

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

А.А. Щепалов

ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТИ, ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ И ДРУГИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией химического факультета
для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки
020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология»

Нижний Новгород
2012

УДК 553.9+553.04+665.6+662.767

Щ-55

Щ-55 Щепалов А.А. ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТИ, ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ И ДРУГИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ: Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 93 с., 26 рис., 13 табл., 29 ист.

Рецензент: д.х.н., профессор **С.Д. Зайцев**

Данное пособие знакомит читателя с современными мировыми запасами углеводородного сырья и энергоносителей. Рассмотрены предпосылки перехода на альтернативные легкой нефти источники углеводородов – тяжелые нефти, природные битумы, горючие сланцы, торф, уголь, газовые гидраты. Систематизированы известные запасы указанных источников углеводородного сырья, обобщены способы добычи данных полезных ископаемых. Рассмотрены современные и перспективные способы их переработки. Серьезное внимание уделено технологиям производства синтез-газа, а также синтезам ценных органических соединений на его основе.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 020100 «Химия» и специальностям 020101 «Химия», 020801 «Экология». Также оно может быть использовано для подготовки аспирантов, обучающихся по специальностям Органическая химия, Нефтехимия, Химия высокомолекулярных соединений.

Ответственный за выпуск:
зам. председателя методической комиссии
химического факультета ННГУ,
к.х.н., доцент **М.В. Гуленова**

УДК 665.6

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. ВВЕДЕНИЕ	4
2. ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТИ – БУДУЩЕЕ МИРОВОЙ НЕФТЕХИМИИ	6
2.1. Что такое тяжелая нефть и как она образуется?.....	6
2.2. Мировые запасы различных видов нефти.....	7
2.3. Основные российские месторождения тяжелой нефти	9
2.4. Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов	10
2.5. Проблемы переработки тяжелых нефтей. Перспективные технологии углубленной переработки тяжелой нефти и остатков нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств	18
3. ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ	23
3.1. Структура и физикохимия образования газовых гидратов.....	23
3.2. Формирование газогидратных залежей	29
3.3. Способы выявления и разведки газогидратных залежей.....	32
3.4. Залегание газовых гидратов метана в земной коре – мировые запасы	33
3.5. Возможные способы добычи природного газа из газогидратных месторождений.....	35
4. ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ - УГОЛЬ, ТОРФ И ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ	37
4.1. Генезис ТГИ.....	37
4.2. Распространение ТГИ в мире и России	48
4.3. Особенности добычи ТГИ	50
4.4. Газификация и ожижение ТГИ – перспективные способы переработки и получения углеводородного сырья	50
4.5. Ценные продукты химического синтеза на основе горючих сланцев	59
5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА	61
5.1. Способы получения и источники синтез-газа в современной промышленности и перспективе	61
5.2. Применение и перспективы развития синтезов на основе СО и Н ₂	63
5.3. Механизмы каталитических превращений синтез-газа. Синтез Фишера-Тропша.....	66
5.4. Перспективы развития и применение синтезов на основе СО и Н ₂ . Технологии GTL	85
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	92

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1859 г. полковник Эдвин Дрейк пробурил первую нефтяную скважину в Пенсильвании (США) и на глубине 21 метра открыл залежь нефти. Через год керосин, полученный при дистилляции нефти, уже использовался для освещения улиц и отопления домов. Так зародилась современная нефтяная промышленность. Официальной датой рождения газовой промышленности принято считать 1821 г., когда в районе г. Фредония (Пенсильвания, США) из неглубокой скважины был получен газ, который стали использовать для обогрева домов. Однако добыча природного газа в промышленных масштабах начинается только с 1870 г.

По существу, «углеводородная цивилизация» родилась в начале XX века — с изобретением автомобиля на бензиновом двигателе и открытием в 1908 г. первого гигантского месторождения нефти Месджеде-Сулейман на Ближнем Востоке в Иране. Любопытно, что эти два события, определившие дальнейшее развитие цивилизации, произошли почти одновременно. К середине прошлого века в мире было обнаружено колоссальное количество нефти, в том числе в гигантских концентрациях (например, в одном месторождении Гавар в Саудовской Аравии содержалось свыше 10 млрд. т.), так что никто и не задумывался о том, сколько же ее в мире вообще и на какой срок хватит. Впервые этими вопросами стали задаваться лишь с середины 1950-х годов, когда доля природных углеводородов в общем энергетическом балансе мира превысила 30%.

«Нефтяной кризис» начала 1970-х резко актуализировал проблему ресурсов нефти. Теперь не только специалисты, но и политики приняли во внимание факт невозобновляемой природы углеводородных ресурсов. Осознание конечности нефтегазового потенциала породило идеи энергосбережения и надежды на альтернативные источники энергии.

Традиционные ресурсы энергии на Земле ограничены и распределены на планете весьма не равномерно. По мировым оценкам [1] на начало 2002, разведанные запасы нефти составляли $142,1 \cdot 10^9$ тонн, природного газа - $150,2 \cdot 10^{12}$ м³. При современном уровне потребления энергоресурсов нефти достаточно на 40 лет, а природного газа – на 60-100 лет.

Структура баланса потребляемой энергии быстро меняется в зависимости от уровня развития цивилизации. На рис. 1.1 показано изменение структуры мирового энергопотребления за последние 150 лет и дан прогноз на ближайшие 50 лет. Как видно, в первой половине прошлого столетия превалировало использование угля, во второй половине – нефти и природного газа. Надо заметить, что в связи с авариями в последнее время в электроэнергетике

следует ожидать, что потребление ядерной энергии и гидроэнергии будет постепенно снижаться.

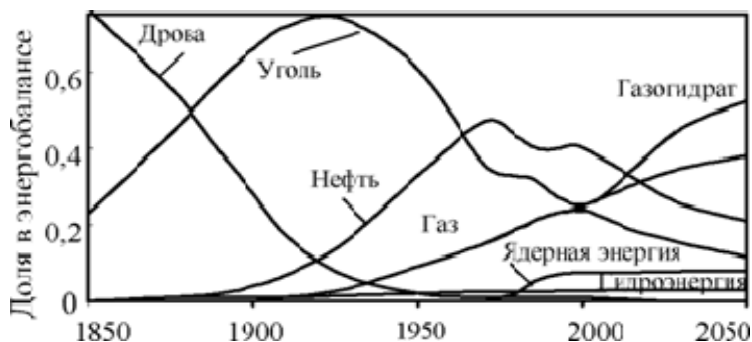


Рисунок 1.1 – Изменение мирового энергобаланса за период 1850-2000 г.г. и прогноз до 2050 г. [1]

Таким образом, в течение самого ближайшего времени следует ожидать перехода с «классических» источников энергии – углеводородов нефти на природный газ, уголь, тяжелые нефти, битумы и неразрабатываемые в настоящее время газогибраты.

2. ТЯЖЕЛЫЕ НЕФТИ – БУДУЩЕЕ МИРОВОЙ НЕФТЕХИМИИ

Мировая энергетическая ситуация такова, что к 2050 году потребление энергии в мире должно удвоиться. В то же время рост производства «легкодоступной» нефти не поспевает за спросом уже сегодня. Дело осложняется еще и тем, что в последние 20 – 30 лет наметилась стойкая тенденция снижения категоричности запасов – новые месторождения открыты на Крайнем Севере, на Арктическом шельфе, куда добраться крайне сложно. Ожидается, что пик добычи традиционных легких нефтей будет достигнут уже через 10-15 лет, а в дальнейшем их добыча будет падать. Вот почему компании-операторы все чаще обращают свой взор на тяжелые нефти и битумы, поскольку их запасы по различным оценкам до пяти раз превышают объемы запасов нефти малой и средней вязкости. Канада разрабатывает такие технологии уже более 20 лет и перерабатывает более 90 млн. тонн нефти в год битуминозных нефтей. Российские запасы тяжелых и высоковязких нефтей оцениваются в 5-7 млрд. тонн, в то время как специализированных заводов по переработке битуминозных нефтей нет.

2.1 Что такое тяжелая нефть и как она образуется?

По наиболее широко используемой в мировой практике классификации [1] тяжелыми нефтями считаются углеводородные жидкости с плотностью 920–1000 кг/м³ и вязкостью от 10 до 100 мПа·с, а природными битумами – слаботекучие или полутвердые смеси преимущественно углеводородного состава с плотностью более 1000 кг/м³ и вязкостью выше 10000 мПа·с. Промежуточную группу между битумами и тяжелыми нефтями образуют так называемые сверхтяжелые нефти с вязкостью от 100 до 10000 мПа·с и плотностью около или несколько более 1000 кг/м³. Тяжелые и сверхтяжелые нефти многие авторы объединяют под общим названием – тяжелые нефти или высоковязкие нефти.

Российская классификация нефтей, подготовленных к транспортированию по магистральным нефтепроводам и наливным транспортом (ГОСТ Р 51858-2002) [2], разделяет нефть по плотности (при 20 °С) на пять типов: 0 – особо легкая; 1 – легкая; 2 – средняя; 3 – тяжелая; 4 – битуминозная. К тяжелым нефтям (ТН) относят нефти с плотностью более 870 кг/м³, к битуминозным нефтям (БН) – с плотностью более 895 кг/м³. Квалификация сверхтяжелых нефтей не определена.

Американский нефтяной институт классифицирует тяжелые нефти по плотностям с более высокими показателями:

- тяжелые нефти (ТН): плотностью 20-14 °API (934-972 кг/м³);

- сверхтяжелые нефти (СТН): плотностью 14-10 °API (972-1000 кг/м³);
- природные битумы (ПБ): плотностью < 10 °API (> 1000 кг/м³).

2.2. Мировые запасы различных видов нефти

По разным оценкам запасы высоковязких тяжелых нефтей и природных битумов составляют от 790 млрд. т. до 1 трлн. т., что в 5–6 раз больше остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости, составляющих примерно 162 млрд. тонн.

Разведанных запасов тяжелых нефтей и природных битумов гораздо меньше, но все же больше известных на данное время запасов легких и средних нефтей (рис. 2.1).

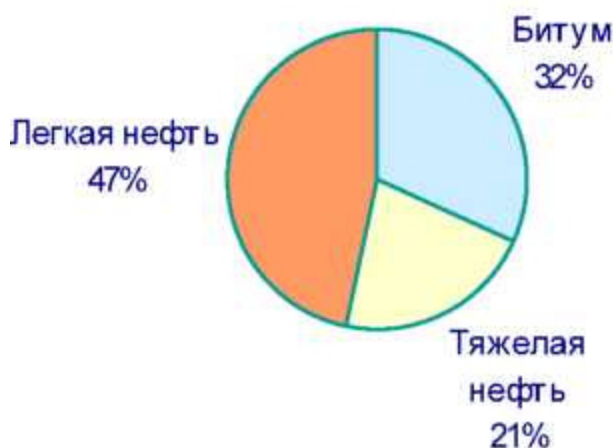


Рисунок 2.1 – Соотношение разведанных запасов нефти, тяжелой нефти и природного битума.

Два самых крупных в мире месторождения – это месторождения тяжелой нефти в районе Ориноко (Orinoco Belt) в Западной Венесуэле и битумы битуминозного песка на восточном склоне бассейна западной Канады, общие начальные запасы нефти которых составляют 3600 млрд. бар. в пласте; в зависимости от развития технологии извлекаемые запасы составляют порядка 900 – 12 млрд. бар. Для сравнения текущие мировые запасы традиционной нефти составляют 952 млрд. бар. нефти по подсчетам Геологической Службы США. [3] При условии разработки всего Ориноко можно добыть максимум 60 млрд. баррелей в течение следующих 30 лет. Другими словами, реальный вклад Ориноко в течение следующего десятилетия, 2010-2020 гг., будет не более 3 млн. баррелей. То же самое справедливо в отношении Атабаски. По официальным канадским прогнозам, Атабаска может дать менее 2 млн. баррелей в течение 2010-2020 гг.

Географическое распределение залежей ТН и ПБ в мире представлены на рис. 2.2 и в табл. 2.1 [3]. Россия, Канада и Венесуэла обладают наибольшими запасами этого сырья и в будущем, по истощении мировых запасов обычной нефти и при условии эффективного применения методов разработки ТН и ПБ, смогут играть ещё большую роль в формировании рынка энергоресурсов.



