характеристика	He	H ₂	Ne	Ar
Плотность газообразного вещества при нормальных условиях, (273,15 К, 1 кг/см ²), г/м ³	0,17847	0,08988	0,89994	1,78403
Температура кипения при 1 кг/см ² , К	4,215	20,38	27,07	87,29
Магнитная восприимчивость, моль ⁻¹	-1,9·10 ⁻⁶	-4,0·10 ⁻⁶	-7,2·10 ⁻⁶	-19,4·10 ⁻⁶
Первый потенциал ионизации, ЭВ	24,46	13,54	21,47	15,68

Из приведенных в таблице данных видно, что более низкой плотностью, чем гелий обладает водород, и теоретически он мог бы заменить гелий в авиации, а с учетом низких температур кипения – в качестве хладагента. Однако водород является реакционноактивным и взрывоопасным газом, что налагает значительные ограничения на его использование. Неон и аргон могут использоваться в ряде областей, что и гелий, но в основном в смеси с ним. Таким образом, в полной мере заменить гелий не может ни один из рассмотренных «газов-аналогов», что позволяет отнести его к уникальным продуктам.

Чисто гелиевых скоплений в земной коре не существует. Содержание гелия более 0,5% в гелиеносных газах большая редкость. В основном, в газах он присутствует в незначительных количествах: в тысячных, сотых, редко – десятых долях процента. В последнее время появилась информация о возможности извлечения гелия из вулканических газов, в частности, в Танзании, однако мировые аналитики считают, что, по крайней мере, в

течение данного столетия основным источником промышленного получения гелия останется природный газ.

Из мировых запасов гелия, составляющих порядка 40 млрд. м³, в РФ сосредоточена почти третья часть, при этом основная доля всех отечественных ресурсов гелия приходится на месторождения Восточной Сибири и Дальнего Востока. Второе место по запасам гелия приходится на Катар, далее идут США и Алжир.

По данным, представленным на международной Конференции «Гелий-18», мировое производство гелия составляет порядка 160 млн. м³/год и сосредоточено на 31 предприятии. В структуре производства пока доминируют США. Так, в 2017 г. объем производства гелия в США суммарно составил 91 млн. м³ из которых 63 млн м³ произведено из природного газа и 28 млн. м³ за счет гелия, извлеченного из хранилища Клиффсайд. На втором и третьем месте находятся Катар и Алжир с соответствующими объемами годового производства 43 и 13 млн. м³.

Однако, уже в ближайший год, с учетом планируемого снижения объемов производства гелия в США за счет истощения хранилища Клиффсайд, и ввода дополнительных мощностей производства гелия на предприятиях Катар, последний может занять головные позиции. Дальнейшие глобальные изменения мировой структуры производства гелия ожидаются после ввода в эксплуатацию Амурского ГПЗ в 2021 г., на котором его объем производства к 2026–2027 гг. составит 60 млн. м³. Одновременно рассматривается целесообразность последующего увеличения производства гелия на Амурском ГПЗ до 80 млн. м³/год.

В настоящее время единственным производителем гелия в РФ в объеме около 5,0 млн. м³/год (около 2,5% мирового производства) является Оренбургский гелиевый завод, входящий в структуру ООО «Газпром переработка». В качестве сырья используется газ Оренбургского НГКМ, в составе которого содержание ге-

лия составляет около 0,05% об., что в соответствии с оценкой ряда государств рассматривается как коммерчески не эффективный процесс.

Основными потребителями гелия являются страны АТР, использующие порядка 44% мирового производства товарного гелия. США и Европа потребляют порядка 30% и 21% соответственно, РФ – менее 3%.

В разрабатываемых и планируемых к разработке месторождениях Восточной Сибири и Дальнего Востока содержание гелия в газе составляет от 0,2 до 0,8% мол. При принятой динамике разработки Чаяндинского НГКМ и Ковыктинского ГКМ объем гелия, добываемый с природным газом, превысит мировой уровень потребления и составит порядка 180 млн. м³/год. В связи с этим необходимо с одной стороны обеспечить извлечение данного компонента из добываемых газов с производством товарного гелия в объемах, востребованных рынком, а с другой – сохранить избыточные объемы для будущих поколений.

С учетом отечественного и мирового опыта были рассмотрены потенциально возможные варианты долгосрочного хранения гелия: в соляных хранилищах, в выработанных месторождениях гелийсодержащего газа или в продуктивных горизонтах.

В районе гелиеносных месторождений Восточной Сибири имеется возможность создания подземных хранилищ гелиевого концентрата (ГК) в соляных пластах. Однако такие хранилища из-за их высокой стоимости чаще всего используются для хранения относительно небольших объемов ГК, определяемых рыночной неравномерностью, в связи с чем, их создание было бы оправданно в районе расположения Амурского ГПЗ, на котором будет производиться товарный гелий. Но до настоящего времени в этом районе не выявлены геологические формации, в которых возможно создание таких хранилищ ГК. В настоящее время в

Восточной Сибири и Дальнем Востоке отсутствуют также выработанные месторождения гелийсодержащих газов. В связи с этим, единственным вариантом является хранение ГК путем создания подземных хранилищ на базе обособленных залежей ГКМ и НГКМ, таких как Чаяндинское, Ковыктинское, Юрубчено-Тохомское, Собино-Пайгинское и Тас-Юряхское. Такое решение обеспечит возможность хранения гелия в значительных объемах (свыше 5 млрд м³), но на ограниченное время, т.к. подземные хранилища газа в пластах коллекторах создаются для циклической эксплуатации, а не для консервации значительных объемов газа [2]. С учетом отмеченного принято решение по хранению в течение порядка 15 лет избыточных против рыночной потребности объемов гелия в обособленных продуктивных зонах Чаяндинского ГКМ, а после завершения закачки гелия в пласты Чаяндинского НГКМ прорабатываются варианты его закачки в пласты гелийсодержащего Тас-Юряхского или других месторождений. Одновременно рассматриваются варианты создания государственных хранилищ гелия в шахтах и горных выработках. Но разработка таких технологий возможна только в рамках Федеральной программы по сохранению гелия.

Необходимо отметить, что в составе добываемых газов, в первую очередь, газа Чаяндинского НГКМ, в высоких концентрациях также содержится азот, выделение которого с целью получения товарного газа с требуемой калорийностью может быть обеспечено только с использованием криогенной технологии.

Ранее выполненными исследованиями [3] было показано, что для выделения и сохранения избыточных против рыночной потребности объемов гелия из состава гелийсодержащих газов Восточной Сибири и Дальнего Востока наиболее коммерчески оправдано использование мембранной технологии путем строительства установки мембранного выделения гелиевого концен-

трата (УМВГК) на промысле Чаяндинского НГКМ. Для реализации указанного решения также не требуется получение ГК в традиционном понимании, т.е. состоящего только из гелия и азота, а вполне допустимым является наличие в нем примесей углеводородов (в том числе метана) и неуглеводородных компонентов (присутствующих в добываемом природном газе) с учетом закачки ГК обратно в пласт [4].

При традиционном криогенном извлечении гелия из природного газа используют его низкую температуру сжижения: гелий с примесью углеводородов и других неуглеводородных компонентов (водород, азот, неон и пр.) сохраняется в газовой фазе при переводе других компонентов природного газа в жидкое состояние, после чего газообразный гелий отделяют и очищают от примесных соединений. Данный способ сопряжен с высокими капитальными вложениями и энергозатратами и наиболее оправдан в случае производства сжиженного природного газа (СПГ) из гелийсодержащих газов, т.е. при получении гелия в виде побочного продукта. Такие технологии используются в Катаре и Алжире. Криогенный способ выделения гелия оправдан также в случае необходимости снижения содержания азота в товарном газе, особенно при одновременном выделении легких компонентов газа, таких как этан, пропан, бутаны.

Результаты сравнения использования мембранной и криогенной технологий на Чаяндинском промысле представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что использование криогенной технологии сопряжено с высокими капитальными вложениями и энергетическими затратами, которые близки к затратам на создание Амурского ГПЗ.

Был выполнен также сопоставительный анализ использования мембранной технологии с вариантом выделения всего объема ге-

лия на Амурском ГПЗ и возвратом не востребуемых объемов гелия по обратному гелиепроводу на промысел с последующей закачкой ГК в пласт. Данный вариант также уступает варианту с мембранным выделением гелия на промысле. При этом необходимо учитывать, что в мировой практике отсутствует опыт создания гелиепроводов такой протяженности (порядка 2000 км), а с учетом сверхтекучести гелия, имеются риски значительных потерь гелия при его трубопроводном транспорте.

Таблица 2

Сопоставительный анализ использования криогенной и мембранной технологий для выделения избыточных объемов гелия на промысле Чаяндинского НГКМ

Годовые показатели	Вариант 1 «мембранный»	Вариант 2 «криогенный»
Сырьё: пластовый газ, млн. м ³ /год	25 000	25 000
Товарный газ, направляемый в магистральный газопровод, в % от сырьевого (с учетом использования на собственные нужды)	98,9	98,5
Закачка газа, обогащенного гелием, в пласт, в % от сырьевого	1,0	0,4
Относительные капитальные вложения в установки извлечения гелия	51	100
Относительные расходы энергии на извлечения гелия	54,2	100

В связи с этим к реализации принят вариант с использованием мембранной технологии выделения гелиевого концентрата на промысле, хранением избыточных против рыночной потребности объемов гелия в продуктивных пластах Чаяндинского НГКМ и переработкой газа на Амурском ГПЗ с производством товарного гелия, этана и сжиженных углеводородных газов [5]. Как уже отмечалось, использование криогенной технологии производства товарного гелия на Амурском ГПЗ обосновано необхо-

димостью одновременного деазотирования газа и выделения легких углеводородов.

Разработанная и принятая к реализации инновационная технология выделения гелия из состава природного газа высокого давления с использованием мембран, защищенная Патентом РФ [6], является 100%-ной отечественной разработкой, не имеющей аналогов в практике ведущих мировых и российских компаний и обеспечивает возможность концентрирования избыточного против рыночной потребности гелия в небольших объемах (менее 2% объема от исходного газа), с последующим направлением ГК на долгосрочное хранение.

В таблице 3 приведен пример предварительного расчета покомпонентного материального баланса мембранного выделения ГК из газа Чаяндинского ГКМ, предоставленный компанией АО «Грасис».

Таблица 3

Покомпонентный материальный баланс выделения ГК из состава газа Чаяндинского НГКМ при использовании 2-х ступенчатой схемы мембранного газоразделения

Состав, % мольн.	Исходный газ	Пермеат (ГК на закачку)	Подготовленный газ
He	0,50	29,8	0,05
N ₂	6,98	14,7	6,93
C ₁	85,57	38,25	86,26
C ₂	4,54	0,35	4,58
C ₃	1,45	0,05	1,46
C ₄	0,52	0,01	0,52
C ₅₊	0,12	0,01	0,13
CO ₂	0,22	10,9	0,06
H ₂	0,10	5,93	0,01
Всего, %	100,00	1,52	98,48

Кроме отмеченных преимуществ, принятая к реализации мембранная установка обеспечивает:

– использование достаточно простой технологии и обслуживания установки даже в случае ее расположения на промыслах в экстремальных природных зонах;

– сохранение в составе транспортируемого газа гомологов метана, ценного сырья для производства газохимической продукции, планируемых к выделению в виде товарной продукции на Амурском ГПЗ;

– получение газа, направляемого в газотранспортную систему, соответствующего требованиям СТО Газпром 089-2010 и действующей российской документации (ГОСТ Р 53521-2009 – Переработка природного газа), в соответствии с которой газ месторождений с содержанием гелия более 0,05% мол. относится к гелийсодержащему и без соответствующей подготовки не может быть реализован на экспорт.

Сырьем УМВГК, производительностью около 32 млрд м³/год, служит газ сепарации Чаяндинского НГКМ и, частично, Ковыктинского ГКМ. С учетом того, что часть гелия должна быть сохранена в газе, поступающем на Амурский ГПЗ, предусмотрена возможность байпасирования части сырьевого газа в обход УМВГК.

Для отработки принятой к реализации технологии в 2013 г. была создана и до сегодняшнего дня проходит промышленную апробацию опытно-промышленная мембранная установка (ОПМУ) на Ковыктинском ГКМ, являющаяся аналогом промышленной установки (УМВГК) на Чаяндинском НГКМ. Принципиальная схема ОПМУ показана на рис. 1. Общий вид мембранной части ОПМУ представлен на рис. 2.

Для подтверждения эффективности принятой к использованию, двухступенчатой схемы мембранного разделения при разных условиях (влияние давления, расхода и температуры сырьевого газа, давления пермеата и других факторов на эффектив-

ность газоразделения) проведен комплекс испытаний в соответствии с разработанными Программами.

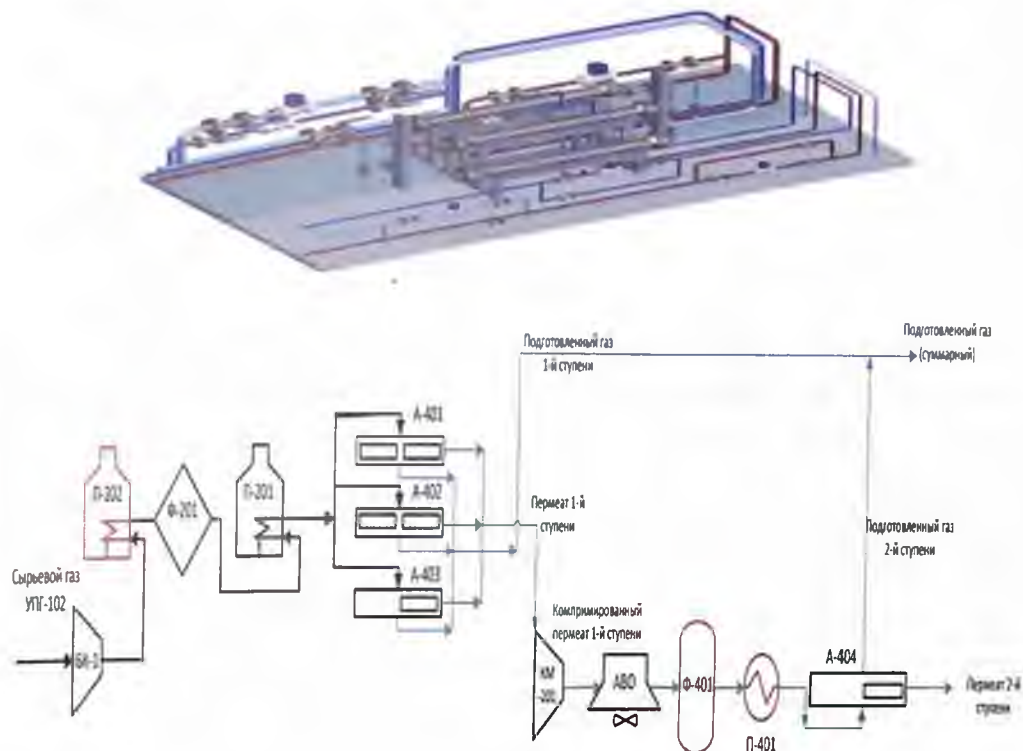


Рис. 1. Принципиальная схема опытно-промышленной установки мембранного извлечения гелия на ОПМУ Ковыктинского ГКМ



Рис. 2. Фото мембранной части ОПМУ

Диапазон параметров работы ОПМУ при проведении испытаний с учетом ограничений и технических возможностей УПГ представлен в табл. 4.

Таблица 4

Параметры работы ОПМУ при проведении испытаний

Наименование параметра	Единица измерений	Значения параметра
Давление сырьевого газа на входе в установку (1 ступень газоразделения)	МПа	3,5-9,8
Давление сырьевого газа на входе 2-й ступени газоразделения (ММ А-404)	МПа	3,5-9,8
Температура сырьевого газа на входе в установку (1-я ступень газоразделения)	°С	40-60
Температура сырьевого газа на входе 2-й ступени газоразделения	°С	40-60
Производительность по сырьевому газу на 1-й ступени газоразделения	ст. м ³ /ч	3 000-17 000
Производительность по сырьевому газу на 2-й ступени газоразделения	ст. м ³ /ч	300-1000

Полученные результаты испытаний ОПМУ позволили:

- подтвердить целесообразность применения двухступенчатой схемы выделения гелия с использованием мембранной технологии с выделением ГК в объеме менее 2% от объема сырьевого газа
- подтвердить работоспособность МЭ японской компании UBE при перепаде давления сырьевого газа и пермеата (ГК) до 10 МПа;
- получить данные по влиянию на процесс мембранного выделения гелия технологических параметров: температуры (от 40 до 60 °С) и давления сырьевого газа (от 3,5 до 9,6 МПа изб), давления пермеата от 0,03 до 0,3 МПа, а также расхода сырьевого газа;
- подтвердить стабильность газоразделительных характеристик МЭ UBE в период ресурсных испытаний (в течение порядка 3000 часов) при высоком давлении;
- с учетом полученных экспериментальных данных по проницаемости каждого компонента природного газа через мембрану

разработать модель расчета УМВГК, обеспечивающую получение материальных балансов газовых потоков УМВГК Чайнинского НГКМ в случае отклонения состава сырья или параметров работы установки от предусмотренных проектом.

Принятая к реализации принципиальная схема промышленной УМВГК представлена на рис. 3. Добытый газ после НТС поступает на компримирование до давления порядка 10 МПа, для подачи в магистральный газопровод. После охлаждения до требуемой температуры газ, соответствующий требованиям СТО Газпром 089-2010, разделяется на два потока: один поток через пункт технологического замера газа (УИРГ) поступает на блоки мембранного разделения первой ступени УМВГК (БМ-1), второй поток направляется по байпасной линии в магистральный газопровод. В схеме УМВГК предусмотрено использование нескольких технологических линий, количество которых определяется объемом и составом добытого газа, а также объемом товарного гелия, который необходимо произвести на Амурском ГПЗ с учетом рыночной потребности.

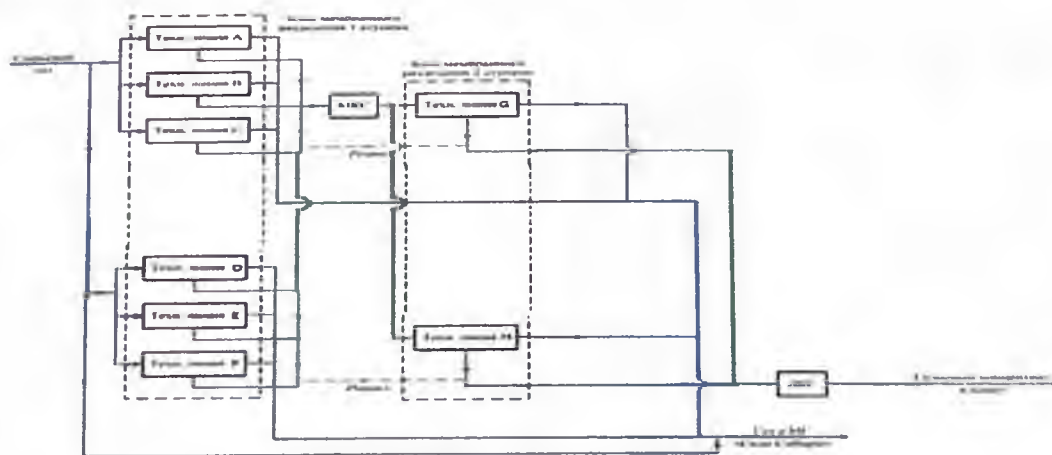


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема УМВГК Чайнинского НГКМ

В таблице 5 приведены ограничения по компонентному составу сырьевого газа, подаваемого на мембранные блоки УМВГК.

Таблица 5

Ограничения по компонентному составу сырьевого газа, подаваемого на мембранные блоки УМВГК

Параметр	Значение
H ₂ O	Не допускается конденсация
H ₂ S, % мол.	3,0
NH ₃ и амины	100 ppmv
CH ₃ OH	не более 2,5 г/м ³
Бензол	10000 ppmv
Толуол и аналоги	2000 ppmv
C ₅₊ и выше	Не допускается конденсация
Масло	Не более 5,0 мг/м ³
Механические примеси	0,3 мкм

С учетом указанных ограничений перед входом на блоки мембранного газоразделения, установлены фильтры-коалесцеры. Для межступенчатого компримирования используется блок безмасляных центробежных компрессоров, исключающих попадание масла на мембранные элементы, расположенные на 2-ой ступени газоразделения.

На рисунке 4 представлена фотография промышленного мембранного блока.



Рис. 4. Фотография блока мембранного разделения в структуре УМВГК Чаяндынского НГКМ

В таблице 6 представлены основные показатели работы УМВГК применительно к одной технологической линии.

Таблица 6

Основные показатели работы УМВГК Чайнинского НГКМ

№ п/п	Наименование параметра	Единицы измерения	Значение
1	Содержание гелия в суммарном подготовленном газе 1 и 2 ступеней	% мольн.	0,05
2	Технологическое давление сырьевого газа на входе на УМВГК	МПа (абс.)	10,27
3	Давление пермеатного потока в выходном трубопроводе блока мембранного разделения первой ступени	МПа (абс.)	от 0,19 до 0,21
4	Давление пермеатного потока в выходном трубопроводе блока мембранного разделения II ступени	МПа (абс.)	от 0,29 до 0,31
5	Производительность блока мембранного разделения первой ступени по сырьевому газу, не менее	м ³ /ч	130 000
6	Производительность блока мембранного разделения второй ступени, не менее	м ³ /ч	39 625
7	Перепад давления на блоке мембранного разделения I ступени между потоками сырьевого и подготовленного газа	МПа	0,15
8	Перепад давления на блоке мембранного разделения первой ступени между сырьевым и пермеатным потоками, не более	МПа	10,0
9	Рабочая температура газа на входе в блоки мембранного разделения первой и второй ступеней	°С	+40...+60
10	Габаритные размеры мембранных модулей (длина×диаметр)	мм	4 450×325
11	Габаритные размеры блоков мембранного разделения 1 и 2 ступеней газоразделения, длина x ширина×высота	мм	11500×4700×7660

Поставляемое для нужд УМВГК основное технологическое оборудование изготавливается на российских машиностроительных заводах, за исключением мембранных элементов, поставленных на первые две технологические линии.

Для подготовки к созданию производств российских мембран проведены испытания зарубежных МЭ на испытания на ОПМУ: UOP (США), MTR (США), UBE (Япония), Air Liquide (Франция – США) и др. Результаты испытаний зарубежных МЭ позволили разработать требования к российским МЭ. МЭ, изготовленные российскими компаниями, такими как АО «Грасис» совместно с компанией Air Liquide, ПАО «Криогенмаш» – РМ «Нанотех» совместно с компанией UOP, ООО «ТЕКОН Мембранные технологии» в соответствии с требованиями ПАО «Газпром» частично уже прошли, а частично проходят испытания на ОПМУ. Результаты испытаний показали, что ряд МЭ, произведенных в РФ по частичной локализации после прохождения длительных ресурсных испытаний могут быть рекомендованы к использованию в структуре УМВГК. В ближайший год в РФ ожидается также организация производств МЭ по полной локализации.

Таким образом, подводя итог, можно резюмировать следующее.

1. Разработана инновационная технология мембранного выделения гелия из природного газа высокого давления, прошедшая апробацию в реальных условиях эксплуатации. Показано, что применение разработанной мембранной технологии для выделения избыточных объемов гелия из газа месторождений Восточной Сибири Дальнего Востока, наиболее обосновано за счет меньших капитальных вложений и эксплуатационных затрат по сравнению с традиционными криогенными процессами.

2. Результаты экспериментальных данных, полученных при эксплуатации ОПМУ на Ковыктинском ГКМ, использованы при

проектировании промышленной установки УМВГК, находящейся в настоящее время на завершающей стадии строительства на промысле Чаяндинского НГКМ.

3. На основании характеристик МЭ, полученных при их испытаниях на ОПМУ, поставленных зарубежными компаниями, определены основные требования к МЭ, используемым для извлечения гелия из природного газа высокого давления. С учетом требований ПАО «Газпром» созданы производства по частичной локализации и создаются производства МЭ по полной локализации, что обеспечит возможность полного импортзамещения всего оборудования УМВГК.

Список использованных источников

1. Черепанов В.В., Гафаров Н.А., Минликаев В.З. и др. Новые подходы к освоению гелийсодержащих месторождений Восточной Сибири и Дальнего Востока. Газовая промышленность. – 2012. – № 6.

2. Бондарев В.Л., Чугунов А.В., Саркисова М.А., Бондарев Е.В. Перспективы хранения природного газа, обогащенного гелием, в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке Научно-технический сборник Вести газовой науки № 3 (23) / 2015.

3. Кисленко Н.Н., Тройников А.Д., Павленко В.В. «Создание промышленной установки выделения гелия из природного газа высокого давления с использованием мембранной технологии». Научный журнал Российского газового общества, №1. – 2018.

4. Милованов С.В., Кисленко Н.Н., Тройников А.Д. Разработка и внедрение инновационной технологии извлечения гелия из природного газа. Научный журнал Российского газового общества, №2. – 2016. – С. 10–17.

5. Тройников А.Д., Каграманов Г.Г., Кисленко Н.Н. Сравнительный анализ методов выделения гелия из природного газа и областей их эффективного применения. Химическая промышленность сегодня, № 7. – 2016. – С. 41–50.

6. Установка очистки природного газа высокого давления от гелия. Патент РФ на полезную модель №114423. Заявл. 11.11.2011.

КОМПЛЕКС ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТАНОЛА

А.М. Кузьмин (ООО «ГСГ», БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова)

Введение

Синтез-газ (СГ), представляющий смесь водорода и оксида углерода, является исходным сырьем для GTL-технологий синтеза основных товарных продуктов органического синтеза, таких как аммиак, водород, моторные топлива, метанол и др. [1–12].

Известны следующие методы получения СГ: углекислотная и паровая конверсия УВГ, парциальное окисление, автотермический риформинг. Наиболее распространенной является паровая каталитическая конверсия УВГ. Основным недостатком технологии паровой конверсии являются высокие энергетические затраты на подогрев сырья для проведения эндотермической реакции:



вследствие чего термический КПД установок невысок. Существенными недостатками являются: необходимость корректировки химического состава СГ со снижением доли водорода для получения $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ при синтезе метанола, диметилового эфира и синтетических моторных топлив; большой расход воды для обеспечения отношения пар/газ в пределах 2–5. К недостаткам технологии также следует отнести и низкие – до 4,0 МПа – давления, поэтому для последующего каталитического синтеза целевых продуктов, протекающего при давлениях 5,0–7,0 МПа, необходимо компримирование СГ.

Для устранения отмеченных недостатков последние 15–20 лет активно развивают технологии автотермического риформинга (АТР) [9], в которых комбинируют технологии паровой кон-

версии метана, углекислотной конверсии и парциального окисления.

Одним из мировых лидеров внедрения технологии АТР является компания Haldor Topsoe (Дания). На основе технологической схемы с использованием предриформинга и независимого реактора АТР удалось оптимизировать тепловые балансы, обеспечить регулирование объемного состава СГ, уменьшить соотношение пар/газ до 0,6, снизить на 10% капитальные затраты на получение синтез-газа. Однако рентабельность технологии АТР зависит от масштаба производства, ее преимущества проявляются при мощностях установок более 2500 тонн метанола в сутки (более 0,75 млн. тонн в год).

Технологии получения синтез-газа путем парового риформинга природного газа хорошо отработаны и оптимизированы для крупнотоннажного производства. Однако существовавшие до настоящего времени тенденции укрупнения мощности GTL-производств, по-видимому, достигли своего предела. Это обусловлено, в частности, расположением сырьевой базы, поскольку свыше 50% запасов сырья сосредоточены в средних и малых месторождениях.

Углекислотная конверсия метана используется обычно в качестве вспомогательного процесса, в частности в технологии АТР. Ее промышленному применению препятствуют высокая эндотермичность процесса, приводящая к повышенным энергозатратам, и низкая устойчивость катализаторов к закоксовыванию.

Перспективной считается технология парциального окисления – горения углеводородных газов при недостатке окислителя – кислорода или обогащенного воздуха. При использовании в качестве УВГ метана реакция протекает по уравнению $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$ в широком диапазоне температур, при этом стехиометрическое мольное соотношение водорода и монооксида углерода в образующемся синтез-газе $\text{H}_2/\text{CO} = 2$.

При недостатке окислителя определяющее влияние на балансовые соотношения продуктов парциального окисления оказывает значение коэффициента избытка окислителя, который рассчитывают по формуле:

$$\alpha = m^0 / (m^r \cdot K_{m0}),$$

где m^r – массовый расход углеводородного газа, m^0 – массовый расход окислителя, K_{m0} – стехиометрическое значение соотношения массовых расходов компонентов, определяемое по табличным данным для конкретной пары сырье – окислитель (например, для пары компонентов технический кислород-метан $K_{m0} = 4$).

Если в качестве окислителя применяется обогащенный воздух, то в составе продуктов парциального окисления УВГ присутствует азот. Наличие небольших объемных концентраций азота (до 15–20 об.%) в составе водородсодержащего газа способствует изотермичности технологического процесса и не оказывает значительного влияния на селективность катализаторов синтеза метанола [1, 2, 9, 10, 13–22].

Технология парциального окисления реализуется без использования дорогостоящих катализаторов и большого объема жаростойких металлов в конструкциях реакторов, сама реакция является экзотермической, а образующийся избыток тепла может использоваться для технологических нужд. Поэтому технология позволяет значительно, более чем в 10 раз, уменьшить массогабаритные характеристики блока подготовки водородсодержащего газа и в 2–3 раза снизить капитальные затраты на его получение. Следует учитывать, что в традиционных крупнотоннажных производствах капитальные затраты на получение собственно синтез-газа составляют до 70% от общей стоимости установок. Названные преимущества открывают большие перспективы для создания малотоннажных газохимических производств метанола, особенно при

освоении малодебитных низконапорных газовых месторождений и переработке попутных нефтяных газов в удаленных районах.

Метанол является одним из базовых полупродуктов, широко применяемых в химической промышленности для синтеза различных органических веществ и полимеров [23–30]. Мировое производство метанола в настоящее время превышает 70 млн. т в год, а уже к 2022 году его объем достигнет по различным оценкам 100–120 млн. т. в год, в том числе свыше 5 млн. т в РФ. В России производственный потенциал в последние годы расширялся как за счет ввода новых установок («Аммоний»), так и за счет реконструкции действующих («Метафракс», «Сибметалхим») (рис. 1). Выпуск метанола (рис. 2) в России по итогам 2018 г. составил 4.36 млн. т. [31–33].

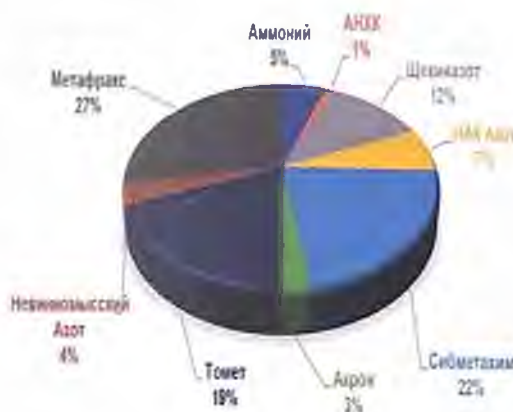


Рис. 1. Производители метанола в РФ



Производство метанола в РФ

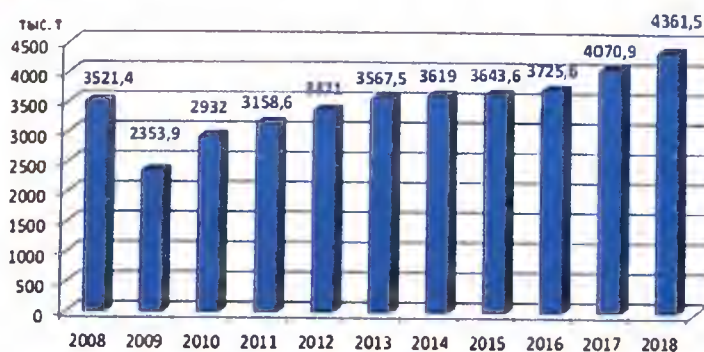


Рис. 2. Производство метанола в РФ с 2008–2018 гг.

Структура потребления метанола в РФ существенно отличается от мировой: в нашей стране на формальдегид (с учетом изопрена) приходится почти 50%, в мире только 30% (рис. 3). В качестве альтернативного топлива метанол в России не используется вообще. Особенностью России является значительный объем потребления со стороны газодобывающей отрасли.



Рис. 3. Структура потребления метанола в РФ в 2018 году

Более 15% производимого метанола расходуется на профилактику гидратообразования при добыче и транспортировке газа. Затраты метанола составляют около 1000 т на 1 млрд. м³ газа, а совокупные потребности нефтяных и газовых компаний РФ на эти цели составляют около 500 тыс. т метанола в год. В связи с этим, серьезной экономико-логистической проблемой является возрастание стоимости метанола в два и более раз вследствие его транспортировки от мест производства до мест основной добычи углеводородного сырья в удаленных и труднодоступных районах Севера и Сибири. Поэтому актуальной задачей является разработка новых технологий для создания рентабельных малотоннажных производств метанола производительностью 2–5 тыс. тонн в год, размещаемых непосредственно в районах разрабатываемых месторождений либо вблизи низконапорных и малодебитных месторождений, в том числе законсервированных. Кроме того, для крупных производителей лаков, красок, высокооктано-

вых добавок для моторных топлив и других предприятий химической промышленности создание собственных малотоннажных производств метанола может повысить маржинальность бизнеса.

Таким образом, создание малотоннажного производства метанола в районах разрабатываемых месторождений, в том числе низконапорных и малодебитовых, является одной из наиболее актуальных проблем газохимии в РФ. Решение этой проблемы позволит решить важные экологические проблемы предотвращения сжигания факельных газов.

Важно отметить, что малотоннажные установки для промышленной переработки природных и попутных газов не нацелены на производство товарной продукции. Их главное назначение связано с решением трех основных задач:

- превратить имеющиеся ресурсы газообразных углеводородов в более легко транспортируемые, как правило, жидкие продукты;
- обеспечить местные потребности в том или ином виде топлива или химических продуктов;
- решить экологические вопросы, связанные с утилизацией различных углеводородов, эмиссия которых в окружающую среду несет определенный риск или ущерб.

Основными требованиями к малотоннажным установкам по производству метанола являются:

- надежность,
- минимальные массогабаритные характеристики;
- блочно-модульное исполнение для удобства транспортировки, монтажа и эксплуатации в тяжелых климатических условиях (с возможностью наращивания и снижения объема перерабатываемого газа по мере изменения дебита скважин), легкость демонтажа и перемещения оборудования при истощении месторождения;
- универсальность технологических модулей, возможность

компоновать модули различных производителей как стандартное оборудование;

- максимальная степень интеграции с существующей инфраструктурой: источниками сырья, энергоресурсами, инженерными сетями;

- автономное энергообеспечение за счет использования добываемого газа;

- высокая степень автоматизации, минимум обслуживающего персонала.

Анализ существующего рынка показывает, что у многих компаний есть интерес к развитию сегмента малотоннажного производства мощностью до 20000 т/год (рис. 4). Однако предлагаемые технические решения не находят массового потребления вследствие высокой стоимости производства и низкой рентабельности (рис. 5).

В настоящее время в мире существует единственная малотоннажная установка по производству метанола производительностью 12 500 т в год, введенная в эксплуатацию компанией ОАО «НОВАТЭК» на Юрхаровском НГКМ в Ямало-Ненецком автономном округе.



Рис. 4. Производительность комплексов малотоннажного производства



Рис. 5. Инвестиции в разработку проектов малотоннажного производства

В ней применяется стандартная двухстадийная технология, основанная на паровом риформинге метана для получения синтез-газа с последующим синтезом метанола на медь-цинковых катализаторах при давлении 5 МПа. Значительное снижение капитальных затрат достигнуто за счет использования уже имеющейся инфраструктуры, включая установку комплексной подготовки газа [38, 39].

В России теоретические и экспериментальные исследования процесса парциального окисления сырья в газогенераторах по типу ЖРД проводились в НПО «Энергомаш» им. В.П. Глушко, ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», БГТУ «ВОЕНМЕХ» им. Д.Ф. Устинова [1, 2, 35, 40–48]. Существенные результаты получены компанией ООО «ВТР», Санкт-Петербург, выполнены опытно-конструкторские работы и созданы экспериментальные образцы газогенераторов (рис. 25, 27, 30) для установок по производству водорода, этилена, утилизации отходов и других приложений [49–65]. В целом, несмотря на значительный объем проведенных исследований, в России существуют лишь опытно-конструкторские разработки газогенераторов синтез-газа (ГСГ).

Блок-схема предлагаемого комплекса получения синтез-газа на основе оригинального газогенератора парциального окисления природного газа приведена на рис. 6. В ГСГ разделяют два компонента: очищенный от соединений серы предварительно нагретый и увлажненный углеводородный газ (УВГ) – метан (природный газ) – и подогретый окислитель (кислород, обогащенный воздух). Система управления реактором содержит регуляторы массовых расходов углеводородного сырья и окислителя, позволяющие регулировать массовые расходы компонентов в диапазоне $\pm 20\%$ от номинальных значений. С целью получения оптимального для синтеза метанола мольного соотношения $H_2/CO \approx 2,1 \div 2,4$ проводится коррекция состава водородсодержащего газа.

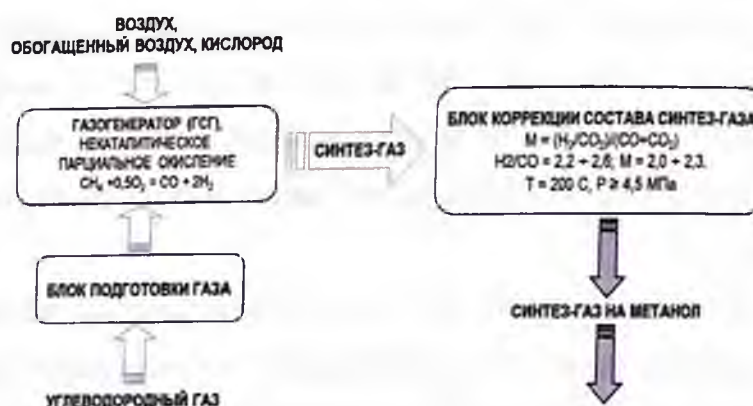


Рис. 6. Блок-схема технологии получения синтез-газа для производства метанола

ГСГ является химическим реактором, принцип действия которого схож с работой ЖРД. Однако в отличие от камер сгорания ЖРД в ГСГ используются газообразные компоненты: в качестве окислителя – воздух, обогащенный воздух, кислород, в качестве горючего – газообразные углеводороды (природный газ, попутный нефтяной газ, метан, сланцевые и шахтные газы). Основные отличия:

- время работы 8000 часов;

- отсутствие жестких требований к массогабаритным характеристикам;
- использование газообразных компонентов топлива;
- отсутствие сопловой части;
- использование деминерализованной воды для охлаждения ГСГ;
- различающиеся требования к конструкционным материалам и технологии изготовления ГСГ;
- управляемость процесса парциального окисления в ГСГ;
- требования по детонационным пределам и пределам воспламенения.

Перечисленные отличия не позволяют в полной мере использовать отработанные расчетно-экспериментальные методы расчета ЖРД и определяют необходимость их доработки для проектирования ГСГ с учетом особенностей его функционирования.

Центральным узлом комплекса является газогенератор. Газогенератор представляет собой охлаждаемую блочно-модульную конструкцию на фланцевых прочно-плотных соединениях, изображенную на рис. 7. Внутренние стенки всех узлов имеют развитое наружное оребрение.



Рис. 7. Основные узлы газогенератора синтез-газа

Запальное устройство (1), смесительная головка (2), камера сгорания (3), узел впрыска (4), испарительная камера (5).

Наиболее теплонагруженные элементы ГСГ – внутренняя по-

верхность смесительной головки и узла впрыска – выполнены из хромистой бронзы, запальное устройство, камера сгорания, испарительная камера – из нержавеющей стали. Охлаждение узлов ГСГ отдельное и имеет отдельный ввод и вывод хладагента – химочищенной воды, чем достигается возможность независимого изменения режимов охлаждения любой секции. ГСГ работает в широком диапазоне температур, давлений, его технические характеристики приведены в табл. 1.

Технические характеристики ГСГ

Таблица 1

Наименование параметра	Значения
Производительность по синтез-газу	200–10 000 нм ³ /ч
Диапазон регулирования производительности	+/-15 %
Давление подачи компонентов, МПа	0,2–10,0
Температура в камере сгорания, К	1000–3500
Внутренний диаметр ГСГ, м	0,1–0,6
Длина ГСГ, м	0,5–7,0
Тип окислителя	кислород, воздух, обогащенный воздух
Агрегатное состояние сырья	газ, жидкость
Масса газогенератора, кг	50–600

Методика расчета газогенератора синтез-газа

На рабочие процессы в ГСГ влияют следующие основные факторы: температура компонентов, качество смесеобразования, давление, соотношение компонентов подачи, состав подаваемых компонентов, кинетика химических реакций парциального окисления УВГ, время пребывания компонентов в реакционной зоне, конструкция узлов ГСГ, конструкционный материал и др.

Учесть всю совокупность перечисленных факторов на современном уровне знаний не представляется возможным. Поэтому необходима разработка упрощенной инженерной методики проектирования ГСГ, позволяющая рассчитать основные параметры

ГСГ – диаметр и длину камеры сгорания, характерные размеры смесительной головки и смесительных элементов, узла впрыска и испарительной камеры.

Рассмотрим физическую модель ГСГ (рис. 8), где условно выделены зоны, отражающие последовательность технологических процессов в ГСГ: подачи компонентов (I), смешения и инициирования горения (II), горения (III–IV), впрыска охлаждающей жидкости – деминерализованной воды (V), взаимодействия охлаждающего реагента с продуктами сгорания (VI).

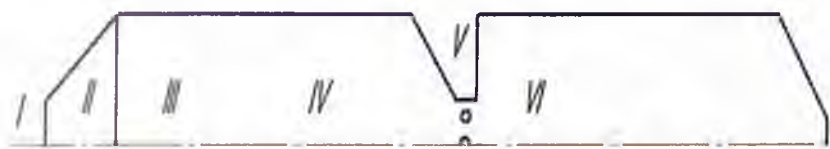


Рис. 8. Физическая модель ГСГ

Поскольку ГСГ является сборной блочно-модульной конструкцией, то в первом приближении расчет ГСГ состоит в последовательном и согласованном расчете его узлов. Исходными данными для расчета каждого последующего элемента ГСГ служат данные расчета предыдущего элемента в соответствии с предложенной физической моделью, отражающей последовательность протекающих в газогенераторе этапов единого технологического процесса парциального окисления.

Укрупненно расчет ГСГ включает следующие этапы:

1. Расчет смесеобразования газовых потоков.
2. Выбор типа форсунок и конструкции смесительной головки.
3. Анализ температур нагрева компонентов.
4. Анализ степени увлажнения компонентов.
5. Расчет процессов в камере сгорания, в том числе термодинамический расчет.
6. Расчет процесса «закалки» в испарительной камере.
7. Расчет охлаждения узлов ГСГ.

Термодинамический расчет

Для получения балансового состава синтез-газа и последующего анализа потенциальной возможности достижения технологией парциального окисления требований, предъявляемых к составу и параметрам синтез-газа для синтеза метанола, производится термодинамический расчет (ТДР).

Расчет химического равновесия производится при упрощающих допущениях, не искажающих инженерную картину термодинамического состояния системы:

1. Процессы являются стационарными.
2. Процессы являются адиабатными.
3. Предполагается идеальное смешение горючего и окислителя.
4. Однородность по сечению (давление, температура, скорость рабочего тела)
5. Газы, входящие в состав рабочего тела, и их смесь считают идеальными, т.е. их термодинамические функции, такие как внутренняя энергия, полная энтальпия и энтропия, а также теплоемкости и константы равновесия, не зависят от давления, а зависят только от температуры;
6. К газам по отдельности и к смеси в целом применимо уравнение состояния идеального газа.
7. Скорость движения газового потока на участке подвода тепла принимается нулевой.
8. Благодаря значительному времени пребывания рабочего тела успевают установиться энергетическое и химическое равновесие.
9. При расчете гетерогенной смеси вводится предположение о наличии температурного равновесия между конденсатом и газом и наличии фазового равновесия, т.е. парциальное давление газовой фазы конденсированного продукта принимается равным дав-

лению насыщенного пара для этого продукта и зависит только от температуры (это также означает, что конденсированные продукты не образуют растворов и расплавов).

Расчеты проводились с использованием программных комплексов HYSYS и «ТЕРМОРАС», разработанный РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург. Исходными данными являлись условные формулы, полная энтальпия компонентов парциального окисления, давление в реакторе.

Исследовалось парциальное окисление различных УВГ – метана, природного газа, ПНГ с различным фракционным составом. На рисунках 9 и 10 приведены фрагменты расчетов парциального окисления природного газа (CH_4 – 97,57 об. %, C_2H_6 – 1 об. %, C_3H_8 – 0,37 об. %, C_4H_{10} – 0,15 об. %, N_2 – 0,84 об. %, CO_2 – 0,07 об. %.)

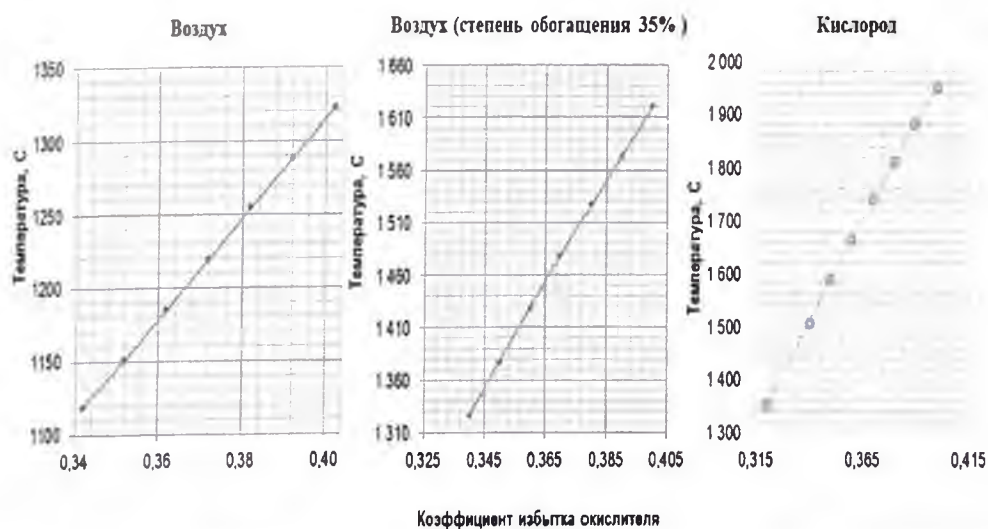


Рис. 9. Результаты ТДР парциального окисления природного газа, степень увлажнения природного газа 15% по массе

Преимуществами технологии парциального окисления метана в ГСГ являются:

- возможность проведения процесса при высоких давлениях 5,0–10,0 МПа и выше, не требующих последующего копримирования СГ для каталитического синтеза метанола;

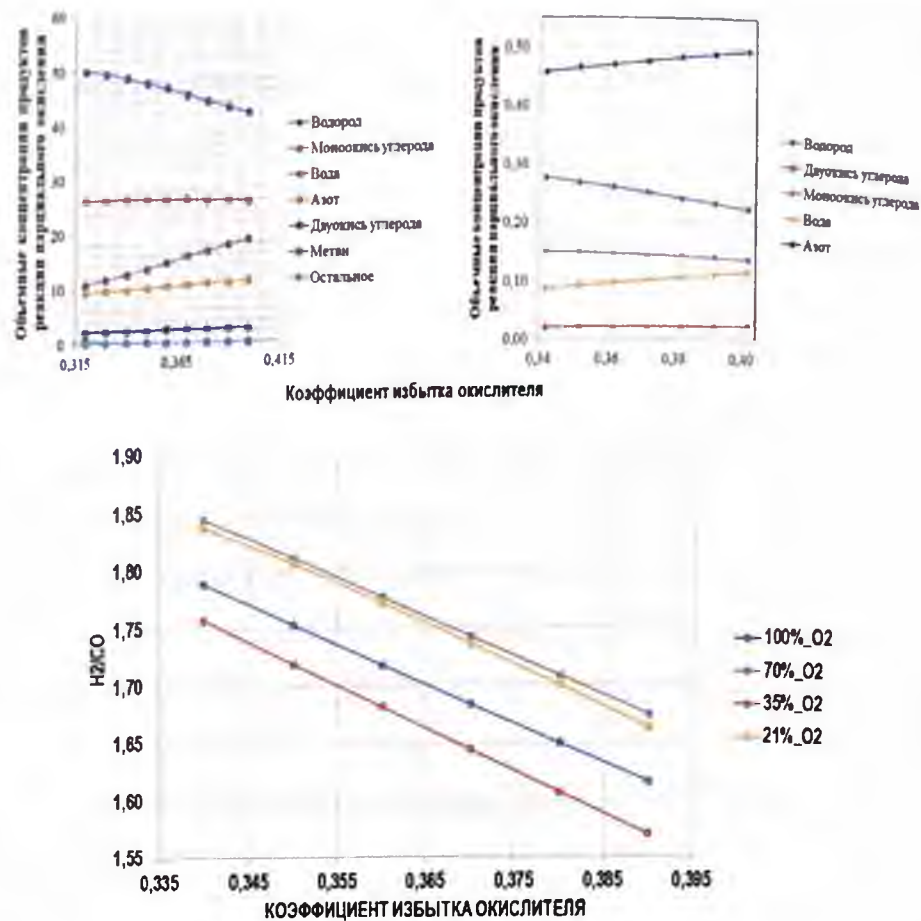


Рис. 10. Парциальное окисление природного газа, увлажнение 15%

- получение синтез-газа с мольным соотношением $H_2/CO \approx 1,8-2,1$ и с высоким, до 80 об.%, выходом СГ;
- получение высокого соотношения CO/CO_2 ;
- отсутствие необходимости использовать катализаторов;
- возможность поддержания низкого соотношения пар/газ в исходной парогазовой смеси (0,1–0,2), что дает возможность снизить содержание диоксида углерода в составе водородсодержащего газа на выходе ВТР;
- возможность использования тепла экзотермической реакции для подогрева сырья и выработки технологического пара;
- значительно меньшие расходы деминерализованной воды на проведение процесса и охлаждение аппаратов;

- значительно меньшая стоимость изготовления нестандартного оборудования комплекса по сравнению с реакторами паровой каталитической конверсии;
- значительно более высокая ремонтпригодность газогенератора за счет модульности предлагаемой разборной конструкции;
- меньшее время запуска/останова реактора, не превышающее 30 с.

Физико-математическое моделирование проводится для оценки эффективности процессов смесеобразования, анализа течения газа с учетом химических реакций горения метана в камере сгорания, оценки эффективности охлаждения стенок ГСГ, исследования процессов химического преобразования УВГ.

Необходимым этапом создания методики автоматизированного проектирования ГСГ является разработка адекватной физико-математической модели внутрикамерных процессов газогенератора, которая позволит на этапе предварительных расчетов оценить рабочие процессы в ГСГ и конкретизировать требования к конструкции ГСГ с учетом используемых типов УВГ и задаваемых режимов их парциального окисления.

Численное моделирование ГСГ включает расчет процессов ввода газообразных компонентов, парциального окисления УВГ, течения продуктов сгорания (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , N_2), впрыска жидкого реагирующего компонента (H_2O).

Целями численного моделирования являются: оценка эффективности процессов смесеобразования, анализ течения газа с учетом химических реакций горения метана в КС, оценка эффективности охлаждения стенок ГСГ, рассмотрение процессов химического преобразования УВГ.

Для построения модели использовалось следующее представление о картине происходящих процессов. В поток окислителя (газообразный кислород, кислород воздуха) подается газообраз-

ная смесь нагретого УВГ и водяного пара. После принудительного воспламенения смеси и окислителя происходит повышение температуры в КС, сопровождающееся протеканием химических реакций окисления УВГ. Далее перед испарительной камерой в проточный газовый поток продуктов неполного сгорания УВГ через узел впрыска подается химочищенная вода. В результате газовый поток охлаждается, одновременно протекают химические реакции паровой конверсии остатков метана и оксида углерода, реакция газификации сажи.

Основными исходными параметрами для расчета являются результаты термодинамического расчета (R , n , T , P , Nu , Pg и т.п.), а также массовые расходы \dot{m} исходных компонентов.

Упрощенная ФММ разработана на основе следующих первоисточников [11, 21, 46, 66–71], при использовании следующих допущений:

- процессы подвода тепла и расширения рабочего тела являются адиабатными, т.е. теплообмен с окружающей средой отсутствует;
- процессы являются стационарными;
- модель химической кинетики является упрощенной.

Наиболее сложным модулем ГСГ является смесительная головка, от характеристик которой во многом зависят комплексные характеристики газогенератора и технологии в целом: экономичность, расходонапряженность, первоначальная глубина конверсии сырья, надежность, габаритные размеры и т.п.

Проблему смесеобразования в ГСГ можно разделить на две части: первая – это смесеобразование при вводе сырья и окислителя, вторая – это смесеобразование при вводе воды. Во-первых, особое значение приобретает равномерность распределения компонентов для богатых смесей (т.е. с избытком сырья относительно стехиометрии). При наличии значительной неравномерности

распределения компонентов вблизи головки будут образовываться зоны с относительно низкими и относительно высокими температурами газа. Это создает благоприятные условия для образования твердых частиц, особенно на границе этих зон. Во-вторых, для процесса генерации газовой смеси застойные зоны вблизи головки являются нежелательными, т.к. при охлаждении газа выделяется большое количество сажи вследствие отвода тепла. Кроме того, время пребывания газа в застойных зонах больше, чем среднее время пребывания газа в камере. Это также способствует образованию твердых частиц. Влияние этого эффекта можно избежать, создавая обратные токи с достаточно высоким местным соотношением компонентов. Рассмотрены конструкции трех различных вариантов смесительных головок (рис. 11).

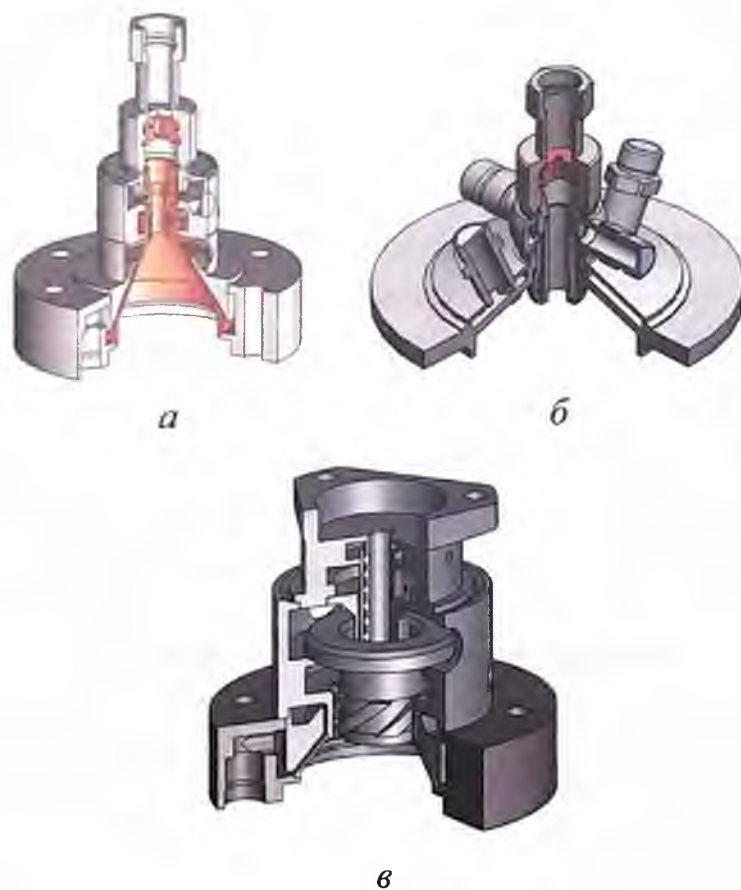


Рис. 11. Смесительные головки шатрового типа: разборная (А), неразборная (Б), неразборная со шнекоцентробежной форсункой (В)

Смесительная головка №1 – шатровая с одним смесительным элементом. Смесительный элемент образован одной форсункой горючего и одной форсункой окислителя. Обе форсунки газ-газовые, шнекоцентробежные, зависимые с внешним смещением и подачей окислителя во внутреннюю форсунку. На смесевой головке расположена одна газовая двухкомпонентная центробежная форсунка с внешним смещением. Подача окислителя осуществляется во внутреннюю ступень, горючего – в наружную.

Смесительная головка №2 – шатровая с центральной много-сопловой струйной форсункой горючего в центре и струйными форсунками окислителя по периферии. Все форсунки газовые, однокомпонентные. Особенностью головки является её повышенная технологичность и использование разборных соединений. Основные элементы смесительной головки могут быть легко демонтированы или заменены. Данная конструкция позволяет без дополнительных затрат переходить с одного вида сырья на другое, в том числе и на жидкие компоненты.

Смесительная головка №3 – шатровая с одним смесительным элементом. Смесительный элемент образован одной форсункой сырья и одной форсункой окислителя. Обе форсунки газ-газовые, шнекоцентробежные, зависимые с внешним смещением и подачей окислителя во внутреннюю форсунку. Особенностью смесительной головки является наличие газовада от запального устройства, расположенного на оси смесительной головки.

Моделирование процессов смешения

Движение и теплообмен текучей среды моделируется с помощью уравнений Навье-Стокса, описывающих в нестационарной постановке законы сохранения массы, импульса и энергии этой среды. Кроме того, используются уравнения состояния компонентов текучей среды, а также эмпирические зависимости вязкос-

ти и теплопроводности этих компонентов среды от температуры. Этими уравнениями описываются турбулентные, ламинарные и переходные течения.

Для моделирования турбулентных течений уравнения Навье-Стокса осредняются по Рейнольдсу, т.е. используется осреднённое по малому масштабу времени влияние турбулентности на параметры потока, а крупномасштабные временные изменения осреднённых по малому масштабу времени составляющих газодинамических параметров потока (давления, скоростей, температуры) учитываются введением соответствующих производных по времени. В результате уравнения имеют дополнительные члены – напряжения по Рейнольдсу, а для замыкания этой системы уравнений используются уравнения переноса кинетической энергии турбулентности и её диссипации в рамках k - ϵ модели турбулентности [66].

Расчёт горения двухкомпонентных (горючее-окислитель) газовых топлив производится с помощью модели равновесно реагирующей газовой смеси. В используемой модели полагается, что как только горючее и окислитель перемешаются до молекулярного уровня, химическая реакция между ними протекает до достижения химического равновесия мгновенно. К преимуществам используемого подхода относятся простота постановки задач с горением при достаточно точном для инженерных приложений расчете тепловых эффектов. Для проведения расчетов необходимо за-

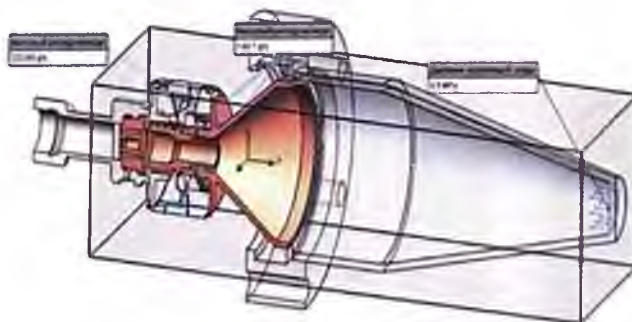


Рис. 12. Расчетная модель смесительной головки типа А

дать химический состав горючего и окислителя, диапазоны температур и давлений, при которых работает конкретное устройство.

Как видно из представленных эюр (на рис. 13–18), качественная картина распределения по сечению камеры сгорания ГСГ зависит от типа смесительной головки. При расчете необходимо обращать внимание на эюры скоростей, концентраций, распределения температурного поля. Качественная картина дает возможность выбора типа смесительной головки, определения застойных зон, зон с неравномерным распределением температуры.

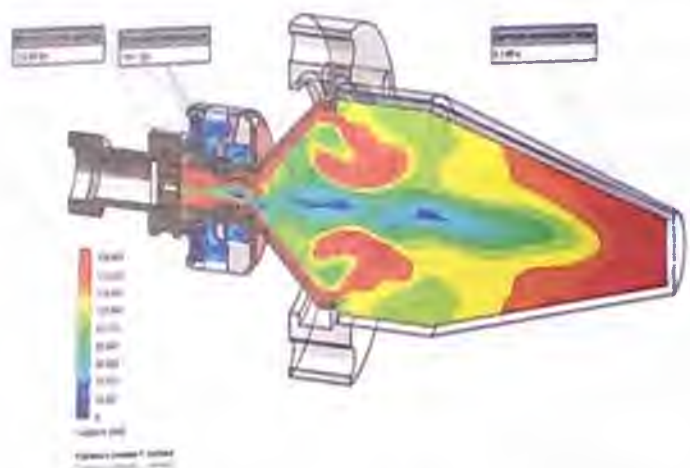


Рис. 13. Эюра скоростей от 0 до 150 м/с

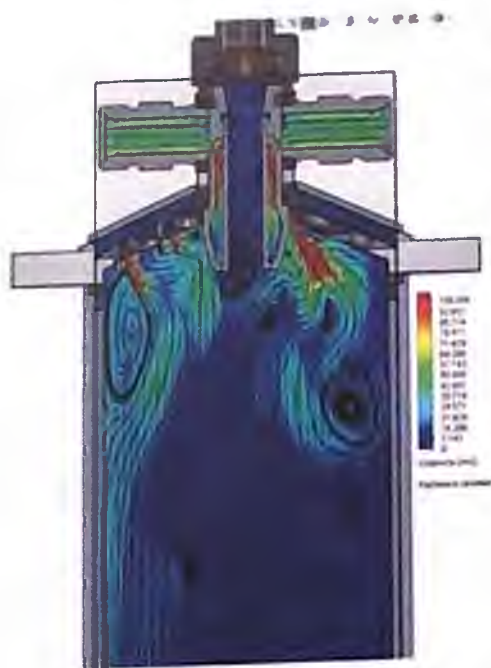


Рис. 14. Эюра скоростей от 0 до 100 м/с

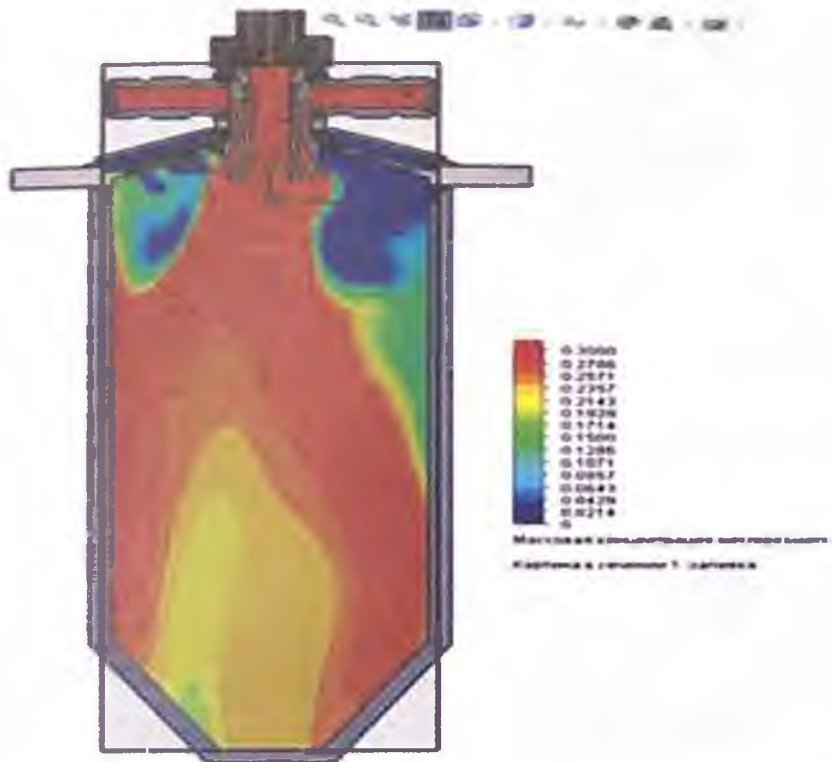


Рис. 15. Массовая концентрация несгоревшего горючего

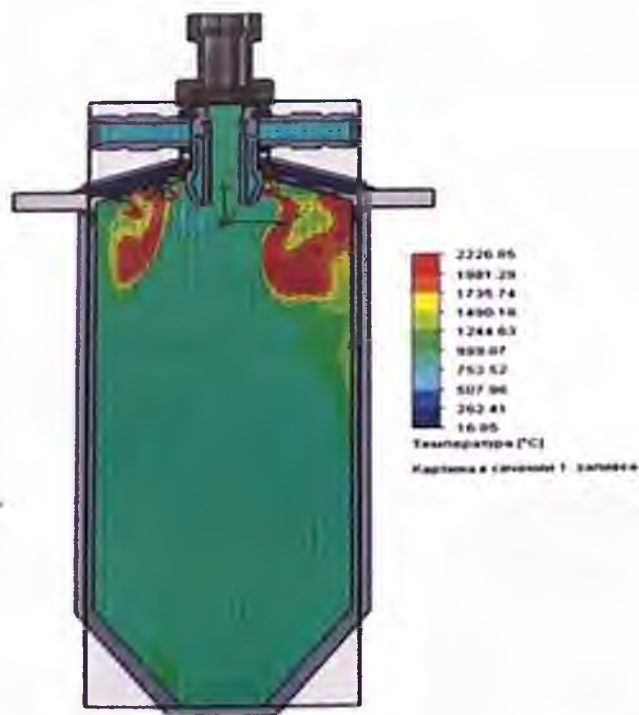


Рис. 16. Распределение температурного поля

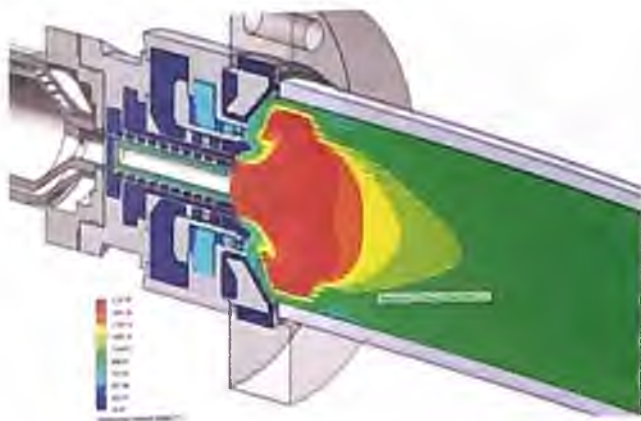


Рис. 17. Распределение температурного поля от 16 °С до 1500 °С

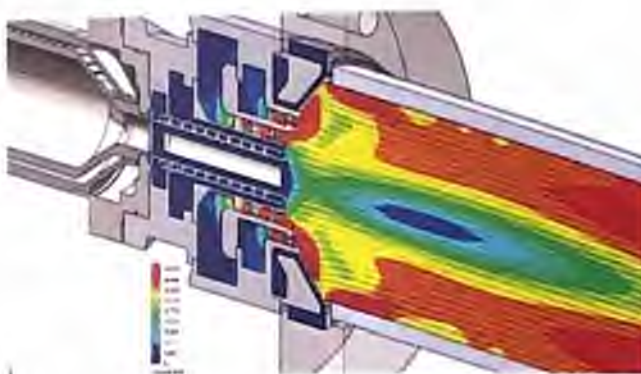


Рис. 18. Эпюра скорости потока от 0 м/с до 50 м/с

Комплекс получения синтез-газа (рис. 19, 20) включает следующие системы и технологические блоки:

- системы подачи компонентов, включающие: систему дозирования и подачи окислителя (воздуха, обогащённого воздуха);
- систему дозирования и подачи природного газа (ПГ);
- систему подачи химочищенной воды в узел впрыска (УВ) генератора синтез-газа и в теплообменник ТО1;
- систему подачи химочищенной воды в котёл-утилизатор (КУ);
- систему подачи химочищенной воды в теплообменник ТО3;
- систему подачи воды охлаждения;

- систему подачи азота;
- блок ГСГ;
- блок среднетемпературной конверсии (СТК);
- систему подготовки синтез-газа;
- систему сбора пара;
- систему отбора и контроля проб;
- автоматизированную систему контроля и управления (АСКУ)

(рис. 30).

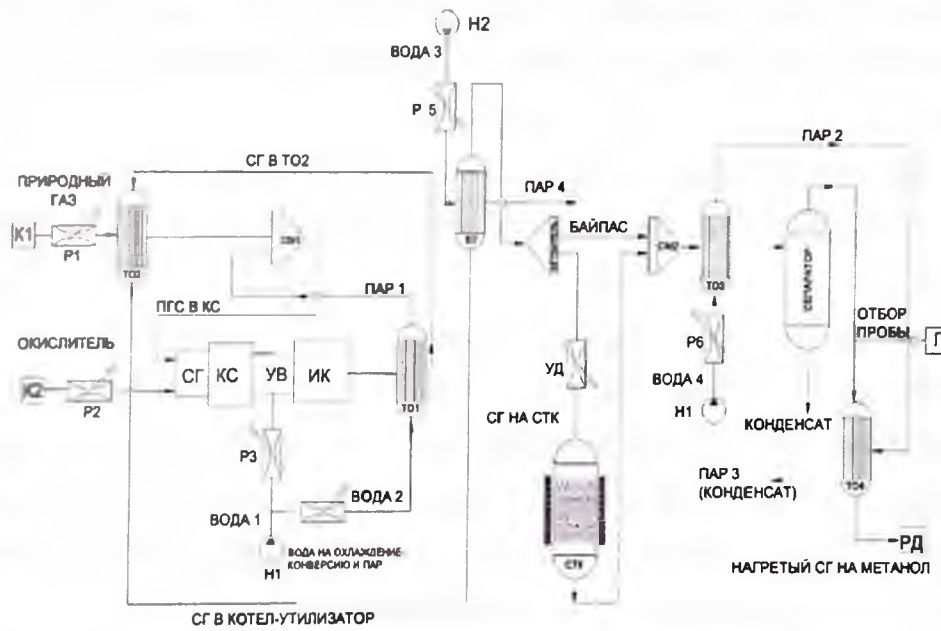


Рис. 19. Функциональная схема комплекса получения синтез-газа

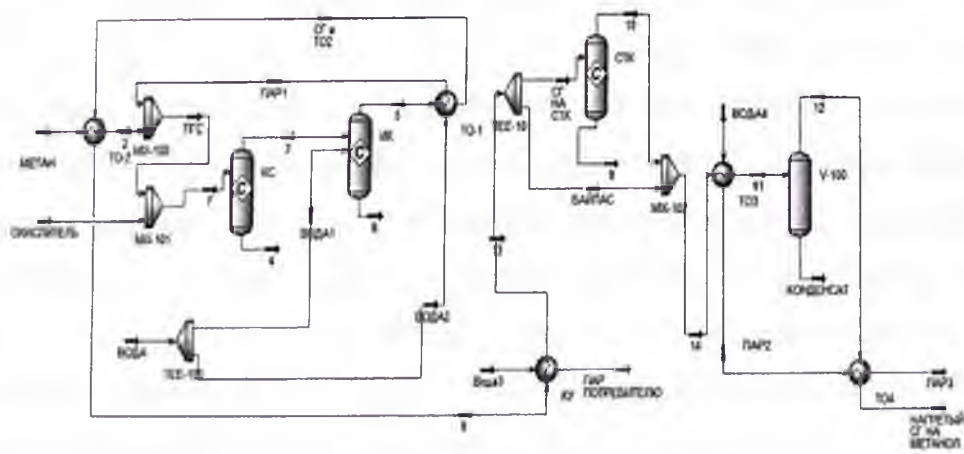


Рис. 20. Расчетная схема комплекса получения синтез-газа

В камере горения происходит смешивание подогретых потоков увлажненного УВГ и окислителя в турбулентном режиме течения газов и парциальное окисление углеводородного горючего с образованием на выходе камеры горения водородсодержащего газа, который далее поступает в испарительную камеру реактора парциального окисления. При запуске процесса осуществляют первоначальное воспламенение 2–5 об.% газовой смеси в запальной камере реактора при помощи свечи зажигания. Основной поток газовой смеси воспламеняют струей горячих продуктов сгорания, поступающих из запальной камеры в КС реактора.

Блок подачи деминерализованной воды включает насос и расходомер-регулятор массового расхода, обеспечивающий регулируемую подачу воды в ИК (вода 1) с давлением, совпадающим с давлением подачи компонентов на входе в СГ реактора. Часть потока воды (вода 2) от насоса через мерную шайбу подается в теплообменник, в который одновременно поступает водородсодержащий газ с выхода ИК. На выходе образуется водяной пар, который подается в смеситель с температурой порядка 360–390 °С и постоянным массовым расходом.

Водородсодержащий газ из КС при расчетной температуре до 1400 °С поступает в ИК реактора. Через расходомер-регулятор в ИК впрыскивается также деминерализованная вода, чтобы на выходе ИК получить водородсодержащий газ с регулируемой расчетной температурой порядка 900 °С. При этой температуре сохраняется длительная термостойкость трубопроводов, выполненных из жаропрочных жаростойких сталей, предназначенных для аппаратов пиролиза, например, стали 45Х26Н3ЗБ2.

Одновременно с реакцией парциального окисления в камерах реактора с низкой степенью превращения протекает реакция паровой некаталитической конверсии метана $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$.

В результате на выходе ИК соотношение H_2/CO будет несколько выше, чем при парциальном окислении метана в отсутствие пара. Оно составляет $H_2/CO \approx 1,8-2,0$ и зависит от значения коэффициента избытка окислителя, типа используемого УВГ и степени увлажнения УВГ.

С выхода ИК водородсодержащий газ поступает в теплообменник. Из теплообменника синтез-газ поступает в теплообменник, в котором осуществляется подогрев УВГ до температуры $500-550$ °С. После теплообменника водородсодержащий газ поступает в котел-утилизатор, на второй вход которого подается деминерализованная вода от насоса (вода 3). На выходе КУ образуется водяной пар с регулируемой температурой порядка 350 °С, используемый в дальнейшем для технологических нужд.

После КУ водородсодержащий газ поступает в блок коррекции для доведения итогового соотношения H_2/CO до оптимальных значений $2,2-2,6$. Блок коррекции водородсодержащего газа включает ветвитель с двумя разветвляющимися трубопроводами, конвертор и смеситель. Один из трубопроводов соединен напрямую со смесителем, а второй трубопровод подключен к смесителю через конвертор, загруженный среднетемпературным катализатором паровой конверсии монооксида углерода.

Потоки водородсодержащего газа, проходящие через оба трубопровода, рассчитываются из условия получения после смесителя желаемого начального соотношения H_2/CO . В зависимости от вида УВГ поток водородсодержащего газа, проходящий через конвертор, составляет $10-30$ % от общего расхода газа.

После смесителя обогащенный водородсодержащий газ с увеличенной в результате экзотермической реакции паровой каталитической конверсии монооксида углерода температурой по-

дается в теплообменник-холодильник, в котором охлаждается потоком воды (вода 4), поступающим на второй вход из блока оборотного водоснабжения. На выходе образуется водяной пар и охлажденный до температуры 40–60 °С водородсодержащий газ, который далее поступает в сепаратор для разделения газовой и жидкой фазы. Сепарированный поток деминерализованной воды (вода 5) используется в оборотном водоснабжении установки.

Блок оборотного водоснабжения обеспечивает подачу деминерализованной воды в СГ, рубашку охлаждения КС и ИК для охлаждения теплонагруженных элементов реактора парциального окисления (потоки не указаны на чертеже), а также в теплообменник-холодильник (вода 4) для охлаждения водородсодержащего газа.

После сепаратора сухой водородсодержащий газ поступает в теплообменник для подогрева потоком пара с выхода теплообменника. Подогретый сухой водородсодержащий газ поступает на регулятор давления для обеспечения требуемого значения давления подачи водородсодержащего газа в блок синтеза метанола, а также стабилизации рабочего давления в устройстве получения водородсодержащего газа.

Контроль состава газа и выработку управляющих воздействий для корректировки балансового состава синтез-газа, идущего на синтез метанола, осуществляют по данным анализа сухого охлажденного синтез-газа после смесителя с помощью газоанализатора, входящего в качестве датчика в состав автоматизированной системы контроля и управления установки [11,12]

В таблице 2 приведены данные балансовых соотношений в основных аппаратах комплекса, подтверждающие возможность получения синтез-газа с требуемыми для синтеза метанола параметрами.

Таблица 2

Балансовые расходы в аппаратах комплекса получения синтез-газа

Наименование потока	P, МПа	T, °C	Расход г/с	Состав, об. %						H ₂ /CO	
				CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂		O ₂
Природный газ (ПГ) в ТО2	6,0	100	128								
Пар	6,0	370	21								
Окислитель в СГ	6,0	170	233						30	70	
Газ после КС	6,0	1383	382	0,08	27,14	2,06	49,68	12,38	8,66	0	1,83
Газ после ИК	6,0	1122	437	0,07	22,1	4,1	46,83	19,13	7,77	0	2,12
Вода 1	6,0	15	50					100			
Вода 2	6,0	15	21					100			
Газ в котел-ути-лизатор (КУ)	6,0	896	437	0,07	22,1	4,1	46,82	19,13	7,77	0	2,12
Газ после СТК	6,0	464	66	0,07	12,25	13,95	56,68	9,28	7,77	0	4,63
Газ на метанол	6,0	220	345	0,087	24,87	6,71	58,25	0,71	9,37	0	2,34

Упрощенная схема комплекса получения метанола

С выхода комплекса подготовки синтез-газа сухой водородсодержащий газ поступает в комплекс синтеза метанола, в котором на низкотемпературных медьсодержащих катализаторах, эксплуатируемых в температурном интервале 200–260 °C при давлениях не ниже 4,0 МПа осуществляется конверсия синтез-газа в метанол (рис. 21). Проведенный анализ показал возможность эффективного синтеза метанола с использованием проточного кас-

када с тремя изотермическими реакторами и отведением метанола и воды после каждого реактора, что позволило разработать базовую функциональную схему комплекса синтеза метанола. В состав комплекса синтеза метанола входят три последовательно соединенных изотермических реактора P1–P3 с тепловыми трубами, что позволяет отказаться от рециркуляции синтез-газа и значительно упростить технологию.

В настоящее время в промышленности применяют современные высокостабильные медьцинкालюминиевые катализаторы Katalco-51-9 «Johnson Matthey» (ICI), Великобритания, C79-7GL «Zud-Chemie» AG, Германия, МК-121 «Haldor Topsoe», Дания, практически охватывающие весь мировой рынок синтеза метанола. Поэтому химизм процесса будем рассматривать применительно к медьсодержащим катализаторам.

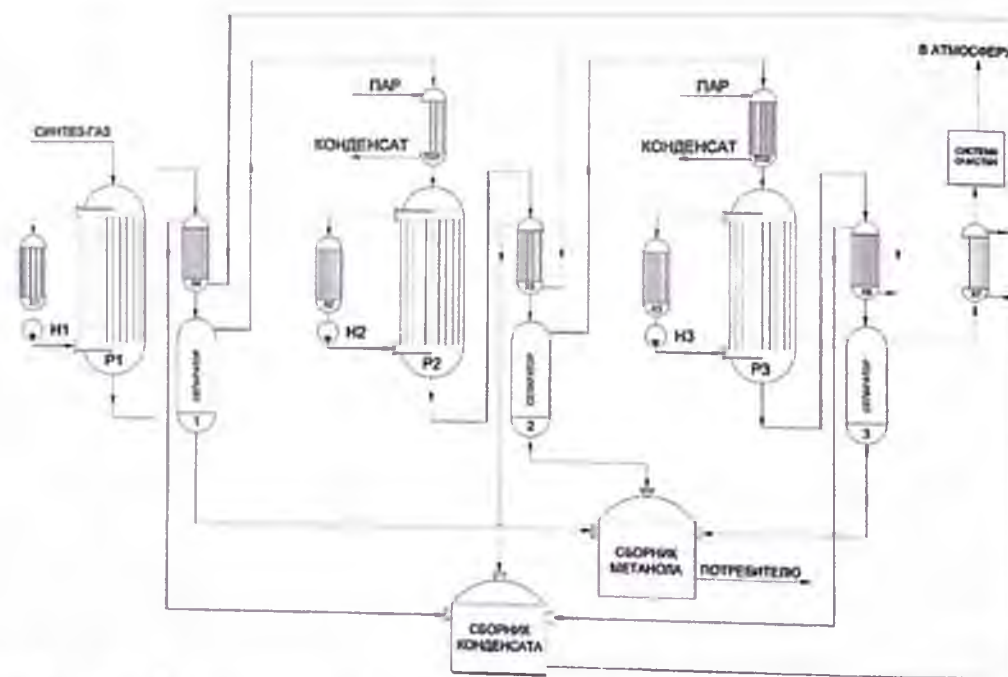


Рис. 21. Функциональная схема комплекса получения метанола

Теория каталитического синтеза метанола на медьсодержащих катализаторах детально рассмотрена в монографии А.Я. Розовского [72]. Равновесный выход метанола, степень превраще-

ния оксида и диоксида углерода меняются в зависимости от давления, температуры, отношения H_2/CO , содержания диоксида углерода и водяного пара, инертных компонентов. Инертные компоненты – остаточный метан и азот – не оказывают прямого влияния на равновесие реакции образования метанола. Но их наличие в газе снижает парциальное (эффективное) давление реагирующих веществ, вследствие чего степень конверсии синтез-газа уменьшается.

На скорость синтеза метанола определяющее влияние оказывает концентрация воды в реакционной зоне реактора синтеза метанола. Она должна быть минимальной, поскольку пар сильно тормозит реакцию, причем интенсивность торможения зависит от концентрации CO_2 и не зависит от концентрации водорода. Моноксид углерода не оказывает тормозящего действия на синтез метанола.