Рисунок 2.2 – Распределение запасов битума и “тяжелой” нефти по странам

Таблица 2.1. Запасы битума и “тяжелой” нефти.

Регион	“Тяжелая” нефть	Битум
Северная Америка	35.3	530.9
Южная Америка	265.7	0.1
Африка	7.2	43
Европа	4.9	0.2
Средний Восток	78.2	0.0
Азия	29.6	42.8
Россия	13.4	33.7 + 212.4?

2.3 Основные российские месторождения тяжелой нефти

Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по объемам тяжелых углеводородных ресурсов. По оценке Института неорганической химии РАН, российские запасы высоковязкой нефти оцениваются в 6,3 миллиарда тонн (западные источники считают, что эта цифра занижена как минимум вдвое). Более 70 процентов залежей трудных и тяжелых углеводородов находятся в Волго-Уральском и Западно-Сибирском нефтегазоносных бассейнах. При этом Волго-Уральская битумонефтегазоносная провинция – безусловный лидер в рейтинге «тяжеловесов»: в недрах этого региона содержится 60,4 процента от общероссийских запасов тяжелых и 70,8 процента – вязких нефтей. Месторождения тяжелой нефти скрыты в недрах Татарстана, Удмуртии, Башкирии, Самарской и Пермской областей. Также существуют месторождения высоковязких нефтей на территории Сахалина, Республики Удмуртия и Краснодарского края и др [4,5].

Вязкость в пластовых условиях для месторождений тяжелой нефти варьируется от относительно небольших значений 20 мПа.с до величин вязкости близких к значениям природного битума (9000 мПа.с). При этом большинство месторождений имеют вязкость в пределах 1000 мПа.с.

Обычно коллекторы месторождений ТН характеризуются довольно высокими емкостными свойствами. Значения пористости могут лежать в пределах от 20% до 45%. При этом для коллекторов характерна расчлененность и значительная неоднородность фильтрационных свойств (проницаемость может изменяться от сотых долей до нескольких единиц мкм²).

Залежи ТН встречаются на всех диапазонах глубин от 300 метров до глубин свыше 1500 метров [5]. При этом доля балансовых запасов высоковязких нефтей расположенных на глубинах свыше 1500 метров составляет только 5% всех запасов. Наиболее значимые по запасам месторождения расположены в диапазонах глубин 1000 – 1500 метров. Очень часто месторождения высоковязкой нефти представляют собой сложную многопластовую систему, в которой различные этажи нефтеносности имеют не только различные емкостно-фильтрационные свойства, но и отличные друг от друга свойства пластового флюида.

В России основные перспективы поиска ПБ, связаны с породами пермских отложений центральных районов Волго-Уральской битумонефтегазоносной провинции, т.е. как раз на той территории, где запасы обычной нефти выработаны в наибольшей мере по сравнению с другими

нефтедобывающими регионами России. Почти 36% запасов битумов России находятся на территории Татарстана [6], который по этому показателю занимает ведущее место в стране. Большая часть скоплений битумов в пермских отложениях Татарии [6] приурочена к пластам, залегающим на глубине от 50 до 400 м и охватывающим почти весь разрез пермской системы. Битумы тяжелые (плотность 962,6—1081 кг/м³), высоковязкие (до десятков и сотен тысяч мПа.с), высокосмолистые (19,4-48,0%) и сернистые (1,7-8,0%). Битумная часть пермских отложений представляет собой сложнопостроенную толщу карбонатных и терригенных коллекторов, образующих природные резервуары с широким диапазоном коллекторских свойств. Другие регионы сосредоточения ПБ представлены территориями Самарской, Оренбургской областей, Северного Сахалина, Северного Кавказа, Республики Коми и некоторыми областями Сибири.

2.4 Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов

Существуют различные способы разработки залежей тяжелых нефтей и природных битумов, которые различаются технологическими и экономическими характеристиками. Применимость той или иной технологии разработки обуславливается геологическим строением и условиями залегания пластов, физико-химическими свойствами пластового флюида, состоянием и запасами углеводородного сырья, климатогеографическими условиями и т.д. Условно их можно подразделить на три, неравноценные по объему внедрения, группы [6]: 1 – карьерный и шахтный способы разработки; 2 – так называемые «холодные» способы добычи; 3 – тепловые методы добычи.

Карьерный и шахтный способы разработки

При карьерном методе разработки насыщенная битумом порода извлекается открытым способом и, поэтому, возможность применения этого метода ограничивается глубиной залегания пластов до 50 метров. При данном методе разработки капитальные и эксплуатационные расходы на месторождении относительно невелики, но после извлечения породы требуется проведение дополнительных работ по получению из неё углеводородов, что, однако, обеспечивает высокий коэффициент нефтеотдачи: от 65 до 85%.

Шахтная разработка может вестись в двух модификациях: очистная шахтная [6] – с подъемом углеводородонасыщенной породы на поверхность и шахтно-скважинная [7] – с проводкой горных выработок в надпластовых породах и бурением из них кустов вертикальных и наклонных скважин на продуктивный пласт для сбора нефти уже в горных выработках. Очистной-

шахтный способ применим лишь до глубин 200 метров, зато имеет более высокий коэффициент нефтеотдачи (до 45%) по сравнению со скважинными методами. Большой объем проходки по пустым породам снижает рентабельность метода, который в настоящее время экономически эффективен только при наличии в породе (кроме углеводородов) ещё и редких металлов.

Шахтно-скважинный метод разработки применим на более значительных глубинах (до 400 метров), но имеет низкий коэффициент нефтеотдачи и требует большого количества бурения по пустым породам.

Для повышения темпов добычи ТН и ПБ и обеспечения полноты выработки запасов в шахтно-скважинном способе разработки используют паротепловое воздействие на пласт [6]. Так называемый термо-шахтный метод применим на глубинах до 800 метров, имеет высокий коэффициент нефтеизвлечения (до 50%), однако более сложен в управлении, чем шахтный и шахтно-скважинный методы.

Наиболее известным примером шахтно-скважинной разработки залежей тяжелых нефтей является разработка Ярегского месторождения.

Ярегское месторождение, находится в центральном промышленном районе Республики Коми, в 18 км к юго-западу от города Ухта. Уникальность его состоит в том, что, кроме больших запасов нефти, оно содержит огромные запасы титановой руды – более 40% всех запасов титанового сырья России. Месторождение относится к Восточно-Тиманской нефтегазоносной области Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Разработка Ярегского месторождения [7] подразделена на три этапа: 1) опытный при эксплуатации скважин с поверхности, 2) шахтный способ разработки, 3) шахтный способ с применением теплового воздействия на пласт.

Эксплуатация скважин с поверхности привела к уровню нефтедобычи всего в 2%. Именно тогда возникла идея бурения шахтных скважин, оканчивающихся в системе галерей, расположенных в вышележащем горизонте.

Разработка шахтным способом осуществлялась по двум системам (Рис. 3.3): 1) ухтинской, при которой залежь дренировали весьма плотной сеткой вертикальных или слегка наклонных скважин (глубиной до 50 м), пробуренных из горной выработки вышележащего туффитового горизонта, находящейся выше продуктивного пласта на 25 метров и 2) уклонно-скважинной – с расположением галерей в верхней части пласта и разбуриванием шестигранников (площадью 8–12 га) в подстилающем горизонте пологими скважинами длиной до 200 м., которые отходят от них как спицы колеса от оси.

Такая двойная система скважин позволила увеличить коэффициент нефтеотдачи до 6%. Для его повышения было решено прибегнуть к паротепловому воздействию. Необходимо было найти «прорывную» технологию, обеспечивающую решение проблем. Такая технология была предложена, опробована и после проведения большого объема опытных работ по тепловому воздействию на продуктивный пласт в условиях шахтной разработки, с 1972 года началось широкомасштабное внедрение «двухгоризонтной системы» термощахтного способа разработки (Рис. 2.4) на всех нефтешахтах.

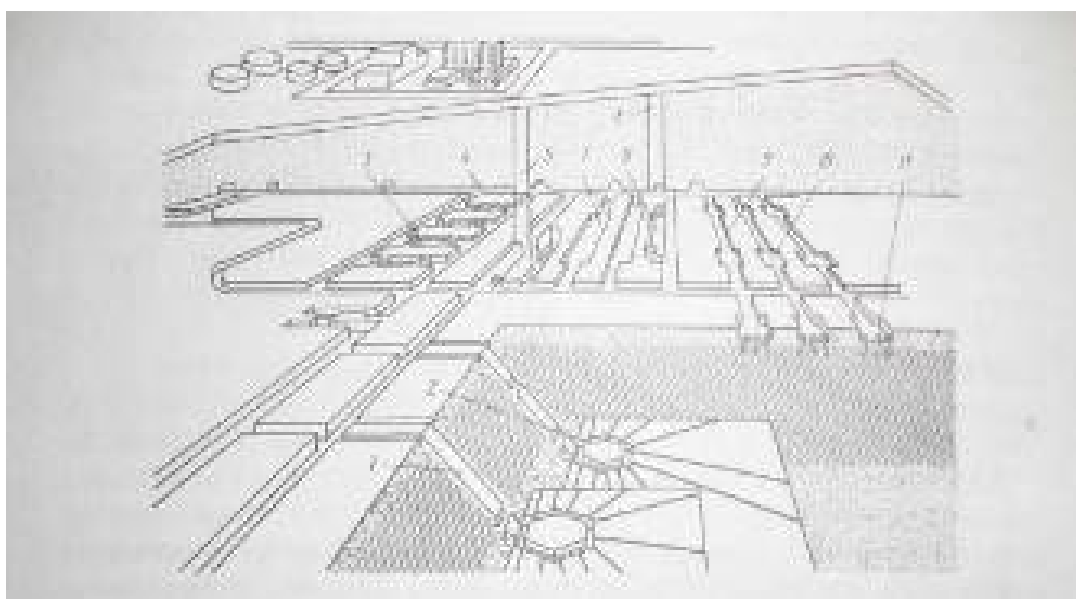


Рисунок 2.3 - Схема разработки шахтным способом Ярегского месторождения, включающая в себя ухтинскую и уклонно-скважинную системы [7]

1 – система наклонных скважин; 2 – подземная часть скважины; 3 – насосная станция; 4 – подземная галерея для аэрации; 5 – основная скважина; 6 – скважина для аэрации; 7 – электрическое оборудование; 8 – хранение взрывчатых веществ; 9 – подземная галерея; 10 – камеры, в которые выходят устья скважин; 11 – система сгруппированных скважин

В настоящее время продолжается поиск и совершенствование технологий добычи нефти на месторождении. Так с 1999 г., на нефтешахтах проводились опытно-промышленные работы по испытанию подземно-поверхностной технологии. За период испытания новой технологии получен достаточный материал для проведения анализа разработки и подтверждена методика расчета технологических показателей разработки по предложенному способу.

Данный метод позволил увеличить годовой объём добычи нефти в настоящее время до 690 тыс. тонн без существенной реконструкции мощностей, но с серьёзными отступлениями и не выполнением ОТМ, обеспечивающих заявленные преимущества данного способа, по отношению к

существующим (двухгоризонтная, одногоризонтная, панельная системы) и ту эффективностью, ради которой эта технология внедряется.