Избыточная концентрация CO_2 в реакционной зоне уменьшает скорость протекания базовой реакции, способствует увеличению содержания водяного пара в продуктах синтеза, приводит к увеличению габаритов реакторов синтеза метанола. Поэтому для увеличения эффективности синтеза метанола рекомендуют увеличивать отношение CO/CO_2 . Одним из показателей эффективности синтеза метанола является модуль (факториал) $M = (H_2 - CO_2)/(CO + CO_2)$. Для получения оптимальных значений $M \approx 2,0-2,3$ желательно удалять избыток диоксида углерода из цикла синтеза.

Для малотоннажных установок целесообразно применять однопроходную каскадную схему реакторов синтеза метанола без рецикла синтез-газа с конденсацией воды и метанола после каждого реактора. Такое техническое решение позволяет существенно удешевить и упростить установку, снять термодинамическое ограничение, связанное с приближением концентрации метанола к равновесному пределу, повысить скорость синтеза [34].

Вследствие высокой экзотермичности базовых реакций одной из основных проблем при конструировании реакторов синтеза является надежный контроль температуры и эффективный отвод тепла от катализатора. Имеются сведения об исследованиях работы различных типов реакторов синтеза метанола: изотермических равновесных реакторов, адиабатических реакторов, комбинации из реакторов различного типа с постоянной и падающей температурой. В частности, рекомендовано применять трубчатые изотермические реакторы, обеспечивающие лучший теплоотвод при повышенных отношениях CO/CO_2 . Экспериментальные исследования ОИВТ РАН показали, что наилучшие результаты достигаются при каскадном подключении трех трубчатых изотермических реакторов с рабочей температурой 210–240 °С и разбивкой по катализатору в соотношении 1: 1: 1,5.

Для малотоннажных установок по производству метанола при получении синтез-газа целесообразно использовать воздух вместо кислорода, что позволяет упростить технологию, уменьшить капитальные затраты, обеспечить безопасность эксплуатации установки. Известно также, что и в условиях сильно забалластированного азотом синтез-газа (30–60% об.) синтез метанола можно проводить в каскаде с использованием последовательного соединения реакторов без рециркуляции газов, достигая высокой степени конверсии CO за один проход [34, 35, 40]. При этом наличие инертного азота существенно снижает возможности перегрева катализатора, так как он берет на себя значительное количество теплоты реакций синтеза.

Расчеты выхода метанола в зависимости от используемого типа окислителя показали (рис. 22–24), что при использовании забалластированного азотом синтез-газа выход метанола снижается, а также ухудшается его качество. Однако полученный метанол-сырец вполне подходит как ингибитор образования.

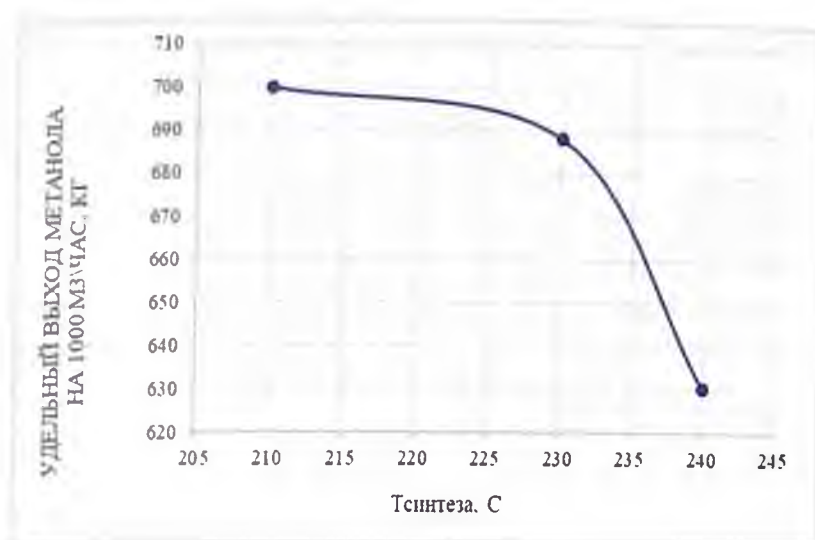


Рис. 22. Зависимость выхода метанола в кг от температуры, °С

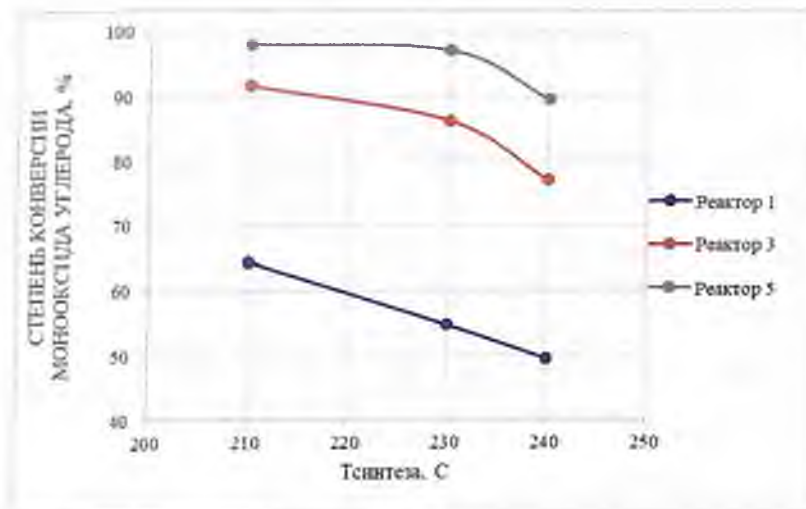


Рис. 23. Зависимость степени конверсии СО от температуры, °С

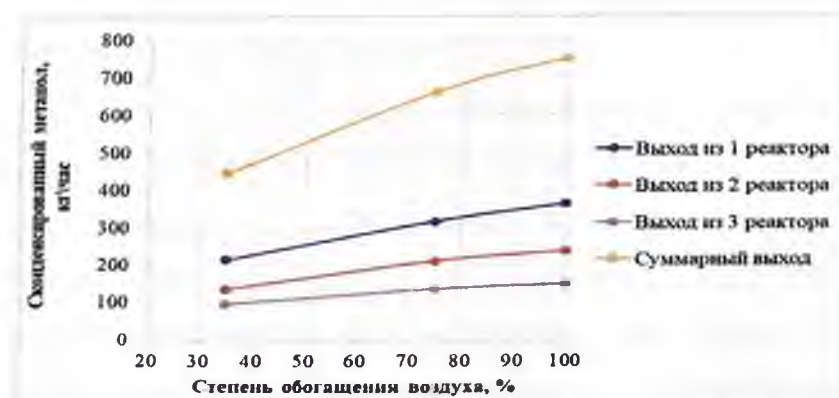


Рис. 24. Балансы в аппаратах комплекса синтеза метанола

Рекомендуемые режимы парциального окисления

1. Давление подачи компонентов: 6,5–7,5 МПа, что позволяет:

- обеспечить с учетом потерь в аппаратах и трубопроводах давление подачи газа в комплекс синтеза метанола не менее 5,5 МПа и, тем самым, избежать характерных для традиционных технологий получения синтез-газа дополнительных затрат на компримирование газа;

- снизить содержание CO_2 в сухом водородсодержащем газе за счет охлаждения газа в теплообменнике-холодильнике ТОЗ и отделения водяного конденсата в сепараторе;

- создать потенциальные возможности регулирования содержания CO_2 за счет модификации технологической схемы комплекса; тем самым, возможно регулирование стехиометрического соотношения компонентов синтез-газа, определяемого модулем (факториалом) $M = (\text{H}_2 - \text{CO}_2) / (\text{CO} + \text{CO}_2)$, характеризующего степень конверсии синтез-газа и косвенно – скорость реакции синтеза метанола.

2. Температура нагрева ПГ: 500÷550 °С, температура нагрева окислителя: кислород до 170 °С, воздух до 350 °С.

- Температуру нагрева ПГ целесообразно выбирать в диапазоне 500–550 °С, чтобы, с одной стороны, не происходила конденсация пара при смешении с ПГ в смесителе СМ1, а, с другой стороны, самовозгорание метано-воздушно-паровых смесей в указанном диапазоне давлений.

- Температуру нагрева окислителя при использовании кислорода целесообразно ограничивать 170 °С для предотвращения возможной кислородной коррозии конструкционных материалов. В случае применения в качестве окислителя воздуха можно увеличивать его нагрев до температур 300–350 °С.

- Нагрев компонентов парциального окисления облегчает ус-

ловия зажигания, способствует устойчивому горению компонентов и увеличению скорости протекания реакций, сдвигает порог сажеобразования в сторону уменьшения α .

- Нагрев компонентов парциального окисления облегчает условия зажигания, способствует устойчивому горению компонентов и увеличению скорости протекания реакций, сдвигает порог сажеобразования в сторону уменьшения α .

- Содержание водяного пара в ПГ 10÷20 % по массе относительно массы УВГ профилактирует сажеобразование, сохраняет надежное зажигание газовой смеси в КС, «смягчает» режим парциального окисления за счет протекания реакций гомогенной паровой конверсии метана в КС и монооксида углерода в ИК.

3. Выбор типа окислителя диктуется условиями эксплуатации.

Применение атмосферного воздуха в качестве окислителя имеет следующие преимущества:

- уменьшает стоимость синтез-газа за счет отсутствия дорогостоящей воздухо-разделительной установки;
- повышает безопасность эксплуатации;
- упрощает технологию производства.

4. Рекомендуемый диапазон изменения коэффициента избытка окислителя в зависимости от используемых компонентов: кислород – природный газ, $\alpha = 0,34–0,35$; обогащенный воздух 70 %, $\alpha = 0,36$; воздух $\alpha = 0,38$.

Уменьшение α ниже 0,30 для любых УВГ приводит к появлению в продуктах сгорания конденсированной фазы, которая является нежелательным компонентом для катализаторов. Увеличение α уменьшает выход компонентов синтез-газа.

5. Для профилактики сажеобразования необходимо: увлажнение сырья 10–20% по массе, нагрев компонентов подачи, переход на многофорсуночные смесительные головки с использованием

шнекоцентробежных форсунок, переход на жаропрочные, жаростойкие конструкционные материалы.

6. Для оптимизации состава и параметров синтез-газа необходимо автоматическое управление многосвязными технологическими процессами, протекающими в аппаратах комплекса получения синтез-газа.

Комплексная переработка ПНГ. Предлагаемая инновационная технология малотоннажного производства метанола может быть использована для безотходной переработки ПНГ в промышленных условиях. Технология включает следующие стадии: первичную очистку ПНГ от серосодержащих соединений, охлаждение ПНГ и разделение при небольших давлениях 1,5–2,0 МПа на фракции, «тяжелую» фракцию (C_{3+}) направляют в комплекс получения ароматических углеводородов, легкую фракцию C_1-C_2 направляют на предриформинг, далее в комплекс получения синтез-газа и затем в комплекс синтеза метанола.

Фотографии



Рис. 25. Газогенератор синтез-газа



Рис. 26. Блок конверсии СО



Рис. 27. Испытательный стенд газогенерации синтез-газа

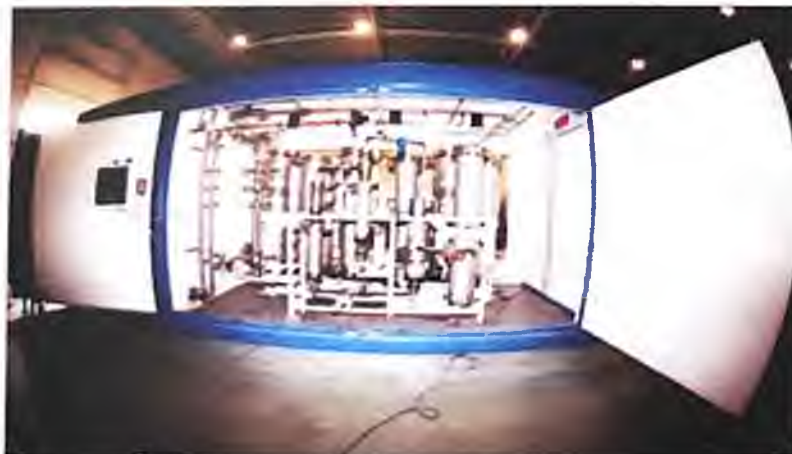


Рис. 28. Опытно-демонстрационная установка получения водорода



Рис. 29. Опытно демонстрационная установка получения водорода



Рис. 30. Система управления и контроля комплексом синтез-газа

Список использованных источников

1. *Арутюнов В.С.* Окислительные превращения метана / В.С. Арутюнов, О. В. Крылов. – М.: Наука, 1998. – 370 с.
2. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. – 590 с.
3. *Брагинский О.Б.* Нефтегазовый комплекс мира / О.Б. Брагинский. – М.: «Нефть и газ» РГУ нефти и газа и им. И.М. Губкина. – М., 2006. – 640 с.
4. Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефти- и газохимии в РФ / В.И. Фейгин, О.Б. Брагинский, С.А. Заболотский и др. – М.: Экон-информ, 2011. – 806 с.

5. *Караханов Э.А.* Синтез-газ как альтернатива нефти ч.1. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез [Электронный ресурс] / Э.А. Баранов // Химия и Химики. – 2008. №2. Режим доступа: http://chemistry-chemists.com/N2_2008/S1/ChemistryAndChemists_2_2008-S1.html, свободный. – Загл. с экрана.
6. *Ола Дж.* Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ / Дж. Ола, А. Гепперт, С Пракаш // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.
7. *Померанцев В.В.* Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. перераб. и доп. / В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахмедов. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.
8. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов / Лейбуш А.Г [и др.] ; под ред. А.Г. Лейбуш. – М.: Изд-во «Химия», М., 1971. – 288 с.
9. Современные и перспективные технологии производства водорода / ООО «Прима-Химмаш» // Отчет-справочник. Вып. 2. – СПб.: ООО «Прима-Химмаш», 2015. – 327 с.
10. *Хасин А.А.* Основные пути переработки природного газа в компоненты топлив и ценные химические продукты / А.А. Хасин, А.Н. Загоруйко. – Новосибирск: Ред.-изд. центр НГУ, 2015. – 100 с.
11. Отчет о НИР: Теоретическое исследование режимных параметров и облика нового генератора синтез-газа, разработка автоматизированной системы контроля и управления и конструкторской документации генератора / рук. НИР А.М. Кузьмин // ООО «ГСГ». – СПб.: 2016 г. – 115 с. URL:<http://www.rostrid.ru/nioktr/JDBZNL5ANBV1BU08S31MDOVM>
12. Отчет о НИР: Теоретическое исследование режимных параметров и облика нового генератора синтез-газа, разработка автоматизированной системы контроля и управления и конструкторской документации генератора / рук. НИР А.М. Кузьмин // ООО «ГСГ». – СПб., 2017. – 108 с. URL <https://www.rostrid.ru/ikrbs/WME2CLDBKNCEZPMA66ZUXNZZ>
13. Синтез-газ: совершенствование методов получения из углеводородного сырья. Многоцелевая газификация // Министерство промышленной политики Украины, ГП Черкасский научно-исследовательский институт технико-экономической информации и химической промышленности (ГП Черкасский НИИТЭХИМ). – Черкассы, 2009. – 385 с.
14. *Даль П.Ю.* Технология автотермического риформинга для современных крупнотоннажных метанольных установок / П.Ю. Даль, Т.С. Кристенсен и др. // Международная конференция «Азот и синтез-газ – 2014», Париж, 2014. – 14 с.
15. Достижения в производстве синтез-газа. / П. Ван ден Оостеркамп, Э. Вагнер, Дж. Росс. // Российский химический журнал, 2000. – Т. XLIV. – № 1. – С. 3442.
16. *Караханов Э.А.* Синтез-газ как альтернатива нефти ч.1. Процесс Фишера-Тропша и оксо-синтез [Электронный ресурс] / Э.А. Баранов // Химия и Химики. – 2008. №2. Режим доступа: <http://chemistry-chemists.com/>

N2_2008/S1/ChemistryAndChemists_2_2008-S1.html, свободный. – Загл. с экрана.

17. Колбановский Ю.А. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей / Ю.А. Колбановский // Нефтехимия, 2002. – Том 42. – №2. – С. 154–159.

18. Крылов О.В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ / О.В. Крылов // Российский Химический Журнал, том XLIV (2000), №1. Катализ на пути в XXI век. Вып. 1. – С. 19–33.

19. Мордкович В.З. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша. Исторический обзор / В.З. Мордкович, Л.В. Синева и др. // Катализ в промышленности. – №5. – 2015. – С. 23–45.

20. Производство водородных установок и строительство водородной инфраструктуры в промышленно развитых странах. Техничко-инвестиционные показатели установок и водородных станций // Отчет-справочник. Выпуск 2. – СПб.: ООО «Прима-Химмаш», 2015. – 226 с.

21. Загашвили Ю.В., Левихин А.А., Кузьмин А.М. и др. Технология получения водорода с использованием малогабаритных портативных установок на основе высокотемпературных газогенераторов синтез-газа // Вопросы материаловедения, 2017. – №2. – С. 92–109.

22. Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М. и др. Комплекс получения синтез-газа для малотоннажного производства метанола // Нефтегазохимия, 2017. – №1. – С. 19–26.

23. Брагинский О.Б. Нефтегазовый комплекс мира. – М.: «Нефть и газ» РГУ нефти и газа и им. И.М. Губкина, 2006. – 640 с.

24. Глобальный рынок метанола: ситуация на региональных рынках // Академия конъюнктуры промышленных рынков. http://www.newchemistry.ru/printletter.phpn_id=3338.

25. Фейгин В.И., Брагинский О.Б., Заболотский С.А. Исследование состояния и перспектив направлений переработки нефти и газа, нефти- и газохимии в РФ. – М.: Экон-информ, 2011. – 806 с.

26. Ола Дж., Гепперт А., Пракаш С. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.

27. Российский рынок метанола в свете мировых тенденций. RCC Group. Обзор рынка метанола. <http://rccgroup.ru/ru/doc/metanol.pdf>

28. Хасин А.А., Загоруйко А.Н. Основные пути переработки природного газа в компоненты топлив и ценные химические продукты. – Новосибирск: Ред.-изд. центр НГУ, 2015. – 100 с.

29. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. – 590 с.

30. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. Технологии получения и применения метанола. – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 167 с.

31. Конференция «Метанол 2019» <http://www.creon-conferences.com/consulting/detailConf.php?ID=126542>
32. Конференция «Метанол 2018» <https://mplast.by/novosti/2018-06-07-itogi-konferentsii-metanol-2018/>
33. Конференция «Метанол 2017» <https://mplast.by/novosti/2017-07-24-metanol-2017-itogi-otraslevoy-konferentsii/>
34. *Лищинер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л.* Получение метанола из забалластированного азотом синтез-газа // Катализ в промышленности, 2010. – №4. – С. 50–55.
35. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В.* и др. Новые концепции развития малотоннажной газохимии // НефтеГазоХимия, 2014. – №4. – С. 19–23.
36. *Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В.* О перспективах промышленных газохимических технологий на основе азотсодержащего синтез-газа // НефтеГазоХимия, 2016. – №4. – С. 14–23.
37. *Гимаева А.Р.* Развитие технологий производства метанола и диметилового эфира на малодобитных и труднодоступных месторождениях : дис. канд. тех. наук : 07.00.10, 02.00.13; Уфимск. гос. нефт. хим. ун-т. – Уфа, 2015. – 154 с.
38. *Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М.* и др. Комплекс получения синтез-газа для малотоннажного производства метанола // Нефтегазохимия, 2017, №1, с. 19–26.
39. *Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф.* Технологии получения и применения метанола. – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 167 с
40. *Латидус А.Л., Голубева И.А., Крылов И.Ф., Жагфаров Ф.Г.* Основные направления переработки природного газа в химические продукты // Технологии нефти и газа, 2009. – №5. – С. 3–6.
41. Синтез-газ: совершенствование методов получения из углеводородного сырья. Многоцелевая газификация // Министерство промышленной политики Украины, ГП Черкасский научно-исследовательский институт технико-экономической информации и химической промышленности. – Черкассы, 2009. – 385 с.
42. *Махлин В.А., Цецерук Я.Р.* Современные технологии получения синтез-газа из природного и попутного газа // Химическая промышленность сегодня, 2010. – №3. – С. 6–17.
43. Отчет о НИР: Методы расчёта и основы проектирования технических устройств получения рабочих тел со сложными физико-химическими свойствами на базе трехкомпонентных парогазогенераторов (заключительный) / рук. НИР В.А. Сиротко // БГТУ «ВОЕНМЕХ», каф. АЗ. – СПб.: БГТУ, 2007. – 49 с.
44. *Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В.* Внутрикамерные процессы в жидкостных ракетных двигателях. – СПб.: БГТУ «ВОЕНМЕХ», 2014. – 102 с.
45. *Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В.* Внутрикамерные процессы ЖРД. – СПб.: ВВМ, 2007. – 196 с.

46. Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В. Проектирование внутрикамерных процессов и охлаждение двигателей. СПб.: БГТУ «ВОЕНМЕХ», 2011. – 180 с.
47. Анискевич Ю.В., Красник В.В., Филимонов Ю.Н. Выбор режимных параметров процесса парциального газофазного окисления метана кислородом воздуха с целью получения синтез-газа требуемого состава // Журнал прикладной химии, 2009. – Т. 82. – Вып. 8. – С. 1335–1341.
48. Анискевич Ю.В., Филимонов Ю.Н., Сенатов Ю.И. и др. Реактор для получения непредельных углеводородов, преимущественно этилена, 2007 – Пат. РФ №2369431, Бюл. №28.
49. Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В., Красник В.В., Загашвили Ю.В. Способ получения синтез-газа, 2007. – Пат. РФ №2521377, Бюл. № 18.
50. Кузьмин А.М., Филимонов Ю.Н., Юнаков Л.П., Малышев В.В., Косотуров С.А. Способ термического обезвреживания хлорсодержащих органических веществ и устройство для его осуществления. Пат. РФ №2441183, Бюл. №3.
51. Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В., Красник В.В., Загашвили Ю.В., Галаджун А.А. Устройство для получения синтез-газа. Пат. РФ №2523824, Бюл. №21.
52. Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В., Красник В.В., Загашвили Ю.В., Мячин С.И., Шавалеев Д.А. Устройство для получения непредельных углеводородов, преимущественно этилена. Пат. РФ №253499, Бюл. №34.
53. Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В., Красник В.В., Загашвили Ю.В. Устройство генератора синтез-газа. Пат. РФ №2535121, Бюл. №34.
54. Филимонов Ю.Н., Загашвили Ю.В., Савченко Г.Б., Левихин А.А. Способ получения водорода из углеводородного сырья. Пат. РФ № 2561077. Бюл. №23.
55. Кузьмин А.М., Загашвили Ю.В. «Установка получения СГ для малотоннажного производства метанола» Пат. РФ №183401. Бюл. №27.
56. Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М. «Малотоннажная установка получения метанола» Пат. РФ № 183172. Бюл. № 26.
57. Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М. «Способ управления процессом получения синтез-газа для малотоннажного производства метанола» Пат. РФ №2685656. Бюл. №12.
58. Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М. «Малотоннажная установка получения водорода» Пат. РФ №184920. Бюл. №32.
59. Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М. «Способ управления процессом получения синтез-газа для малотоннажного производства метанола» Пат. РФ № 2663432, Бюл. №22.
60. Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М. и др. «Малотоннажная установка получения метанола» Пат. РФ №176510 Бюл. №3.
61. Загашвили Ю.В., Кузьмин А.М. «Способ управления процессом получения синтез-газа» Пат. РФ №2632825, Бюл. №28.
62. Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М. и др. «Способ полу-

чения водорода из углеводородного сырья» Пат. РФ № 2643542 Бюл. №4.

63. *Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М.* и др. «Способ получения водородсодержащего газа для производства метанола и устройство для его осуществления» Пат. РФ №2632846 Бюл.№28.

64. *Загашвили Ю.В., Ефремов В.Н., Кузьмин А.М.* и др. «Малотоннажная установка метанола» Пат. РФ №176510 Бюл.№3.

65. *Филимонов Ю.Н., Анискевич Ю.В., Красник В.В.* и др. «Устройство для получения синтез-газа» Пат. РФ №2523824 Бюл. №21.

66. *Белов И.А.* Моделирование турбулентных течений: Учебное пособие / И.А. Белов, С.А. Исаев. – СПб.: БГТУ, 2001. – 69 с.

67. *Волков К.Н.* Течения и теплообмен в каналах и вращающихся полостях /И.А. Белов, В.Н. Емельянов. – М.: ФИЗМАЛИТ, 2010. – 195 с.

68. *Куталеладзе С.С.* Основы теории теплообмена / изд. 4-е, доп. – Новосибирск: Наука Сиб. отд., 1970. – 659 с.

69. *Липидус А.Л.* Получение углеводородов из синтез-газа, забалластированного азотом / Липидус А.Л., Елисеев О.Л., Крючков М.В. // Технология нефти и газа, 2011. – №5. – С. 9–12.

70. *Померанцев В.В.* Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. перераб. и доп. / В.В. Померанцев, К.М. Арэфьев, Д.Б. Ахмедов. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

71. *Фокин Б.С.* Основы неравновесной термодинамики / Учебное пособие. – Санкт-Петербургу, изд. Политехнического университета, 2013 г. – 214 с.

72. *Розовский А.Я., Лин Г.И.* Теоретические основы процесса синтеза метанола. – М.: Химия, 1990. – 272 с.

73. *Липидус А.Л., Козлов А.М., Худяков Д.С.* и др /Ароматизация пропан-бутановой фракции на модифицированном пентасиле / Газохимия, апрель-май 2008. – С. 16–18.

КОНЦЕПЦИЯ МЕЖСЛОЙНОЙ ДИНАМИКИ В КАТАЛИЗЕ СУЛЬФИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ РЕАКЦИЙ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И КОНВЕРСИИ СИНТЕЗ-ГАЗА

*В.С. Дорохов^{1,2}, Е.А. Пермяков¹, В.В. Максимов¹, Н.Н. Рождественская¹,
П.А. Никульшин^{2,3}, В.М. Коган^{1*},*

*(¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
²ВНИИ НП, ³РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина)*

Катализаторы на основе дисульфида молибдена, промотированного переходными и щелочными металлами проявляют активность в реакциях гидрообессеривания, конверсии синтез-газа в спирты и их дальнейшее превращение в другие оксигенаты. На основании исследований структуры и каталитической активности сульфидных катализаторов нами была разработана концепция динамической природы активных центров (АЦ) сульфидных катализаторов (концепция межслойной динамики). Данная концепция легла в основу «динамической» модели, согласно которой АЦ, образующиеся и функционирующие в условиях реакции, способны осциллировать между слоями промотированного сульфида молибдена. Настоящая модель предполагает существование «быстрых» и «медленных» АЦ и их взаимное превращение вследствие обратимой миграции атомов серы и промотора между слоями кристаллита дисульфида молибдена в атмосфере водорода. Частота таких миграций (осцилляций) определяет активность катализатора. Предложенная модель позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидрообессеривания различного вида углеводородного сырья и синтеза спиртов из синтез-газа. На основании концепции межслойной динамики нами предложены механизмы реакции гидрогенолиза сероорганики, конверсии синтез-газа в оксигенаты и дальнейших их превращений.

Введение

Потребность в производстве моторных топлив со сверхнизким содержанием серы постоянно увеличивается. В ближайшие годы самым крупнотоннажным процессом нефтепереработки останется гидроочистка, её роль будет возрастать, поскольку нормы на содержание серы в моторных топливах и маслах непрерывно ужесточаются, а глубина переработки нефти увеличивается, в нефтепереработку вовлекаются нетрадиционные углеводородные ресурсы.

Удаление сероорганических соединений из нефтяных фракций является каталитическим процессом, протекающим в атмосфере водорода на $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Первые катализаторы $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были применены в Германии в процессе Бергиуса для ожижения угля еще в 1930-х годах. Однако исследования с целью определения структуры активной фазы и понимания работы её активных центров всё ещё продолжаются. В настоящее время разработка новых катализаторов, а с ними и новых технологий процессов гидроочистки, связана с исследованиями катализаторов на атомном уровне.

Спирты применяются во многих отраслях промышленности. В нефтехимическом синтезе спирты широко используются в качестве растворителей, полупродуктов для душистых веществ, пластификаторов, экстрагентов и др. При производстве топлив спирты используются для повышения октанового числа. В данной области наиболее востребованы спирты с двумя и более углеродными атомами. В качестве добавок к топливу C_{2+} -спирты предпочтительнее метанола, что связано с их меньшей летучестью и лучшей растворимостью в УВ. Одним из источников производства спиртов является синтез-газ, получаемый из природного сырья. Он может содержать от нескольких единиц до десятков ppm сернистых примесей.

В промышленности C_{2+} -спирты в основном получают гидро-

формилированием олефинов и ферментативным брожением углеводов, метанол – каталитической конверсией синтез-газа. Каталитическая конверсия синтез-газа представляет собой более перспективный метод получения C_{2+} -спиртов. В качестве катализаторов синтеза метанола в промышленности часто используют оксидные системы на основе ZnCu или ZnCr, которые дезактивируются очень малыми концентрациями сернистых соединений (>0.1 ppm H_2S). В отличие от них, применение катализаторов на основе сульфида молибдена требует присутствия 50–100 ppm H_2S в сырье для предотвращения удаления сульфидной серы, сохранения активности и продления срока жизни катализатора. Сульфидные катализаторы более устойчивы также к воздействию CO_2 и закоксовыванию, чем другие катализаторы. Использование сульфидов переходных металлов, модифицированных щелочными металлами, может решить проблему отравления катализаторов серой и позволит получать метанол и C_{2+} -спирты из синтез-газа.

Сульфидные системы проявляют каталитический синергизм, обусловленный образованием $Co(Ni)MoS$ фазы, состоящей из наноразмерных кристаллитов MoS_2 . Эта фаза представляет собой слоистые упаковки, связанные сульфидными мостиками с атомами $Co(Ni)$, играющими роль промотора. Современные теоретические представления о катализе сульфидами переходных металлов базируются на трех основных моделях: модели $Co(Ni)MoS$ фазы, электронной модели промотирования и «рёберно-обручевой» модели. Эти модели позволяют объяснить некоторые корреляции между каталитическими свойствами, составом и строением активного компонента.

Торсøе с сотрудниками при исследовании $CoMoS$ катализаторов различного состава с помощью Мёссбауэровской спектроскопии показали, что помимо отдельных, ранее известных фаз

кобальта – CoAl_2O_4 и Co_9S_8 – катализаторы содержат фазу CoMoS . Каталитическая активность катализаторов гидроочистки была связана с концентрацией этой фазы, а её точное строение было подтверждено позднее методом EXAFS.

Различают $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазы двух типов – монослойную (первого типа) и многослойную (второго типа). Катализаторы, содержащие фазу $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ II типа, более активны, чем катализаторы, содержащие $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ фазу I типа, за счёт меньшего взаимодействия сульфидной серы с поверхностью носителя и большей степени сульфидирования. Электронная модель промотирования предполагает перенос электрона от атома промотора на молибден, последующее ослабление связи Mo-S , удаление серы в газовую фазу в виде сероводорода и образование вакансии на кристаллите MoS_2 . В обеих моделях природа каталитического действия не получила объяснения.

В «рёберно-обручевой» модели постулируется, что существует два типа активных центров – центры гидрирования (ГИД) и гидрообессеривания (ГДС), – которые идентичны по строению, но расположены соответственно на «обручах» и «рёбрах» кристаллитов MoS_2 . Изменяя отношение диаметра кристаллита к его высоте, можно варьировать отношение этих центров и селективность катализатора в реакциях гидрирования и обессеривания. Модель не учитывает фактор промотирования и не объясняет строение центров ГИД и ГДС на атомарном уровне, а также причину, по которой первые расположены на «обручах», а вторые – на «рёбрах» кристаллитов MoS_2 .

1. «Динамическая» модель функционирования активных центров сульфидных катализаторов

1.1. Теоретическое обоснование и основные положения динамической концепции

1.1.1. Структура кристаллита дисульфида молибдена

Идеальная структура кластера MoS_2 состоит из слоёв сульфида молибдена гексагональной или (реже) треугольной формы с рёбрами, ограниченными терминальной серой (S-ребро, 100 % восстановленное) или терминальным Мо (Мо-ребро, 100 % восстановленное) (рис. 1). В основе «динамической» модели лежит положение о том, что в кластере MoS_2 соседние слои расположены таким образом, что S-ребра чередуются с Мо-рёбрами. В условиях реакции степень сульфидирования рёбер бывает различна. Для MoS_2 катализатора наиболее стабильными являются Мо- и S-ребра со степенью сульфидирования 50%. Следовательно, возможен переход серы с S-ребра на Мо-ребро. В промотированном катализаторе атомы промотора расположены на рёбрах слоёв.

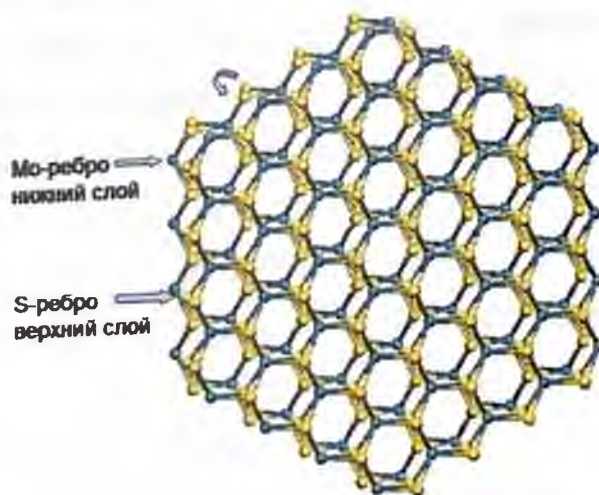


Рис. 1. Идеальная структура кластера MoS_2

1.1.2. DFT расчеты структур непромотированного ребра кристаллита MoS₂

Недавно с использованием метода DFT нами была изучена реакция молекулы водорода с SH-группой на ребре дисульфида молибдена. В расчетах мы использовали ленточную модель ребра кристаллита. Был рассчитан энергетический профиль реакции молекулярного водорода и SH-группы на 50% сульфидированном Mo-ребре с образованием мостикового гидрида и молекулы сероводорода (рис. 2). Энергия активации процесса 1.35 эВ, эндотермический эффект составляет 0.96 эВ. В этом процессе образование S-H связи происходит одновременно с разрывом H-H связи. Высокая энергия активации свидетельствует о том, что эта стадия является ключевой для процесса гидрообессеривания на Mo-ребре.

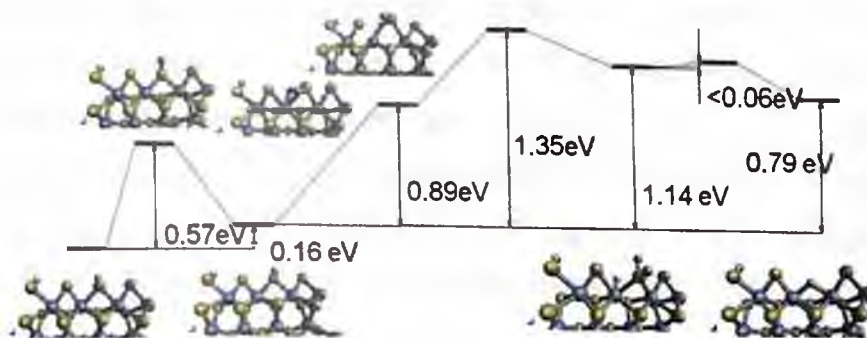


Рис. 2. Энергетический профиль и схема реакции взаимодействия поверхностной SH-группы катализатора с водородом газовой фазы на Mo-ребре

Ранее на основе данных радиоизотопных исследований был предложен механизм образования вакансий на месте SH-групп. Этот механизм включает координацию молекулы водорода на атоме серы с последующими координацией на атом металла и разрывом связи H-H. Результатом становится образование гидридного водорода и молекулы сероводорода. По результатам квантово-химических расчетов, молекула водорода адсорбируется на

атоме металла, затем смещается с удлинением связи Н-Н в сторону SH-группы вплоть до образования гидридного водорода и адсорбированной молекулы сероводорода. Полученные новые данные уточняют ранее предложенный механизм образования координационно-ненасыщенных центров [28] и подтверждают ранее предложенную схему.

Кроме того, мы рассчитали энергетические параметры S-ребра кристаллита MoS_2 в условиях реакции и показали, что оно может адсорбировать сероводород газовой фазы с образованием дополнительной SH-группы. Был изучен также энергетический профиль реакции молекулы водорода и SH-группы на 62.5% сульфидированном S-ребре (рис. 3). Установлено, что энергия активации процесса 1.20 эВ, эндотермический эффект составляет 1.13 эВ. Процесс проходит через стадию диссоциативной адсорбции водорода на атоме металла с энергией активации 0.78 эВ. Этот результат говорит о том, что ключевым этапом в реакции гидрообессеривания на S-ребре является перенос водорода с атома металла на атом серы. Результаты расчетов показывают, что в одном слое кристаллита возможно существование ребер с различной степенью сульфидирования (62.5% для S-ребра и 37.5% для Mo-ребра).

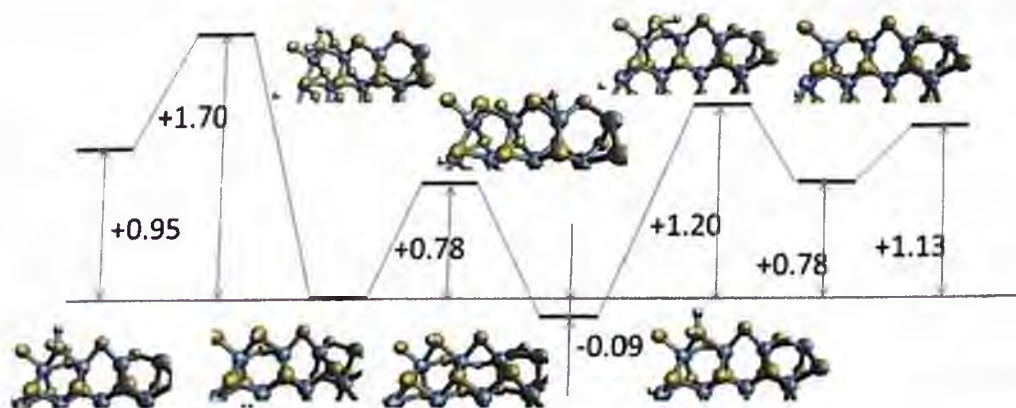


Рис. 3. Энергетический профиль реакции взаимодействия поверхностной SH-группы катализатора с водородом газовой фазы на S-ребре

Нами также были изучены пути миграции гидридного водорода на 50%-сульфидированном S-ребре (барьер 1.22 эВ) и гидросульфидного водорода на 50%-сульфидированном Mo-ребре (барьер 1.29 эВ). Полученные высокие значения энергии активации свидетельствует о незначительной роли миграции водорода вдоль ребра в каталитической активности дисульфида молибдена.

1.1.3. DFT расчеты промотированных кобальтом структур дисульфида молибдена

В дальнейшем нами было проведено сравнение характеристик непромотированных и полностью промотированных кобальтом Mo- и S-ребер, а также 25%-промотированного кобальтом Mo-ребра дисульфида молибдена. Непромотированные кобальтом Mo- и S-рёбра несут 1 атом серы на 1 атом молибдена в наиболее термодинамически стабильном состоянии. На Mo-ребре атомы молибдена находятся в тригональном призматическом окружении атомов серы. Четыре атома серы являются остовными, два – терминальными и могут вступать в реакцию. Расчеты структуры Mo-ребра показывают, что на этом ребре возможна диссоциативная адсорбция молекулярного водорода с образованием двух SH-групп на четыре атома молибдена.

На S-ребре атомы молибдена находятся в незавершенном октаэдрическом окружении, в котором два атома серы остовные, два – терминальные, две пустых вершины октаэдра являются координационными вакансиями. При гомолитической адсорбции молекулярного водорода на S-ребре происходит образование двух гидридных мостиков на восемь атомов молибдена. S-ребро обладает высоким сродством к SH-группам, однако их образование требует адсорбции дополнительной серы из газовой фазы.

Датскими исследователями ранее наблюдалось образование полностью промотированного кобальтом S-ребра методом STM.

Атомы кобальта на полностью промотированном S-ребре находятся в правильном тетраэдрическом окружении и обладают низким сродством к дополнительным атомам серы (0.17 эВ). Образование вакансий из SH-группы с удалением сульфидной серы в виде сероводорода на полностью промотированном ребре требует энергетических затрат 1.15–1.31 эВ, что заметно выше энергии образования вакансий на непромотированном Mo-ребре. Поэтому мы предполагаем, что это ребро не проявляет активности в каталитических реакциях. В то же время частичное промотирование кобальтом Mo-ребра способствует образованию на нём координационно-ненасыщенных центров, на которых могут протекать реакции образования и конверсии спиртов.

На полностью промотированном Mo-ребре атомы кобальта находятся в плоско-квадратном окружении, имеют низкое сродство к сере и водороду, но высокое сродство к SH-группа (возможна адсорбция двух SH-групп на четыре атома кобальта).

Внедрение одиночного атома кобальта на Mo-ребро приводит к изменению энергии, затрачиваемой на образования сульфидной вакансии, до отрицательных значений. Энергия образования двойной вакансии снижается от 2.20 эВ до 0.35 эВ, при типичном химическом потенциале серы в газовой фазе в условиях гидрообессеривания в интервале $-0.8-1.0$ эВ.

По аналогии с активацией молекулярного водорода на активной фазе MoS_2 (рис. 2 и 3), мы предложили механизм для промотированного CoMoS катализатора (рис. 4), согласно которому молекулярный водород также подвергается гетеролитической активации. После взаимодействия молекулярного водорода с мостиковой серой, промотированного кобальтом Mo-ребра катализатора, происходит гетеролитическая диссоциация H_2 с образованием SH-группы и гидридного водорода, связанного с Co (рис. 4, стадии *a-c*).

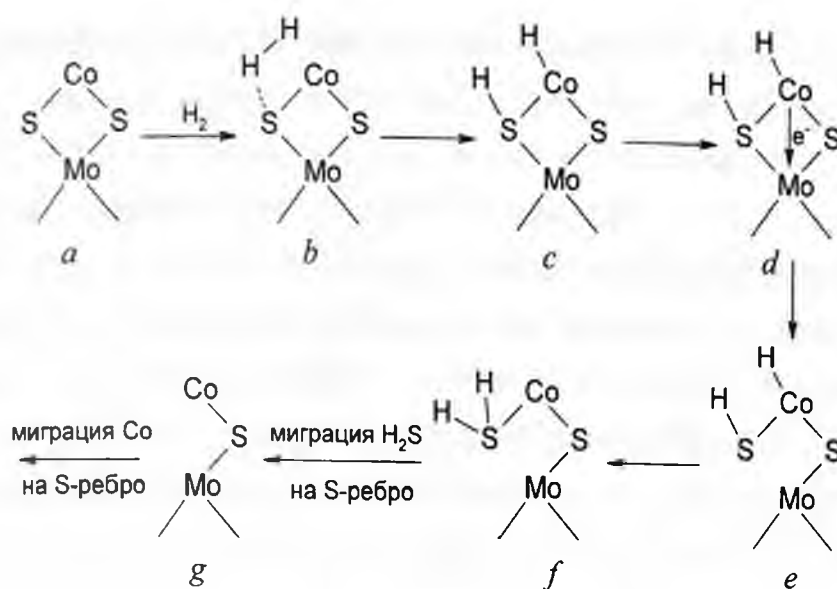


Рис. 4. Механизм взаимодействия H₂ с мостиковой серой, промотированного кобальтом Мо-ребра

«Динамическая» модель предполагает, что гидридный водород инициирует передачу электронной плотности от Co к Mo (рис. 4*d*). Одновременно с этим гидридный водород становится положительно заряженным и удаляется от атома Co к SH-группе с образованием H₂S (рис. 4*e-f*). Ослабленная связь Mo-S, облегчает процесс образования молекулы сероводорода и её десорбции (рис. 4*g*). Так как соседнее S-ребро частично восстановлено, то оно захватывает образовавшийся H₂S. Процесс адсорбции H₂S на вакансии не требует активации и идет самопроизвольно.

Промежуточная структура, образованная на Мо-ребре, содержит слабо связанные атомы Co. В этом состоянии атомы Co отталкиваются от одноимённо заряженных атомов молибдена Мо-ребра и способны притягиваться к атомам серы соседнего S-ребра. Как результат, атомы Co мигрируют от Мо-ребра к полностью сульфидированному S-ребру. После удаления водорода с S-ребра (возможно в газовую фазу, носитель или соседние ребра) и перестройки Мо-ребра S-ребро, промотированное атомами Co, взаимодействует с водородом из газовой фазы. На этом этапе Мо-

ребро частично восстановлено (степень сульфидирования около 50 %), в то время как S-ребро полностью сульфидировано.

Взаимодействие H_2 с S-ребром происходит аналогично взаимодействию H_2 с Mo-ребром (рис. 4): через гетеролитическую диссоциацию молекул H_2 на атомах серы S-ребра и образование гидридного водорода на Co атомах. После электронного переноса гидридный водород изменяет свой электрический заряд и взаимодействует с SH-группой с образованием H_2S на S-ребре. Далее H_2S мигрирует снова к Mo-ребру. Подобно механизму удаления атомов Co из Mo-ребра атомы Co S-ребра оказываются под действием притяжения атомов серы Mo-ребра и одновременно отталкиваются от атомов Mo S-ребра. Это приводит к миграции атомов Co к сульфидированному Mo-ребру. После удаления водорода из Mo-ребра система двух ребер соседних слоёв промотированного MoS_2 приходит в первоначальное сульфидированное состояние Mo- и S-ребер.

При адсорбции тиофена на вакансии, находящейся на промотированном Mo-ребре, электронная плотность серы тиофена компенсирует заряд на Mo, и взаимное отталкивание Co и Mo исчезает, и Co не переходит на соседний слой. Связь Co-H ослабляется и водород, находящийся на Co, присоединяется к SH-группе, локализованной на S-ребре соседнего слоя кристаллита $CoMoS$, с образованием H_2S , который десорбируется в газовую фазу, формируя новую вакансию на непромотированном S-ребре.

Этот механизм согласуется с данными радиоизотопных исследований [22–30], из которых также следует, что «быстрые» центры (Vr) – это центры, промотированные кобальтом. Согласно «динамической» модели в атмосфере водорода «быстрые» и «медленные» (Vs) (рис. 5) центры постоянно превращаются друг в друга (процесс осцилляции) и частота таких превращений

определяет число вакансий, готовых адсорбировать тиофен или другую сероорганическую молекулу. Поэтому «быстрый» центр, ответственный за обессеривание, включает два единичных кластера, расположенных на соседних слоях кристаллитов, а «медленный» центр и «пустой» центр (ES), ответственные за гидрирование, являются единичными Mo кластерами. Согласно выдвинутой концепции «быстрые» центры располагаются на двух терминальных позициях ребер промотированных кобальтом или никелем кристаллитов MoS_2 : либо на двух соседних слоях, образуя активный центр II-типа, либо на одном слое, образуя центр I-типа.

«Медленные» центры, представляющие собой непромотированные единичные кластеры сульфида молибдена, располагаются на «обручах» – верхних кромках кристаллитов MoS_2 . Данная модель предполагает возможность взаимного превращения «быстрых» центров в «медленные» или в «пустые» и, наоборот, путем перехода промотора от одного единичного кластера к другому. Частота таких переходов определяет скорость образования вакансий, а значит, и каталитическую активность промотированных катализаторов. В случае непромотированного катализатора MoS_2 превращения (ГДС и ГИД) происходят на «медленных центрах». Каждый такой центр расположен на одном ребре (слое), что не предполагает взаимодействия между слоями.

Динамическая модель позволяет объяснить влияние морфологии активной фазы на селективность ГИД/ГДС – увеличение высоты (числа слоев) кристаллита MoS_2 способствует увеличению ГДС активности, а увеличение ширины кристаллита, а значит, и периметра, т.е. «обруча» – увеличению ГИД активности, так и постулируемое «рёберно-обручевой» моделью расположение центров гидрирования (на обручах) и обессеривания (на рёбрах) [11, 12, 38].

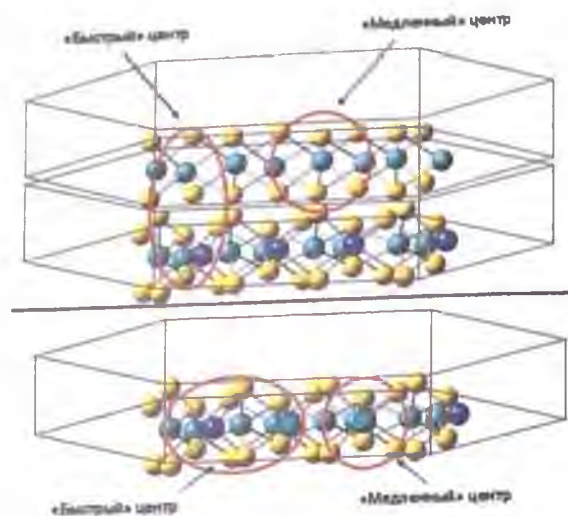


Рис. 5. Локализация «быстрых» и «медленных» центров на ребрах слоёв CoMoS II типа (а) и CoMoS I типа (б)

1.2. Миграция атомов промотора в процессе гидроочистки

Миграция атомов промотора в процессе гидроочистки различного углеводородного сырья была обнаружена с помощью исследования свежих и отработанных катализаторов методами РФЭС и EXAFS и рассматривается в настоящее время как один из возможных механизмов дезактивации сульфидных катализаторов. В процессе работы катализаторов часть атомов промотора удаляется из активной фазы Co(Ni)MoS, образуя малоактивный сульфид никеля или кобальта. Тип промотора существенно влияет на механизм дезактивации катализаторов и скорость миграции промотора: никель более склонен к агломерации в отдельный сульфид, чем кобальт. При изучении каталитических и физико-химических свойств сульфидных катализаторов, нанесенных на зауглероженный оксид алюминия с различным содержанием углерода, мы также обнаружили, что в условиях реакции активная фаза может терять часть атомов никеля.

Изучая методами РФЭС и ПЭМВР генезис CoMoS фазы, полученной на основе гетерополисоединений и цитрата кобальта,

мы также обнаружили, что в процессе дезактивации катализаторов атомы кобальта мигрируют из активной CoMoS-фазы в частицы Co₉S₈. Процесс такой миграции существенно зависит от метода сульфидирования: в случае катализатора, сульфидированного жидкофазно с использованием растворенного в сырье диметилдисульфида, удаление атомов промотора происходит медленнее, чем для того же образца, сульфидированного газофазным способом смесью H₂S/H₂.

1.3. Радиоизотопные исследования динамики активных центров катализаторов на основе сульфидов переходных металлов

Применение изотопов ³⁵S и ³H для изучения механизма ГДС тиофена позволило установить, что в процессе ГДС происходит вытеснение части серы катализатора («подвижная» сера) серой, поступающей из тиофена. Нами был предложен «вытеснительный» механизм превращения тиофена на поверхности сульфидного катализатора (рис. 2б), согласно которому адсорбция тиофена (или иного сероорганического соединения) на анионную вакансию приводит к переходу катализатора в метастабильное состояние из-за нарушения отношения числа поверхностных SH-групп и анионных вакансий. Гидрогенолиз C-S связи и образование углеводородного фрагмента сероорганического соединения происходит с участием обратимо и диссоциативно адсорбированного водорода и сопровождается образованием новой SH-группы, что приводит к изменению соотношения между числом анионных вакансий и SH-групп, т.е. катализатор переходит в т.н. «метастабильное» состояние. Удаление SH-группы происходит при её взаимодействии с H₂ и последующим образованием H₂S, и катализатор выходит из метастабильного состояния. Значительный кинетический изотопный эффект (КИЭФ Н/Т = 60), наблюдаемый

при проведении реакции ГДС тиофена в атмосфере водорода, меченного тритием, свидетельствует о том, что разрыв Н-Н связи в молекуле H_2 является наиболее медленной стадией и лимитирует реакцию в целом. Был предложен механизм взаимодействия SH-группы катализатора с H_2 газовой фазы. Согласно предложенному механизму (рис. 1б), молекулярный водород координируется одним атомом на SH-группе катализатора. В результате в колебательном спектре переходного комплекса появляется деформационная составляющая, которая и является причиной большого КИЭФ.

Нами был разработан метод оценки количества и подвижности сульфидной серы, участвующей в образовании H_2S при гидрогенолизе тиофена, а также количества и реакционной способности активных центров, участвующих в реакции. Было показано, что «подвижная» сера непромотированного MoS_2 катализатора однородна по реакционной способности, как и связанные с ней активные центры. Промотированный Co или Ni катализатор содержит два типа «подвижной» серы, различающиеся реакционной способностью, и, соответственно, два типа активных центров – «быстрые» и «медленные». Доля сульфидной серы в активной поверхности непромотированных MoS_2/Al_2O_3 катализаторов составляет примерно 50 %, а промотированных катализаторов – примерно 75 %.

2. Применение динамической модели

2.1. Катализаторы традиционного способа приготовления

Использование динамической модели позволяет объяснить ряд закономерностей «структура – свойство», установленных при изучении катализаторов, приготовленных в лабораторных условиях, и промышленных катализаторов, а также при синтезе новых

сульфидных катализаторов с использованием гетерополисоединений, органических комплексонов и зауглероженных носителей. С помощью экспериментальных и расчетных методов была изучена зависимость каталитической активности от структуры кристаллитов дисульфида молибдена (монослойных и многослойных различного размера) и определено расположение активных центров различного типа на поверхности кристаллита. Различие между старыми и новыми представлениями, вытекающими из концепции межслойной динамики, заключается в том, что, согласно последней, «медленные» центры рассматриваются как непромотированные Mo-центры. Были проведены серии каталитических испытаний и радиоизотопных тестирований серий катализаторов, содержащих различные количества и соотношения Mo, Co и Ni, нанесенных на оксид алюминия и активированный уголь. Большинство катализаторов, нанесенных на активированный уголь, отличается большим количеством ES (≥ 1000) и небольшим – Vs-центров (< 60) (табл. 1), в то время, как промышленные катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, характеризуются сравнительно невысокими количествами ES (около 100).

2.2. Катализаторы глубокой гидроочистки на основе зауглероженного оксида алюминия

Содержание углерода в $\text{Co(Ni)Mo/C/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах, приготовленных на основе зауглероженных носителей ($\text{C/Al}_2\text{O}_3$) оказывает существенное влияние на геометрические характеристики активной фазы (табл. 1) и каталитические свойства (табл. 2).

На основании представлений, развиваемых концепцией «межслойной динамики» активных центров, был построен 3D график зависимости значений частоты оборотов (ЧО) в ГДС дибензотиофена (ДБТ) (рис. 6а) и селективности гидрообессеривания ДБТ по маршруту предварительного гидрирования (SHYD/DDS)

Таблица 1
Морфология и дисперсность кристаллитов $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ по данным ПЭМ

Катализатор	Кол-во кристаллитов на 1000 нм^2	Средняя длина кристаллитов L (нм)	Среднее число слоёв кристаллитов N	Дисперсность D
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$	24	4.3	1.4	0.28
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	21	3.9	1.5	0.30
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	3.7	1.6	0.32
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{3.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	23	3.9	1.8	0.30
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{12.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	24	4.5	1.8	0.26
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	23	3.8	2.3	0.31
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	24	3.5	2.5	0.33
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	3.3	2.7	0.35
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{3.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	24	3.6	2.8	0.32
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{12.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19	4.1	3.0	0.29
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19	3.5	2.6	0.33
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	18	3.3	2.8	0.35
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	3.1	2.9	0.37
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{3.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	17	3.4	2.9	0.34
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{12.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	16	3.7	3.1	0.32

Таблица 2
Каталитическая активность $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ в реакции ГДС ДБТ

Катализатор	Конверсия, %	Константа скорости, $10^{-5} \cdot \text{моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$			Селективный фактор SHYD/DDS
		k HDS	k DDS	k HYD	
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$	7.0	7.7	5.5	2.2	0.40
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	11.1	12.6	8.6	4.0	0.47
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	12.5	14.2	9.6	4.6	0.48
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{3.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	11.6	13.1	8.6	4.5	0.52
$\text{Ni}_{3.5}\text{-Mo}_7/\text{C}_{12.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	6.6	7.2	4.6	2.6	0.56
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$	14.0	16.1	11.7	4.4	0.38
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	22.2	26.8	19.1	7.7	0.40
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	25.0	30.7	21.7	9.0	0.42
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{3.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	23.1	28.0	19.5	8.5	0.44
$\text{Ni}_2\text{-NiMo}_6/\text{C}_{12.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	13.1	15.0	10.2	4.8	0.47
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$	19.9	23.7	19.1	4.6	0.24
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{0.6}/\text{Al}_2\text{O}_3$	28.2	35.3	27.2	8.1	0.30
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{1.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	30.0	38.0	28.8	9.2	0.32
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{3.8}/\text{Al}_2\text{O}_3$	25.0	30.7	22.7	8.0	0.35
$\text{Co}_3\text{-Co}_2\text{Mo}_{10}/\text{C}_{12.2}/\text{Al}_2\text{O}_3$	17.0	19.9	14.5	5.4	0.37

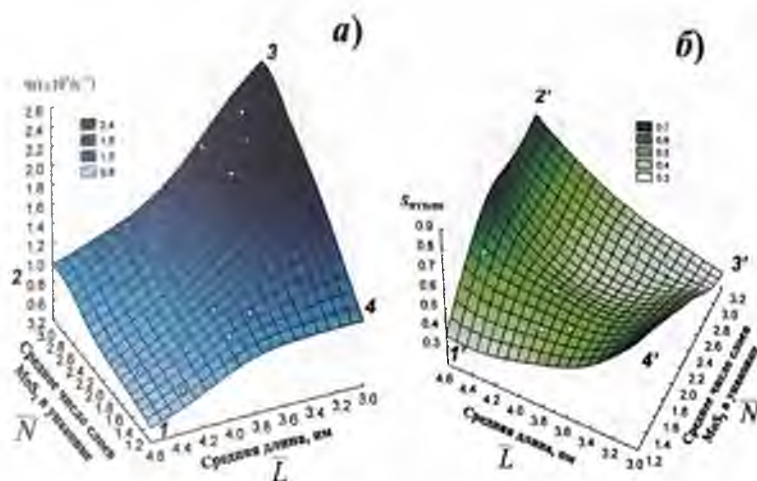


Рис. 6. 3D-диаграммы зависимостей частоты оборотов (ЧО) реакции ГДС ДБТ (а) и селективности в отношении маршрута предварительного гидрирования SHYD/DS (б) от средней длины и среднего числа слоев $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ в упаковке

(рис. 6б) от среднего числа слоёв в кристаллите \bar{N} и от их длины \bar{L} для промотированного MoS_2 . Для всех исследованных образцов (рис. 6а) наблюдалось увеличение значений ЧО при одновременном увеличении \bar{N} и снижении \bar{L} . Кроме того, значения ЧО растут с увеличением \bar{N} при постоянной \bar{L} и наоборот. Образцы с максимальной \bar{N} и минимальной \bar{L} показывают наиболее высокие значения ЧО. Форма зависимостей на рис. 6а обусловлена нелинейным изменением размера слоёв с увеличением содержанием углерода на оксиде алюминия (рис. 7).

Первоначальный рост значений ЧО, очевидно, обусловлен двумя факторами: увеличением среднего количества слоёв в кристаллите (мультислоистости) $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$ и дисперсности активной фазы. Оба фактора действуют до тех пор, пока содержание углерода не достигает 2.3 мас.%. В образцах с высоким содержанием углерода дисперсность активной фазы снижается, поскольку увеличиваются длина кристаллита и число слоёв. Соответственно, значения ЧО снижаются.

Зависимость SHYD/DDS от тех же параметров является более

сложной (рис. 6б). Самая высокая селективность достигается при максимальных и минимальных значениях \bar{L} и \bar{N} .

Такая взаимосвязь значений ЧО и селективности ГИД согласуется с концепцией межслойного обмена и может быть объяснена с помощью динамической модели активных центров.

Увеличение среднего линейного размера \bar{L} монослойных кристаллитов приводит к падению ГДС и ГИД активности. Состояние активной фазы, в которой кристаллиты содержат большее число телесных углов, а значит, и координационно-ненасыщенных центров, может быть причиной того, что даже сильное взаимодействие с носителем не снижает ГДС и ГИД активность. В мультислойных структурах влияние носителя уменьшается. Итак, с увеличением линейного размера кристаллита количество центров ГИД растет, а количество центров ГДС и значение ЧО уменьшаются.

2.3. Влияние содержания калия в активной фазе на её морфологию и каталитические свойства в реакции гидроочистки бензина каталитического крекинга

Для исследования влияния содержания калия в активной фазе на её каталитические свойства было синтезировано две серии катализаторов с различным содержанием калия: непромотированная $K_x(\text{ЛК})-\text{PMo}_{12}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и промотированная кобальтом $\text{Co}_6(\text{ЛК})-K_x-\text{PMo}_{12}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где x – содержание калия в катализаторе ($x = 0, 5, 7.5, 10$ и 15% мас.). Содержание Мо в обеих сериях катализатора составляло 12% мас., Со во второй серии – 3.7% мас. ПЭМ-снимки катализаторов представлены на рис. 7 и 14.

Анализ катализаторов методом низкотемпературной адсорбции азота показал, что текстурные характеристики синтезированных образцов в оксидной форме отличаются друг от друга по удельной площади поверхности и объему пор, что происходит за

счет значительного увеличения количества вносимых компонентов, в частности лимонной кислоты, необходимой для стабилизации пропиточного раствора, и калия. После сульфидирования значения удельных площадей поверхности катализаторов становятся более близкими друг к другу.

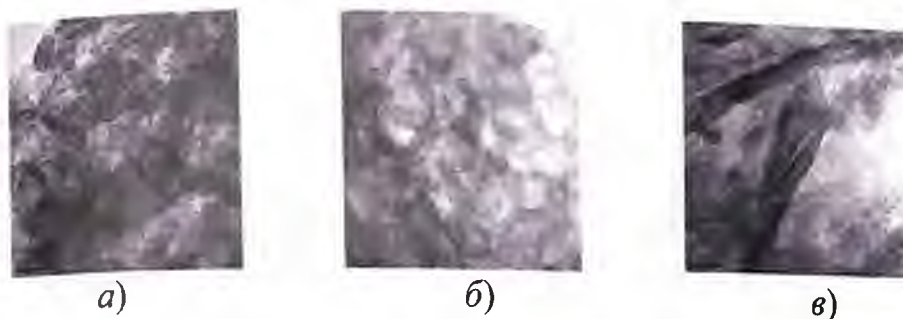


Рис. 7. Снимки ПЭМ для катализаторов с различным содержанием калия, мас. %:

а) – 5 (К4), б) – 10 (К3), в) – 15 (К5)

При изучении качественного и количественного составов Со и Мо частиц на поверхности катализаторов методом РФЭС было обнаружено, что с увеличением содержания калия относительное содержание СоМоS фазы в промотированных образцах растет, при этом содержание частиц MoS₂ также увеличивается как для промотированной, так и для не промотированной серии с ростом количества модификатора в катализаторах. При этом относительное содержание оксида кобальта (Со²⁺) и MoS_xO_y и Mo⁶⁺ (молибден в кислородном окружении) снижается. Это указывает на то, что применение калия для модифицирования позволяет увеличить степень сульфидирования обоих металлов с более селективным образованием СоМоS фазы, что является благоприятным при достижении высокой селективности в отношении реакций ГДС.

Модифицирование щелочным металлом приводит к существенному изменению морфологии активной фазы (рис. 8). С увеличением содержания калия в катализаторе значительно возрастает средняя длина кристаллита (Со)МоS₂ как в случае непромотированной, так и промотированной серии катализаторов, что

должно оказывать положительное влияние на селективный фактор образцов в соответствии с реберно-обручевой моделью. Среднее число слоев в упаковке $(\text{Co})\text{MoS}_2$ также растет с увеличением содержания модификатора в катализаторах в обеих сериях, таким образом, калий способствует снижению дисперсности образующихся на поверхности частиц активной фазы.

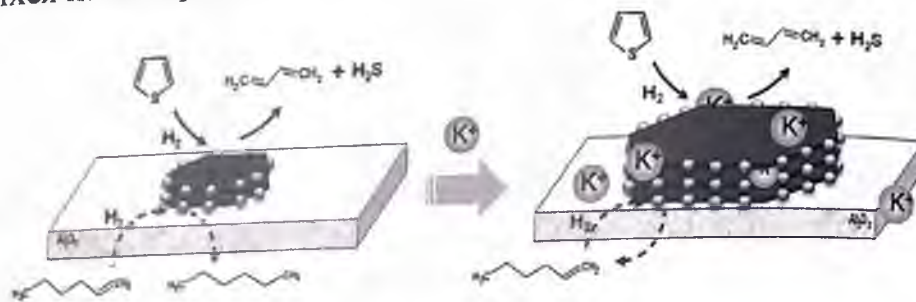


Рис. 8. Схема взаимодействия калия с активной фазой катализатора гидроочистки

Для определения влияния щелочного модификатора на кислотные свойства катализаторов серия образцов в оксидной форме была исследована методом NH_3 -ТПД. Применение калия в синтезе катализаторов оказывает значительное влияние на их кислотные свойства. С увеличением массовой доли модификатора кислотность катализаторов существенно снижается, что происходит, в первую очередь, за счет отравления калием кислотных центров носителя.

Для изучения возможных структурных изменений нанесенных полиоксометаллатов при добавлении калия в состав образцов были записаны КР-спектры катализаторов в оксидной форме. Полученные данные свидетельствуют о сохранении структуры полиоксометаллатов на поверхности образцов после адсорбции, кроме того полосы поглощения, относящиеся к массивным молибдатам (K_2MoO_4 и CoMoO_4), не наблюдались.

Результаты исследования физико-химических характеристик и проведения каталитических испытаний модифицированных ка-

лием катализаторов позволяют предположить, что калий частично встраивается в активную фазу катализатора, изменяя ее морфологию (средняя длина кристаллитов CoMoS_2 значительно увеличивается) и природу активных центров (рис. 8).

Возможно, частичная интеркаляция калия в сульфидную фазу и взаимодействие его с V_T и V_S центрами приводит к образованию нового типа активных центров, что приводит к изменению каталитических свойств активной фазы.

Таким образом, использование калия в качестве модификатора активной фазы сульфидных катализаторов приводит к уменьшению константы скорости реакции ГИД в большей степени, чем константы скорости реакции ГДС. Это связано с большей чувствительностью центров ГИД по сравнению с центрами ГДС к частичному отравлению щелочным металлом. Кроме того, модифицирование катализаторов калием приводит к росту степени сульфидирования Co и Mo , увеличению содержания CoMoS фазы и средней длины ее частиц.

3. Синтез оксигенатов при конверсии синтез-газа и спирта на сульфидных катализаторах

3.1 Катализаторы синтеза спиртов из CO и H_2

При производстве топлив спирты используются для повышения октанового числа. В данной области наиболее востребованы спирты с количеством углеродных атомов больше 2. В качестве добавок к топливу C_{2+} -спирты предпочтительнее метанола, что связано с их меньшей летучестью и лучшей растворимостью в углеводородах. Одним из источников производства спиртов является синтез-газ, получаемый из природного сырья. Он может содержать от нескольких единиц до десятков ppm сернистых примесей, таких как сероводород, сероуглерод, меркаптаны и тиофены.

В промышленности C_{2+} -спирты в основном получают гидроформилированием олефинов и ферментативным брожением углеводов, метанол получают каталитической конверсией синтез-газа. Каталитическая конверсия синтез-газа представляет собой более перспективный метод получения C_{2+} -спиртов.

Применяемые для получения спиртов и углеводов из синтез-газа катализаторы на основе оксидов цинка, меди, хрома и восстановленного кобальта высокочувствительны к примесям серы и нуждаются в очистке сырья до уровня серы в несколько единиц на миллиард [61]. Использование катализаторов на основе модифицированного щелочным металлом дисульфида молибдена позволит решить проблему устойчивости катализатора к отравлению серой. Кроме того, сульфид молибдена более устойчив к воздействию CO и закоксуыванию, чем другие катализаторы.

Известно, что на поверхности дисульфида молибдена возможно образование углеводов из синтез-газа, а его модифицирование щелочными металлами позволяет получать спирты. Предполагается, что щелочной металл повышает дисперсность цепи путем внедрения молекулы CO по связи углерод–металл в адсорбированном алкильном интермедиате, что приводит к активной фазы катализатора, способствует активации связи в молекуле CO и снижению гидрирующей активности. Ключевым этапом реакции синтеза спиртов является рост углеводородной образованию преимущественно линейных первичных спиртов.

В рамках существующих представлений о структуре и функционировании активных центров сульфидных катализаторов к настоящему времени остаются неизученными следующие вопросы: 1) какова точная структура активных центров, 2) каков механизм промотирования процесса образования спиртов щелочными (K, Cs) и переходными металлами (Co, Ni, Fe), 3) как влияет природа и морфология носителя на активность катализатора.

Исследования показали, что эффект промотирования кобальтом дисульфида молибдена в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания связан с образованием так называемой «CoMoS»-фазы, а не Co_9S_8 . И в синтезе спиртов, и в гидрообессеривании наиболее эффективно соотношение $Mo : Co = 1 : 2$, что указывает на схожую роль промотора в обеих реакциях.

Нами было проведено сравнительное изучение реакций синтеза спиртов и гидрообессеривания на сульфидных катализаторах различного состава (табл. 3). В качестве концептуальной основы исследования была принята модель межслойной динамики активных центров MoS_2 -катализаторов.

Для определения влияния морфологии носителя на каталитическую активность были приготовлены катализаторы на основе сибунита (K1), $\gamma-Al_2O_3$ (K2), $\gamma-Al_2O_3-SiO_2$ (K3) и титаносиликата (T22, T23) с содержанием Mo 12.0 мас. %, Co 3.7 мас. %, K 10.0 мас. % (табл. 3).

Таблица 3

Состав синтезированных катализаторов

Обозн.	Носитель	Концентрация металла (мас. %)		
		Mo	Co	K
K1	Сибунит	12.0	3.7	10.0
K2	$\gamma-Al_2O_3$	12.0	3.7	10.0
K3	$\gamma-Al_2O_3-SiO_2$	12.0	3.7	10.0
C0	$\gamma-Al_2O_3$	8.6	3.1	8.9
C0.8	$\gamma-Al_2O_3/C0.8\%$	8.6	3.1	8.9
C1.3	$\gamma-Al_2O_3/C1.3\%$	8.6	3.1	8.9
C1.6	$\gamma-Al_2O_3/C1.6\%$	8.6	3.1	8.9
C4.8	$\gamma-Al_2O_3/C4.8\%$	8.6	3.1	8.9
K0	$\gamma-SiO_2$	12.0	3.7	—
K4	$\gamma-Al_2O_3-SiO_2$	12.0	3.7	5.0
K5	$\gamma-Al_2O_3-SiO_2$	12.0	3.7	15.0
K7	$\gamma-Al_2O_3-SiO_2$	12.0	3.7	7.5
K10	$\gamma-Al_2O_3-SiO_2$	12.0	—	10.0
T22	$Ti_{0.03}Si_{0.97}O_2$ (H-форма)	12.0	4.0	10.0
T23	$Ti_{0.03}Si_{0.97}O_2$ (Na-форма)	12.0	4.0	10.0

В результате каталитических испытаний установлена линейная зависимость конверсии СО от объема пор носителя ($V_{\text{пор}}$). Эта зависимость справедлива в температурном интервале 300–360 °С.

Катализаторы К1, К2, К3, Т22 и Т23 имеют одинаковый состав активной фазы и отличаются только использованными носителями. По результатам каталитических испытаний этих образцов выявлена зависимость конверсии СО и выхода спиртов от $V_{\text{пор}}$ (рис. 9). Титаносиликат обладает одной из наименее развитых поверхностей среди представленных в данном эксперименте носителей. Следствием этого явилась низкая активность приготовленных на его основе катализаторов. Образцы К2 и К3, носители которых имеют наибольший объем пор, показали лучшие значения конверсии СО и выхода жидких продуктов. На катализаторе на основе сибунита реакция образования спиртов протекала наиболее селективно (отношение выходов спиртов и углеводов равно 3.8), однако выход целевых продуктов оказался ниже, чем на катализаторах на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Таким образом, использование в качестве носителя материалов на основе углерода с большим объемом пор должно благоприятствовать синтезу спиртов.

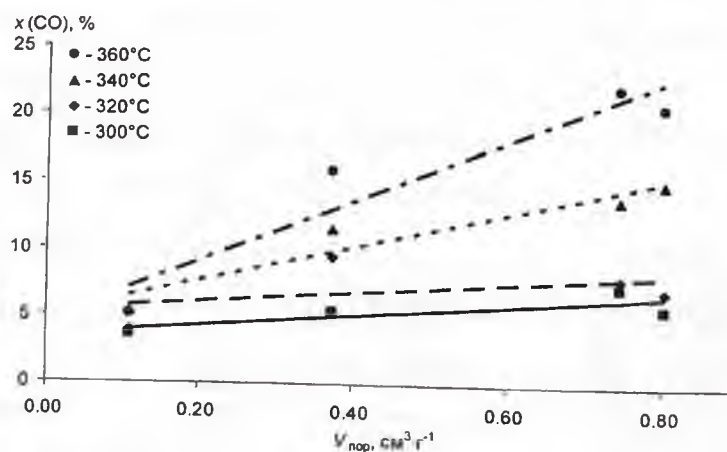


Рис. 9. Зависимость конверсии СО при температурах 300–360 °С от объема пор $V_{\text{пор}}$ носителей

Для определения оптимальной концентрации углерода на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, были приготовлены и испытаны в реакции синтеза спиртов катализаторы C0, C0.8, C1.6, C4.8 с содержанием углерода 0 – 4.8 мас. %. Как следует из табл. 4, нанесение углеродного покрытия практически не влияет на диаметр пор (изменение менее 0.2 \AA). Присутствие 1.3 мас. % углерода приводит к небольшому снижению удельной поверхности (на $18 \text{ м}^2/\text{г}$) и объёма пор носителя (на $0.047 \text{ см}^3/\text{г}$) по сравнению с оксидом алюминия. Увеличение количества углерода до 4.8 мас. % приводит к увеличению значений площади поверхности и объёма пор, вероятно из-за образования новых пор в углеродном покрытии. Таким образом, текстурные характеристики носителей с разным содержанием угля близки друг к другу.

Результаты каталитических испытаний указанных образцов свидетельствуют о том, что углеродное покрытие способствует увеличению конверсии CO и селективности образования спиртов (рис. 10). Зависимость отношения выхода спиртов к выходу углеводородов проходит через максимум при концентрации углерода 0.8 мас. %. Максимальное значение составляет 39.3, что в 16 раз больше значения, полученного на катализаторе на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ без углеродного покрытия.

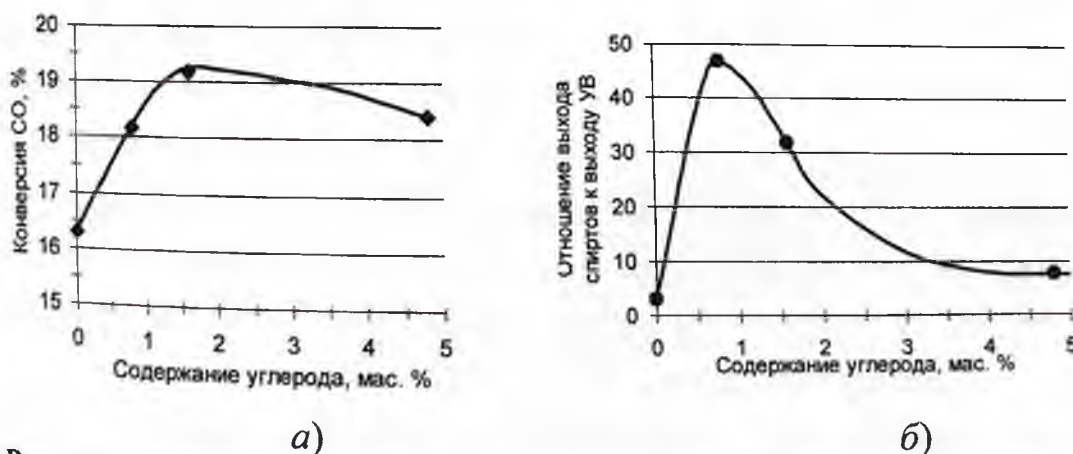


Рис. 10. Зависимости конверсии CO (а) и отношения выхода спиртов к выходу УВ (б) от содержания углерода на поверхности носителя $\text{KCoMoS/C/Al}_2\text{O}_3$ -катализатора

Характер представленных на рис. 10 зависимостей напоминает зависимости активности Co(Ni)MoS-катализаторов в реакции ГДС от содержания углерода на поверхности носителя, что указывает на схожий характер взаимодействия активной фазы с носителем в обоих случаях. Мы предположили, что во время пропитки оксида алюминия предшественниками углеродного покрытия они адсорбируются на льюисовских кислотных центрах и блокируют их. Это приводит к снижению общей кислотности носителя и способствует формированию кристаллитов сульфида молибдена с большим числом слоёв (CoMoS-фаза II типа).

Согласно расчетам, углерод образует монослойное покрытие на поверхности Al_2O_3 при концентрации ~ 5 мас. %. При меньшем содержании углерода поверхность носителя покрыта им не полностью. Участки углерода расположены на наиболее реакционноспособных кислотных центрах оксида алюминия. С ростом содержания углерода на поверхности оксида алюминия плотность расположения углеродных частиц изменяется. Электрофильный механизм образования коксовых отложений на льюисовских кислотных центрах носителя позволяет им равномерно покрывать поверхность оксида алюминия. В процессе пропитки носителя раствором предшественников активной фазы, адсорбция молекул предшественников происходит в большей степени на поверхности, не покрытой углеродом, т.к. она более электрофильна. Таким образом, углеродное покрытие служит для локализации частиц оксидных предшественников на поверхности носителя, что способствует формированию кристаллитов MoS_2 с большим средним числом слоёв и меньшим линейным размером по сравнению с кристаллитами на Al_2O_3 .

Установлено, что присутствие кобальта способствует повышению отношения выхода спиртов к выходу углеводородов. Можно заключить, что при промотировании кобальтом гидрирующая ак-

тивность снижается и образование спиртов ускоряется. Нами было предположено, что кобальт модифицирует активную фазу содержащих и не содержащих щелочного металла CoMoS-катализаторов аналогичным образом. Атомы кобальта «декорируют» рёбра кристаллита MoS₂, ускоряя протекающие на них реакции гидрообессеривания сернистых соединений и синтеза спиртов из синтез-газа. Это подтверждает сходство природы активных центров в этих реакциях.

Сравнение результатов испытаний образцов с содержанием калия 0–15 мас. % в реакциях синтеза спиртов и гидрообессеривания с данными морфологии кристаллитов MoS₂ позволило соотнести между собой активные центры для этих реакций. При <5 мас. % К селективность образования спиртов наименьшая. С увеличением содержания калия в активной фазе выход спиртов возрастает, а селективность процесса меняется от образования углеводородов к образованию спиртов (рис. 11). Селективность образования CO₂ сохраняется в диапазоне 40–50%.

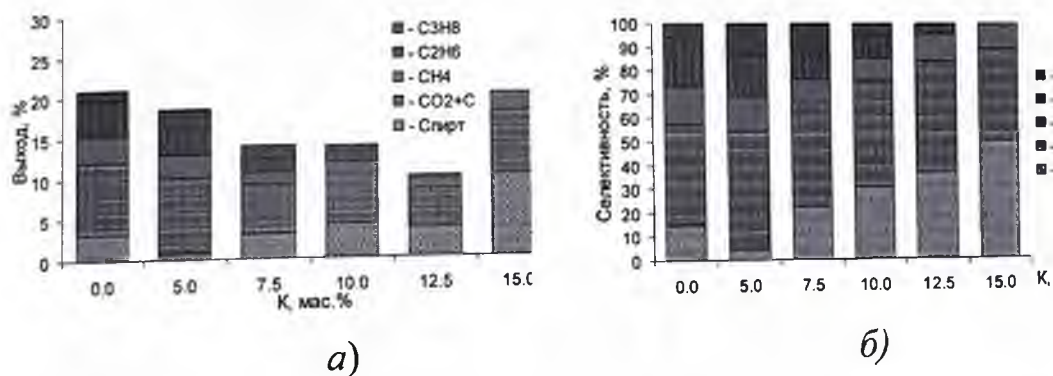


Рис. 11. Влияние концентрации калия в активной фазе на активность катализаторов в реакциях синтеза спиртов:
а – на выход продуктов синтеза спиртов ($T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$); *б* – на селективность в синтезе спиртов ($T = 340\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Существенно проявляется влияние калия в реакциях как гидрообессеривания тиофена, так и гидрирования *n*-гексена-1. Добавление К до 10 мас. % в малой степени понижает активность в

десульфидировании, но сказывается на гидрирующей активности катализатора. Для данных реакций калий является ядом и в первую очередь отравляет центры на обручах кристаллитов MoS_2 . Отравление центров гидрообессеривания происходит при повышении концентрации К до 15 мас. %, судя по снижению конверсии тиофена.

Калий существенно влияет на каталитическую активность в реакциях образования углеводородов, ГДС тиофена и ГИД н-гексена-1. Добавление калия до 10 мас. % в активную фазу приводит к резкому снижению конверсии н-гексена, но в малой степени понижает активность в реакции обессеривания. Активные центры ГИД более чувствительны к присутствию калия, чем активные центры ГДС. С точки зрения рёберно-обручевой модели это означает, что калий первоначально модифицирует активные центры, расположенные на обручах кристаллитов дисульфида молибдена. Повышение концентрации калия до 15 мас. % приводит к отравлению центров гидрогенолиза C-S связи, расположенных на рёбрах кристаллитов. Варьируя концентрацию калия в активной фазе катализатора, можно изменять селективность реакций ГИД и ГДС, поскольку центры, активные в этих реакциях, обладают разной чувствительностью к калию.

Микроструктура активной фазы образцов различного состава, нанесенных на Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$, была изучена методом СЭМ. На микрофотографиях поверхности KCoMoS-катализатора видны кристаллиты, линейный размер и форма которых позволяет предположить, что они являются кристаллитами дисульфида молибдена (рис. 12). Размер кристаллитов дисульфида молибдена составляет 10–30 нм.