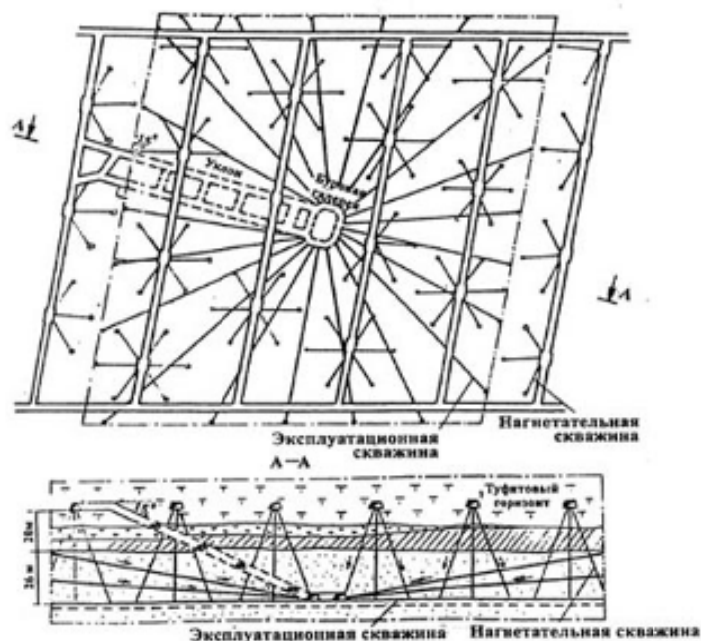


Рисунок 2.4 - Двухгоризонтная система разработки [7]

В тот же период были начаты опытно-промышленные работы с применением поверхностных технологий, предложенной Л.М. Рузиным, на площадях ранее отработанных по уклонно-скваженной системе, шахтным способом на естественном режиме истощения. Технология предусматривала циклическую закачку пара (пароциклическую обработку) с переводом скважин в конце цикла закачки в режим эксплуатации.

Начиная с 2004 года на одном из участков месторождения осуществляется адаптация к условиям Ярегского месторождения канадского способа разработки – термо-гравитационного дренирования, сущность которого заключается в разработке нефтяной залежи горизонтальными скважинами с поверхности.

«Холодные» способы добычи тяжелой нефти

К современным «холодным» методам добычи тяжелой нефти, в первую очередь, может быть отнесен метод «CHOPS» (рис.2.5) [6], предполагающий добычу нефти вместе с песком за счет осознанного разрушения слабосцементированного коллектора и создания в пласте соответствующих условий для течения смеси нефти и песка. Применение метода CHOPS не требует больших инвестиций на обустройство и обеспечивает незначительность эксплуатационных расходов, однако коэффициент нефтеотдачи в этом случае, как правило, не превышает 10%.

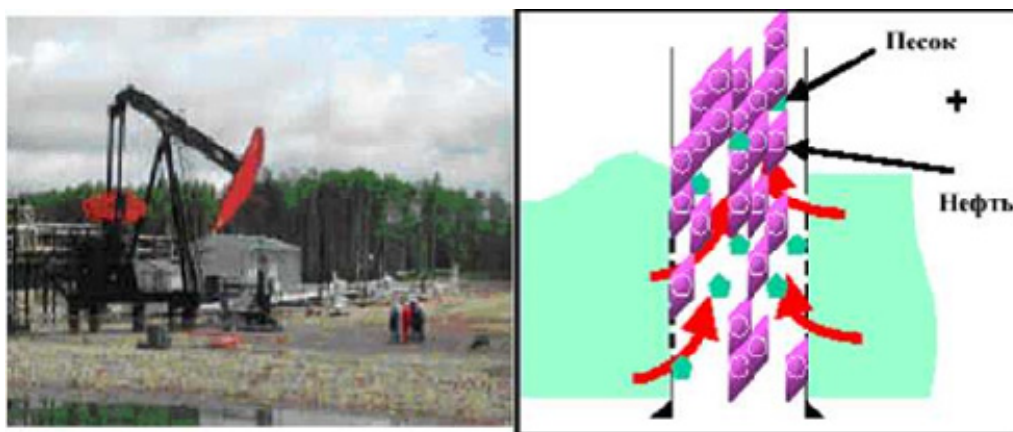


Рисунок 2.5 – Метод разработки “CHOPS” [6].

В числе «холодных» способов добычи тяжелых нефтей и битумов с использованием растворителей следует указать так называемый VAPEX метод (рис.2.6) [6] – закачка растворителя в пласт в режиме гравитационного дренажа. Этот способ воздействия предполагает использование пары горизонтальных скважин. За счет закачки растворителя в верхнюю из них, создается камера-растворитель (обычно используются углеводородные растворители, в том числе этан или пропан). Нефть разжижается за счет диффузии в нее растворителя и стекает по границам камеры к добывающей скважине под действием гравитационных сил. Коэффициент извлечения нефти этим методом доходит до 60%, однако темпы добычи чрезвычайно низки.

Таким образом, «холодные» методы разработки залежей тяжелой нефти не лишены ряда существенных недостатков. В их числе ограничения по максимальным значениям вязкости нефти и низкие темпы разработки. Поэтому, подавляющее число, активно осуществляемых проектов разработки месторождений тяжелой нефти и битумов связано с тепловыми методами воздействия на пласты.

Тепловые методы добычи

Традиционно, существующие тепловые методы разработки нефтяных месторождений (в различных их модификациях) принято объединять в три группы: внутрипластовое горение, паротепловые обработки призабойных зон скважин (ПЗС) и закачка в пласт теплоносителей – пара или горячей воды (неизотермическое вытеснение) [8].

Внутрипластовое горение (рис.2.7) [8] осуществляется частичным сжиганием нефти (тяжелых ее составляющих) в пласте. Очаг горения, инициируемый различными глубинными нагревательными устройствами (электрическими, химическими и т. п.), продвигается по пласту за счёт подачи в пласт воздуха. Благодаря экзотермическому окислению, в пласте в зоне горения достигается повышение температуры до 500— 700 °С.

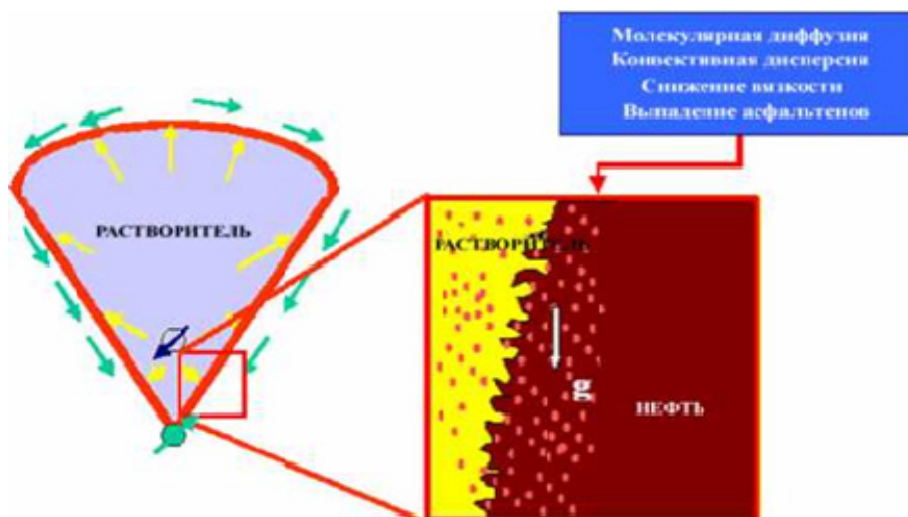


Рисунок 2.6 – Метод разработки VAPEX [8].

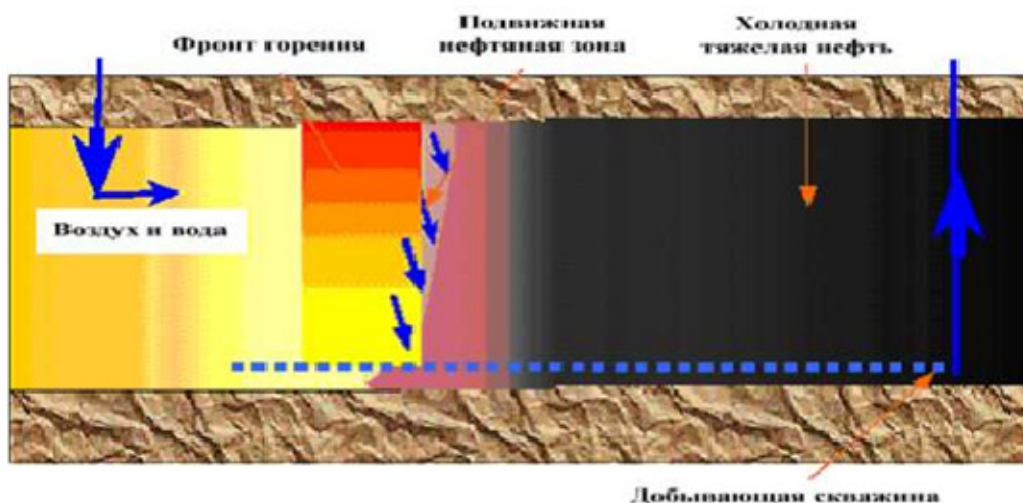


Рисунок 2.7 – Внутрипластовое горение [8]

Под действием высокой температуры уменьшается вязкость нефти, происходит термический крекинг, выпаривание легких фракций нефти и пластовой воды. Нефть из пласта извлекается путём вытеснения её образовавшейся смесью углеводородных и углекислых газов, азота, пара и горячей воды. Существует вариация этого метода разработки – влажное внутрипластовое горение, которое производится путём ввода в пласт воды вместе с окислителем. При этом ускоряется процесс теплопереноса и извлечения нефти.

Тем временем, наиболее широко применяемыми методами добычи тяжелых нефтей и природных битумов являются паротепловые обработки призабойных зон скважин (рис.2.8) [8] и закачка в пласт теплоносителей.

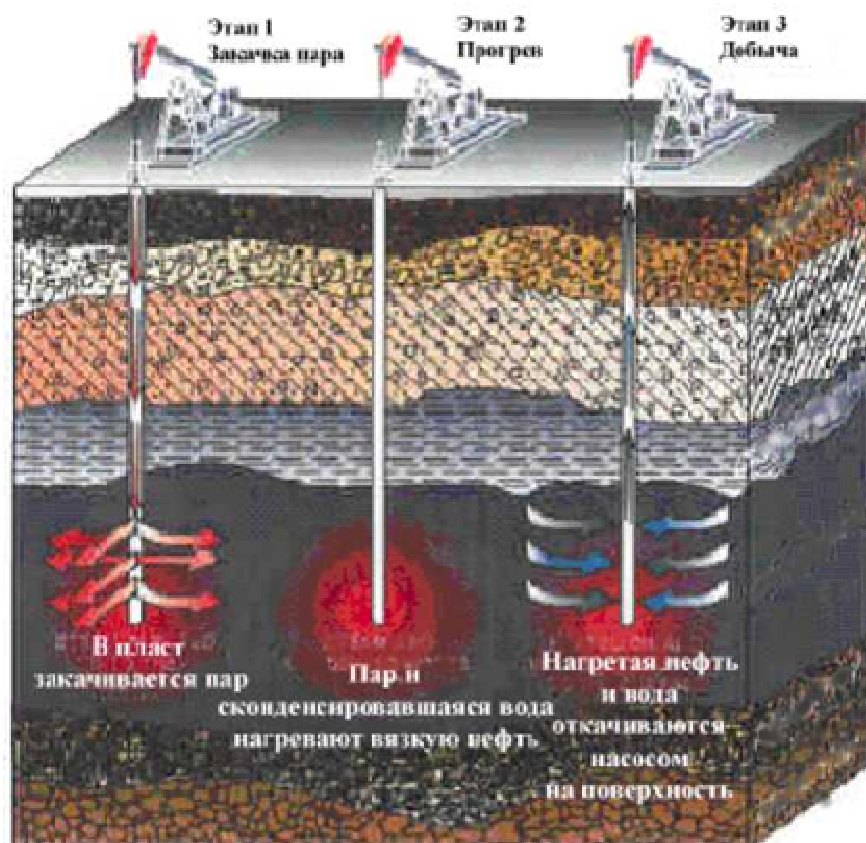


Рисунок 2.8 – Паротепловая обработка скважин (ПТОС) [8].

Процесс паротепловой обработки (ПТОС) призабойной зоны скважины заключается в периодической закачке пара в добывающие скважины для разогрева призабойной зоны пласта и снижения в ней вязкости нефти, т.е. для повышения продуктивности скважин. Цикл (нагнетание пара, выдержка, добыча) повторяется несколько раз на протяжении стадии разработки месторождения. Из-за того, что паротепловому воздействию подвергается только призабойная зона скважины, коэффициент нефтеизвлечения для такого метода разработки остается низким (15-20%). Еще одним из недостатков метода является высокая энергоемкость процесса и увеличение объема попутного газа. Поэтому, в основном ПТОС применяются как дополнительное воздействие на призабойную зону скважины при осуществлении процесса вытеснения нефти теплоносителем из пласта, т.е. нагнетания теплоносителя с продвижением теплового фронта вглубь пласта.