Образование видимых кристаллитов размером около 100 нм может быть обусловлено модифицированием дисульфида молибдена калием. Модифицирование дисульфида молибдена калием и



Рис. 12. Изображения поверхности KCoMoS-кат-ра с увеличением в 50 тыс. раз (а) и в 200 тыс. раз (б), полученные методом СЭМ

кобальтом приводит к образованию аморфной фазы, которая ранее не наблюдалась для катализаторов гидрообессеривания. Форма данной фазы совпадает с картами распределения элементов Mo, K и S по поверхности катализатора (рис. 13). Данные СЭМ свидетельствуют, что щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру.

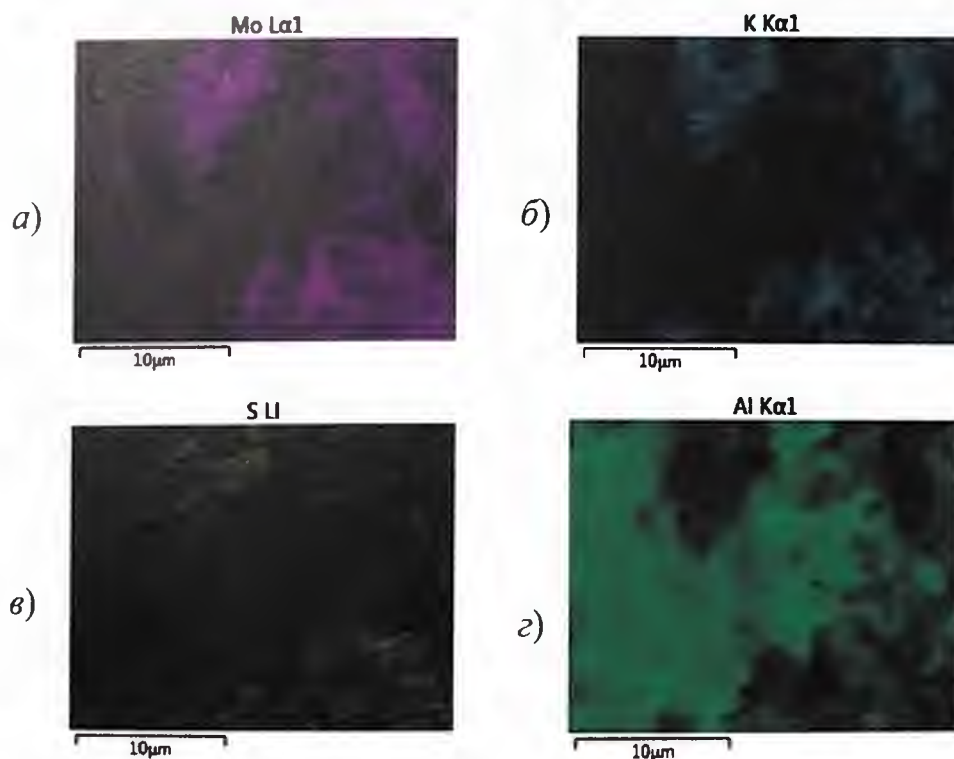


Рис. 13. Карты распределения Mo (а), K (б), S (в) и Al (г) на поверхности катализатора, полученные с помощью электронного микроскопа. Светлые области обозначают соответствующий элемент

На снимках ПЭМ (рис. 14) видно, как добавка калия влияет на структуру кристаллита MoS_2 . Повышение концентрации калия до 10 мас. % приводит к увеличению количества слоёв, благодаря чему, в соответствии с концепцией межслойной динамики, образуются новые центры гидрообессеривания, и, несмотря на отравление калием, активность катализатора в этой реакции уменьшается незначительно. В то же время активность в реакции гидрирования *n*-гексена значительно снижается. По-видимому, это связано с тем, что калий первоначально модифицирует активные центры, расположенные на обрубках кристаллита сульфида молибдена, ответственные за реакцию гидрирования. При повышении концентрации калия до 15 мас. % происходит соединение отдельных кристаллитов боковыми гранями, что приводит к увеличению их линейного размера.

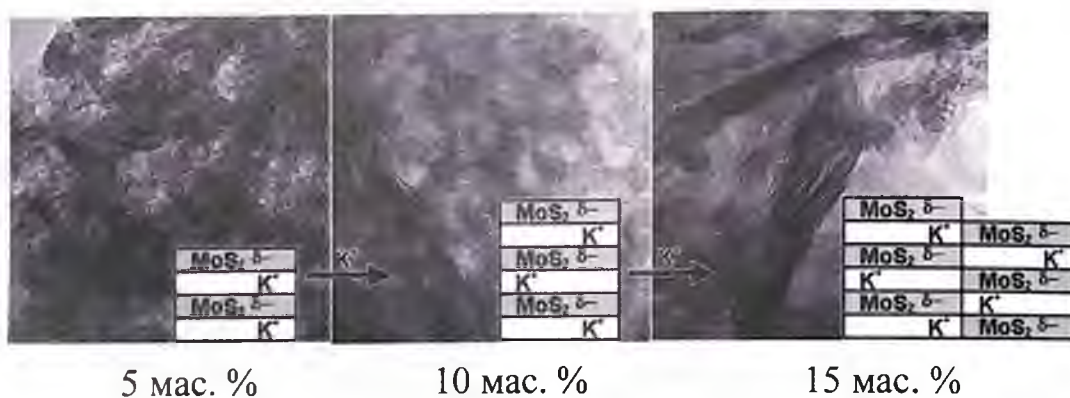


Рис. 14. Снимки ПЭМ активной фазы катализаторов с содержанием калия 5–15 мас. % и предполагаемая схема изменения морфологии кристаллита MoS_2 при интеркаляции калия

Снижение гидрообессеривающей активности объясняется как модифицированием активных центров калием, так и «слипанием» кристаллитов и сокращением количества доступных центров на поверхности структуры. Структурные изменения кристаллита, наблюдаемые с помощью ПЭМ, можно объяснить интеркаляцией калия в пространство между слоями кристаллита MoS_2 (рис. 15).

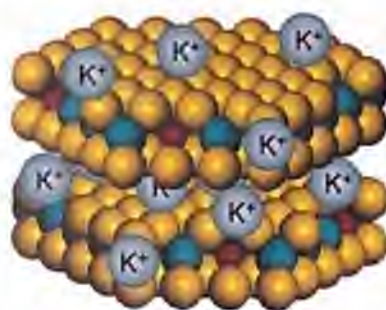


Рис. 15. Схематическое представление модифицированного K и промотированного Co кристаллита MoS_2 . Co – маленькие тёмные шары, S – большие светлые, Mo – большие тёмные

Координирование интеркалированного калия на сере может делать более прочной связь между слоями и облегчать построение структур с большим числом слоев при содержании калия 10 мас. %, а при содержании калия 15 мас. % – привести к слипанию кристаллитов боковыми гранями. С увеличением доли многослойных кристаллитов MoS_2 выход спиртов растет, тогда как выход углеводородов уменьшается. Это позволяет предположить, что спирты образуются на модифицированных калием активных центрах, расположенных на рёбрах кристаллитов MoS_2 .

Графики, отражающие зависимость выхода продуктов синтеза спиртов и углеводородов от морфологии кристаллитов MoS_2 , приведены на рис. 16. С увеличением доли многослойных кристаллитов MoS_2 выход спиртов растет (рис. 16a), тогда как выход

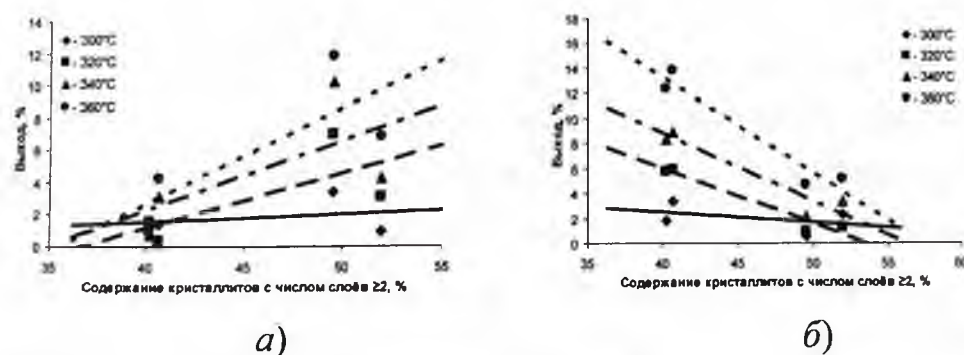


Рис. 16. Зависимость выхода продуктов конверсии CO спиртов (а) и углеводородов (б) от содержания числа кристаллитов MoS_2 с числом слоев ≥ 2 при температурах от 300 до 360 °С

углеводородов уменьшается (рис. 166). Это позволяет предположить, что спирты образуются на модифицированных калием активных центрах, расположенных на ребрах кристаллитов MoS_2 .

Применив модель межслойной динамики для объяснения механизма конверсии синтез-газа на сульфидированных KCoMo -катализаторах (рис. 25), мы получили общие закономерности работы активных центров сульфидов переходных металлов в реакциях гидрогенолиза сероорганических соединений и конверсии синтез-газа. Сравнение результатов испытаний образцов с содержанием калия 0–15 мас. % в реакциях синтеза спиртов и гидро-обессеривания с данными морфологии кристаллитов MoS_2 позволило характеризовать активные центры, на которых протекают эти реакции. Роль Co заключается в активации молекулы CO .

Калий стабилизирует связь C-O и препятствует её разрыву, благодаря чему формируется гидроксогруппа спирта. На первом этапе механизма атом углерода молекулы CO адсорбируется на вакансию на ребре кристаллита дисульфида молибдена. После частичного гидрирования углерода диссоциативно адсорбированным водородом длина связи углерод-кислород увеличивается, и кислород может координироваться на интеркалированных между слоями кристаллита ионах калия. Координация кислорода на ионах калия стабилизирует алкоксильный интермедиат и позволяет сохранить связь C-O от разрыва, благодаря чему продуктом реакции становится спирт.

Координация кислорода с соседним атомом молибдена или кобальта приводит к гидрогенолизу связи C-O . Образовавшийся алкильный фрагмент может быть прогидрирован до углеводорода или вступить в реакцию роста цепи. Рост углеводородной цепи происходит путём внедрения следующей молекулы CO по связи углерод-молибден 62. Кислород новой молекулы CO может ко-

ординироваться на К или Мо, что определяет образование спирта или углеводорода в качестве продукта реакции. В описанном механизме рост углеводородной цепи происходит таким образом, что углерод новой молекулы СО оказывается концевым в молекуле спирта, это обуславливает преимущественное образование первичных спиртов. Присутствие изо-бутанола среди продуктов реакции свидетельствует о том, что рост цепи может происходить по α - или β -углеродному атому адсорбированной алкильной частицы. Установлено, что с повышением температуры отношение выхода спиртов к выходу углеводородов уменьшается. Это свидетельствует о том, что при повышении температуры образование спиртов становится кинетически менее выгодным, чем гидрогенолиз связи С-О и гидрирование алкильного фрагмента до углеводорода.

Образование углеводородов на обручах кристаллитов дисульфида молибдена согласуется с положением рёберно-обручевой модели, согласно которой на обручах кристаллитов MoS_2 преимущественно протекают реакции гидрирования. Это положение объясняется в рамках концепции межслойной динамики тем, что на обручах находится больше «медленных» активных центров.

3.2. Синтез оксигенатов на основе спиртов на сульфидных катализаторах

Добавление в синтез-газ этанола (рис. 17) или этилена (рис. 18) вызывает существенное изменение скорости реакции и состава продуктов. Добавление избытка этанола (мольное отношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ к $\text{CO} = 4.9$) резко увеличивает конверсию СО. В то же время добавление этанола, разбавленного октаном (мольное отношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ к $\text{CO} = 0.1$), не приводит к изменению конверсии СО. Отмечено, что конверсия этанола, при его разбавлении октаном, существенно ниже конверсии неразбавленного этанола в

присутствии синтез-газа. По-видимому, этанол вовлекает CO в каталитический цикл, и образование пропанола происходит путём взаимодействия молекул этанола и CO, адсорбированных на активных центрах катализатора.

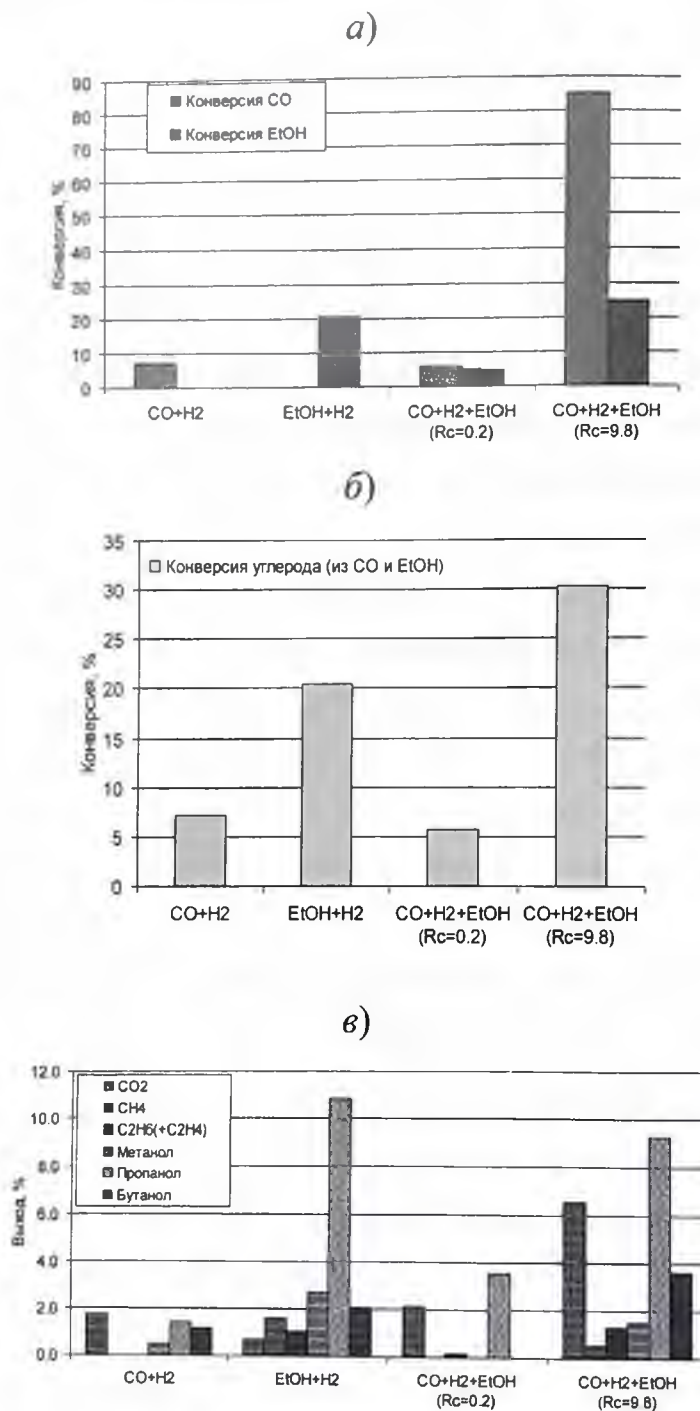


Рис. 17. Сравнение конверсии CO, этанола (а) и суммарного углерода в сырье (б) и выходов продуктов реакции (в) в экспериментах с разным соотношением этанола и CO в сырье

Присутствие этилена в синтез-газе заметно влияет на выход продуктов реакции и способствует существенному увеличению конверсии CO (рис. 18). Этилен проявляет высокую реакционную способность.

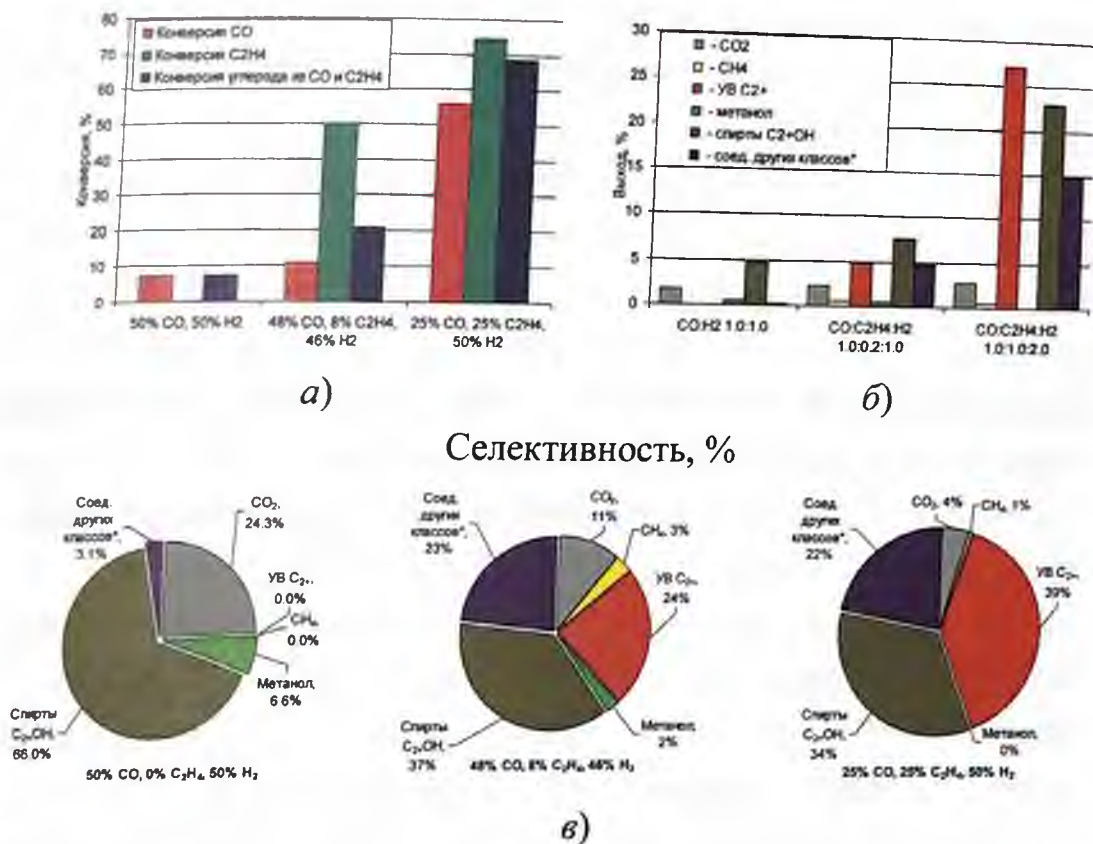


Рис. 18. Результаты экспериментов с добавлением этилена в синтез-газ в разных соотношениях (T=320 °C):

а) – конверсии CO, этилена и углерода; б) – выходы продуктов реакции; в) – селективности образования продуктов. Соединения других классов включают альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры, кислоты

Увеличение конверсии CO в присутствии этилена в низкой концентрации (мольное отношение C₂H₄ к CO = 0.2) оказалось выше, чем при использовании раствора этанола в октане (мольное отношение C₂H₅OH к CO = 0.1). Вероятно, координация π-орбиталей этилена на d-орбиталях переходных металлов (Mo, Co) способствует его высокой конверсии. В продуктах реакции синтез-газа в присутствии этанола и этилена кроме спиртов были

обнаружены простые и сложные эфиры, альдегиды, кетоны и органические кислоты. Следовательно, использование добавок этанола и этилена в синтез-газ позволяет получать широкий спектр соединений различных классов. Дальнейшая разработка этого подхода может быть эффективной для управления селективностью в процессах одновременного получения различных классов органических соединений (one-pot synthesis).

Для изучения механизма работы активных центров сульфидного катализатора была проведена серия опытов по конверсии спирта в средах различных газов (N_2 , He, Ar, H_2). Эксперименты проводились с использованием в качестве реагентов ректифицированных метанола или этанола. Спирты подавались с помощью поршневого хроматографического насоса в каталитический реактор, где разогревались до температуры реакции и смешивались с потоком газа. Смесь паров спирта и газа из баллона пропускали через слой KCoMoS-катализатора. Реакцию проводили при варьировании давления газа (25, 42, 50 атм.) и температуры в реакторе (320, 360 °C), скорость подачи газа устанавливали 2.3 л/ч. В каждом эксперименте в реактор подавалось 30 мл спирта со скоростью ~0.3 мл/мин катализатор. После окончания подачи спирта катализатор отдувался газом в условиях реакции в течение 3–4 ч.

Установлено, что на KCoMoS-катализаторе спирт может диспропорционировать с образованием олефинов, алканов, альдегидов, кислот, которые вступают в побочные реакции конденсации, этерификации и декарбоксилирования. Среди продуктов конверсии этанола обнаружены ацетальдегид, уксусная кислота, этилацетат, бутилацетат, масляная кислота, этилбутират, диэтоксиэтан, метан, этилен, этан, CO, CO_2 .

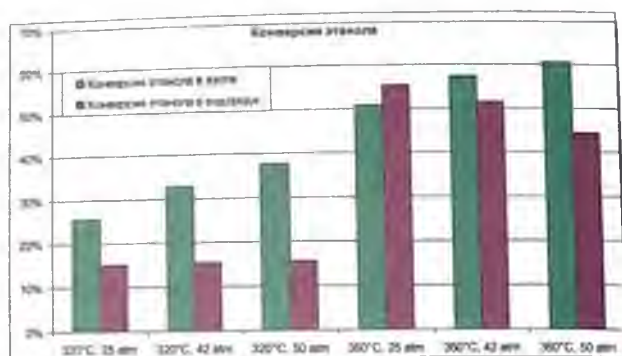
Конверсия спирта существенно зависит от давления и природы газа. Конверсия этанола в среде азота растет при увеличе-

нии давления азота, в то время как в средах гелия и аргона – практически не зависит от давления. При увеличении давления газа соотношение между жидкими продуктами и газообразными продуктами изменяется в сторону газообразных, наиболее сильно увеличиваются селективности образования этилена и этана, причем при увеличении давления инертного газа соотношение между этаном и этиленом изменяется в сторону этана. Выходы CO , CO_2 и CH_4 практически не изменяются при изменении давления.

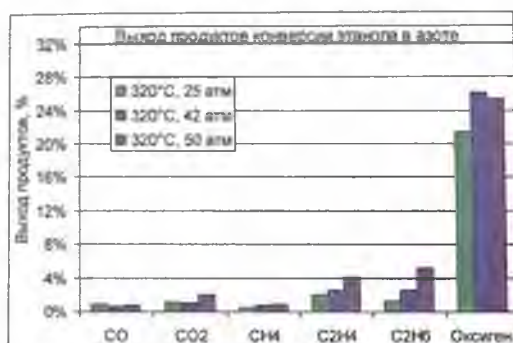
При увеличении температуры с 320 до 360 °С при 50 атм. в среде азота конверсия этанола увеличивается с 38 до 60%, среди продуктов реакции преимущественно увеличиваются выходы газообразных (рис. 19). Соотношение выходов жидких продуктов к газообразным изменяется от 2:1 до 1.1:1. Увеличение температуры не влияет на соотношение между этиленом и этаном.

При конверсии метанола в средах азота и водорода основными продуктами реакции являются CH_4 и оксиды углерода (рис. 20). В отличие от этанола, селективности по реакциям роста углеродной цепи, образования альдегида или кислоты очень низкие. Наблюдаемая при синтезе спиртов из синтез-газа разница в выходах метанола и этанола может объясняться тем, что метанол после образования начинает активно разлагаться.

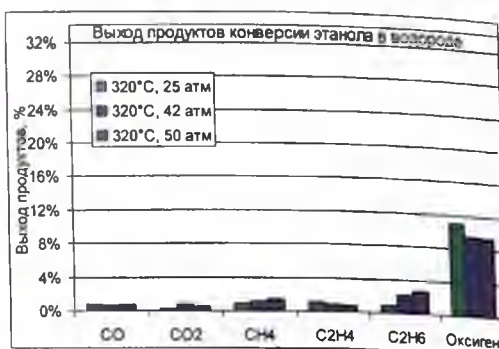
При проведении опытов в среде водорода было установлено, что в этом случае конверсия этанола значительно ниже, чем в инертных газах. Зависимости конверсии этанола от давления водорода и азота антибатны. Несмотря на то, что водород, в отличие от азота, должен активно взаимодействовать со спиртом, увеличение его концентрации в системе приводит к падению активности катализатора. Среди продуктов реакции начинают преобладать продукты восстановления этанола. По-видимому, присутствие водорода смещает равновесие диспропорционирования этанола и подавляет реакции окисления.



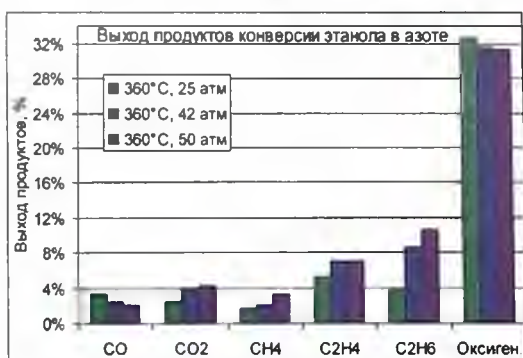
а)



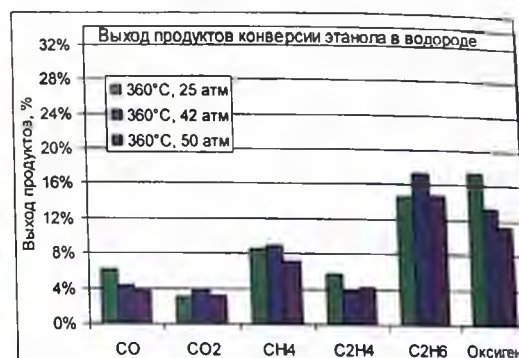
б)



в)



г)

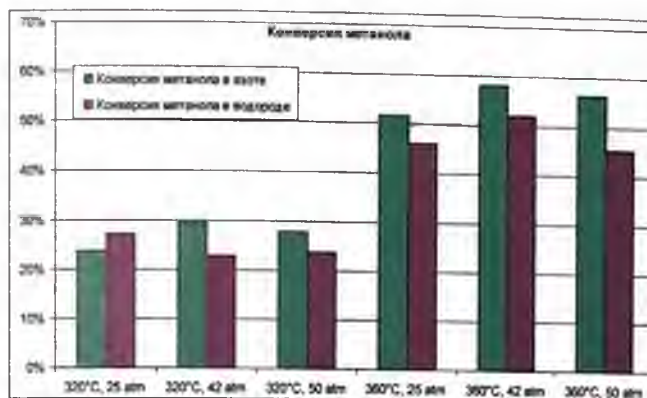


д)

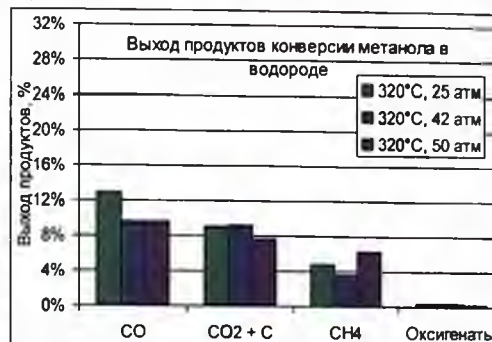
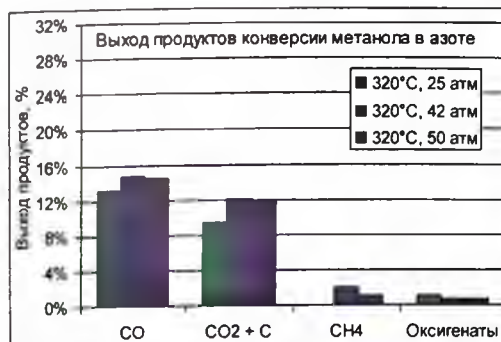
Рис. 19. Зависимость конверсии (а) и выходов продуктов (б–д) метанола в средах азота и водорода от давления и температуры

Возможным объяснением различий в работе катализатора в средах различных газов является то, что в зависимости от природы и давления газа изменяется структура активного центра. Предполагается, что ионы калия, расположенные на краях рёбер кристаллита дисульфида молибдена, при увеличении давления

газа способны мигрировать внутрь межслойного пространства кристаллита. Вероятность подобной миграции будет изменяться в зависимости от количества соударений с молекулами газовой фазы (давление) и эффективности передачи энергии (масса молекул), стерической доступности атомов калия для молекул газа (размер молекул и положение катионов калия).

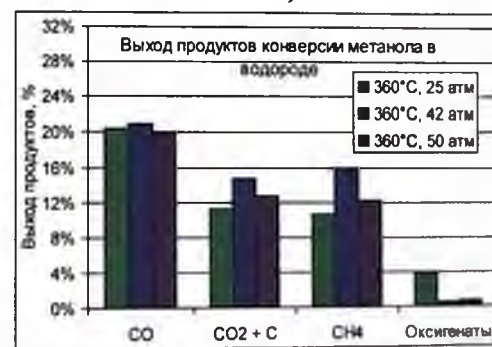
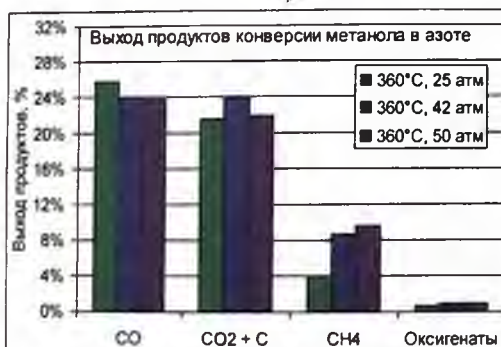


а)



б)

в)



г)

д)

Рис. 20. Зависимость конверсии (а) и выходов продуктов (б–д) этанола в средах азота и водорода от давления и температуры

Присутствие калия в составе активного центра будет способствовать реакциям гидрогенолиза связи С-О и дегидратации за счет координации кислорода на ионе калия. Это позволяет объяснить предпочтительное образование продуктов разрыва связи С-О при увеличении давления гелия и аргона до 42 атм. и азота до 50 атм. Дальнейшее увеличение давления газов с малым размером молекул (гелий, аргон) способствует миграции калия внутрь кристаллита, что позволяет объяснить падение доли продуктов разрыва связи С-О в этих условиях.

Дальнейшие превращения адсорбированного альдегида могут включать образование полуацетального интермедианта, который может окислиться в этилацетат, либо прореагировать со второй молекулой спирта с образованием полного ацетала. Оба вещества найдены в продуктах реакции. Образование уксусной кислоты может происходить по двум путям: окисление адсорбированного гидрата альдегида или гидролиз этилацетата на кислотных центрах.

В условиях реакции также может происходить внедрение этилена по связи Х-Со, приводящее к росту углеродной цепи, гидролиз сложных эфиров, окисление гидрата альдегида с образованием карбоновых кислот и конденсация карбоновых кислот с образованием кетонов. Предложенная сеть реакций позволяет объяснить образование основных наблюдаемых продуктов синтеза.

Эти результаты открывают возможность использования сульфида молибдена в качестве катализатора синтеза оксигенатов различных классов. При конверсии этанола в средах инертных газов происходит образование смеси продуктов, включающей этилацетат, ацетальдегид, бутанол, этилбутират, бутилацетат, диэтоксизтан, пропанол и др. Продукты, получаемые с помощью таких катализаторов, можно использовать в качестве топливных добавок, растворителей, сырья для нефтехимического синтеза. Смесь

спиртов C_1-C_4 и диэтоксиэтан перспективны для использования в качестве высокооктановых топливных добавок и могли бы заменить МТБЭ, на использование которого в последнее время вводятся ограничения. Этилацетат представляет собой ценный продукт, используемый для получения волокон синтетических полимеров. При дегидратации спиртов и эфиров возможно получение альфаолефинов, являющихся ценными продуктами нефтехимического синтеза. Например, бутанол-1 и его эфиры можно использовать для получения бутена-1, который на сегодняшний день получают крекингом углеводородов при температурах до 1000°C . Сложные эфиры бутановой кислоты можно использовать в качестве пластификаторов. Из изопропанола возможно получение пропилена, который используют для получения полимеров.

Заключение

На основе развитой концепции межслойной динамики активных центров предложены обоснования ключевых положений трёх базовых моделей, лежащих в основе современных представлений о механизме гидроочистного катализа сульфидами переходных металлов (Mo, Co), и даны граничные условия работы этих моделей.

Основные положения концепции межслойной динамики включают следующие положения:

1. Механизм катализа сульфидами переходных металлов включает стадии обмена атомами серы, промотора (Co, Ni), водорода и вакансий между слоями кристаллита MoS_2 . Скорость (частота) таких перемещений характеризует активность катализатора. «Динамическая» модель объясняет изменение состава Co(Ni)-Mo-S фазы в условиях реакции подвижностью атомов серы и промотора, перемещающихся между слоями сульфида молибдена.
2. Перенос электрона от атома промотора на молибден, по-

следующее ослабление связи Mo-S и образование вакансии инициируются гетеролитической диссоциацией молекулярного водорода с образованием H^+ и H^- и адсорбцией гидридного водорода на атоме промотора.

3. Вероятность промотирования активных центров, расположенных на рёбрах MoS_2 в два раза выше, чем центров, расположенных на обручах. Поэтому на рёбрах преимущественно происходят реакции обессеривания, а на обручах – реакции гидрирования.

4. Центры обессеривания представляют собой совокупность двух единичных кластеров сульфида молибдена, один из которых промотирован Ni или Co. Центры гидрирования представляют собой единичные кластеры непромотированного сульфида молибдена.

Предложенная модель позволяет выработать критерии оценки эффективности работы катализаторов гидрообессеривания различного вида сырья.

Разработаны принципы создания эффективных сульфидных катализаторов на основе молибдена, промотированного кобальтом и модифицированного калием для синтеза спиртов из синтез-газа. Введение калия существенно модифицирует морфологию кристаллитов дисульфида молибдена, увеличивая среднее число слоёв и средний линейный размер кристаллитов. Щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру. Сделано предположение, что образование спиртов и углеводородов из CO и H_2 обусловлено формированием активных центров, содержащих калий, в активной фазе (Co)MoS-катализатора. Предложен механизм образования спиртов на сульфидных KCoMoS-катализаторах.

Таким образом, применение концепции межслойной динамики в качестве обобщенного подхода к таким разным процес-

сам, как гидропереработка различного углеводородного сырья и окисгенирование, позволяет объяснить экспериментальные закономерности «структура – свойства», а также оптимизировать состав катализаторов для этих процессов.

Работа поддержана Программой фундаментальных исследований РАН по приоритетным направлениям, определяемым Президиумом РАН на 2018 год № 33 «Углеродная энергетика: химические аспекты» (ПРАН 33).

ТЕХНОЛОГИЯ КВР ДЛЯ КРУПНОТОННАЖНЫХ АГРЕГАТОВ АММИАКА – AMMONIA 6000

А.В. Иванов (KBR Technologies)

Введение

Широко известный факт, что азот является одним из четырех основных химических элементов (Н, С, О и N), входящих в большинство органических соединений, как промышленного, так и природного происхождения, включая клеточный материал обитателей животного и растительного мира и продуктов их питания. С момента начала использования человеком земледелия, как надежного источника пищи и безопасности его развития, была оценена польза использования азотсодержащих соединений как способа повышения урожая. С началом промышленной революции и последующим развитием науки (химии в том числе) была установлена важная роль азота в процессе роста растений. Рост народонаселения и истощения традиционных земледельческих почв поставил задачу добиться максимально эффективной передачи и фиксации азота земледельческими культурами. В этом смысле, одним из самых энергетически эффективных способов стал процесс производства аммиака с последующим переводом легкодоступного, но инертного газообразного азота воздуха, в химические соединения, которые могут быть использованы как в качестве удобрений, напрямую вносимых в почвы, так и удобное химическое сырьё для множества химических процессов. Открытие процесса синтеза аммиака с использованием катализаторов на основе оксида железа, сделанное немецкими учеными-химиками Фабером и Бошем в 1913 году, это новая эра не только в химической промышленности. С этого времени начался активный поиск путей повышения эффективности этого процесса и снижения энергопотребления на тонну аммиака.

Компания KBR спроектировала свой первый агрегат аммиака около 75 лет тому назад. В течение многих лет KBR находится на переднем фронте технологических инноваций, а оригинальные решения в области конструкции оборудования помогают обеспечить энергоэффективность, экономию от увеличения масштабов производства, другие критически важные операционные факторы – высокий коэффициент эксплуатации, надежность, безопасность и экологичность.

Внедрение KBR центробежного компрессора в 1960-х годах открыло путь радикальным сдвигам в разработке технологий производства аммиака. Постоянно стремясь к расширению границ, KBR внедрила некоторые усовершенствования в технологический процесс производства аммиака, продвинув тем самым индустрию на новую ступень. Вот некоторые знаменательные вехи:

- 1943 – KBR получила лицензию на первый агрегат;
- 1960-е – центробежный компрессор в цикле синтеза;
- 1960-е – криогенная технология очистки синтез-газа Purifier;
- 1980-е – интеграция парового риформинга метана и газовой турбины;
- 1990-е – система теплообменного риформинга KBR (KRESTM);
- 1990-е – реактор автотермического риформинга с обогащенным воздухом для производства аммиака;
- 2000-е – пуск крупнейшей трубчатой печи риформинга (936 труб) – для установки по производству метанола.

KBR предлагает заказчикам широкий выбор технологических схем, отвечающих потребностям их деловых операций и локальным требованиям. KBR является мировым лидером в разработке крупнотоннажных агрегатов аммиака в одну линию и первым в мире разработал технологию для агрегатов от 600 до 2200 т/сутки. На основе технологии KBR Purifier™ в 2015 г. пущен агрегат

аммиака с производительностью 2700 т/сутки, агрегат с производительностью 2890 т/сутки пущен в начале 2019 г. К 2017 г. KBR успешно завершила проектирование агрегата аммиака в одну линию производительностью 4000 т/сутки и годом позже закончила проект агрегата аммиака в одну линию производительностью 6000 т/сутки, основанного на проверенной технологии Purifier™.

1. Технология производства аммиака KBR – Purifier™

На протяжении последних 75 лет KBR постоянно совершенствует технические характеристики своей технологии производства аммиака. Эти технические усовершенствования и улучшения позволили владельцам агрегатов аммиака, разработанных KBR, добиться стабильно безопасной, надежной и экономичной работы. Визитной карточкой KBR является Технология Purifier™, которая вобрала в себя более 300 лет опыта эксплуатации агрегатов и продемонстрировала преимущества как при эксплуатации, так и в плане надежности/обслуживания. Основные особенности технологического процесса Purifier™ KBR – это:

- гибкость по сырьевому газу;
- первичный риформинг с мягким режимом работы;
- вторичный риформинг с избытком воздуха;
- котел-утилизатор тепла риформинга с мягким режимом работы;
- привод от газовой или паровой турбины с высокоэффективным компрессором технологического воздуха со встроенным редуктором для повышения энергоэффективности агрегата;
- криогенная очистка синтез-газа от избытка азота и инертных газов;
- эффективный цикл синтеза с одним горизонтальным конвертером;
- объединенный испаритель;

- возможность повышения производительности в последующем производстве карбамида: агрегаты, построенные на технологии Purifier™ позволяют произвести больше CO_2 , по сравнению с традиционными технологиями производства аммиака. Таким образом, производственный комплекс получает больше CO_2 в виде второго продукта для конверсии NH_3 в карбамид или других вариантов монетизации.

Технология Purifier™ характеризуется низким энергопотреблением за счет ее уникальных параметров и интеграции отделений, описанных ниже. Все особенности технологии в данном агрегате были проверены при эксплуатации многочисленных агрегатов KBR, использующих технологию Purifier. Эти характеристики будут подробно представлены в следующих разделах.

1.1. Гибкость по сырьевому газу

Технология Purifier компании KBR использует стадию криогенной промывки азотом для удаления примесей из азотоводородной смеси (ABC). Данная технология обладает уникальным свойством справляться с изменениями состава природного сырьевого газа, включая изменения содержания углеводородов, азота и диоксида углерода. Технология Purifier™ позволяет сглаживать изменения состава исходного синтез-газа и поддерживает стабильный состав ABC, подаваемой в цикл синтеза.

В традиционных агрегатах аммиака для получения необходимого соотношения водорода с азотом в ABC, подаваемой в цикл синтеза, требуется тщательное регулирование расхода технологического воздуха во вторичном риформинге.

Блок криогенной очистки, установленный между отделениями газоподготовки и синтеза меняет характер процесса. В отличие от традиционной технологии, в технологии Purifier™ работа печи первичного риформинга стабильна при изменении состава сырье-

вого газа. Весь агрегат легко настраивается на работу при переменном составе сырьевого газа за счет простой регулировки расхода технологического воздуха и может поддерживать производительность в широком диапазоне состава сырьевого газа.

1.2. Первичный риформинг с мягким режимом работы

В технологии KBR Purifier™ (рис. 1) первичный риформинг проводится при значительно более низкой температуре по сравнению с традиционной технологией аммиака.



Рис. 1. Печь KBR – меньше размеры и мягче условия

Содержание метана в технологическом газе, поступающем в реактор вторичного риформинга, существенно выше, чем в традиционном агрегате аммиака. Таким образом, процесс риформинга смещается в реактор вторичного риформинга, который более приспособлен для соответствующих температур и который позволяет рекуперировать 100 % тепла. При этом существенно снижается нагрузка на радиантное отделение печи первичного риформинга.

Это дает следующие преимущества:

- Количество реакционных труб и горелок, используемых в

печи риформинга, существенно сокращается, что снижает капитальные и эксплуатационные расходы.

- Катализаторные трубы первичного риформинга, выходной коллектор, передаточная линия и конвекционное отделение работают при более низких температурах, что повышает надежность.

- В два раза увеличивается срок службы катализатора риформинга и катализаторных труб, что обеспечивает сокращение капитальных и эксплуатационных расходов.

1.3. Вторичный риформинг с избытком воздуха

В традиционном вторичном риформинге расход воздуха ограничен количеством, необходимым для получения синтез-газа с соотношением водорода и азота, равным 3:1. При использовании технологии Purifier™ соотношение водород/азот регулируется в отделении Purifier™, и, таким образом, во вторичном риформинге можно использовать дополнительный воздух, который обеспечивает дополнительное тепло реакции. Около 100 % тепла, выделяемого в данном аппарате, рекуперируется, по сравнению с 40–50 % тепла, выделяемого в радиантном отделении печи первичного риформинга. По этой причине перенос нагрузки с первичного риформинга на вторичный позволяет повысить эффективность агрегата аммиака. Что касается эксплуатации, то, в отличие от традиционной технологии, не требуется точного регулирования расхода технологического воздуха, так как соотношение H_2/N_2 для цикла синтеза поддерживается в отделении Purifier™.

Кроме того, благодаря последующему отделению Purifier™ допустим значительно более высокий проскок метана по сравнению с агрегатами, построенными по традиционной технологии, что приводит к снижению нагрузки на риформинг за счет снижения температуры на выходе реактора вторичного риформинга.

Эти две особенности обеспечивают более мягкий режим риформинга, что дает преимущество как в отношении стабильной и надежной работы, так и в плане продления срока службы оборудования. Дополнительным преимуществом является экономия топлива. Непрореагировавший метан вместе с избыточным азотом и большей частью аргона выделяется и рекуперирован на последующих стадиях в отделении Purifier™ и возвращается в печь риформинга в качестве топлива.

1.4. Котел-утилизатор риформинга с мягким режимом работы

Котел-утилизатор тепла риформинга при использовании технологии Purifier™ эксплуатируется в более мягких условиях, как по температуре входящего газа, так и по тепловой нагрузке. Обычно для котлов-утилизаторов тепла риформинга на выходе реактора вторичного риформинга существует опасность повреждений вследствие очень высокой температуры на входе и высокой тепловой нагрузки. Технология Purifier позволяет эксплуатировать котлы-утилизаторы при температуре на 100 °С ниже, что снижает жесткость процесса и таким образом повышает надежность работы оборудования.

1.5. Двухступенчатая очистки от CO₂ на основе MDEA

KBR первой в аммиачной промышленности внедрила двухступенчатую технологию MDEA (агрегат аммиака 1980-х годов, использующий технологию Purifier™) и с тех пор занимает ведущую позицию в области интеграции и использования данной технологии очистки от CO₂. Используемая в настоящее время технология двухступенчатой очистки от CO₂ OASE White, лицензированная BASF, оптимально интегрирована в технологию производства аммиака Purifier™.

1.6. Установка криогенной очистки

Установка криогенной очистки (рис. 2) является ключевым компонентом технологии KBR Purifier™. В данной установке почти весь метан и около 60 % аргона, присутствующих в составе исходного синтез-газа, выводится вместе с избыточным азотом в качестве отходящего газа.



Рис. 2. Отделение Purifier™ KBR

Отходящий газ после использования для регенерации осушителей возвращают в печь первичного риформинга в качестве топлива. Продукт, получаемый в данной установке, представляет собой высокочистый синтез-газ. Синтез-газ содержит H_2 и N_2 в соотношении 3:1; не содержит воды и оксидов углерода, отравляющих катализатор синтеза аммиака, а содержание в нем инертных газов составляет около 0,3 %.

Большая часть полезной хладопроизводительности, необходимой для отделения Purifier™, обеспечивается детандером газа, создающим незначительный перепад давления на линии синтез-газа.

Дальнейшее охлаждение обеспечивается за счет испарения под низким давлением отходящего газа, описанного выше. Установка Purifier™ имеет два контура управления. Энергетический баланс регулируется объемом работы, выполняемой детандером. Материальный баланс регулируется клапаном, установленным в трубопроводе жидкости, поступающей из нижней части колонны. Данный клапан регулируется по анализатору водорода на выходе очищенного технологического газа из системы криогенной очистки.

Сухой высокочистый синтез-газ, полученный в системе Purifier™, позволяет циклу синтеза работать при меньшем давлении при одинаковом уровне охлаждения, экономя при этом энергию компрессора синтез-газа. Это повышает также эффективность всей технологической схемы синтеза аммиака за счет сбережения энергии как на компрессоре синтез-газа, так и аммиачном компрессоре.

Стадия криогенной очистки позволяет работать при более высокой концентрации метана в исходном синтез-газе, выходящем из реактора вторичного риформинга, поскольку метан выделяется в отделении Purifier™ и используется в качестве топлива. Поэтому температура на выходе реактора вторичного риформинга обычно ниже температуры в традиционном агрегате аммиака более чем на 100 °С, а тепловая нагрузка и температура газа на выходе печи первичного риформинга существенно ниже. Поскольку на выходе реактора вторичного риформинга допускается более высокое содержание метана, сырьевая смесь для печи первичного риформинга может иметь более низкое соотношение пар/углерод, чем при использовании традиционной технологии. Более низкое соотношение пар/углерод повышает экспорт пара СД за технологические границы, что значительно повышает эффективность агрегата. Полное удаление всех следов воды и оксида углерода продлевает срок службы катализатора синтеза.

Еще одним преимуществом технологии Purifier™ является обеспечение стабильности работы агрегата за счет разделения отделений газоподготовки и синтеза. Во-первых, это позволяет установить в цикле синтеза соотношение водород/азот независимо от работы реактора вторичного риформинга. Во-вторых, это обеспечивает эффективное решение любых проблем или сбоев в отделении газоподготовки. Например, в тех случаях, когда пропуск CO или CO₂ превышает расчетное значение, CO и CO₂ конвертируются в метан в метанаторе, который затем полностью удаляется в отделении Purifier™. Это не ухудшит работу цикла синтеза.

Традиционная технология производства аммиака не обладает вышеописанными возможностями. Например, для поддержания соотношения водород/азот в ABC, равного 3:1, необходимо тщательное регулирование расхода технологического воздуха в отделении газоподготовки. Кроме того, в случае повышенного проскока CO или CO₂ для поддержания расчетного уровня инертных в цикле синтеза потребуется увеличение расхода продувки. И, наконец, система Purifier™ работает также как установка разделения продувочного газа, так как весь продувочный газ из цикла синтеза рециркулируется в данную установку для выделения водорода. Продувочный газ из других существующих агрегатов аммиака в пределах комплекса также может быть обработан в данной установке для повышения выработки аммиака с минимальными капиталовложениями.

В долгосрочной перспективе с окончанием срока служб различных катализаторов (например, НТК) содержание CH₄ в газе на выходе метанатора будет постоянно расти. В традиционных технологиях придется пойти на снижение выработки аммиака или же остановить процесс для замены катализатора. Но агрегат Purifier™ выдерживает повышение содержания CH₄ в газе на вы-

ходе метанатора, поскольку CH_4 удаляется в криогенной установке. Это обеспечивает гибкость при планировании останова для замены катализатора.

1.7. Эффективный цикл синтеза компании KBR

Так как свежая АВС после очистки в отделении Purifier™ не содержит оксидов углерода и воды, которые отравляют катализатор синтеза, он может направляться непосредственно в конвертер вместе с циркуляционным газом. Данная технологическая схема обладает двумя преимуществами.

Во-первых, требования к охлаждению будут ниже, чем в других схемах, в которых АВС, содержащая влагу, смешивается с потоком, выходящим из конвертера, и проходит по линии охлаждения перед подачей в конвертер.

Во-вторых, производительность конвертера аммиака увеличивается за счет более низкого содержания аммиака в сырье, полученном при смешении свежей АВС, не содержащей аммиак, с циркуляционным газом. Низкий уровень инертных веществ в свежей АВС также обеспечивает возможность работы цикла синтеза при более низком давлении для заданного уровня охлаждения, что снижает энергопотребление компрессора синтез-газа. Согласно технологической схеме синтеза KBR синтез аммиака выполняется в одном горизонтальном конвертере с тремя катализаторными полками (рис. 3).

Система охлаждения в цикле синтеза использует объединенный аммиачный испаритель (рис. 4). Данный аппарат устанавливается вместо нескольких аммиачных испарителей и теплообменника циркуляции, не используя при этом дорогостоящие трубопроводы и арматуру высокого давления и существенно снижая перепад давления по сравнению с суммарным перепадом давления отдельных аммиачных испарителей.



Рис. 3. Горизонтальный конвертер синтеза аммиака KBR



Рис. 4. Объединенный аммиачный испаритель KBR

Главной идеей этого аппарата является использование соосных труб и межтрубного пространства, разделенного перегородками на секции, для замены нескольких устройств одним. Поток из конвертера проходит через кольцевое пространство соосных труб, а циркуляционный газ проходит через внутренние трубы. В межтрубном пространстве четырех секций происходит кипение аммиачного хладагента при четырех различных значениях температуры и давления. Таким образом, поток из конвертера одновременно охлаждается двумя средами: циркуляционным газом и аммиачным хладагентом.

Из-за высокой чистоты ABC в цикле синтеза, поступающего из отделения Purifier, срок службы катализатора синтеза аммиака составляет около 20 лет. Для сравнения в традиционном цикле синтеза он составляет около 10 лет. В промышленных агрегатах аммиака, построенных по технологии Purifier™, катализаторы обычно имеют более высокий срок службы.

В цикле синтеза также вырабатывается пар высокого давления, что улучшает общую интеграцию тепла и повышает энергоэффективность за счет экспорта пара за пределы границ агрегата аммиака.

1.8. Энергопотребление и надежность

Решения, применяемые в технологии Purifier™, позволяют добиться минимального энергопотребления на тонну продукта. Начиная с 2003 года флагманом KBR был агрегат аммиака, построенный для китайской компании CNOOC, с удельным энергопотреблением 6.49 Гкал/т. В 2019 г. в Индии был пущен агрегат аммиака CFCL-3 с удельным энергопотреблением 6.29 Гкал/т, что является минимальным зафиксированным удельным энергопотреблением и не может быть достигнуто другими технологиями.

Схема Purifier™ гарантирует безопасность, так как не использует опасные технологические решения, такие как кислородный автотермический риформинг (АТР), который, как случилось, снижал безопасность установок, приводя к инцидентам, вызванным неправильным обращением с кислородом или неисправностями в работе кислородного компрессора и насосов. Коэффициент использования для агрегатов аммиака KBR Purifier™ достигает 1400 дней непрерывной эксплуатации без потери производства!

2. Технология производства аммиака Ammonia 6000™

Процесс производства аммиака KBR Ammonia 6000™ с производительности в одну линию до 6000 т/сутки, основан на лицензионной технологии KBR Purifier™ и использует проверенную и надежную схему, которая используется уже на построенных агрегатах аммиака в одну линию (рис. 5).

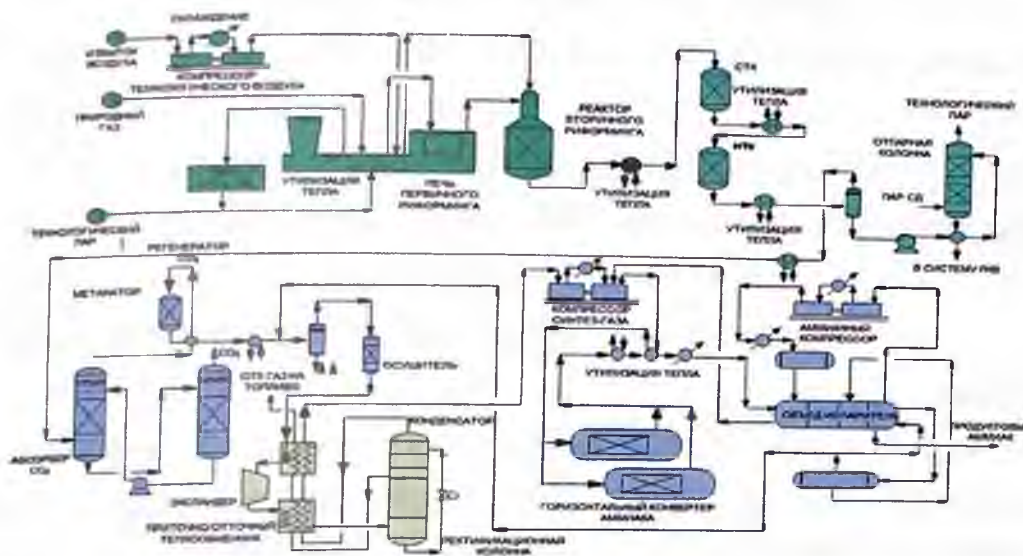


Рис. 5. Схема производства аммиака KBR Ammonia 6000™

К факторам, снижающим капитальные и операционные затраты относятся:

- Отсутствие опасного кислородного АТР
- Отсутствие дорогостоящей установки разделения воздуха или азотной промывки

Все компоненты агрегата аммиака Ammonia 6000™ с производительностью 6000 т/сут, основаны на хорошо проверенных технологических решениях по обслуживанию, сложности и размеру. Для отделения газоподготовки давление на выходе труб печи реформинга повышено до 55 кг/см^2 (абс.), для цикла синтеза давление на выходе конвертера – до 165 кг/см^2 (абс.). Все технологическое оборудование, предлагаемое для агрегата аммиака Purifier™

fier™ с производительностью 6000 т/сутки, располагается в одну линию за исключением конвертера синтеза аммиака, для которого предполагается параллельная работа двух аппаратов, то есть:

- В технологии аммиака Ammonia 6000™ используется одна печь первичного риформинга с потолочным обогревом, размер которой не является ограничением, в отличие от конкурирующих технологий, которые вынуждены использовать АТР для снятия этих ограничений. Печь первичного риформинга для 6000 т/сутки имеет 10 рядов с 520 трубами. Следует отметить, что в крупнейшей печи риформинга KBR, построенной для установки производства метанола в конце 1980-х, установлено 936 катализаторных, таким образом решение хорошо проверено.

- Один реактор вторичного риформинга без металлической горелки.

- Один котел-утилизатор. Котел-утилизатор тепла риформинга для 6000 т/сутки основан на проприетарном проекте KBR. Это вертикальный аппарат с плавающей головкой со съемным трубным пучком. Данный проект использовался во всех крупнотоннажных агрегатах аммиака, построенных в последние годы, и имеет хорошо-проверенную историю высокой надежности и минимального времени простоя при замене трубного пучка. Котел имеет длину, аналогичную котлам других крупнотоннажных агрегатов и хорошо согласуется с возможностями изготовителей.

- По одному реактору средней и низкотемпературной конверсии CO.

- Один абсорбер CO₂, по одной колонне вскипания высокого и низкого давления и один регенератор.

- Один метанатор.

- Один блок Purifier™ – без установки разделения продувочных газов.

- Один цикл синтеза.

- По одному компрессору технологического воздуха, синтез-газа и аммиачному компрессору.
- Один объединенный испаритель.
- Все теплообменники по одному аппарату.
- Два конвертера аммиака. Размер и конструкция конвертера синтеза аммиака и соответствующих трубопроводов/клапанов высокого давления в цикле синтеза для производительности 6000 т/сутки точно соответствует агрегату 2700 т/сут, следовательно, оно хорошо проверено.
- Все технологические трубопроводы имеют стандартный размер, что для отделения газоподготовки не превышает 600#, для цикла синтеза не превышает 24 с 1500# и 600#.
- Размер площадки – 210 м×120 м.

Выводы

С 1960-х KBR лицензировала, спроектировала и построила более 235 агрегатов аммиака по всему миру, 39 из них основаны на технологии Purifier™, которая явилась прорывом в показателях работы и энергопотреблении. Технология KBR позволяет построить современный крупнотоннажный агрегат аммиака производительностью до 6000 т/сутки в одну линию на основе хорошо проверенных, надежных и эффективных решений. Технология KBR Ammonia 6000™ для агрегата аммиака 6000 т/сутки в одну линию:

- Основана на проверенной технологии Purifier™.
- Проверенная, надежная – коэффициент использования до 95%. Не использует кислородный АТР, установки разделения воздуха или азотной промывки, приводящие к снижению надежности.
- Низкое энергопотребление.
- Низкие капиталозатраты.

Технология аммиака KBR Purifier помогает собственникам агрегатов оставаться конкурентоспособными с увеличением производительности в одну линию до 6000 т/сутки с использованием преимуществ экономии масштаба, повышенной доходности и снижения стоимости производства на тонну производственного аммиака.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ ПО ТЕХНОЛОГИИ ФАСТ ИНЖИНИРИНГ

Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В.
(ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ»)

Термическое обезвреживание газовых выбросов и сточных вод, содержащих вредные токсичные вещества, широко применяется в промышленности.

Созданное ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» оборудование нового поколения – теплообменные и массообменные аппараты радиально-спирального типа, беспламенные горелки, а также способ эффективного сжигания топлива с поддержанием заданной адиабатической температуры горения, позволили разработать и реализовать в промышленности новые технологии утилизации и обезвреживания газовых выбросов и сточных вод, содержащих вредные вещества.

1. Термическое обезвреживание газовых выбросов, содержащих вредные токсичные вещества

Термическое обезвреживание вредных газовых выбросов путем их дожигания на факельных горелках широко применяется в промышленности [1].

Основные задачи установок дожига вредных газовых выбросов – минимизировать содержание вредных веществ в отходящих газах, сбрасываемых в окружающую среду, сократить потребление топлива, используемого для термического обезвреживания вредных веществ и обеспечить при этом надежность и безопасность проведения технологического процесса. В качестве топлива чаще всего используется природный газ или другие горючие углеводородные газы.

Иногда в состав установок термического обезвреживания га-

зовых выбросов включают теплообменники для утилизации тепла отходящих газов.

Для каждого конкретного случая подход к решению проблемы индивидуален и зависит от качественного и количественного содержания вредных веществ в отходящих газах, от выбранного процесса – окисления или восстановления вредных веществ.

При обработке дожиганием газов, содержащих вредные компоненты, не всегда можно обеспечить разрушение токсичных органических веществ. В реальных условиях при термическом обезвреживании органических соединений не удастся обеспечить абсолютно полное окисление исходных компонентов до практически безвредных углекислого газа (CO_2) и паров воды (H_2O). При низкой концентрации органических примесей в большом объеме воздуха применение этого метода затруднено.

Известно, что химические реакции окисления компонентов газовых выбросов значительно ускоряются с повышением температуры, однако повышение температуры выше 1100–1200 °С приводит к образованию оксидов углерода, оксидов азота и других вредных веществ [2]. При содержании в отходящих газах таких загрязнителей, как сера, фосфор, галогены, металлы и др., термическое обезвреживание при высоких температурах приводит к образованию в продуктах сгорания высокотоксичных соединений. При этом, чем выше температура, тем больше образуется высокотоксичных соединений.

Использование созданных ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» оборудования нового поколения: теплообменных аппаратов радиально-спирального типа [3], беспламенных горелок [2], а также способа эффективного сжигания топлива с поддержанием заданной адиабатической температуры горения позволило разработать и реализовать в промышленности новую технологию термического обезвреживания горючих газовых выбросов.

Установка обезвреживания газовых выбросов от вредных веществ, выделяющихся из шахтной электропечи при термической обработке заготовок тормозных дисков была создана для снижения содержания вредных веществ (сажа, возгоны каменноугольного пека, бензапирен, NOX, CO и др.) в газах, сбрасываемых в окружающую среду.

Процесс термической обработки заготовок в шахтной электропечи является периодическим и продолжается примерно 48 часов.

В печь закладываются заготовки, нагреваются в заданном температурном режиме до 900 °С.

В начале и в конце процесса нагрева в печь подается инертный газ (азот) для предотвращения возгорания каменноугольного пека.

При 350 °С из каменноугольного пека начинают выделяться газы: CH₄, C₂H₆, C₂H₄, CO, H₂S и др. Максимальное выделение газов происходит при температуре 500 °С.

При температуре 450 °С из пека начинают выделяться смолистые вещества. Максимальное выделение при температуре от 500 °С до 750 °С.

Одновременно со смолистыми веществами выделяются полиароматические углеводороды (ПАУ), в том числе и бензапирен. ПАУ продолжают выделяться и при температурах выше 750 °С.

Патрубок, через который выводятся из электропечи выделяющиеся газы, размещен на верхней крышке печи. При загрузке печи заготовками и выгрузке термообработанных заготовок крышка печи поднимается и отводится в сторону. К патрубку вывода газов из электропечи подведен топливный газ, который зажигается на факельной горелке при начале работы печи. Факельные горелки зажигают газ, выделяющийся из печи, который горит под зонтом вытяжной вентиляции (рис. 1).



Рис. 1. Традиционное сжигание газовых выбросов после электропечи термической обработки заготовок

Многолетняя эксплуатация такой установки дожига вредных веществ показала ее низкую эффективность. Количественное содержание вредных веществ в сбрасываемом газе значительно превышало ПДК.

Характерной особенностью процесса термической обработки заготовок тормозных дисков является то, что по мере повышения температуры в печи изменяется количество и состав выделяемых газов и смолистых веществ.

Принципиальная технологическая схема установки термического обезвреживания газовых выбросов, выделяющихся из электропечи, по технологии ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® представлена на рис. 2.

Перед подачей выделяемых из электропечи газов и смолистых веществ на установку очистки газовых выбросов проводится разогрев беспламенной горелки (рис. 3) до температуры 500–600 °С. Разогрев горелки осуществляется продуктами сгорания, получаемыми при сжигании топливного газа (пропан-бутановая смесь

или природный газ) на факельной горелке. Температура продуктов сгорания после факельной горелки поддерживается не более 700–800 °С путем регулирования подачи избыточного воздуха.

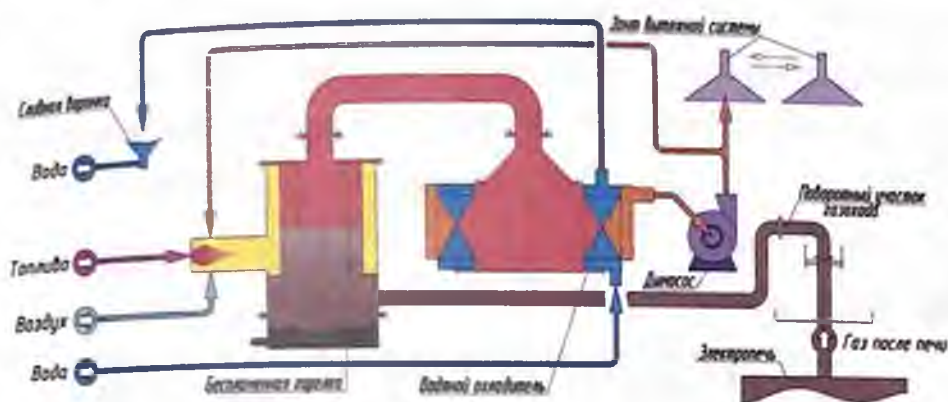


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема установки термического обезвреживания газовых выбросов выделяющихся из шахтной электропечи

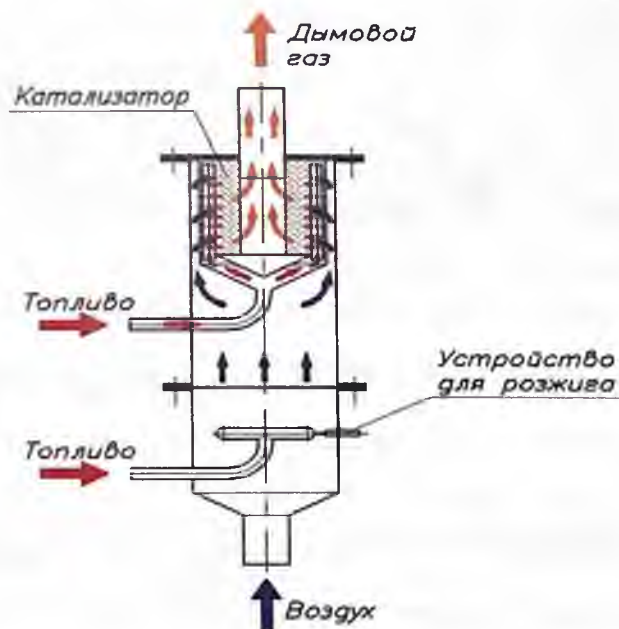


Рис. 3. Схема беспламенной горелки конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ®

При разогреве беспламенной горелки и достижении требуемой температуры газа после нее, на патрубок вывода из электропечи выделяющихся газов опускается поворотный участок газо-

хода и выделяющиеся из электропечи газы и пары смолистых веществ по наклонному поворотному участку газохода поступают в нижнюю часть беспламенной горелки (рис. 4). При прохождении газов по газоходу происходит конденсация смолистых веществ, содержащихся в газе, которые собираются в поддоне нижней части беспламенной горелки, а газообразные компоненты, подлежащие сжиганию, равномерно распределяются по аксиальным, заполненным зернистым материалом спиралеобразным каналам беспламенной горелки.



Рис. 4. Термическое обезвреживание выбросов после электропечи по технологии ФАСТ ИНЖИНИРИНГ®

В эти же каналы также подается и равномерно распределяется воздух (окислитель). Дожигаемый газ и воздух смешиваются и сжигаются в свободном пространстве зернистого материала при температуре 600–1000 °С. Поддержание допустимой адиабатической температуры горения не выше 900–1000 °С, осуществляется путем разбавления воздуха, подаваемого на горелку, отходящими дымовыми газами, то есть снижением концентрации кислорода в окислителе [2] (рис. 5).

На патрубке вывода из электропечи выделяющихся газов поддерживается избыточное давление 0–2 мм водяного столба путем изменения оборотов дымососа преобразователем частоты тока.

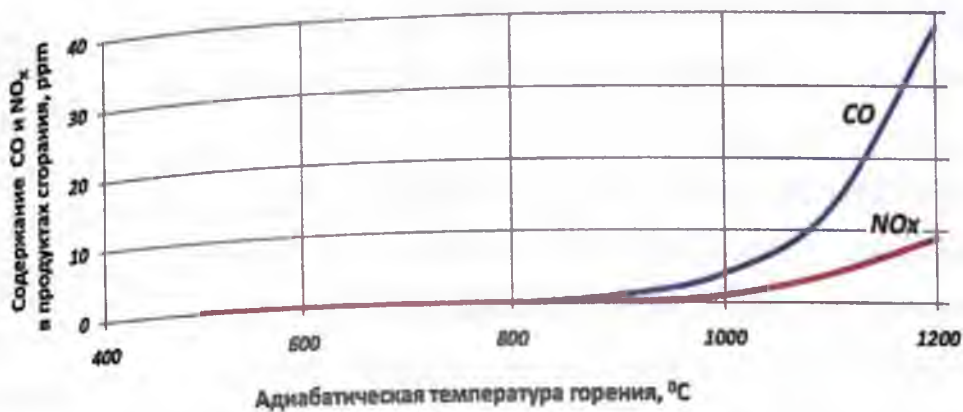


Рис. 5. Зависимость количества выбросов CO и NO_x в продуктах сгорания от адиабатической температуры горения 1 м³ природного газа

После горелки теплота продуктов сгорания утилизируется в водяном охладителе для нагрева теплофикационной воды, а охлажденные и обезвреженные газовые выбросы поступают на дымосос и выбрасываются в зонт вытяжной вентиляционной системы.

Собранные в поддоне смолистые вещества после завершения полного цикла термической обработки заготовок сливаются из поддона в накопительную емкость и направляются на утилизацию.

Выполненные анализы газовых выбросов перед зонтом вытяжной вентиляции показали практически полное отсутствие в них вредных веществ.

2. Термическое обезвреживание промышленных и бытовых стоков

Способ термического обезвреживания промышленных и бытовых сточных вод, загрязненных вредными веществами, имеет широкое распространение [4].

Концентрирование и очистка сточных вод проводится с целью минимизации выбросов в окружающую среду вредных веществ, содержащихся в этих стоках, а также извлечения и утилизации

растворенных компонентов и твердых суспендированных включений, содержащихся в сточной воде. В зависимости от технологического процесса образования сточных вод, они всегда индивидуальны по своему составу, содержанию растворенных и суспендированных включений и требуют индивидуального подхода для решения вопросов их утилизации.

Одним из способов оценки эффективности технологии концентрирования и очистки сточных вод является отношение объема сточных вод, подаваемых на концентрирование, к объему остатка. При этом важным также являются удельные затраты энергии и количественное снижение содержания вредных веществ, сбрасываемых в окружающую среду. В качестве теплоносителя, могут быть использованы разные источники тепла, например, продукты сгорания, получаемые при сжигании топлива в печах, в камерах сгорания, на факельных горелках, сбросные газы после двигателей внутреннего сгорания или газовых турбин и т.д.

При термическом обезвреживании стоков известно множество способов передачи тепла от теплоносителя к испаряемой жидкости. Наиболее широкое распространение получил способ прямой передачи тепла от теплоносителя к испаряемой жидкости, при котором греющая среда приводится в непосредственное соприкосновение с этой жидкостью.

Особенно важным является решение экологических проблем при утилизации стоков в районах крайнего севера и Арктической зоны. Так, например, при добыче природного газа по мере разработки месторождений происходит обводнение скважин и увеличивается объем промышленных сточных вод, содержащих растворенные соли, метанол, суспендированные твердые частицы и др., подлежащие утилизации. Традиционно утилизация стоков производится термическим обезвреживанием их на горизонталь-

ных факельных установках, в инсинераторах или путем закачки стоков в пласт после их предварительной очистки и обезвреживания.

При термическом обезвреживании стоков на горизонтальных факельных установках летучие компоненты и вода испаряются, а содержащиеся в них твердые включения и растворенные соли рассеиваются в окружающей среде и выпадают на поверхности почвы и водоемов, загрязняя их.

Метод утилизации стоков на горизонтальных факельных установках прост в эксплуатации, но требует значительного потребления топливного газа, примерно 350 м^3 природного газа на 1 м^3 утилизируемых стоков.

Метод утилизации стоков в инсинераторах несколько снижает потребление топливного газа, уменьшает вредное воздействие на окружающую среду, но более капиталоемкий и требует больших затрат на обслуживание.

Метод утилизации стоков закачкой их в пласт экологически чистый, но капиталоемкий, требует больших затрат на обслуживание и значительных затрат на предварительную очистку стоков.

По мере выработки месторождений и обводнения скважин наблюдается устойчивая тенденция роста количества загрязненных сточных вод. Одновременно растут затраты на их утилизацию.

Анализ существующих технологий и применяемого оборудования для утилизации промышленных стоков показывает, что стоимость установок, энергетические затраты, затраты на обслуживание остаются высокими, а экологическая эффективность традиционно применяемых технологий остается низкой.

Созданные ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» массообменные аппараты нового поколения, беспламенные горелки позволили разработать эффективную технологию термического обезврежи-

вания промышленных и бытовых сточных вод, загрязненных вредными веществами.

Впервые массообменный аппарат конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® [5] был применен для очистки газовых выбросов после плавильной электропечи «Свиндл» на комбинате «Североникель» в 1993 году. Газовые выбросы содержали кислые газы (CO , NO_x , SO_2), твердые частицы тяжелых металлов (Ni , Cu , Ag , Au , Pd , Co) и др. Очистка и обезвреживание отходящего газа осуществлялись в пенном режиме, создаваемом кинетической энергией газа, проходящего через слой жидкости, расположенный над специальной решеткой. Образующаяся сильно подвижная нестабильная пена обеспечивала развитую поверхность контакта газовой и жидкой фаз, что создавало хорошие условия для процесса массообмена. В качестве рабочей жидкости использовалась вода. Для нейтрализации кислых газов в аппарат периодически дозировалась сода. Твердые частицы, имеющиеся в газе, смачивались, осаждались в нижней части аппарата и периодически, по мере накопления, выводились из аппарата на утилизацию. В процессе плавки температура газа, подаваемая в аппарат, повышалась от 20 до 300 °С, при этом из рабочей жидкости испарялась часть воды. Для поддержания уровня рабочей жидкости в аппарате из заводских сетей подавались сточные воды, подлежащие утилизации. Установка работает в периодическом режиме, только во время процесса плавки и не требует обслуживания при эксплуатации. Созданная установка очистки газовых выбросов обеспечивает глубокую очистку газа от вредных веществ, улавливает ценные металлы, и сегодня, после 26 лет с ввода в эксплуатацию, продолжает успешно работать на ПАО ГМК «Норильский никель».

Накопленный опыт эксплуатации установки очистки газовых выбросов используется при разработке новых технологий и тех-

нических решений обезвреживания газовых выбросов и сточных вод, содержащих вредные вещества.

На рисунке 6 представлена принципиальная технологическая схема установки термического обезвреживания сточных вод при добыче природного газа в районах Арктической зоны.

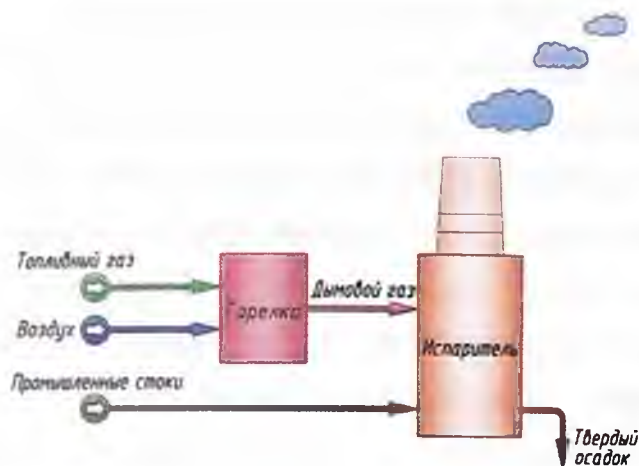


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема установки термического обезвреживания сточных вод при добыче природного газа в районах Арктической зоны

Топливный газ и воздух поступают на беспламенную горелку [2]. В качестве топливного газа может быть использован природный газ или любой другой углеводородный газ. Продукты сгорания (дымовой газ) после горелки с температурой 700–1000 °С поступают в испаритель, туда же поступают стоки, подлежащие утилизации. В качестве испарителя используется созданный ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» и многие годы успешно работающий в промышленности массообменный аппарат нового поколения [5]. В испарителе автоматически поддерживается установленный уровень стоков. За счет тепла, вносимого в испаритель дымовым газом, пенного режима, обеспечивающего хороший контакт дымового газа и сточных вод, происходит испарение воды и летучих компонентов, а также частичное разложение и окисление органических соединений имеющихся в сточной воде. Одновременно

при испарении воды проходит процесс повышения концентрации и перенасыщения растворенных в стоках солей, которые вместе с твердыми частицами, содержащимися в стоках, выпадают в осадок и периодически выводятся из нижней части испарителя для вывоза на полигон буровых отходов.

Новая технология утилизации промышленных стоков успешно опробована на лабораторной установке (рис. 7). Испытания лабораторной установки, в том числе на образцах реальных стоков, показали высокую эффективность разработанной технологии, а также работоспособность и надежность применяемого оборудования и управления технологическим процессом. При этом наряду с решением экологических проблем, новое техническое решение обеспечивает значительное сокращение потребления топливного газа примерно в 3–4 раза, а также высокую надежность при эксплуатации.



Рис. 7. Лабораторная установка термического обезвреживания сточных вод в процессе проведения испытаний

Снижение количества потребляемого топливного газа достигается за счет практически полного использования высокотемпературного потенциала тепла дымовых газов. Выброс дымового газа, паров воды и летучих веществ в атмосферу осуществляется при температуре не более 160 °С.

Потери тепла зависят только от качества теплоизоляции наружных поверхностей горелки, горячего трубопровода от горелки до испарителя и самого испарителя. Потери тепла также зависят от температуры окружающей среды, в том числе времени года и др. При этом расход природного газа на испарение 1 тонны стоков составит не более 80–100 м³.

Производство инновационного оборудования нового поколения по лицензии ООО «ФАСТ ИНЖИНИРИНГ» освоено рядом машиностроительных заводов РФ.

Список использованных источников

1. Кофман Д.И., Востриков М.М. Термическое уничтожение и обезвреживание отходов. – СПб.: НПО «Профессионал», 2013 – 340 с.
2. Астановский Д.Л., Астановский Л.З., Кустов П.В. Каталитическое окисление природного газа с применением беспламенных горелок новой конструкции // Катализ в промышленности. – 2013. – №1. – С. 34–39.
3. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Теплообменные аппараты радиально-спирального типа конструкции ФАСТ ИНЖИНИРИНГ® // ХИМАГРЕГАТЫ. – 2015. – №4(32). – С. 22–25.
4. Обезвреживание отходов термическим способом (сжигание отходов). Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. – М: Бюро НДТ, 2015. – 258 с.
5. Астановский Д.Л., Астановский Л.З. Высокоэффективный аппарат для очистки газа // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2003. – №8. – 36 с.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РЕАЛИЗАЦИИ КОМПЛЕКСА НПИНХЗ АО «ТАНЕКО»

И.И. Салахов (АО «ТАНЕКО»)

В 2005 году компания «Татнефть» при поддержке правительств Российской Федерации и Республики Татарстан начала реализацию крупнейшего в современной России проекта «Комплекс нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов в г. Нижнекамск» (НПиНХЗ), нацеленного на производство высоколиквидных и экологичных продуктов глубокой переработки нефти.

Уже в 2010 году компания приступила к пусконаладочным работам и обеспечила ввод в эксплуатацию мощностей первой очереди Комплекса по переработке 7 млн. тонн/год нефти, и в следующие 8 лет был реализован целый ряд проектов, в том числе пуск современной установки гидрокрекинга, установок замедленного коксования, гидроочистки средних дистиллятов, что позволило к настоящему времени обеспечить глубину переработки нефти 99,2 % и выход светлых нефтепродуктов 87 %. На Комплексе АО «ТАНЕКО» переработано свыше 56 млн. тонн нефти.

Компания «Татнефть» стала пионером в новейшей истории России, построив с чистого листа нефтеперерабатывающий комплекс в Нижнекамске. С самого начала реализации проекта «Комплекс нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов» АО «ТАНЕКО» был выбран курс на сотрудничество с российскими проектными институтами, предприятиями крупного и тяжелого машиностроения, строительными организациями. При реализации проекта компания «Татнефть» активно сотрудничала также с ведущими мировыми лицензиарами технологических процессов по переработке нефти.

Но реализация проекта столкнулась с суровой реальностью,

так как на всем постсоветском пространстве практически тридцать лет не строились НПЗ, соответственно, был утерян богатый опыт управления крупными промышленными проектами и подготовки документации. За это время в проектных институтах люди забыли, как это делается, практически не осталось высококвалифицированных специалистов, имеющих опыт реализации подобных масштабных проектов. В настоящую эпопею превратилась кампания по выбору технологий, подрядчиков, изготовителей оборудования.

Реализация масштабного инвестиционного проекта ТАНЕКО подстегнула к развитию целый ряд смежных отраслей промышленности страны. Это ярко проявилось уже на стадии разработки рабочей документации, выполненной силами более 20 российских проектных организаций под руководством ОАО «ВНИПИНефть». При проектировании впервые в российской практике были применены специальные технические условия, интегрирующие лучший мировой и отечественный опыт. Во многом благодаря «Татнефти» возрождались к жизни профильные проектные институты. Сотни молодых проектировщиков были приняты на работу и обучены современным методам проектирования. Они прошли серьезную школу в ходе реализации проекта «ТАНЕКО», а теперь их профессионализм востребован на других промышленных объектах, реализующихся в стране.

Строительство «ТАНЕКО» – это новый вызов для машиностроительных предприятий России. Выполняя заказы для «ТАНЕКО», российские машиностроительные предприятия получили бесценный опыт создания конкурентоспособной продукции для нефтегазохимического комплекса России. Реальный пример вклада предприятия в развитие российских технологий – размещение заказа на изготовление реактора гидрокрекинга на Ижорском заводе атомного машиностроения, который на тот момент находил-

ся в упадке. Сегодня завод эти реакторы (и не только для гидрокрекинга) поставил на поток, а ранее Россия никогда не делала реакторы для гидрокрекинга – их всегда заказывали на Западе.

Реализация проекта «ТАНЕКО» помогла российским машиностроителям выйти на качественно новый уровень работы и приблизиться к мировым требованиям. В перечне поставщиков оборудования для АО «ТАНЕКО» такие компании как Группа ОМЗ, «Волгограднефтемаш», «Атоммаш», «Уралхиммаш», «Казанькомпрессормаш», БМЗ – всего более двух тысяч компаний. В структуре самой компании «Татнефть» появились предприятия, специализирующиеся на производстве сложного высокотехнологичного оборудования – Бугульминский механический завод и ЗАО «Ярполимермаш–Татнефть».

Все это говорит о том, что наш проект поднял на новый уровень многие предприятия машиностроения, проектную науку, в том числе и исследования.