Паротепловое воздействие на пласт [8] представляет собой неизотермическое вытеснение нефти теплоносителем. Увеличение нефтеотдачи пласта при закачке в него теплоносителя достигается за счет снижения вязкости нефти под воздействием тепла, что способствует улучшению охвата пласта и повышает коэффициент вытеснения. В качестве рабочих агентов могут использоваться горячая вода, пар, горячий полимерный раствор и т.д.

Несмотря на накопленный опыт в области тепловых методов воздействия на пласты, для отечественной нефтяной промышленности представляется крайне необходимым поиск и создание новых более совершенных технологий разработки залежи тяжелой нефти и битумов. Это обусловлено как структурой «нетрадиционных» запасов нефти, так и необходимостью более полной выработки запасов углеводородов при достаточной высокой эффективности их добычи. Как уже отмечалось выше, более 2/3 извлекаемых запасов «нетрадиционных» углеводородов в России приходится на битумы, а не на тяжелую нефть. Геологические ресурсы природных битумов на порядок превышают извлекаемые запасы тяжелой нефти. Для разработки таких месторождений с достижением приемлемыми значениями коэффициентов извлечения необходимы новейшие тепловые методы, превосходящие по эффективности уже традиционные технологии паротеплового воздействия. Одним из таких методов может явиться парогравитационный дренаж (SAGD) (рис.2.9) [9], который на сегодняшний день в мире зарекомендовал себя как очень эффективный способ добычи тяжелой нефти и природных битумов.

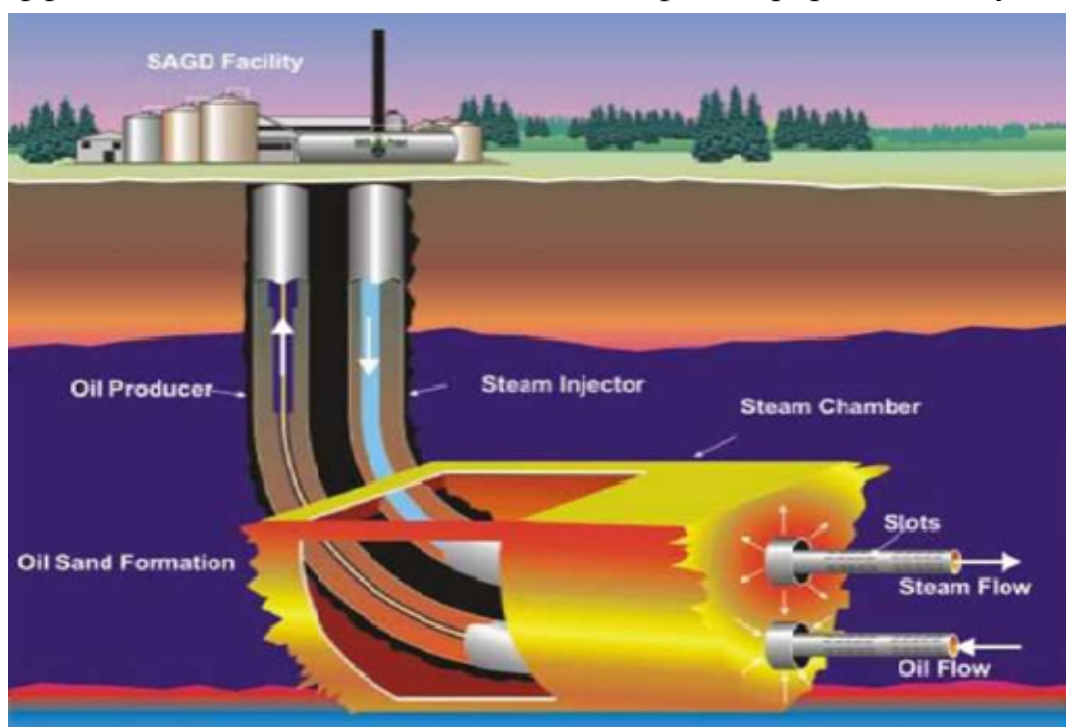


Рисунок 2.9 – парогравитационный дренаж (SAGD) [9]

В классическом описании [9] эта технология требует бурения двух горизонтальных скважин, расположенных параллельно одна над другой, через нефтенасыщенные толщины вблизи подошвы пласта. Верхняя горизонтальная скважина используется для нагнетания пара в пласт и создания высокотемпературной паровой камеры. Процесс парогравитационного воздействия начинается со стадии предпрогрева, в течение которой (несколько

месяцев) производится циркуляции пара в обеих скважинах. При этом за счет кондуктивного переноса тепла осуществляется разогрев зоны пласта между добывающей и нагнетательной скважинами, снижается вязкость нефти в этой зоне и, тем самым, обеспечивается гидродинамическая связь между скважинами. На основной стадии добычи производится уже нагнетание пара в нагнетательную скважину. Закачиваемый пар, из-за разницы плотностей, пробивается к верхней части продуктивного пласта, создавая увеличивающуюся в размерах паровую камеру. На поверхности раздела паровой камеры и холодных нефтенасыщенных толщин постоянно происходит процесс теплообмена, в результате которого пар конденсируется в воду и вместе с разогретой нефтью стекают вниз к добывающей скважине под действием силы тяжести. Рост паровой камеры вверх продолжается до тех пор, пока она не достигнет кровли пласта, а затем она начинает расширяться в стороны. При этом нефть всегда находится в контакте с высокотемпературной паровой камерой. Таким образом, потери тепла минимальны, что делает этот способ разработки выгодным с экономической точки зрения.

2.5. Проблемы переработки тяжелых нефтей. Перспективные технологии углубленной переработки тяжелой нефти и остатков нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств

При рассмотрении вопросов связанных с переработкой тяжелой нефти необходимо в первую очередь определиться с используемой терминологией. В отечественной научно-исследовательской нефтяной практике еще не сложилась терминология относительно квалификации и технологических манипуляций с тяжелыми нефтями. Чаще всего используется канадская терминология. Основное недоразумение вызывает само понятие «синтетическая нефть», применяемое к нефти, производимой из тяжелого нефтяного сырья, хотя в ней ничего синтетического нет. Рассмотрим эту терминологию более определенно.

«Облагораживание» - термин, относящийся в целом к химическим реакциям, технологическим процессам и способам понижения удельной плотности обрабатываемой нефти, путем перевода тяжелых углеводородов в облегченные дистиллятные фракции. Термин не ограничен конкретным значением плотности или диапазоном значений плотностей облагораживаемой нефти.

«Синтетическая нефть» (СН) – облегченная, маловязкая, не содержащая недистиллируемых остатков нефть, технологически полученная в процессе(ах) облагораживая тяжелой нефти, с выделением тяжелых остатков в виде

отдельной фазы. Свойства СН зависят от технологического способа их производства. Плотность синтетической нефти, как правило, должна попадать в диапазон плотностей для легких или средних нефтей, т.е. должна быть менее 850 кг/м³ или менее 870 кг/м³. Недистиллируемый остаток от тяжелой нефти выводится в виде полупродукта или подвергается дальнейшей технологической переработке.

«Полусинтетическая нефть» (ПСН) - облегченная, маловязкая, содержащая недистиллируемые остатки, технологически полученная в процессе(ах) облагораживания тяжелой нефти, без отдельного выделения тяжелых остатков, т.е. по безостаточной технологии. Чаще всего смесь дистиллятных и остаточных фракций называют ПСН.

«БСН» - битумный завод синтетической нефти, - технологический комплекс процессов облагораживания природных битумов (тяжелых нефтей) в синтетическую или полусинтетическую нефть.

«УПТН» - установка переработки тяжелой нефти, - технологический комплекс процессов облагораживания тяжелых нефтей на получение облегченной синтетической или полусинтетической нефти.

В классификации тяжелых нефтей, СН и ПСН помимо плотности целесообразно выделять и содержание в них дистиллируемых фракций, поскольку именно их потенциал определяет коммерческую ценность нефти (см. табл. 2.2).

Все построенные западные заводы по переработке битумов в синтетическую нефть (заводы БСН) базируются на комбинировании известных, традиционных для НПЗ технологиях переработки нефтяных остатков: коксование, гидрокрекинг, гидроочистка, извлечение серы, производство водорода. В последние годы появились и новые варианты схем переработки на основе процессов висбрекинга, деасфальтизации, гидрокрекинга остатков, гидроочистки газойлей и газификации тяжелого нефтяного сырья.

Типовая схема завода БСН на основе вторичных процессов, обеспечивающих максимальную выработку облегченных дистиллятных фракций без их гидрооблагораживания представлена на рис. 2.10 (применимо для малосернистых нефтей).

Таблица 2.2. Основные показатели битуминозных, синтетических и традиционных нефтей [9]

Наименование показателей		Ед. изм.	ТН* (битуминозные нефти)	СТН** (сверхтяжелые нефти)	ПБ** (природные битумы)	ПСН	СН	Нефть марки Брент
1. Плотность		°API	<26,6	<14	<10	>27,0	>31,0	>38,0
		кг/м ³	>895	>972	>1000	<890	<870	<830
2. Содержание фракций	НК-180°C	% об.	3-15	<2	<1	0-30	18-25	38
	180-360°C		20-35	<20	15-20	10-20	35-50	30
	360-500°C		25-35	20-30	15-20	15-25	20-45	20
	остаток > 500°C		30-40	40-50	50-60	30-45	0	12
3. Содержание серы		% масс.	<1,2	2,5-3,5	4-5	<3,0	<0,9	<0,3

* ТН - российский стандарт на битуминозную нефть ** СТН и ПБ - Стандарт США

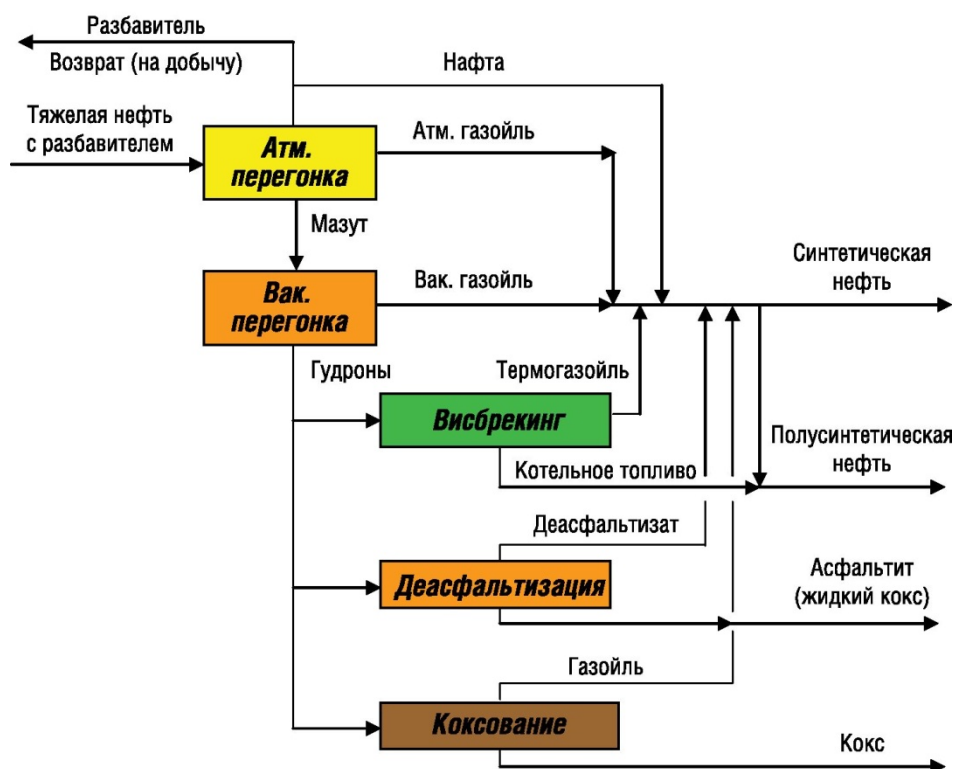


Рисунок 2.10 - Типовая схема базовых технологий переработки тяжелых нефтей в синтетическую и/или полусинтетическую нефть [9]

Сверхтяжелая нефть с разбавителем поступает на атмосферную перегонку, после чего нефть возвращается к установке добычи нефти для повторного использования в качестве разбавителя. Недистиллируемый остаток

(мазут) направляется на вакуумную перегонку, откуда гудрон направляется в зависимости от технологических целей на какой-либо из вторичных процессов или их комбинацию, с целью максимального использования углеводородного потенциала и вывода остаточной части в виде концентрата углерода. Чаще всего для этих целей применяют процесс замедленного коксования тяжелой части нефти.

Процессы производства полноценной синтетической и полусинтетической нефтей отличаются по объемам их выхода в долях от объема исходного сырья. Доля выхода полноценной синтетической нефти находится в пределах от 50 до 80%, доля полусинтетической нефти - от 75 до 90,0%. Более низкий уровень выхода полноценной синтетической нефти объясняется удалением тяжелых нефтяных остатков из исходных битуминозных нефтей, их переработкой в водород или поставкой на сторону в виде кокса.

Полноценную высококачественную малосернистую синтетическую нефть без недистиллируемых остатков обеспечивают процессы глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, прежде всего коксование и гидрокрекинг в сочетании с гидроочисткой дистиллятных фракций. Остальные процессы дают полусинтетическую тяжелую сернистую нефть различного качества.

Интересным и перспективным в настоящее время в плане переработки тяжелых нефтей становится процесс висбрекинга. Данный процесс в последние годы набирает вторую волну технологической востребованности. Если раньше висбрекинг использовали для снижения вязкости гудронов, то теперь для углубления переработки нефти, при этом показано, что эффективнее подвергать висбрекингу не гудрон, а остаток вакуумной перегонки - мазут. Все ведущие мировые фирмы (Shell, UOP, Foster Wuiller, KBR, Chiyoda и др.) разработали за последние годы по несколько оригинальных решений. Основное достоинство новых процессов в том, что они предназначены для глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков с целью увеличения выхода дистиллятных фракций на 40-60%. Эти процессы применимы и для глубокой переработки тяжелых нефтей, с целью перевода тяжелых углеводородов в светлые бензино-дизельные дистиллятные фракции. В указанных процессах висбрекинга отмечена возможность производства дорожных битумов.

Использование современных методов висбрекинга мазута позволяет исключить из схемы переработки нефти стадию вакуумной разгонки (рис. 2.11) [9].

В зависимости от исходного содержания асфальтенов в нефти выход битумов может колебаться от 15 до 40%, при этом выход бензино-дизельных

фракций, квалифицируемых как синтетическая нефть (СН) плотностью менее 860 кг/м^3 , составляет 55-80%. При отсутствии потребности в битумах производится котельное топливо и СН, а при их смешении полусинтетическая нефть (ПСН) с плотностью $< 895 \text{ кг/м}^3$. Энергозатраты на процесс сравнимы с вакуумной перегонкой мазута. Кроме того, висбрекинг мазута протекает мягче и глубже, нежели для гудрона, и процесс надежнее в эксплуатации - исключается закоксовывание оборудования, что в случае с гудроном является основным отрицательным фактором.

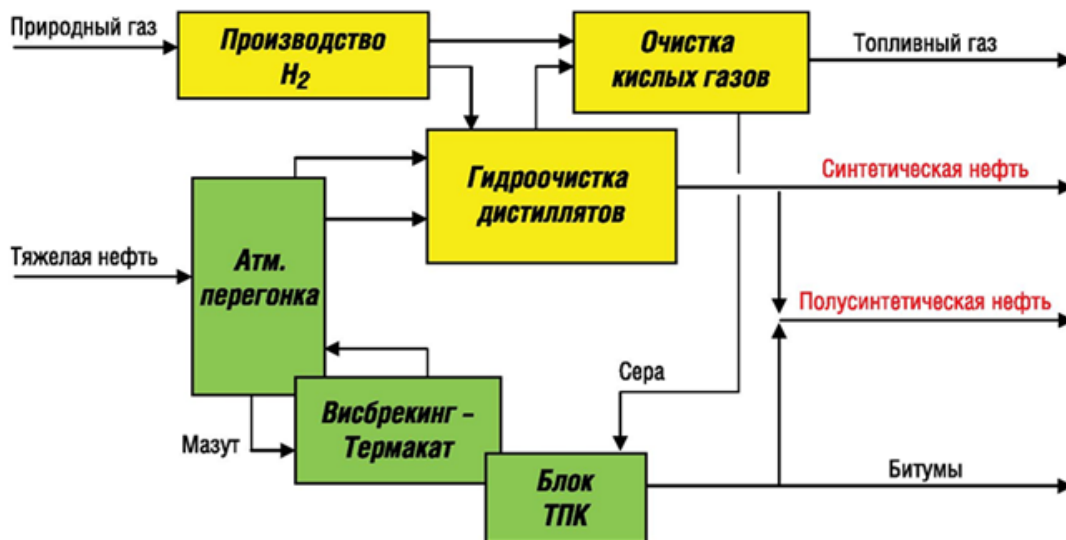


Рисунок 2.11 – Вариант переработки тяжелой нефти с использованием процессов висбрекинга мазута и термополиконденсации

Еще одним перспективным способом переработки тяжелых нефтей и битумов может явиться их газификация паро-кислородной смесью с получением синтез-газа и дальнейшим его использованием в разнообразных синтезах, в том числе для получения моторных топлив.

3. ГАЗОВЫЕ ГИДРАТЫ

Газовые гидраты (также гидраты природных газов или клатраты) — кристаллические соединения, образующиеся при определённых термобарических условиях из воды и газа (рис. 3.1). Название «клатраты» (от лат. clathratus — «сажать в клетку»), было дано Пауэллом в 1948 году [10]. Гидраты газа относятся к нестехиометрическим соединениям, то есть соединениям переменного состава.

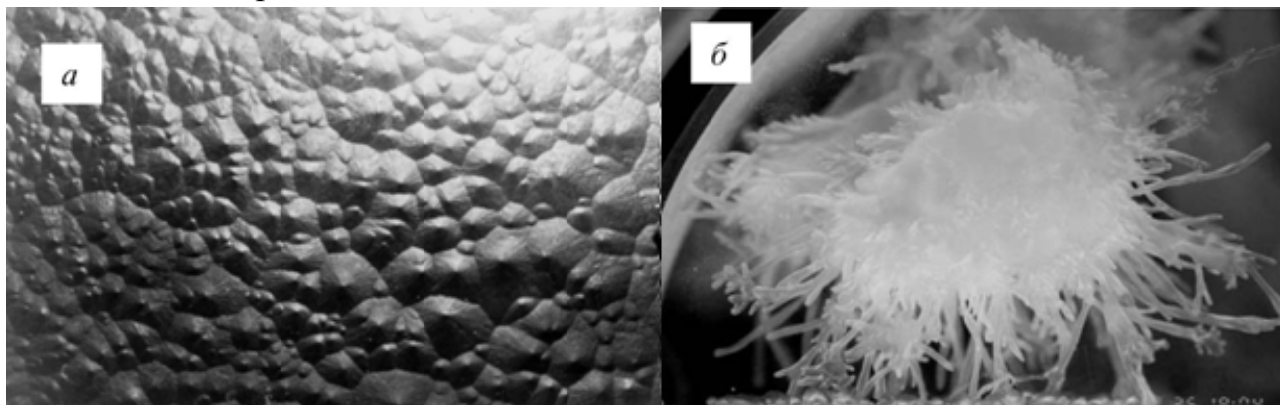


Рисунок 3.1 - Массивный кристаллогидрат метана, сформировавшийся на свободном контакте газ—вода (98 атм., 12 °С) (а) и массивные кристаллы гидрата метана, образованные в газовой среде из паров воды (86 атм., 3,3 °С) (б) [11]

В 1940-е годы советские учёные высказывают гипотезу о наличии залежей газовых гидратов в зоне вечной мерзлоты (Стрижов, Мохнаткин, Черский). В 1960-е годы они же обнаруживают первые месторождения газовых гидратов на севере СССР. Одновременно с этим возможность образования и существования гидратов в природных условиях находит лабораторное подтверждение. С этого момента газовые гидраты начинают рассматриваться как потенциальный источник топлива. По различным оценкам, запасы углеводородов в гидратах составляют от 1.8×10^{14} до 7.6×10^{18} м³ [10]. Выясняется их широкое распространение в океанах и криолитозоне материков, нестабильность при повышении температуры и понижении давления. В 1969 г. началась разработка Мессояхского месторождения в Сибири, где, как считается, впервые удалось (по чистой случайности) извлечь природный газ непосредственно из гидратов (до 36 % от общего объёма добычи по состоянию на 1990 г.) [10]. Сейчас природные газовые гидраты привлекают особое внимание как возможный источник ископаемого топлива.

3.1. Структура и физикохимия образования газовых гидратов.

Газовые гидраты образуются посредством включения молекул газов (молекулы-гости, или гостевая подсистема) в полости льдоподобного каркаса, построенного водородно-связанными молекулами воды (каркас хозяина, или подсистема хозяина) без формирования химической связи между молекулами

гостей и хозяина. Стабилизация водных клатратных каркасов, термодинамически менее стабильных, чем гексагональный лед (при $T < 273 \text{ K}$) или жидкая вода (при $T > 273 \text{ K}$) обеспечивается за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий гость-хозяин. Газовые гидраты могут образовываться и стабильно существовать в широком интервале давлений и температур (для метана от $2 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^3$ МПа при температуре от 70 до 350 К) [10,11].

Некоторые свойства гидратов уникальны. Например, один объем воды связывает в гидратное состояние ~ 160 объемов метана [11]. При этом ее удельный объем возрастает на 26% (при замерзании воды ее удельный объем возрастает на 9%).

Разложение гидрата в замкнутом объеме сопровождается значительным повышением давления. Процесс образования газогидрата происходит с выделением энергии, а его разложение – с поглощением. На разложение природных гидратов в пласте необходимо затратить от 6 до 12% энергии, содержащейся в гидратированном газе. Кристаллогидраты газа обладают высоким электросопротивлением и высокой акустической проводимостью. Они практически непроницаемы для молекул воды и газа.

Благодаря тетраэдрической координации кислорода и гибкости водородных связей молекулы воды могут строить ряд близких по энергетическим характеристикам кристаллических каркасов, в том числе и такие структуры, в которых имеются полости молекулярного размера. Этим и объясняется наличие большого количества твердых фаз воды (гексагональный и кубический льды, льды высокого давления, а также разнообразные клатратные структуры).

Методами рентгеновской, ЯМР спектроскопии, нейтронной дифрактометрии, а также кристаллохимическим моделированием установлено, что молекулярные полости в клатратных гидратах представляют собой 12-, 14-, 15-, 16- и 20- гранники (вершинами являются атомы кислорода, а ребра — водородные связи), обозначаемые D, D', T, T', P, H, E (рис. 3.2). Двенадцатигранные полости D и D' принято называть малыми, а остальные (T, T', P, H, E) — большими [12].

Двенадцатигранник (D-полость или пентагональный додекаэдр) — наиболее энергетически выгодная структура, поскольку в нем угол между водородными связями мало отличается от тетраэдрического и составляет 108° . Полиэдры, образующие большие полости, даже в представлении идеализированных каркасов, оказываются немного деформированными (ребра несколько разной длины, грани не совсем плоские, варьируется и угол между водородными связями). Включение же гостевых молекул приводит к

дополнительной деформации полостей (полость как бы подстраивается под форму гостевой молекулы). Малые полости в первом приближении целесообразно рассматривать как квазисферические, тогда как форма больших полостей заметно отклоняется от сферической и их наглядно можно представить эллипсоидами (особенно сильно отличается от сферической формы самая большая E-полость).