Реализация проекта «с нуля» способствовала полноценной загрузке бетонных заводов, наращиванию мощностей заводов по производству металлоконструкций, расширению парка крановой и такелажной техники, показала готовность к работе на подобных проектах отечественных строителей, ежедневная численность которых в определенные периоды на площадке достигала до 10 тысяч человек. Ежемесячное освоение строительно-монтажных работ составляло до трех миллиардов рублей.

В процессе сложнейшей и напряженной работы по реализации первой очереди комплекса НПХЗ, специалисты «Татнефти», «ТАНЕКО», отечественные подрядные организации взаимодействовали с зарубежными инжиниринговыми компаниями и перенимали их опыт. Одновременно «Татнефть» выстраивала собственную систему управления и контроля при реализации проекта. В итоге была сформирована эффективная команда, способная

решать масштабные задачи без привлечения иностранных партнеров. В составе компании была создана новая структура – Управление по реализации проектов строительства.

Проект ТАНЕКО является уникальным, успешным примером строительства новых технологических установок с соблюдением всех федеральных норм и правил безопасного осуществления соответствующих работ. Это стало возможным благодаря тесному сотрудничеству и взаимодействию на всех этапах реализации проекта с федеральными органами надзора, и в первую очередь, с федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору РФ.

Главной ценностью и составляющей успеха любого предприятия является высококвалифицированный персонал. Привлечение на начальном этапе опытных специалистов с других родственных предприятий, продуманная и целенаправленная работа по подготовке молодых специалистов, прежде всего, в республиканских ВУЗах и СУЗах, организация института наставничества совместно с выстраиванием отношений между работниками и работодателем на доверии с правильной мотивацией труда, позволили сформировать профессиональную команду специалистов и производственного персонала.

Успешное решение амбициозных задач в любой отрасли промышленного производства, в том числе в нефтепереработке и нефтехимии, невозможно без внедрения цифровых технологий. В настоящее время в рамках исполнения ИТ-проектов на АО «ТАНЕКО» совместно с компаниями ChemTech и Microsoft разработан цифровой двойник установки ЭЛОУ-АВТ-7 с целью анализа технологических режимов работы установки, а также на основе совместного решения с АО «Лаборатория Касперского» реализован пилотный проект цифрового двойника в части обеспечения кибербезопасности объектов нефтепереработки.

В процессе реализации проекта строительства НПИНХЗ АО «ТАНЕКО» в общую концепцию развития вносились корректировки с учетом налогового регулирования в нефтяной и нефтеперерабатывающей отрасли со стороны государства.

С учетом начатого в 2011 году налогового маневра, известного вначале как система «60-66-90-100», а позже получившее название «большой налоговый маневр», была пересмотрена очередность строительства и ввода в эксплуатацию отдельных установок комплекса. Если концепция 2010 года предполагала первоочередное строительство установок гидроочистки нефти и средних дистиллятов, то уже в 2012 году концепция была пересмотрена в сторону увеличения глубины переработки нефти – было принято решение о первоочередном строительстве установок гидрокрекинга вакуумного газойля и установки замедленного коксования. Это позволило увеличить выход светлых нефтепродуктов до 87 %, исключить из продуктовой корзины темные нефтепродукты – вакуумный газойль и мазут.

Поэтапная реализация проекта ТАНЕКО, рассматриваемая в едином контексте развития всего нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан, имела и имеет синергетический эффект на развитие смежных отраслей промышленности Республики и России на всех этапах реализации проекта – как на стадиях проектирования, строительства, так и на стадии эксплуатации нефтеперерабатывающих производств. Благодаря этому создается дополнительный прирост ВВП. Значительный синергетический эффект позволит получить дальнейшая интеграция нефтегазопереработки и нефтехимии, ориентированная на производство инновационных продуктов с более высокой добавленной стоимостью.

Компания Татнефть продолжает дальнейшую реализацию проекта ТАНЕКО. В ближайшей перспективе планируется ввод в эксплуатацию установки каталитического риформинга, заверше-

ние строительства и пуск установки первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ-6 второй очереди Комплекса с увеличением мощности по переработке сырой нефти до 14 млн. тонн в год, установки каталитического крекинга, комплекса получения ароматики, установки изодепарафинизации дизельного топлива и ряда других. Ведется строительство опытно-промышленной установки гидроконверсии гудрона мощностью 50 тыс. тонн/год по лицензированной российской технологии Института нефтехимического синтеза им. Н.В.Топчиева. Успешная реализация данного проекта позволит обеспечить переработку тяжелых нефтяных остатков и сверхвязких нефтей с долей конверсии более 93%.

По завершению реализации указанных проектов глубина переработки нефти превысит 99%, выход светлых нефтепродуктов достигнет 90%. Интегральный бюджетный эффект в горизонте планирования до 2030 года оценен в размере 1,7 трлн. руб. от первой очереди завода мощностью 7 млн. тонн и 2,8 трлн. руб. от комплекса на 14 млн. тонн.

МЕМБРАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ПРИМЕРАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ И КИСЛЫХ ГАЗОВ

В.И. Соломахин

Введение

Мембранное извлечение попутных газовых компонентов из природного газа характеризуется тем, что в газовом потоке с извлеченным целевым газом будет присутствовать определенная доля метана, что также характерно и для сорбционных методов очистки природного газа. Вынужденный отвод из конечного товарного продукта определенной части добытого метана даже в размере 0.10% масс от его исходного количества целесообразно рассматривать как негативный фактор, так как данное обстоятельство эквивалентно потенциальным энергетическим потерям в виду высокой теплотворной способности метана. Напомним, что низшая объемная теплота сгорания чистого метана при стандартных условиях (0.1013 МПа, 20 °С) составляет 33.43 ± 0.05 МДж/м³. Данная особенность требует не только извлечения целевой газовой компоненты из природного газа, но и последующего ее концентрирования. Для этой цели целесообразно в извлеченном газовом потоке минимизировать долю метана, тем самым поднять концентрацию извлеченной целевой газовой компоненты. Поэтому на практике встречаются как минимум двухступенчатые мембранные технологии газоразделения. В таких технологических решениях первая ступень отвечает за удаление целевой газовой компоненты из основного потока природного газа до требуемых остаточных значений, а вторая – за минимизацию доли метана в составе извлеченного газового потока первой ступени. При рассмотрении подобных задач, включая мембранное газоразделение,

требуется учитывать возможные потери углеводородного сырья, в мировой практике при технико-экономическом обосновании существует показатель – «methane loss».

Полупроницаемые полимерные мембраны характеризуются разной проницаемостью для газов при массопереносе через селективную поверхность мембраны (в основном это процессы сорбции – диффузии – десорбции) под действием движущей силы (градиент парциальных давлений относительно двух сторон мембраны). На этом основан принцип селективного разделения. По теоретическим и прикладным аспектам мембранного газоразделения можно рекомендовать монографии [1, 2]. В настоящей работе рассматриваются примеры мембранного способа извлечения гелия (He) из гелийсодержащего природного газа и удаления кислых компонентов (CO_2 и H_2S).

1. Извлечение гелия и получение гелиевого концентрата

Гелий, как инертный газ, не поддается, в отличие от кислых газов, химическому связыванию с целью извлечения из потока гелийсодержащего природного газа, поэтому для этих целей на практике используют весьма энергоемкие криогенные методы, включая каскадное захлаживание основного потока природного газа. Последние годы внедряются, как альтернатива, мембранные технологии извлечения гелия для получения гелиевого концентрата. В работе [3] подробно проанализированы и сопоставлены несколько вариантов двухступенчатых схем мембранного газоразделения по извлечению и концентрированию извлеченного гелия. Для сопоставительного анализа и упрощения трудоемких расчетов массопереноса газов через мембраны использовалась модель природного газа как бинарной газовой смеси (гелий + метан). На практике, такое моделирование дает достаточно близкие результаты с фактическими экспериментальными данными, а уже

для сравнительного анализа разных схемных решений они еще более точные, так как выражаются в относительных единицах, сглаживая характерную абсолютную погрешность. На рисунке 1 приведена одна из наиболее эффективных к применению технологических схем мембранного газоразделения.

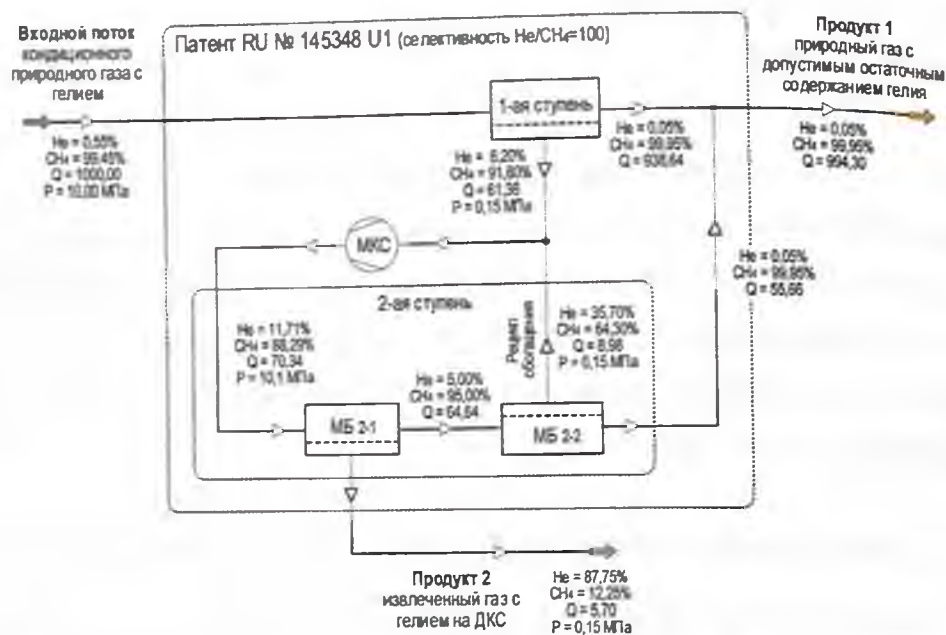


Рис. 1. Двухступенчатая технологическая блок-схема мембранного газоразделения с двумя стадиями извлечения гелия

Входной газовый поток условно принят бинарным, он состоит из 0.55% мол. гелия и 99.45% мол. метана при давлении $P = 10.0 \text{ МПа абс}$ – по аналогии с газом Чаяндинского месторождения. Наблюдаемая селективность используемых мембран по паре гелий – метан при рабочей температуре газа на уровне 40–50 °С и рабочем давлении принята равной 100. Конечное требование по остаточному содержанию гелия в подготовленном газе с выхода установки задано на уровне 0.05% мол. Низкое давление в пермеатных потоках (газы, прошедшие через мембраны) принималось равным 0.15 МПа абс. В расчетах мембранного газоразделения применялась модель идеального вытеснения проникающих газов без учета влияния концентрационной поля-

ризации и иных нелинейных эффектов. Расходы на схеме обозначены символом Q в условных единицах.

Ввиду хорошей селективности мембран по паре гелий – метан и при заданной входной концентрации гелия на 1-ой ступени, как показали расчеты, достаточен одностадийный процесс мембранного газоразделения (концентрация гелия снижается в 11 раз). Результат газоразделения на 1-ой ступени: извлеченный поток (пермеат) обогащен гелием и его концентрация уже составляет 8.20% моль, а очищенный газ, поступающий в Продукт 1, имеет заданную остаточную концентрацию гелия в 0.05% мол. Коэффициент деления потока на 1-ой ступени, определяемый как отношение проникшего потока к входному, составил примерно 6.14%.

В составе пермеата 1-ой ступени еще достаточное количество метана, но первая задача по извлечению гелия до заданной остаточной концентрации уже выполнена. Вторая задача решается с помощью 2-ой ступени, то есть необходимо вернуть как можно больше метана из состава пермеата 1-ой ступени обратно в товарный газ (на схеме в Продукт 1). Сначала необходимо использовать межступенчатую компрессорную станцию (МКС) для пермеата 1-ой ступени и поднять его давление до 10.1 МПа абс.

Отметим, что для мембранного газоразделения требуется отсутствие капельной жидкости в газовом потоке на входе в мембранные модули. Желательно иметь резерв по точке росы газового потока не менее 15 °С к температуре эксплуатации мембранного оборудования (резерв – до начала конденсации в первую очередь водяных паров). В большинстве применяемых мембран селективность паров воды к метану очень высокая (бывает более 1000). Поэтому пермеат 1-ой ступени может иметь повышенную влажность, а в процессе компримирования на МКС высока вероятность выпадения капельной жидкости. Как технологически мож-

но обезопасить работу 2-ой ступени мембранного газоразделения от попадания капельной влаги и обеспечить резерв по точке росы показано в [4], где более детально представлена рассматриваемая технологическая блок-схема.

Пермеат 1-ой ступени с добавлением обогащающего циркулирующего потока после сжатия и подготовки по влажности поступает на 2-ую ступень мембранного газоразделения с концентрацией гелия 11.71% мол. Задаем аналогичные конечные требования к остаточной концентрации гелия на выходе товарного газа в размере 0.05% мол. Таким образом, необходимо снизить концентрацию гелия уже в 234 раза, что для одностадийного процесса в принципе будет трудно выполнимо. Как показали результаты расчетов, представленные на рисунке 1, наиболее оптимальным является двухстадийный процесс газоразделения на 2-ой ступени с обогащающим рециклом пермеата от второй стадии газоразделения (на схеме – мембранный блок МБ2-2). Когда заданы начальные и конечные условия по концентрации гелия на 2-ой ступени, то единственным оптимизационным параметром остается промежуточная концентрация гелия между двумя стадиями. Как показали численные расчеты в работе [3], оптимальным значением промежуточной концентрации гелия для данной задачи является значение в $5 \pm 1\%$ моль. Таким образом, на первый мембранный блок МБ2-1 требование по снижению концентрации гелия меньше (площадь применяемых мембран меньше), а на второй мембранный блок МБ2-2 требование по снижению концентрации гелия больше. Пермеатный поток от МБ2-2 не выводится из установки, он циркулирует в системе, обогащая гелием поток, подаваемый на вход МКС и, соответственно, на вход МБ2-1. Пермеатный поток от МБ2-1 выводится из системы как Продукт 2.

Как видно, с помощью высокоселективных мембран и при оп-

тимальной технологической архитектуре вполне реально получать пермеатный поток 2-ой ступени (Продукт 2) с концентрацией гелия более 87% мол. Продукт 2 является гелиевым концентратом, и после компримирования на дожимной компрессорной станции (ДКС) может быть использован по разным назначениям. Отметим, что в Продукт 2 оценочно попало порядка 0.07% масс метана от его входного количества (реализован ресурсосберегающий фактор по метану), что повысило концентрацию извлеченного гелия до 87.75% мол.

В реальном гелийсодержащем природном газе, кроме гелиевой компоненты могут быть в определенных пропорциях другие не углеводородные газы, такие как азот, углекислый газ, сероводород и т.п. Одновременно извлечь азот из природного газа мембранами, выбранными для извлечения гелия, практически невозможно, так как у них обычно селективность по паре азот-метан достаточно низкая (как правило, не более 1.5). Кислые газы специальными полимерными мембранами можно удалять из природного газа, но с несколько меньшей эффективностью, чем гелий.

2. Удаление кислых компонентов (CO_2 и H_2S) из природного газа

Селективность промышленно доступных мембран кислых газов по отношению к метану более умеренная и может лежать в диапазоне 40 ± 10 . Приведем иллюстрацию для пары CO_2/CH_4 из работы [5].

На рисунке 2 приняты следующие обозначения: Alpha – селективность по паре CO_2/CH_4 ; P – проницаемость CO_2 . Точки на диаграмме – протестированные полимеры.

По паре $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ газоразделительные свойства для ряда полимеров (полиамиды, полиимиды и т.п.) достаточно похожи по га-

зоразделительным свойствам CO_2/CH_4 , поэтому далее можно рассматривать задачи только для удаления углекислого газа. Предполагаем, что применяемые полимеры химически стойки к кислым газам и отсутствуют значимые эффекты пластификации полимера в кислой среде, что в ряде случаев важно на практике.

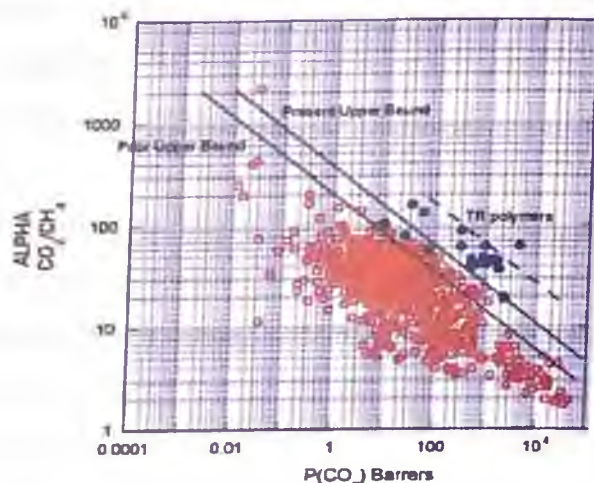


Рис. 2. Газоразделительные свойства ряда полимеров по паре CO_2/CH_4

Ожидаемый эффект по снижению концентрации кислых газов на первой ступени газоразделения в одну стадию составит порядка 5 ± 1 , что объясняется несколько меньшей эффективностью, чем при извлечении гелия. Но и входная концентрация кислых газов может быть намного выше, чем у гелия в составе гелийсодержащего газа. Поэтому степень концентрирования извлеченного углекислого газа может достигать высоких значений.

В основном существует два класса прикладных задач исходя из конечных требований по остаточному содержанию CO_2 :

- 1) для задач подготовки природного газа к транспорту (ТУ по СТО Газпром 089-2010) – содержание CO_2 не должно превышать 2.5%;
- 2) для задач подготовки природного газа перед сжижением (производство СПГ) – требования уже могут быть на уровне нескольких ppm.

В первом случае при допустимом входном содержании сероводорода, но повышенном содержании CO_2 вполне можно обойтись чисто мембранной технологией. Обратным пересчетом можно оценить допустимую входную концентрацию CO_2 для одностадийного процесса газоразделения на первой ступени, которая не должна превышать 10% мол. (учтена возможность снижения концентрации не менее чем в 4 раза).

Приведем пример расчета мембранного процесса газоразделения для природного газа с содержанием CO_2 на уровне 6.16% мол. Такая входная концентрация CO_2 ранее исследовалась в одной из практических задач. Оценка делалась в приближении бинарного газа (углекислый газ + метан). Для минимизации капитальных вложений в мембранное оборудование, можно использовать разделение основного потока на два, направляя на мембранное газоразделение только одну часть потока ($Q = 1000$ в условных единицах) с усилением требования по остаточной концентрации CO_2 до 1.0% мол. Усиление требования использовалось для последующего объединения двух потоков:

- очищенной части потока на мембранной установке с остаточной концентрацией CO_2 в 1.0% мол;
- другой части потока, проходящего по байпасу с исходной концентрацией CO_2 в 6.16% мол.

Объединенный суммарный поток должен иметь концентрацию CO_2 , не превышающую нормативное значение в 2.5% мол.

Результаты расчетов для потока, направляемого на мембранную установку, с использованием двухступенчатой схемы, представлены на рис. 3. Схема аналогична варианту (рис. 1) для извлечения гелия.

В Продукт 2 оценочно попало порядка 0.06% масс метана от его входного количества (реализован ресурсосберегающий фактор по метану).

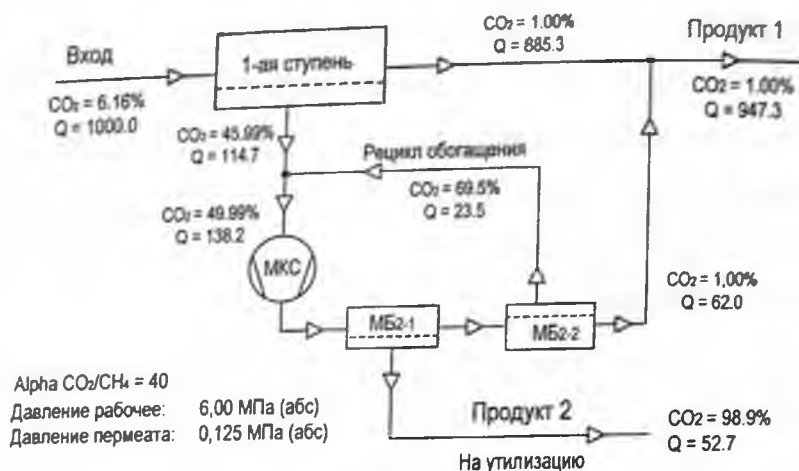


Рис. 3. Двухступенчатая технологическая блок-схема мембранного газоразделения с двумя стадиями извлечения CO_2 на 2-ой ступени

При более высоких входных концентрациях CO_2 (более 10% мол.) одностадийного процесса на первой ступени может оказаться недостаточно. В этом случае рекомендуется процесс из двух стадий на первой ступени, что снизит концентрацию CO_2 примерно в 20–30 раз.

Во втором случае, когда требуется подготовка природного газа перед сжижением, в ряде зарубежных стран рассматривается применение комбинированных технологических схем. В начале процесса ставится мембранная установка, которая удаляет не менее 80% масс кислых компонентов из природного газа. Финальная очистка делается аминовой технологией до требуемых остаточных концентраций CO_2 и H_2S . Такое решение, как минимум, существенно снижает количество требуемого амина, уменьшает весогабаритные показатели оборудования по его регенерации. Следовательно, так же значительно снижаются расходы тепла в установке регенерации и потери относительно летучего абсорбента. Вариант такой комбинированной технологической схемы представлен из работы [6] на рис. 4, для хемосорбции применяется раствор диэтаноламина (DEA).

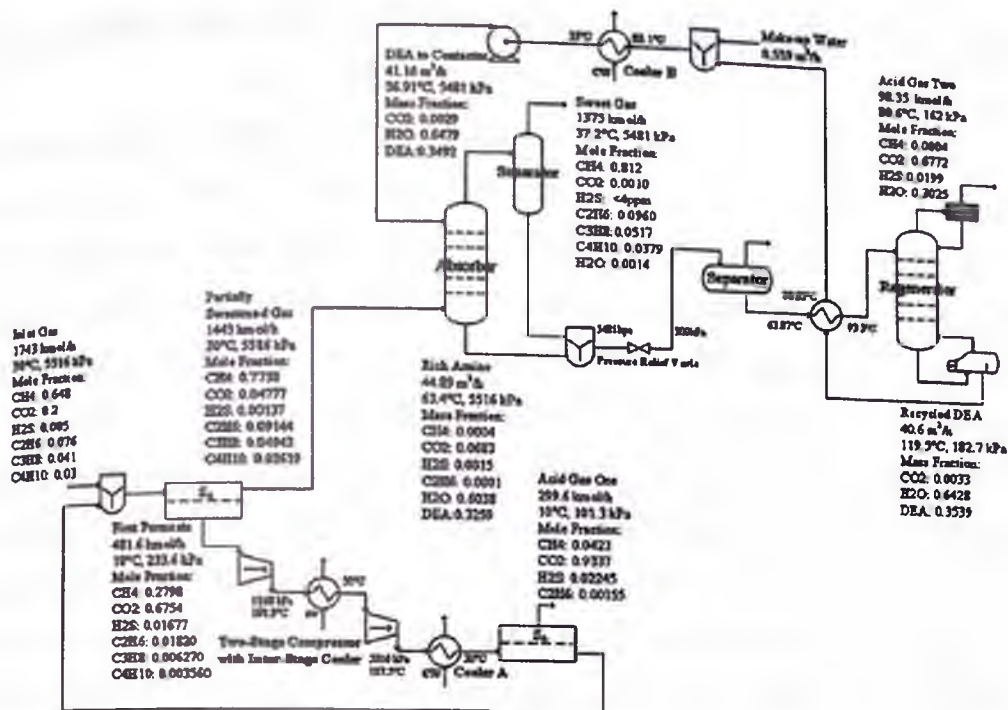


Рис. 4. Вариант комбинированной технологической схемы мембранного удаления кислых газов с финальной аминовой очисткой

Следует отметить, что в качестве головной мембранной установки использована двухступенчатая рециркуляционная схема с не самыми высокими показателями по газоразделению. Но тем не менее вся совокупная процедура по сочетанию двух разных технологий весьма показательна и интересна для практического внедрения.

Заключение

Следует отметить, что в настоящей статье приведены только некоторые перспективные примеры применения газоразделительных мембранных технологий, реально их гораздо больше. В отечественной практике для природного газа применение мембранных технологий или сочетание их с классическими технологиями газохимии весьма незначительное или практически отсутствует. В зарубежной же практике явно наблюдается активное

промышленное применение мембранных технологий с достаточно хорошими темпами за последние 30 лет.

Некоторые применения промышленных газоразделительных мембранных технологий в России практически делаются на импортной элементной базе. Связано это с отсутствием должного внимания и соответствующего финансирования. Поэтому недостаточно развивалась отечественная химия полимеров и исследовательские работы по определению их газоразделительных свойств, химической стойкости к агрессивным газам, прочностным характеристикам и по многим другим потребительским свойствам, включая возможность поиска и отработки оптимальной технологии формовки из перспективных полимеров перспективной мембранной продукции. Такую ситуацию рано или поздно придется поэтапно менять, если концепция по импортозамещению действительно станет на долгие годы базовой стратегией государственной экономической политики.

Список использованных источников

1. Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
2. *Richard W. Baker* Membrane technology and applications. Wiley; 3rd edition, 2012. – 590 p.
3. *Соломахин В.И.* Технологический способ оптимизации интегрального ресурсо- и энергосберегающего фактора в задаче мембранного извлечения гелия из подготовленного природного газа высокого давления. Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Том 9. – № 1. – С. 38–46
4. *Соломахин В.И.* Установка мембранного разделения газовой смеси высокого давления. Патент РФ на полезную модель № 145348. Оpubл. 20.09.2014 Бюл. – № 26.
5. *L.M. Robeson.* The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science* 320 (2008) 390–400.
6. *Niu M.W., Rangaiah G.P.* Retrofitting amine absorption process for natural gas sweetening via hybridization with membrane separation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 29 (2014) 221–230.

ЛАЗЕРНОЕ СКАНИРОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В РЕЖИМЕ ОНЛАЙН

И.В. Шабельников

Введение. Принцип лазерного спектрального сканирования сложнокомпонентных (композитных) материалов и газовых смесей основан на направленном лазерном возбуждении электронов в атомных оболочках вещества в соответствии с излучаемой лазером частотой. Батарея лазеров с разной частотой излучения позволяет направленно оценивать те или иные молекулярно-химические особенности материала в определённом лазерном пространстве, лазерной матрице. Иначе говоря, разносторонняя, вернее, разночастотная подсветка смеси газов позволяет учитывать газы, по-разному реагирующие на ту или иную частоту их облучения. Подобно тому, как формируется объёмное стереоскопическое представление об объекте, так и здесь параллельная матричная обработка оцифрованных спектров даёт объёмную спектральную картину этого материала, своеобразный спектральный код идентификации (КИ) материала. Код идентификации, внесённый в общую базу данных по принципу НЕЙРОСЕТИ позволяет с 99,9%-ной вероятностью выделять тот или иной материал или его компонент из всего объёма других материалов (подобно тому, как программы, основанные на нейросети, выделяют лицо человека в толпе). Более того, наличие в базе НЕЙРОСЕТИ спектрографических данных о нежелательных компонентах смеси (по степени корреляции с основными компонентами смеси) помогает количественно оценить содержание этих компонентов в данной смеси.

Оптическая плотность и интенсивность вторичного излучения, как «камень преткновения» в рассмотрении света.

В соответствии с квантовой и волновой теорией света существ-

вует и два различных представления об оптической плотности материала.

В соответствии с квантовым подходом «оптическая плотность» это характеристика поглощения веществом кванта светового излучения независимо от частоты или длины волны этого излучения, то есть степень непрозрачности или степень пропускаемости излучения тем или иным материалом. Соответственно количественным показателем оптической плотности является десятичный логарифм отношения потока излучения, падающего на объект, к потоку излучения, прошедшего через него (отразившегося от него). При таком подходе ни о каких характеристиках самого проходящего через материал излучения, кроме его интенсивности, речи не идет.

Другой волновой подход к «оптической плотности», как прозрачности материала, прямого отношения не имеет и связан со скоростью прохождения луча в том или ином материале и количественно выражается в показателе преломления луча на границе двух сред, обладающих разной оптической плотностью. При этом два материала могут быть практически прозрачны (например, воздух и алмаз), а показатель преломления в этих средах может различаться в несколько раз, то есть, коэффициент преломления между средами служит показателем различия скорости прохождения света внутри этих материалов и следовательно показателем различной оптической плотности этих двух материалов при их равной прозрачности.

В соответствии с волновым подходом высокая оптическая плотность алмаза связана с резким замедлением скорости распространения луча в его среде, и определяется не столько поглощением входящего излучения с переводением его в темные, не световые формы энергии (тепло или фотосинтез), сколько с сильным регрессом высокочастотного излучения в этом материале (РВИ

в М). Иначе говоря, происходит замедление скорости распространения луча с пропорциональным увеличением длины его волны. Если направить невидимый УФ луч на обработанный алмаз (бриллиант) и посмотреть на характер прохождения этого луча, то на выходе хорошо виден внушительный вклад вторичного излучения – видимое свечение. Более того, на выходе мы можем даже и не обнаружить частоты начального исходного УФ излучения, то есть, можно говорить о том, что в алмазе происходит резонансный регресс высокочастотного излучения от коротковолнового невидимого УФ света к видимому спектру.



Рис. 1 Свечение алмазов под УФ светом

В соответствии с квантовым подходом к анализу света принято считать, что внутримолекулярное преобразование света в алмазе или других флуорофорах происходит путем возбуждения электронных орбитальных оболочек атомов с поглощением квантов одной частоты и высвобождением квантов другой частоты.

Общая особенность такого резонансного поглощения-излучения на внутримолекулярном уровне проявляется в том, что это излучение распространяется во всех направлениях независимо от направления исходного возбуждающего излучения, носит изотропный характер. Флуорофоры равномерно светятся, тогда как у других прозрачных материалов направленный луч света, не вступающий в глубинные электронные взаимодействия с веществом на уровне атомных оболочек, лишь преломляется в зависимости от оптической плотности среды и не меняет своей исходной час-

тоты (цвета), проявляя анизотропный характер распространения света. При этом один материал может включать в себя несколько различных флуорофоров, так что излучение одних флуорофоров поглощается другими флуорофорами в таких пропорциях, что материал может выглядеть практически непрозрачным, чёрным.

В природе не существует как абсолютно прозрачных, так и абсолютно непрозрачных материалов, правильнее говорить о балансе прозрачности-непрозрачности для каждого материала и для каждой длины волны света. При этом непрозрачность материала можно подразделить на отражение, преломление или дифракцию световой волны в соответствии с оптической плотностью материала, как структурированную форму **Рэлеевского рассеивания** и на непрозрачность как результат поглощения энергии при увеличении длины волны при комбинационном рассеивании. Так, в ряде случаев, непрозрачность материала связана с ограниченностью нашего зрительного восприятия, то есть с неспособностью видеть излучение в ИК спектре.

Иными словами, любой, даже визуально прозрачный материал, обладающий определённой оптической плотностью, сдвигает частоту света, проходящего через этот материал к невидимой ИК области. У одних материалов это прохождение света через вещество приводит к интенсивному высвобождению энергии в других частотах света в видимом диапазоне, а в других материалах эта энергия может частично аккумулироваться как тепло.

Абсолютный (квантовый) и относительный (волновой) аспект в анализе спектра комбинационного рассеяния проявляется и в характере обработки уже полученных спектральных профилей. Исследователи, придерживающиеся квантового подхода в изучении природы света, обычно стремятся выделить абсолютные частотные характеристики получаемого спектра как объективный показатель, отличающий данный материал от других. Часто ис-

пользуя для этого целый ряд алгоритмов исключаящих, например, спектральные характеристики самих измерительных приборов, влияние спектральных характеристик оптического стекла или дифракционной решётки. Такое, часто самим исследователем неосознаваемое стремление к объективизации, может ограничивать объективность дальнейшего анализа и зачастую приводит к оставлению за рамками рассмотрения относительно слабых по интенсивности, но показательных пропорций излучения в профиле спектра, то есть, исследователь, привлечённый яркой вспышкой интенсивности в одной части спектра, оставляет другие части спектра без внимания.

Со своей стороны, мы стараемся исходить из принципов волнового подхода и в анализе полученных спектральных характеристик материала. Во-первых, мы не выделяем каких-либо однозначных частотных характеристик, а полностью переводим интенсивность излучения в числовую последовательность в объеме видимого спектра и в дальнейшем в анализе используем этот численный ряд целиком, сравнивая степени корреляции этого численного ряда с другими подобными численными рядами, полученными при оцифровке других спектров во всём их многообразии, то есть сам дальнейший анализ картины индивидуальных спектральных гармоник проводится с использованием матричных принципов обработки этих спектральных характеристик, полученных разными лазерами.

КР-спектроскопия в нефтегазовой отрасли: экспресс-анализ сложных газовых смесей в режиме онлайн

Использование для изучения материала относительно мощных монохромных лазеров, как активной и направленной формы воздействия на этот материал, позволяет принципиально по новому посмотреть на материал, не просто как пассивную форму отра-

жения падающего на него излучения, как было принято в классической линейной оптике, а раскрыть целый ряд особенностей нелинейного взаимодействия между излучением и материалом, относящихся к нелинейной оптике.

Реакция материала на лазерное излучение проявляется как комбинационное рассеивание, характеризующееся спектром Рамановского излучения.



Рис. 2. Принцип лазерного возбуждения Рамановского спектра

Рамановская спектроскопия весьма избирательна, что позволяет идентифицировать и дифференцировать молекулы и химические образцы, которые очень похожи между собой.

На рисунке 3 показан пример с пятью похожими молекулами – ацетоном, этанолом, диметилсульфоксидом, этилацетатом и толуолом. Несмотря на то, что каждый химический элемент имеет подобную молекулярную структуру, их рамановский спектр весьма различен, это видно даже невооруженным взглядом. С помощью справочника рамановских спектров можно без труда определить материал, если этот материал представлен в очищенной от примесей форме.

Последние результаты исследования за 2018 год в области Рамановской спектроскопии представлены в работе Да Чен и Сесили Ратмел (<http://www.spectroscopyonline.com>).

Газоаналитические системы, используемые для каротажа буровых растворов в нефтегазовой отрасли, предоставляют инфор-

мацию, которая имеет решающее значение для оптимизации процесса бурения и обеспечения безопасности на месте.

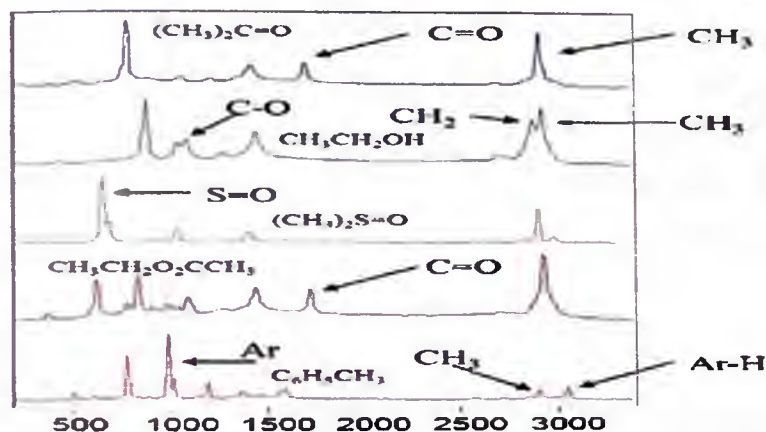


Рис. 3. Комбинационное рассеивание, выраженное в Рамановском спектре

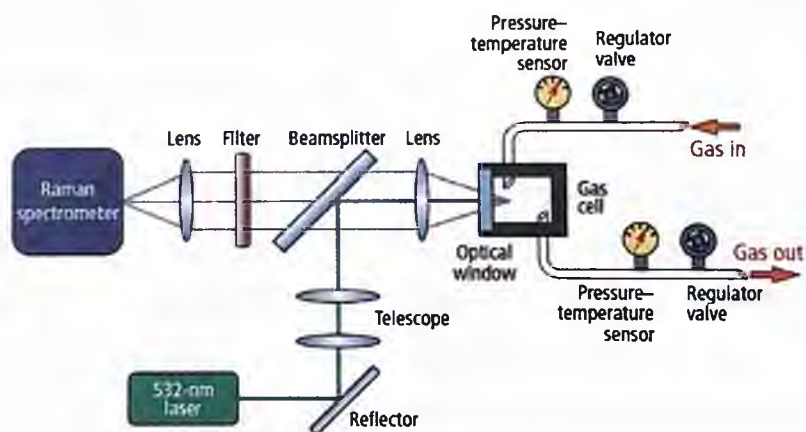


Рис. 4. Схема газоаналитической системы Да Чен и Сисили Ратмел

По мере увеличения скорости бурения измерение содержания углеводородов в реальном времени становится все более сложным для традиционных методов, таких как газовая хроматография (ГХ).

Рамановская спектроскопия предлагает перспективную альтернативу для многокомпонентного анализа сложных газовых смесей, в частности, когда высокочувствительная компактная рамановская аппаратура сочетается с передовым анализом данных.

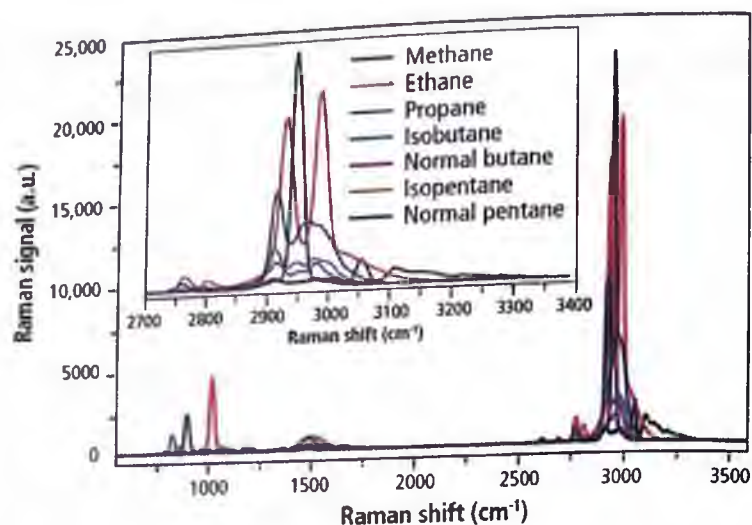


Рис. 5. Перекрывание спектральных полос различных газов в смеси

Спектры комбинационного рассеяния для семи исследуемых углеводородных газов иллюстрируют высокую степень перекрытия спектральных полос, ключевых для идентификации и дискриминации каждого компонента. Адаптировано с разрешения reference 5, copyright 2017 Elsevier.

Здесь авторы исследования используют свой передовой способ анализа данных – управляемый данными метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (DDRS), способный одновременно измерять 12 углеводородных и неуглеводородных газов в присутствии матричных помех. Валидация его эффективности с использованием как стандартных газовых смесей, так и двух реальных наборов данных бурового каротажа выгодно отличается от метода ГХ, демонстрируя целесообразность применения этого метода для оперативного, высокопроизводительного количественного анализа газов в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, а также во многих других отраслях. (КР-спектроскопия в нефтегазовой отрасли: экспресс-анализ сложных газовых смесей в режиме онлайн. Да Чен, Сесили Ратмелл Специальный вопрос Том 33, выпуск 6, стр. 34-42 01 июня 2018 года <http://www.spectroscopyonline.com>)

Как мы уже отмечали во введении, мы придерживаемся волновых принципов распространения и анализа света. То есть, в отличие от Да Чен и Сисили Ратмел мы берем в рассмотрение и анализ газовой смеси не столько степень выраженности тех или иных пиков (абсолютный, квантовый подход), характерных для данного газа, а профиль относительной выраженности спектральных характеристик в видимом диапазоне (относительный подход).

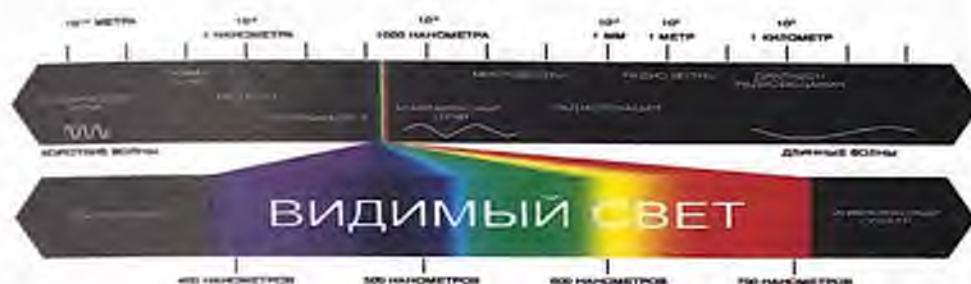


Рис. 6. Вклад видимого диапазона излучения

Каждый лазер с определённой длиной волны делит шкалу вторичного излучения на две части до и после этой волновой точки. Вторичное излучение до точки соответствующей длине волны лазера относится к области антистоксовского спектра, а после этой точки к стоксову спектру (рис. 2). Так, синий лазер с длиной волны 405 нм охватывает стоксов спектр в коротковолновой части шкалы, не охватываемый зелёным 532 нм лазером. Использование синего 405 нм лазера позволяет увеличить исследуемую область Рамановского стокс спектра почти в два раза с 532–700 нм до 405–700 нм. Эта особенность также не бралась во внимание Да Чен и Сисили Ратмел.