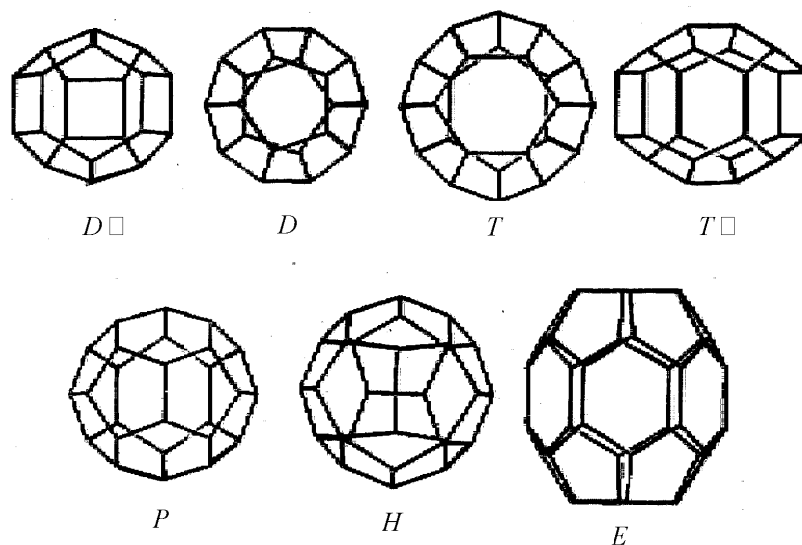


Рисунок 3.2 – Полости в водных клатратных каркасах:
 D' $[4^3 5^6 6^3]$, D $[5^{12}]$, T $[5^{12} 6^2]$, T' $[4^2 5^8 6^4]$, H $[5^{12} 6^3]$, P $[5^{12} 6^4]$, E $[5^{12} 6^8]$
 $(m^n$ — n граней с числом ребер m) [12]

В полостях водного каркаса могут располагаться молекулы-гости как с небольшим ван-дер-ваальсовым радиусом, например CH_4 , Ar , H_2S — во всех типах полостей, начиная с D , D' и молекулы C_2H_6 , CO_2 — в T -полостях, так и более крупные молекулы типа C_3H_8 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ — в H -полостях, а очень крупные молекулы, например, метилциклогексана, могут разместиться только в E -полостях. Водные кристаллические структуры с указанными типами полостей, которые реализуются для газовых гидратов, приведены в таблице 3.1.

Основными кристаллическими структурами газовых гидратов являются кубические структуры КС-I, КС-II и гексагональная структура ГС-III.

В клатратных гидратах КС-I элементарная ячейка содержит 46 молекул воды, которые образуют две малые (D) и шесть больших (T) полостей. В гидратах КС-II на элементарную ячейку приходится 136 молекул воды, 16 малых (D) и 8 больших (H) полостей. В гидратах ГС-III на одну большую полость E (причем этот тип полостей может заполняться только подходящей формы большими молекулами) приходится пять малых полостей (D и D'). Особенность этой структуры — наличие очень больших полостей, которые могут заполняться крупными молекулами (метилциклогексан, циклооктан, адамантан), причем без заполнения значительной доли малых D - и D' - полостей

молекулами так называемого вспомогательного газа (например CH_4 , H_2S) стабилизация этой структуры невозможна.

Таблица 3.1. Идеализированные кристаллические каркасы из молекул воды, характерные для газовых гидратов [12]

	Кубическая (КС-I)	IKубическая (КС-II)	IIГексагональная (ГС-III)	IIITетрагональная I (ТС-I)
Пространственная группа	$Pm\bar{3}n$	$Fd\bar{3}m$	$P6/mmm$	$P4_2/mnm$
Параметры ячейки, А	$a = 12,00$	$a = 17,00$	$a = 12,00$ $c = 10,02$	$a = 23,04$ $c = 12,07$
Формула элементарной ячейки	$2D \cdot 6T \cdot 46H_2O$	$16D \cdot 8H \cdot 136H_2O$	$2D \cdot 3D' \cdot 1E \cdot 34H_2O$	$10D \cdot 16T \cdot 4P \cdot 172H_2O$
Предельные гидратные числа при заполнении только больших полостей	$7 \frac{2}{3}$	17	Индивидуальные гидраты не образуются	8,62-10,68
при заполнении всех полостей	$5 \frac{3}{4}$	$5 \frac{2}{3}$		
Примеры	$\text{CH}_4 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{H}_2\text{S} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	$\text{Br}_2 \cdot 8,6\text{H}_2\text{O}$

Полости в водных клатратных каркасах могут быть заполнены молекулами газов полностью или частично, причем степень заполнения полостей определяется особенностями взаимодействия гостевых молекул с молекулами воды, а также термодинамическими условиями. Ранее считалось, что в каждой полости всегда размещается не более одной молекулы, однако недавние исследования гидратов при высоких давлениях показали возможность включения в полость двух и более молекул (при очень высоких давлениях). Следовательно, газовые гидраты являются, строго говоря, нестехиометрическими соединениями, однако в ряде случаев нестехиометричность относительно мала и в первом приближении может не учитываться.

Зная ван-дер-ваальсовы размеры полостей и гостевых молекул, можно на качественном уровне рассматривать возможности включения гостевой молекулы в полости и соответственно предсказывать образование гидратов той или иной структуры. Так, молекулы- гости с размерами $\sim 4,2$ - $5,6$ ангстрем, должны лучше стабилизировать гидраты структуры КС-I, большие гостевые молекулы (до $7,2$ ангстрем) стабилизируют структуру КС-II, а еще более крупные молекулы (до $9,2$ ангстрем) – ГС-III. Однако в последнем случае, как мы уже упоминали, для образования термодинамически устойчивых соединений недостаточно заполнения только больших E-полостей, поскольку значительное количество вакантных малых полостей делают эту структуру неустойчивой, т.е. устойчивыми оказываются только двойные гидраты с

заполнением значительной части малых полостей молекулами вспомогательного газа. Молекулы-гости с промежуточными размерами, например циклопропан, в зависимости от термобарических условий могут образовывать либо гидраты КС-I, либо гидраты КС-II.

Кроме размера молекулы необходимо учитывать и «силу» ее ван-дер-ваальсова взаимодействия с молекулами воды в клатратном каркасе. Такой подход позволяет также выяснить, в каких ситуациях следует ожидать образования газовых гидратов гексагональных и тетрагональных структур. Выявлена и эволюция областей стабильности газовых гидратов в зависимости от температуры и давления. Более того, стало понятным, почему газовые гидраты кубических структур КС-I и КС-II явно доминируют, тогда как другие структуры реализуются редко, причем некоторые из них существуют, только как метастабильные.

Изучение фазовых диаграмм, особенно газовых гидратов при высоких давлениях, показывает, что вполне возможна реализация нескольких газогидратных структур в одной системе.

Что касается гидратов природных газов, образующихся из многокомпонентных углеводородных смесей, то в зависимости от состава газовой фазы могут реализовываться гидраты обеих кубических структур. Природные газы чисто газовых месторождений (содержание пропана и изобутана менее 0,3—0,6%), а также газы, содержащие значительное количество неуглеводородных компонентов (сероводород и диоксид углерода), образуют гидраты КС-I, а для природных газов газоконденсатных месторождений характерно образование гидратов КС-II.

Первым исследователем, кто наблюдал образование газовых гидратов, по всей вероятности, был Пристли в 1777-1778 г.г. [13]. Им был получен необычный лед - гидрат сернистого газа, существующий при положительных температурах, который, в отличие от обычного гексагонального льда, тонул в водных растворах SO₂. Были и другие отдельные наблюдения, например, Пельтье и Карстен фактически получили гидрат хлора (1785—1786 гг.), однако они полагали, что имеют дело с твердым хлором (гидрат хлора был получен охлаждением влажного газообразного хлора, отсюда и сделан ошибочный вывод о получении твердого хлора). Начало более «осознанной» химии газовых гидратов сейчас принято датировать 1811 годом, когда английский химик Дэви сообщил о получении гидрата хлора (хлор пропускался через охлажденную до 0°С воду). Дэви четко идентифицировал полученные желтоватые кристаллы как именно гидрат хлора. В 1823 г. Фарадей приблизительно определил состав гидрата хлора и приписал ему стехиометрическую формулу Cl₂·10H₂O. Гидрат

брома открыл в 1829 г. Левиг, а в 1840 г. Вёлер получил гидрат сероводорода, причем с высокой точностью установил его состав ($\text{H}_2\text{S}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Позднее были синтезированы гидрат диоксида углерода (Вроблевски, 1882 г.), гидраты метана, этана, пропана, этилена, аргона, криптона, ксенона и ряда других газов (Вилляр, с 1888 г.). В эти же годы начинается изучение фазовых диаграмм ряда гидратообразующих систем (Розебом) и разрабатываются методы определения состава газовых гидратов (Ле Шателье и др.).

Однако клатратная природа газовых гидратов была понята лишь сравнительно недавно, практически только после рентгеноструктурных исследований Штакельберга и Мюллера (проведенных в период 1949-1958 гг.), а также работ Полинга и Марша (1952 г.) по исследованию структуры гидрата хлора [13]. Значительный вклад внес Клауссен (1951 г.), предсказавший кристаллохимическим моделированием существование гидратных структур КС-I и КС-II. Современный этап структурных исследований, включающий и нейтронографические исследования дейтерогидратов, связан с именем Джеффри и сотр. (1959-1969 гг.), описавших клатратные структуры ТС-I, ГС-I и ГС-II. Они же провели структурные исследования клатратов, близких к газогидратным - полигидратов пералкилониевых солей. Кристаллохимическим моделированием водных клатратных каркасов занимался и известный физико-химик Г.Г. Маленков, опубликовавший фундаментальный обзор по этому вопросу (1962 г.). Однако задолго до всех этих структурных исследований наиболее близко к пониманию клатратной природы газовых гидратов подошел академик Б.А. Никитин, сформулировавший так называемое правило аналогий, позволившее ему получить гидрат радона, соосаждая его с гидратами сероводорода и диоксида серы (1936 г.). Никитин обоснованно полагал, что газовые гидраты представляют собой твердые растворы.

Простейшую термодинамическую модель газовых гидратов впервые разработали Ван-дер-Ваальс (внук) с соавт. и Баррер с сотруд. (1956—1962 гг.) с использованием аппарата статистической термодинамики. В этой модели, базирующейся на теориях растворов и адсорбции, фигурирует понятие метастабильной пустой клатратной решетки, «сорбция» в которую молекул газов гидратообразователей соответствует изотерме Ленгмюра. В полной мере термодинамически корректное рассмотрение дано Пэрришем и Прауснитцем в часто цитируемой публикации 1972 года. Эта работа выдержана в терминах термодинамики растворов, и полученные результаты в том или ином виде использовались практически во всех последующих работах, посвященных термодинамическому моделированию многокомпонентных газогидратных равновесий.

3.2. Формирование газогидратных залежей

Зоной образования гидрата является толща пород, в которой давление и температура соответствуют термодинамическим условиям стабильного существования гидрата газа. Зона гидратообразования может быть определена математически путем совместного решения уравнения изменения термического градиента в разрезе пород и уравнения равновесного стабильного существования гидрата в данной пористой среде. С повышением минерализации воды зона гидратообразования уменьшается, а при наличии тяжелых газов возрастает. Толщина зоны гидратообразования сильно зависит от донных температур и геотермоградиента. С повышением донных температур и геотермоградиента она уменьшается [11].

Скопления природных газогидратов на суше приурочены к охлажденным зонам осадочного чехла земной коры. В районах многолетней мерзлоты толща пород, в которой существуют газогидратные залежи, может достигать 400—800 м, а в некоторых случаях превышает 1000 м. В акваториях Мирового океана зона гидратообразования начинается от дна океана и обычно составляет несколько сот метров. Субмаринные залежи приурочены, главным образом, к глубоководному шельфу и океаническому склону при глубинах воды от 200 м — для условий приполярья, и от 500—700 м — для экваториальных регионов. [11]

Механизм формирования газогидратных залежей определяется многими факторами: термодинамическим режимом разреза пород в регионе, интенсивностью генерации и миграции углеводородов, составом газа, степенью газонасыщенности и минерализации пластовых вод, структурой пористой среды, литологической характеристикой разреза, геотермическим градиентом в зоне гидратообразования и в подстилающих породах, фазовым состоянием гидратообразователей и др.