Относительно «белого» источника освещения лазерное воздействие на газ, даже при нормальном давлении и температуре, даёт видимое свечение. Такое кратное усиление интенсивности спектральных характеристик при воздействии на прозрачный газ

лазерного излучения позволяет сравнивать газы по профилю спектра в видимом диапазоне. Даже такая грубая трёхцветная форма фиксации¹ дает представление о наличии вторичного излучения в районе зелёной шкалы спектра, что может соответствовать изобутану на графике у Да Чен (см. рис. 2).

Основной задачей Да Чен и Сесили Ратмел было направленное выделение изначально известных спектральных газовых профилей с минимальным различием между пиками этих профилей в ИК области, то есть, уже на этапе обработки они используют профили хорошо известных газов и ориентируются на них в своей работе, сводя различные «шумы» до минимума. В отличие от них мы на данном этапе получения и первичной обработки, стремимся получить и зафиксировать все возможные проявления световых ответов на различные частоты лазеров, так как полагаем, что смесь газов в спектральном плане обычно не является продуктом сложения отдельных газовых гармоник. В смесях с различным содержанием газов может наблюдаться явление Фёрстеровских резонансных переносов энергии, как на уровне сложных молекулярных соединений газов в смеси, так и резонансный перенос энергии между молекулами разных газов. Иными словами, в исследуемой смеси могут находиться флуорофоры с различной частотой поглощения и излучения фотонов, где одни газы могут быть поставщиками световых импульсов для других, а общий баланс газов может выражаться таким образом, что искомым профилей в чистом виде в этих смесях не будет выражено.

¹Сегодня основная часть используемых нами цветных фото изображений строятся на смешении трёх основных цветовых компонентов, практически блокирует передачу тонких частотных цветовых оттенков.

*Регресс частоты излучения в материале,
как общее физико-химическое свойство вещества*

Обычно принято считать, что энергия света, поглощаясь веществом, сразу переходит в тепловую энергию, но это может быть верно только для длин волн, близких к ИК спектру, волны более высокой частоты могут преобразовываться в свет других частот – комбинационное рассеивание. Если направить синий лазерный луч (405 нм + –10 нм) на лист бумаги и посмотреть на отражение через призму, то кроме основного излучения лазера будет виден спектр света во всём видимом диапазоне (рис. 1), если направить зелёный (532 нм), то будет виден спектр начиная с зелёного к красному (рис. 2), если красный (650 нм), то резонансное (флуоресцентное) излучение может проявиться в ИК диапазоне, но мы его не увидим.



Рис. 7. Реакция материала на лазерное излучение различной частоты

Прямая зависимость комбинационного рассеивания от частоты облучающего лазера подчеркивается нами особенно, как феномен регресса частоты излучения в материале, его можно рассматривать как частное физическое явление – сдвиг стокса, который долгое время относился скорее к области «шумов» и нежелательного влияния материала на чистоту получаемых результатов, чем был объектом анализа, характеризующим специфику этих материалов. Понимание сдвига стокса не просто как частного спектрального феномена, а как явления общезначимого плана,

подобного температуре или давлению, возникает при рассмотрении этого явления с учётом второго закона термодинамики в цепочке Фёрстеровских резонансных переносов энергии.

Феномен спектрального регресса лазерного излучения в материале можно рассматривать не только как проявление комбинационного рассеивания в виде Стокс Раманового спектра, но и с общеэнергетических позиций, как цепочку Фёрстеровских резонансных переносов энергии (ФРПЭ) (*Förster resonance energy transfer, FRET*) – процесс, в котором принимает участие как минимум два флуорофора, донор (D) и акцептор (A) переноса. Во время ФРПЭ происходит перенос энергии от одного флуорофора к другому. Возбуждая одну молекулу (донор), можно наблюдать флуоресценцию с другой (акцептора). Тогда, зная мощность излучения лазера по сектору вторичного излучения можно оценить степень разрыва цепочки ФРПЭ с выбросом энергии соответствующей частоты. Чем ярче полоса в спектре резонансного излучения, тем сильнее в материале нарушена цепочка ФРПЭ.

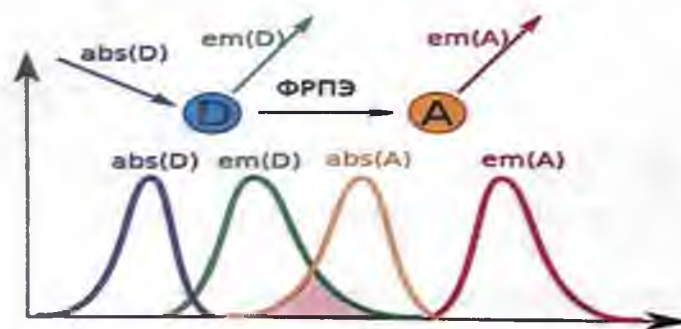


Рис. 8. Фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET)

Специфическая спектральная реакция материала при воздействии на него лазера (синего 405 нм) может говорить о готовности отдельных специфических анизотропных оптических структур этого материала (белой бумаги) к вступлению в те или иные химические реакции.

Любой материал можно рассматривать как процесс, как хими-

ческую реакцию (окислительно-восстановительную, горения, дыхания...), идущую с разной степенью поглощения-выделения энергии и зачастую эта реакция идет с различной скоростью в разных частях одного и того же материала или газовой смеси. При этом, одни материалы (газы) достаточно устойчивые (инертные) другие проявляются лишь как переходные формы и практически не существуют в нормальных условиях. Параллельно тому, как те или иные вещества характеризуются по их потенциальным химическим свойствам, они так же могут быть квалифицированы и по их реакции на достаточно сильное монохромное лазерное облучение.

Направленная лазерная оптико-поляризующая система в раскрытии индивидуального характера свечения материала

Одной из основных сложностей в применении знаний, полученных в спектроскопии чистых веществ и устойчивых соединений к химической практике производства, заключается в том, что спектральные характеристики смеси газов, хорошо изученных в чистом виде, не соответствует формальному сложению отдельных газов этой смеси.

Невидимые для обычного глаза спектральные характеристики материала могут использоваться как показатели потенциальных химических возможностей этого материала? Таким образом, на любой стадии протекания реакции в материале, по тому, как материал-реакция спектрально реагирует на излучение соответствующего этой реакции лазера, можно оценить успешность протекания этой реакции, оценить потенциальные возможности этого материала по его вторичному излучению. В контексте органических соединений углеводородов с кислородом, естественным результатом реакций с O_2 является CO_2 и уголь, чёрный уголь. Спектральные характеристики материала при воздействии на не-

го соответствующим лазером можно рассматривать как спектральную характеристику стадии процесса углеобразования «чёрного», где широкий интенсивный спектр Рамановского излучения, в видимой области, является характеристикой потенциальных возможностей этого химического процесса. Такое сравнение этих, крайне слабо выраженных, характеристик стало возможно благодаря применению лазеров с относительно высокой частотой излучения.

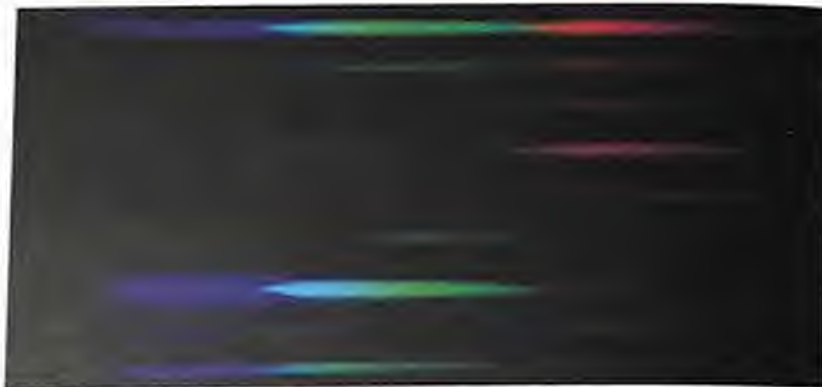


Рис. 9. Примеры спектральных характеристик, различных по составу материалов, проявляющихся при воздействии синего лазера 405 нм

Образно говоря, если для Да Чен и Сисили Ратмел важно различать абсолютные показатели выраженности пиков в Рамановском спектре на «белом фоне», то мы наоборот стремимся выделять все возможные слабые проявления вторичного свечения газов в видимом диапазоне и сравнивать эти выделенные профили свечения между собой, относительно полного отсутствия света, то есть мы стремимся проводить анализ на «фоне чёрного». Заполняя «чёрный фон» различными спектральными профилями всеми возможными сочетаниями газов, мы постепенно вырисовываем, таким образом, основные узлы переплетений профилей (графиков), которые в свою очередь становятся спектральными параметрами, отличающими одни материалы от других.

Задача получения от смеси газов как можно большего числа

всевозможных спектральных характеристик привела к внесению изменений в газоаналитическую систему.

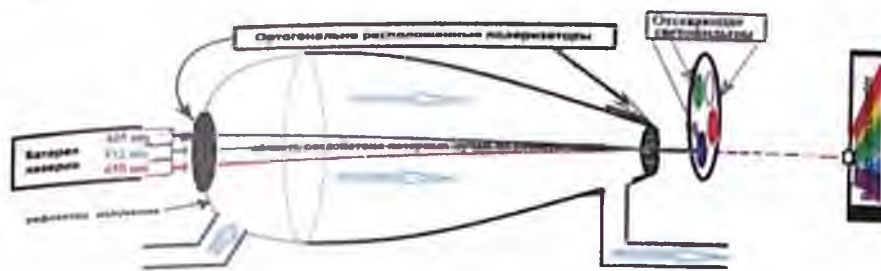


Рис. 10. Лазерная оптико-поляризующая система

Первое, для анализа одной смеси газа мы предлагаем использовать батарею лазеров с нормированным разночастотным излучением.

Потенциальные возможности лазерной оптико-поляризующей системы заключаются в следующем:

1) В кратном усилении Рамановского спектра, где поляризованный лазерный луч возбуждает газовую смесь на протяжении всего пути прохождения луча и позволяет учитывать большую часть этого воздействия луча на газ, а не только в точке фокусировки линз, как у Да Чен и Сисили Ратмен.

2) Соответственно мы изменили принцип пространственной оптической фокусировки, заменив линзы на рефлектор (см. рис. 5) направляющий весь основной поток вторичного излучения на анализатор, что позволило свести к минимуму влияние стеклянных опосредующих линз. Исключение влияния на анализ газов оптической плотности используемых стёкол и оптических частотных aberrаций, вызванных этими стёклами, позволяет учитывать тонкие спектральные характеристики газа, лежащие в подпороговых областях оптической плотности стекла.

3) Фокусировка лазерных лучей в одной экспериментальной точке снятия показаний дает возможность получать спектральный ответ смеси газов как при последовательном облучении

смеси газов отдельными лазерами, так и одновременно облучать смесь несколькими лазерами в точке снятия показаний.

4) Использование батареи лазеров позволяет проводить текущую калибровку длин волн вторичного Рамановского излучения по известным длинам волн, используемых лазерами.

5) Использование синего 405 нм лазера позволяет увеличить исследуемую область Рамановского стокс спектра почти в два раза с 532–700 нм до 405–700 нм.

6) Для усиления контрастности вторичного Рамановского спектра и отделения его от Рэлеевского рассеивания на выходе для каждого облучающего луча лазера предусмотрены отсекающие светофильтры соответствующих частот.

Все эти преимущества нашей газоаналитической системы позволяют сосредоточить внимание на анализе вторичного излучения в видимом диапазоне², с учетом исходной мощности и частотных характеристик лазеров, облучающих материал. Если для глубокой детальной оценки Рамановского спектра по всей линейке излучения требуется использование специальных, тонко настроенных спектрографов, то для создания общей структуры нейросети, для отличия и выделения вещества из всего массива веществ (смеси) такая тонкая настройка может быть даже излишней. На этапе формирования общей базы нейросети важно получать четкие отличия вторичного излучения в объеме видимого диапазона для каждого используемого в батарее лазера. Только при достаточном насыщении базы нейросети спектральными характеристиками определённых групп материалов возможно «обу-

²Вытягивая слабые вторичные излучения в видимом диапазоне, мы получаем возможность сравнения различных материалов именно в этой области, проводить сравнение по спектральному оцифрованному профилю, где принципиальное значение имеет не интенсивность тех или иных пиков, обычно в ИК области, а устойчивость относительных пропорций каждой спектральной полосы на участке от 405.

чение» этой нейросети с дальнейшим выделением из смеси отдельных газов с установлением уровня их присутствия в смеси.

Этот этап, этап насыщения базы, требует как особых усилий и времени от исполнителей проекта, так и дополнительного финансирования для привлечения уже существующих баз данных. Так, например, за основу исходной основы анализирующей нейросети можно взять справочник «Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров» Купцов А.Х., Жижин Г.Н.³

³Книга «Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров» Купцова А.Х., Жижина Г.Н. (Издательство «Техносфер», 2013) содержит расширенную уникальную коллекцию комплементарных колебательных спектров 611 полимеров (органические, биоорганические, элемент-органические и неорганические), ряда мономеров и сопутствующих веществ. Впервые в мировой литературе данная коллекция из 500 спектров КРС (комбинационного рассеяния света), усиленных комплементарными (инфракрасными) ИК-спектрами, увидела свет в 1998 году в «Эльзевир Сайенс». Спектры КРС– и ИК-поглощения взаимно дополняют друг друга: в первых дают вклад преимущественно симметричные неполярные связи макромолекул, во вторых – полярные. Каждый из спектров в отдельности дает информацию, позволяющую идентифицировать индивидуальные полимеры, получать информацию о нативной структуре и составе материала. Но только совместное применение методов дает синергический эффект в понимании особенностей их пространственной структуры и локальных точечных групп симметрии.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ ГАЗОХИМИИ: ОТ ТЕОРИИ К ПРАКТИКЕ

М.В. Куликова¹, А.И. Шамсуллин², Т.С. Айнуллов²

(¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, ²ПАО Татнефть)

Одним из современных объектов науки и технологии являются процессы глубокой переработки углеродсодержащего сырья. На данный момент выделяют два основных способа конверсии: прямая переработка, к которой относятся такие процессы, как H-Coal, H-Oil, сжижение природного газа и переработка через стадию получения синтез-газа, к которой, в свою очередь, относятся различные процессы конверсии синтез-газа в разнообразные продукты – ДМЭ, метанол, синтетические углеводороды.

Углеводороды (метан) из смеси монооксида углерода и водорода были получены впервые П. Сабатье в 1902 году на никелевом катализаторе, что показало принципиальную возможность восстановления СО. Пропуская синтез-газ над никель-палладиевым катализатором, Е. Орлов также в 1908 году получил смесь этилена и других олефинов. Дальнейшее развитие процесса гидрирования СО связано с работами, таких немецких ученых, как Ф. Фишер и Г. Тропш, которые в 20-е годы XX века довели технологию до промышленной реализации и получения товарного продукта в сжатые сроки.

Стоимость искусственных углеводородов (УВ) выше стоимости углеводородов, полученных из нефти, поэтому интерес к синтетическим УВ зачастую связан с социальной и политической повесткой. Так, гитлеровская Германия, не обладая запасами ископаемой нефти, была вынуждена интенсивно разрабатывать и внедрять технологии синтеза искусственных УВ. Введённое против ЮАР эмбарго (во времена апартеида) стимулировало работу заводов фирмы Sasol. В настоящее время повышенный интерес к

синтезу Фишера-Тропша связан, с одной стороны, с нестабильными ценами на нефть и повышенным требованиям к чистоте нефтепродуктов, с другой стороны – с проблемой переработки углеродсодержащего сырья – попутного нефтяного и природного газа, угля, биомассы и т.д.

Получаемый из разнообразного сырья синтез-газ может быть конвертирован в различные продукты. Варьируя катализатор и условия синтеза, возможно получать: метанол (Cu-Zn или Zn-Cr системы), диметиловый эфир (Cu-Zn + дегидратирующий компонент), спирты (модифицированные катализаторы ФТ и синтеза метанола), углеводороды (Ni – метан, Co – парафины, Fe – смесь олефинов и парафинов, Ru – полиметилен).

Конверсия синтез-газа сопряжена с двумя основными трудностями: диффузионными ограничениями и высокой изотермией протекающего процесса.

Решением первой проблемы – снятия диффузионных затруднений – является уменьшение размера зерна катализатора, так осуществляется переход от макроскопических систем к микрометрическим и далее к наноразмерным объектам, в которых наночастицы взвешены в дисперсионной среде, и принципиально отсутствует диффузия в порах носителя катализатора.

Решение второй проблемы – эффективный теплосъем – это переход от реакторов со стационарным слоем катализатора к проведению процесса в трехфазном сларри-реакторе. Совместное технологическое решение – проведение синтеза Фишера-Тропша в сларри-реакторе с наноразмерным дисперсным катализатором (синтез в blacking-reactor).

Создание основ технологии конверсии синтез-газа в присутствии ультрадисперсных катализаторов связано с работами академика Хаджиева С.Н., который возглавил одно из современных направлений науки о катализе – катализ в дисперсных фазах. Под

его руководством осуществлялись исследования по изучению протекания различных процессов нефтехимии, в частности – гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков, синтеза Фишера-Тропша и других.

Создание технологии конверсии синтез-газа с использованием blacking-реакторов потребовало разработать принципиально новые каталитические системы: дисперсии и композиты. Дисперсии представляют собой наноразмерные металлсодержащие наночастицы, взвешенные в дисперсионной (углеводородной) среде. Композиты – наноразмерные металлсодержащие наночастицы в термолизованной полимерной матрице.

Синтез дисперсных катализаторов проводился по разработанной в ИНХС РАН схеме: раствор металл-содержащего прекурсора вводился по каплям в расплав углеводородной среды при температурах, близких температуре кипения дисперсионной среды, что позволяет осуществить разложение соли прекурсора металла и сформировать систему взвешенных наночастиц (рис. 1).



Рис. 1. Схема приготовления каталитических дисперсий

Разработанная схема позволяет синтезировать монометаллические катализаторы, возможно также введение промотирующих добавок в состав катализатора, добавок изменяющих дисперсионную среду (полимеры).

Полученные системы изучались комплексом физико-химических методов, которыми показано, что дисперсии состоят из агломератов наночастиц. Размер наночастиц по результатам просвечивающей микроскопии составляет 2–4 нм (рис. 2).



Рис. 2 Результаты исследования каталитических дисперсий атомно-силовой микроскопией и просвечивающей электронной микроскопией

Методом молекулярного моделирования (МД) установлено, что, несмотря на различие в начальном расположении молекулы полимера и металлсодержащей частицы, в зависимости от природы полимерного компонента, возможно или плотное покрытие наночастицы и взаимодействие макромолекулы и атомов наночастицы, или отталкивание с отсутствием механической смеси (рис. 3).

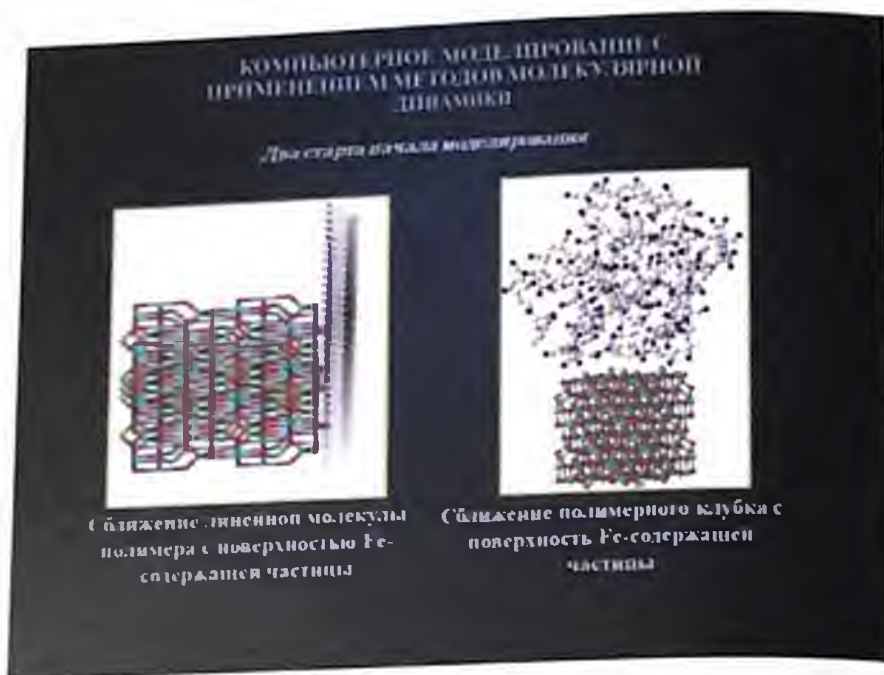


Рис. 3. Изучение полимерсодержащих каталитических дисперсий методом компьютерного моделирования

Результаты МД вычислений показали, что 3-D модель ПАНа «обволакивает» модель массивной кубической решетки в случае, когда грани содержат только тетраэдрически-координированные атомы железа, а также в случае, когда грани содержат атомы октаэдрически-координированного железа. Начальная конформация и ориентация полимера относительно шпинели, выбор схемы оценки частичных зарядов на атомах и величина диэлектрической проницаемости среды, качественно не влияют на результат взаимодействия макромолекулы и частицы.

Результаты вычислений указывают также на то, что для макромолекул, в отличие от низкомолекулярных соединений, существенное влияние на величину вклада кулоновского взаимодействия оказывает выбор схемы расчета частичных зарядов и оценка диэлектрических свойств среды. Методом МД установлено, что строение поверхностного слоя частицы шпинели оказывает влияние на характер расположения нитрильных групп относительно

поверхности шпинели и взаимодействующего с ней полимера: так, если поверхностный слой составляют только тетраэдрически координированные атомы железа, то нитрильные группы полимера располагаются между поверхностью частицы и основной цепи макромолекулы, тогда как в случае октаэдрически расположенных Fe-атомов, указанные группы стремятся расположиться во внешнем слое образуемой структуры.

Изучены каталитические и структурные особенности ультрадисперсных, в том числе наноразмерных, Fe-полимерных катализаторов синтеза Фишера-Тропша. Использование методов динамического светорассеяния и ИК-Фурье спектроскопии НПВО (ATR) позволило проанализировать структурные особенности полимерной матрицы, окружающей наночастицу активного металла, и связать их с каталитической активностью в синтезе Фишера-Тропша.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что природа полимера, используемого в качестве добавки к катализатору синтеза Фишера-Тропша, значительно влияет на структурные характеристики катализатора. Показано, что добавление стабилизирующего агента – полимера способствует образованию частиц меньшего размера, причем природа полимера влияет не только на размер образующихся частиц, но и на долю более мелких частиц в общем распределении по размеру. Определено, что в ходе формирования каталитической системы нитрат железа превращается в оксид, а полимер формирует на поверхности оксида пленку, которая вместе с парафином препятствует слипанию наноразмерных частиц в структуре катализатора. Установлено, что каталитическая активность полученных полимерсодержащих контактов в большей степени определяется способностью полимера формировать в условиях приготовления катализатора участки полисопряженных связей, а катализаторы, в полимерной матрице кото-

рых отсутствует полисопряжение, несмотря на малые размеры частиц, проявляют низкую каталитическую активность. Наличие участков полисопряжения в полимерной пленке Fe-содержащей наночастицы, по всей вероятности, способствует формированию активных центров в синтезе Фишера-Тропша, поскольку железо может образовывать π -комплексы с сопряженными связями полимера. Из изученных полимерсодержащих образцов в большей мере формирование полисопряжения характерно для катализаторов содержащих ПАН, ПВС и ПС-ДВБ, при этом ПВС и ПС-ДВБ образуют так называемые, «дефектные участки полисопряжения» и менее активны в синтезе Фишера-Тропша (рис. 4).

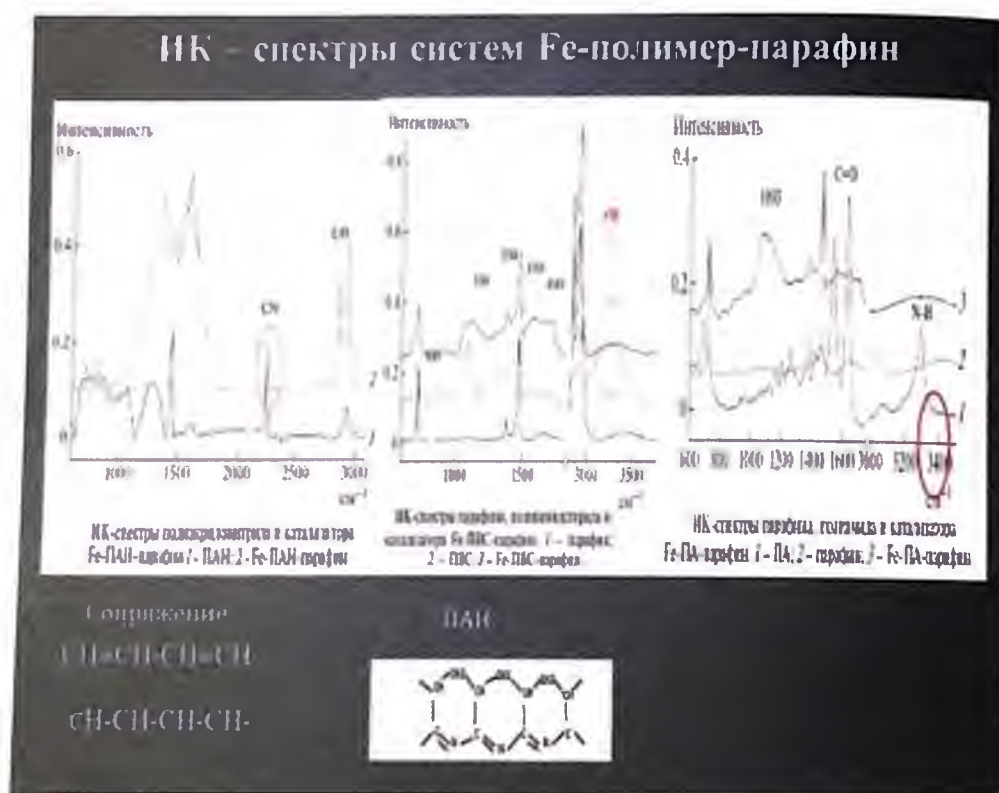


Рис. 4 Изучение полимерсодержащих каталитических дисперсий методом ИК-Фурье спектроскопии

Все приготовленные каталитические суспензии проявили активность в синтезе Фишера-Тропша, однако введение в систему полимеров приводило к некоторому снижению конверсии синтез-

газа по сравнению с «чистой» суспензией Fe-парафин во всем изученном диапазоне температур. Так, при использовании системы Fe-парафин максимальная конверсия CO достигала 76% при 320 °С. Введение ПАН мало влияло на этот показатель. Использование суспензий, содержащих другие полимеры, приводило к снижению конверсии CO; в частности, в присутствии суспензий, содержащих ПА, конверсия CO не превышала 16% во всем температурном диапазоне.

В интервале температур 220–320 °С, одновременно с повышением селективности по целевым продуктам синтеза, наблюдали снижение образования диоксида углерода и метана – основных побочных продуктов синтеза Фишера-Тропша. Для полиэтилена, полистирола и полиамида было показано, что выход CO₂ и CH₄ не превышал 16% и 4%, соответственно (рис. 5).

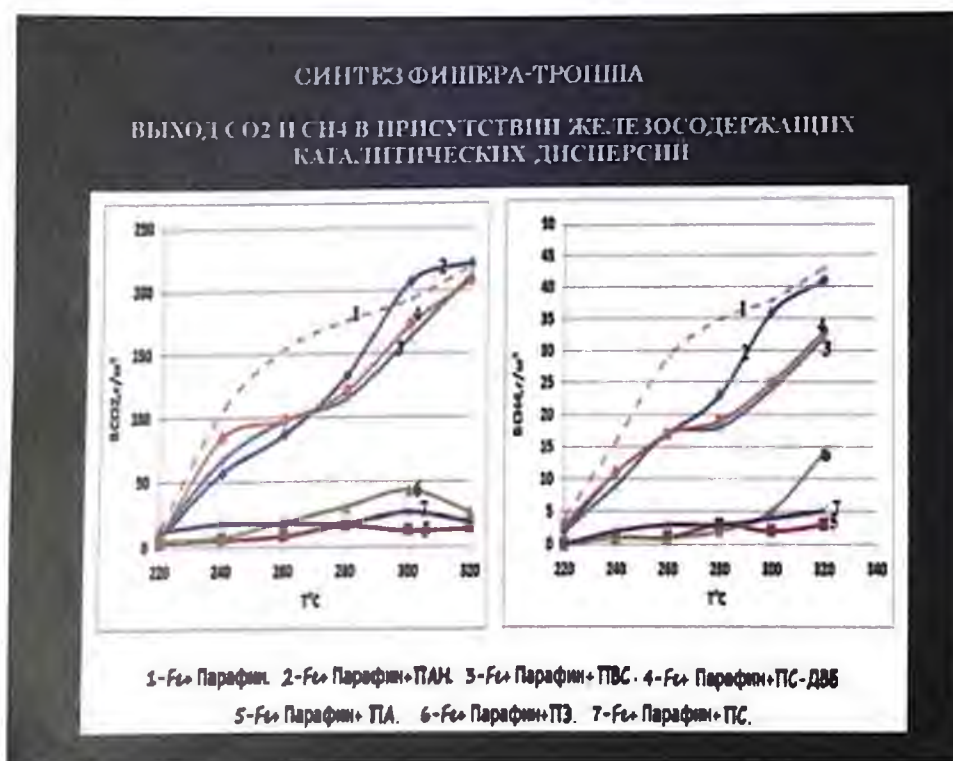


Рис. 5. Температурные зависимости выходов диоксида углерода и метана в условиях синтеза Фишера-Тропша, реализованного на железополлимерных каталитических дисперсиях

Представленные экспериментальные результаты исследования гидрогенолиза длинноцепочечных алканов на суспендированных кобальтовых катализаторах синтеза Фишера–Тропша, демонстрируют специфический характер молекулярно-массового распределения его продуктов (сочетание избытка метана, локального минимума при длинах углеродной цепи C_3 – C_7 и максимума при C_{12} – C_{16}). Эти результаты дают опытное обоснование предложенной авторами ранее модели вышеназванного распределения, включающей гипотезу о росте вероятности разрыва связи C–C в молекуле алкана в направлении от середины цепи к ее концам. Названные особенности распределения обнаруживаются при конверсии как алканов суспензионной среды, так и отдельных *n*-алканов (*n*- $C_{16}H_{34}$) при разных температурах, для синтезированных *in situ* наноразмерных катализаторов и для промышленных оксидных образцов, а также (для *n*- $C_{16}H_{34}$) после проведения отгонки углеводородной среды от предварительно суспендированного наноразмерного катализатора (рис. 6).

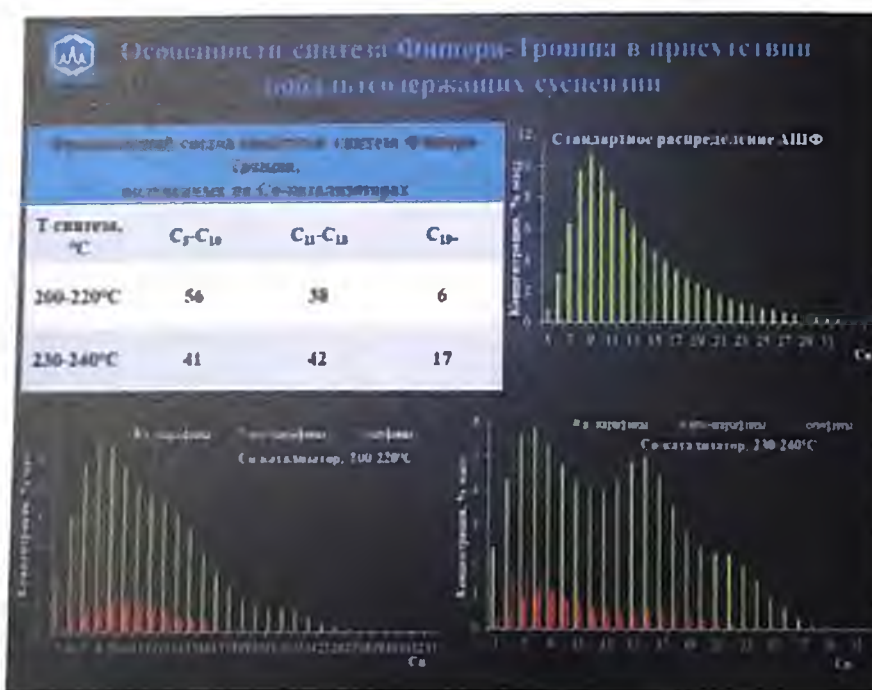


Рис. 6. Состав жидких углеводородов синтеза Фишера-Тропша в присутствии кобальтсодержащих каталитических дисперсий

На основании полученного массива данных совместно со специалистами ПАО «Татнефть» была разработана технологическая схема пилотной установки трехфазного СФТ с использованием ультрадисперсного катализатора. Проектные показатели: конверсия СО за проход не ниже 80%, при селективности образования целевых продуктов не ниже 85% по углероду и производительности по целевым жидким углеводородам 1–2 л синтетических жидких углеводородов в сутки. Установка была изготовлена совместно с ПАО «Татнефть» на базе ПАО «ЭЛИНП». Схема и фото установки представлены на рис. 7.



Рис. 7. Технологическая схема пилотной установки трехфазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии железосодержащих каталитических дисперсий

Поскольку применение для промышленного синтеза Фишера-Тропша проточного по газу автоклавного реактора с мешалкой затруднено ввиду проблем с отводом больших количеств выде-

ляющегося тепла, как от внешних границ реакционного объема, так и от мешалки, то при масштабировании целесообразно использовать колонну барботажного типа – аппарат, наиболее часто применяемый для реализации крупнотоннажных процессов Фишера-Тропша с суспендированным катализатором.

Определение размеров барботажной колонны производили с учетом данных, полученных при использовании реактора автоклавного типа и следующих соображений:

а) увеличение объема подаваемого в аппарат синтез-газа с 25 до 500 нл/час обуславливает увеличение (при линейной скорости синтеза газа 0,003 см/с) объема суспензии катализатора со 100 до 2 л;

б) соотношение высот и диаметра определяется из соображения необходимости соответствия гидродинамических и массообменных характеристик двух типов реакторов и их влияния на протекание каталитической реакции. Поскольку для суспензий наноразмерных частиц такие взаимосвязи детально не изучены, на данном этапе исходили из согласования значений среднего содержания газа в наноразмерной дисперсии, которую принимали как однородную жидкую фазу;

в) для реактора с мешалкой (диаметр 5 см, диаметр шестилопастной мешалки 3 см, 300 °С и 2,0 МПа, расход синтез-газа 25 нл/ч, частота оборотов мешалки 6,66 с⁻¹) применение формул Сойфера-Кафарова или Бальцежака-Соломахи позволяет оценить величину газосодержания в 2–5%;

г) использование формул Кутателадзе-Стыриковича или Айзенбуда-Дильмана позволяет определить, что для достижения газосодержания 2–5% в колонне барботажного типа необходимо поддерживать приведенную линейную скорость синтез-газа равной 0,01–0,02 м/с.

Если исходить из того, что пилотный реактор функционирует

в однопроходном режиме при расходе газа 500 нл/ч, то внутренний диаметр реактора, необходимый для поддержания определенных значений линейной скорости составляет 3–4,5 см. Объем рабочей зоны реактора с учетом газосодержания 2–5% составит $\approx 2,05$ –2,1 л, что соответствует высоте 1,13–1,16 м.

При проведении рециркуляции синтез-газа (соотношение между исходным и рециркулирующим газом может достигать 4–5) необходимо использовать большие линейные скорости ($\approx 0,03$ –0,04 м/с), практически совпадающие со скоростями, которые могут возникнуть при организации рецикла (при сохранении температуры и давления неизменными) и приближающиеся к верхней скоростной границе существования пузырькового режима. При таких значениях приведенной линейной скорости газосодержание может достичь 10–12 %, что приводит к значениям высоты реакционной зоны 1,2 м.

Во избежание механического брызгоуноса и с целью обеспечения возможности варьирования объема суспензии предусмотрена «мертвая зона» между поверхностью барботируемой суспензии и отводящей трубкой газа. Выбрано значение 1/4 от возможной высоты слоя, что приводит к общей высоте внутреннего пространства реактора 1,6 м.

На рисунке 8 представлен эскиз предлагаемого барботажного реактора колонного типа с вариантами сменных диспергаторов для ввода свежего синтез-газа.

Таким образом, в результате проведенной работы установлена оптимальная нагрузка на железосодержащую каталитическую дисперсию трехфазного синтеза Фишера-Тропша – 25 нл/час – при использовании автоклавного реактора. Линейная скорость синтез-газа соответствует 0,003 см/с. В данных условиях были достигнуты следующие показатели синтеза: конверсия CO 80%, производительность по жидким углеводородам 400 г/кг·Fe·час.

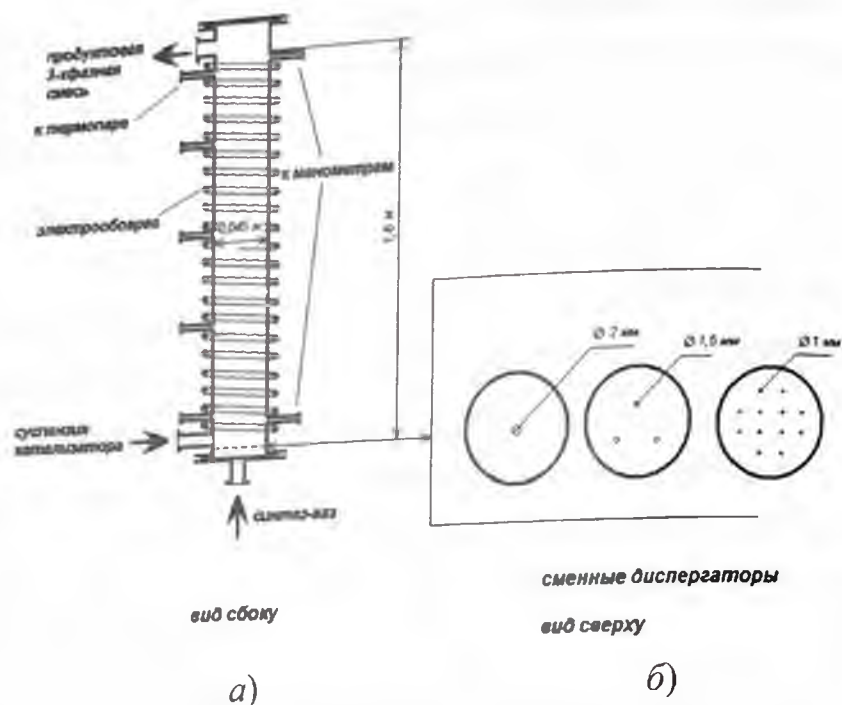


Рис. 8. Общий вид барботажного реактора колонного типа пилотной установки (а) со сменными диспергаторами (б)

На основании полученных данных при моделировании реактора колонного типа для осуществления трехфазного синтеза Фишера-Тропша были рассчитаны следующие габариты агрегата: высота 1,6 м, внутренний диаметр 0,045 м (рис. 9).



Рис. 9. Основные габариты трехфазного реактора для осуществления синтеза Фишера-Тропша в присутствии каталитических дисперсий

Таким образом, впервые в мировой практике разработана и доведена до пилотной реализации технология высокотемпературного синтеза Фишера-Тропша, реализованная в трехфазном реакторе в присутствии ультрадисперсных катализаторов. Данная новая отечественная технология позволяет получать экологически чистую синтетическую нефть и органические продукты из любого углеродсодержащего сырья через стадию получения синтез-газа.

Главным преимуществом технологии Фишера-Тропша ИНХС РАН – Татнефть является возможность получения смесей легких жидких углеводородов, обогащенных α -олефинами (до 50 масс %). Технология основана на использовании оригинального ультрадисперсного катализатора и нового типа реактора, названного разработчиками *blacking* – реактор.

Технология реализована на пилотной установке мощностью до 2 л жидких углеводородов в сутки. Проектные показатели: конверсия CO за проход не ниже 80%, при селективности образования целевых продуктов не ниже 85% по углероду и производительности по целевым жидким углеводородам до 600 г/кгМе·час.

В октябре 2019 года был осуществлен успешный пуск пилотной установки высокотемпературного трехфазного ФТ по технологии ИНХС РАН–Татнефть на базе Электрогорского института нефтепереработки. В процессе двухнедельного тест-пробега в безостановочном режиме было показано, что полученные данные работы установки соответствуют проектным.

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**ГАЗОХИМИЯ
НА СОВРЕМЕННОМ
ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ**

ТРУДЫ МОСКОВСКОГО СЕМИНАРА
ПО ГАЗОХИМИИ 2018–2019 гг.

ВЫПУСК 10

В АВТОРСКОЙ РЕДАКЦИИ

Компьютерная верстка: *И. В. Севалкина*

Подписано в печать 02.12.2020. Формат 60×90¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс».
Усл. п. л. 16,0. Тираж 100 экз. Заказ № 270

Издательский центр
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект, дом 65
тел./факс: (499) 507 82 12