Генезис углеводородов в осадочном чехле земной коры и формирование газогидратных залежей в акваториях Мирового океана неразрывно связаны, так как большая часть генерируемых углеводородов в донных осадках не рассеивается, диффундируя в придонные воды, а накапливается в виде гидратов в непосредственной близости от дна, независимо от наличия литологических покрышек. Накопление отдельных компонентов природного газа в твердой фазе происходит уже на первых стадиях превращения органического вещества при его биохимическом преобразовании, если этот процесс осуществляется в зоне гидратообразования.

Верхняя граница зоны образования гидрата в акваториях всегда находится в толще воды, нижняя — в разрезе пород. Исходя из термической

характеристики глубоководных районов океана, а также из фактов накопления большей части осадочных пород и органического вещества в периферических районах океана, охватывающих шельфы, континентальные склоны и приконтинентальные глубоководные жёлоба, следует считать наиболее перспективными зонами накопления гидрата газов глубоководные шельфовые осадки и осадки континентального склона. Что касается абиссальных зон огромнейшего океанского ложа, то имеющиеся здесь осадки очень бедны органическим веществом, геотермические градиенты высоки, так что нет оснований связывать с ними серьезные перспективы в отношении накопления гидратов.

Формирование газогидратных залежей в зоне гидратообразования в период осадконакопления происходит как со стороны верхней границы зоны за счет поступления новых порций органического вещества в начальный период превращения органического вещества, так и со стороны нижней границы — за счет газов, образующихся в последующие периоды заглубления и дальнейшего превращения органического вещества, а также за счет газов, поступающих из глубинных недр Земли. При вертикальной миграции газы поступают из высокотемпературных зон в зону гидратообразования, увеличивая толщину залежей снизу. Под гидратонасыщенными пластами может накапливаться газ в свободном состоянии, образуя традиционные газовые месторождения. Известны примеры залежей нефти непосредственно под гидратонасыщенными пластами, служащими непроницаемой крышкой для них.

Условия стабильного существования газогидратных залежей в пределах материков и в акваториях принципиально различны. Газогидратные залежи, сформировавшиеся в акваториях, слабо подвержены влиянию изменения температуры на поверхности Земли. Даже при значительном росте приповерхностных температур в придонных водах температура остается практически неизменной. Однако газогидратные залежи в акваториях подвержены влиянию изменения уровня Мирового океана, вызванного формированием крупных объемов льда и его таянием за геологическое время. Во многих районах Мирового океана наличие газогидратных залежей обнаруживается от нескольких десятков или даже сотен метров от дна, что является результатом понижения уровня океана в течение последних оледенений, а также результатом тектонических и стратиграфических перемещений. В период крупных оледенений уровень Мирового океана понижался при практически неизменных придонных температурах. Снижение гидростатического давления приводило к разложению гидрата в придонных осадках. Придонные осадки обычно слабо сцементированы и

высокопроницаемы. Газ, высвобождающийся при разложении гидрата, поступает в придонные воды, растворяется и мигрирует в атмосферу, усиливая парниковый эффект.

В пределах суши стабильно существуют лишь вторичные газогидратные залежи, образовавшиеся в период последнего оледенения из скоплений свободного газа, сохранившихся под литологически непроницаемыми покрывками.

Общим результатом динамики изменения условий стабильного существования газогидратных залежей на суше и в акваториях явилось перераспределение запасов газа — в акваториях сосредоточено до 98% и лишь около 2% на материках от общего потенциала.

Исключительно важную роль при формировании залежей газовых гидратов и свободного газа играет растворимость газа в свежеконденсированной воде и в пластовой воде, контактирующей с образующимся гидратом. Кратко рассмотрим особенности процесса формирования газогидратных залежей в этих условиях.

Как известно, все природные воды содержат растворенные газы. Именно в системах газ—вода формируются, стабильно существуют и разрушаются залежи природных газов и нефти. Суммарный объем углеводородных газов, растворенных в подземных водах, составляет 10^{13} т (Корценштейн, 1984) [14].

В недрах Земли растворенный газ выделяется из водного насыщенного раствора в виде микропузырьков. В случае благоприятных термобарических условий скопления микропузырьков, объединяясь, могут формировать крупные залежи свободного газа или залежи газогидрата. При вертикальной или латеральной миграции газонасыщенных водных растворов изменяются давление, температура и степень газонасыщенности раствора, при этом газы могут как растворяться, так и выделяться из раствора. Наличие газогидрата, контактирующего с пластовой водой, резко меняет структуру воды и, как следствие, растворимость газа в воде понижается.

Уже первые исследования [13] растворимости природных газов в воде в условиях образования гидрата показали резкое изменение соотношения количества молекул воды и газа до образования и после образования гидрата. Дальнейшие исследования позволили объяснить условия формирования и разрушения залежей свободного газа и газогидратных залежей в системах газ—вода (Макогон и др., 2001).

Зарождение гидрата всегда происходит на свободной поверхности контакта газ—вода. В недонасыщенном газом растворе процесс образования гидрата не может начаться. Однако в случае образования центров

кристаллизации (на поверхности микропузырьков или на поверхности конденсата воды в объеме газа) может развиваться активный процесс роста кристаллов гидрата с формированием крупных скоплений гидрата из растворенного газа в недонасыщенном растворе. В осадочном чехле пород газовые залежи формируются только из свободного газа, выделяющегося из пересыщенного раствора при изменении давления и температуры. Газогидратные залежи могут формироваться и стабильно существовать в условиях дефицита растворенного газа в пластовых водах. Именно это свойство воды (формировать газогидратные залежи в условиях дефицита растворенного газа в воде) обеспечило сохранение на Земле огромных ресурсов природных газов в пределах акваторий Мирового океана за геологическое время. Это же свойство определяет интервалы глубин существования газовых и газогидратных залежей в различных термобарических условиях.

3.3. Способы выявления и разведки газогидратных залежей

Существующие технологии выявления газогидратных залежей основаны на использовании свойств гидрата и гидратонасыщенных пород. Такими свойствами являются высокая акустическая проводимость, высокое электросопротивление, пониженная плотность, низкая теплопроводность, низкая проницаемость для газа и воды. Выявление газогидратных залежей может быть осуществлено путем сейсмического зондирования, гравиметрическим методом, измерением теплового и диффузионного потоков над залежью, изучением динамики электромагнитного поля в исследуемом регионе и др. [14]

Наиболее распространенным методом является сейсмика — стандартная, на частотах 30—120 Гц с разрешающей способностью до 12—24 м и высокочастотная, на частотах от 250—650 до 1200 Гц с разрешающей способностью до 1—2 м. [11,14]

По данным сейсморазведки 2-D при наличии свободного газа под гидратонасыщенными пластами определяется положение нижней границы гидратонасыщенных пород — граница BSR (Bottom Symulation Reflector). К сожалению, низкочастотная сейсмика не отвечает на многие важные вопросы, в частности, не дает данных о степени гидратонасыщенности пород. На рис. 3.3 приведен результат, полученный при использовании сейсмического метода высокого разрешения 3-D (Diaconescu e. a., 2001). Этот метод более информативен, он позволяет определять нижнюю и верхнюю границы гидратонасыщенных пород, а также концентрацию гидрата в породах, на основании чего можно оценивать ресурсы газа и выбирать место бурения геологоразведочных скважин для первичной оценки залежи.

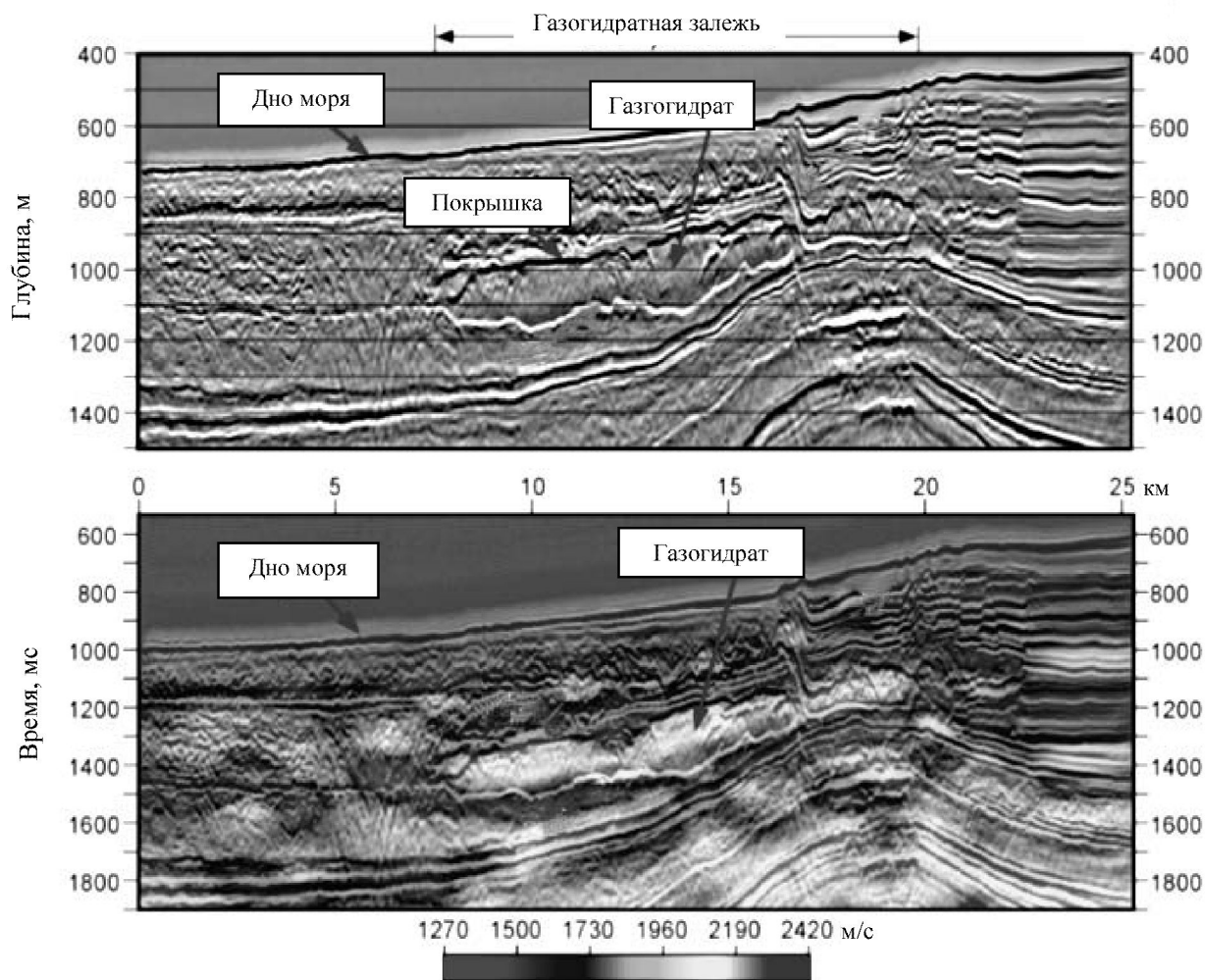


Рисунок 3.3 – Сейсмический разрез высокого разрешения газогидратной залежи [11]

Детальная разведка газогидратных залежей осуществляется посредством геофизических исследований в пробуренных скважинах, а также путем отбора кернов с последующим их комплексным анализом.

3.4. Залегание газовых гидратов метана в земной коре – мировые запасы

Исследования условий образования, стабильного существования и свойств гидратов в природных условиях позволяют уверенно прогнозировать их наличие в различных регионах суши и Мирового океана. Следует подчеркнуть, что целенаправленные поисковые работы, проводимые как на суше, так и в акваториях, всегда выявляли газогидратные залежи. Разумеется, газогидраты не лежат сплошным ковром в термодинамической зоне гидратообразования — одних соответствующих температуры и давления недостаточно. Необходимо высокое содержание органического вещества в породах (от 0,5 до 4% и выше), активная генерация и миграция углеводородов в зону образования гидрата. Огромные перспективные газогидратные залежи выявлены в пределах полярных акваторий на глубинах вод от 200 м, в районах

Атлантического, Индийского и Тихого океанов — на глубинах от 500— 700 м. Только в пределах Мексиканского залива выявлено более 70 залежей газогидратов. В акватории Австралии, в районе Новой Каледонии сейсмическая разведка обнаружила газогидратную залежь общей площадью более 80 тыс. км² на глубине воды от 1 до 4 км. (OGJ Newsletter Nov., 15, 1999). Запасы газа в гидратном состоянии здесь могут быть от 20 до 200 триллионов м³. [11]

Дискуссия о мировых запасах природных газовых гидратов продолжается до настоящего времени.

Первые оценки для районов распространения вечной мерзлоты дали величину $37 \cdot 10^{12}$ м³ — в СССР и $57 \cdot 10^{12}$ м³ — для мировых запасов (Трофимук и др., 1977). Были и другие оценки, в частности — $31 \cdot 10^{12}$ м³ (MacIver, 1979). На IV Канадской конференции по вечной мерзлоте, проходившей в Калгари в 1981г., потенциальные мировые ресурсы газогидратов были оценены в $1,5 \cdot 10^{16}$ м³ (Макогон, 1982). В дальнейшем были даны уточнения — $1,8 \cdot 10^{16}$ м³ (Kvenvolden, 1988); и $2,1 \cdot 10^{16}$ м³ (Kvenvolden, 1999) [11].

К настоящему времени в мире выявлено около 200 газогидратных залежей. Только для Североамериканского континента, по данным Департамента геологической службы США, ресурсы газа в газогидратных залежах, выявленные путем сейсмического зондирования и глубокого бурения с отбором керна и полным комплексом геофизических исследований, превышают $9 \cdot 10^{15}$ м³ (Taylor, 2002) [10]. Относительно небольшая газогидратная залежь в жёлобе Нансей, в акваториях Японии при наличии трех пластов общей толщиной в 17 м и коэффициенте гидратонасыщения от 40 до 80 % содержит более $6 \cdot 10^8$ м³/км² метана, а суммарные запасы превышают $20,7 \cdot 10^{12}$ м³. В акваториях Японии уже выявлено 14 газогидратных залежей [11].

Для определения эффективности коммерческого освоения газогидратных залежей не достаточно знать потенциальные ресурсы, необходимо знать величину извлекаемых запасов в конкретных условиях данного региона. Извлекаемые запасы гидратированного газа зависят от множества факторов, наиболее важными из которых можно назвать коэффициент гидратонасыщенности порового пространства продуктивных пластов залежи; размер залежи и суммарные потенциальные запасы газа в залежи; удельное газосодержание в регионе (м³/км²); эффективность применяемой технологии разработки залежи; степень переохлаждения газовых гидратов. Освоение газогидратных залежей в условиях акваторий при глубинах воды от 0,7 до 2 км можно считать рациональным при коэффициенте гидратонасыщенности свыше 30—50%. Коэффициент извлечения газа из газогидратных залежей,

находящихся в различных геологических условиях, в зависимости от используемой технологии, может изменяться от 10 до 60%. В среднем он составляет 15—17% от потенциальных ресурсов [10]. Экономические показатели разработки газогидратных ресурсов также зависят от конкретных геологических и термодинамических условий. В целом решение проблемы освоения газогидратных залежей требует индивидуального подхода для каждого конкретного региона, для каждой отдельной страны.

3.5. Возможные способы добычи природного газа из газогидратных месторождений.

Известно, что энергия, которую можно получить из газа разложившихся гидратов, более чем в 15 раз превышает чистые (без учета тепловых потерь) энергетические затраты, необходимые для их разложения [15]. Такой благоприятный энергетический баланс дает основания для оптимизма в отношении возможного практического использования субмаринных газовых гидратов.

Имеются три теоретически возможных подхода к извлечению газа из газовых гидратов [10]: повышение (и поддержание) температуры выше равновесной, снижение пластового давления и воздействие ингибиторами, сдвигающими фазовое равновесие. На практике ни один из этих подходов пока не был реализован. Единственные имеющиеся в литературе данные о добыче газа из гидратов Мессояхского месторождения (север Западной Сибири) не могут служить примером разработки субмаринных скоплений газовых гидратов методом снижения давления. Дело в том, что снижение пластового давления в газовой залежи Мессояхского месторождения являлось следствием извлечения газа в ходе ее разработки как газового месторождения, что могло привести к частичному разложению гидратов в пласте. В субмаринных условиях в пределах зоны стабильности газовых гидратов свободного газа не может быть даже теоретически. Газ может находиться только ниже подошвы этой зоны стабильности гидратов. По-видимому, перспектив у методов разработки субмаринных газогидратных месторождений, основанных на снижении пластового давления, нет.

Для извлечения газа из скоплений гидратов в субмаринных условиях целесообразными представляются методы, основанные на повышении температуры и на воздействии ингибиторов. Кроме того, определенный интерес могут вызывать механические, включая гидравлические и термогидравлические, методы. Для оценки экономической эффективности таких методов необходимо учитывать многие параметры скоплений – размер, форму, давление, температуру, интервал поддонных глубин, пористость и

проницаемость отложений, характер гидратовыделений, концентрацию гидратов и ее распределение в скоплении.

Потенциал энергии, сосредоточенный в природных газогидратах, может обеспечить мир экологически чистой энергией не менее, чем на 200 лет. Природные газогидраты более равномерно распределены на планете, чем источники нефти и газа. Для их освоения не потребуются сверхглубокие скважины, сложные и дорогостоящие системы транспортирования добываемой продукции.

Для разработки газогидратных залежей могут быть успешно использованы существующие технологии поиска и разведки, бурения и добычи углеводородных энергоресурсов при их незначительных усовершенствованиях. Экономические показатели освоения газогидратных залежей могут быть даже более эффективными, чем в случае месторождений нефти и природного газа.

Разумеется, освоение залежей твердых газогидратов имеет свои особенности, которые требуют серьезного изучения. Одной из наиболее важных задач является создание высокоэффективных технологий перевода газа из твердого состояния в свободное непосредственно в пластах. Особенно серьезную проблему, связанную с разработкой газогидратных месторождений, составляет обеспечение региональной и глобальной экологической безопасности.

В целом природные газовые гидраты составляют весьма сложную многоаспектную проблему. Исследования в этой области необходимо координировать в мировом масштабе, что позволит исключить дублирование работ и потерю времени. Необходима организация единого координационного международного центра по исследованию газогидратов и созданию эффективных технологий их освоения.

4. ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ - УГОЛЬ, ТОРФ И ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ

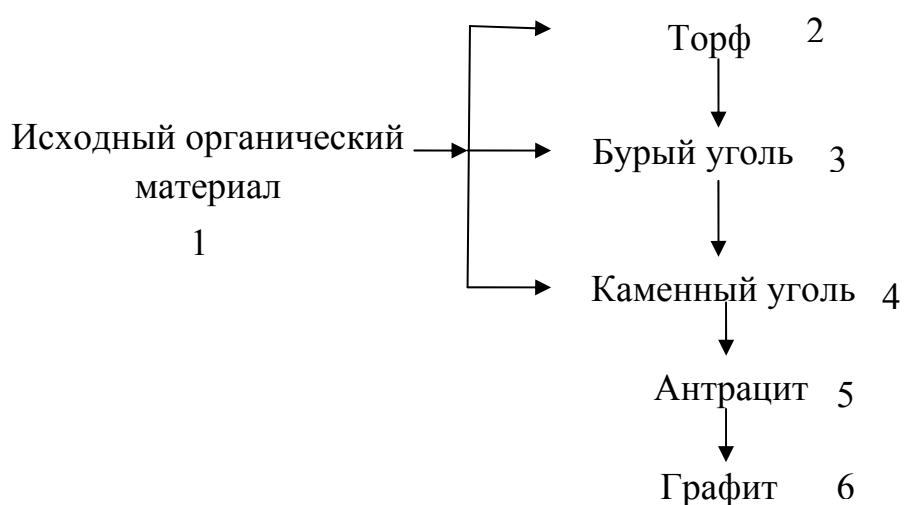
Твердые горючие ископаемые (ТГИ), представляющие собой продукты преобразования остатков растительного или животного происхождения под воздействием физико-химических, биологических и геологических факторов, объединяют под общим названием *каустобиолиты* (от греч. *kaustos*-горючий, *bios*-жизнь и *lithos*-камень). Термин *каустобиолиты* предложен Г. Потонье в 1888 г. В зависимости от состава исходного материала *каустобиолиты* подразделяют на гумиты (антрацит, бурые и каменные угли, торф), сапропелиты (горючие сланцы) и липтобиолиты. По условиям образования различают две группы: угольного ряда (горючие сланцы, ископаемые угли, торф) и каустобиолиты нефтяного и нафтоидного ряда (асфальт, воски).

4.1. Генезис твёрдых горючих ископаемых

Происхождение углей. Наука о генезисе твёрдых горючих ископаемых на основании многочисленных фактов (обнаружение в угольных пластах отпечатков листьев, коры, стволов деревьев, спор и т. д., использование изотопного метода анализа) неоспоримо доказала и обосновала теорию об их органическом происхождении.

Генезис твердых горючих ископаемых, называют еще метаморфизмом. Метаморфизм - это изменение веществ под воздействием совокупности геологических факторов, главными из которых являются температура и давление, действующие на протяжении геологического времени. Такой вид метаморфизма обычно называют региональным.

Предполагают, что общая схема генезиса имеет вид:



Генезис твёрдых горючих ископаемых описывается последовательно протекающими стадиями 1→2→3→4→5→6, 1→3→4→5→6 или 1→4→5→6.

Эти ряды отражают фактически наблюдаемый рост зрелости углей, и связывается с определенными этапами и стадиями изменения ОВ.

Выделяют: а) начальный этап - торфообразование (или гумификация),

б) основной этап - собственно углеобразование (или углефикация),

в) конечный этап - графитообразование (или графитизация).

Термин углефикация, предложен в 30-х годах Ергольской З.В., широко используется ныне применительно не только к углям, но и вообще к процессам изменения ископаемого ОВ любого типа и любой степени концентрации.

Источники образования твёрдых горючих ископаемых. Палеогеографические условия геологических эпох определяли возникновение органических веществ, их развитие, накопление и различные преобразования.

Известно, что в состав растений входит целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, смолы, воски, жиры, белки, углеводы, пектиновые вещества. Вполне вероятно, что состав этих компонентов и их соотношение в древних растениях различного вида и в зависимости от палеогеографических условий геологических эпох претерпевал определённые изменения. Тем не менее, многочисленные исследования позволили установить, что роль различных частей современных растений и механизма их превращения в условиях углефикации существенно не отличается от роли растений ранних геологических эпох. В табл. 4.1 приведен элементный состав основных компонентов растений, участвующих в углеобразовании.

Таблица 4.1 - Элементный состав углеобразующих компонентов растений (%) [16]

Компонент	С	Н	О	Компонент	С	Н	О
Воски	81	13,5	5,5	Белки	53	7	22
Смолы	79	10	11	Целлюлоза	44	6	50
Жиры	76-79	11-13	10-12	Пектины	43	5	52
Лигнин	63	6	31				

В состав восков помимо сложных эфиров высокомолекулярных жирных кислот и высших алифатических спиртов входят кислоты $C_{24} - C_{34}$, спирты $C_{24} - C_{34}$ и иногда углеводы. Растительные воски являются твёрдыми веществами, способными сохранять свой состав и свойства не подвергаться изменениям под действием микроорганизмов. Благодаря их высокой стойкости они встречаются в неизменном состоянии в составе бурых углей.

Смолы состоят из сложных эфиров кислот с одноатомными спиртами. Благодаря ненасыщенной полиизопреновой структуре они способны

полимеризоваться и окисляться, что снижает их растворимость, повышает молекулярную массу, превращает в неплавкие соединения.

Жиры – сложные эфиры высокомолекулярных насыщенных и ненасыщенных кислот и глицерина. Интересно отметить, что наземные исходные соединения содержат ненасыщенные кислоты $C_{18} - C_{22}$ и насыщенную кислоту C_{16} , тогда как среди морских источников углеобразования преобладают непредельные кислоты $C_{16} - C_{22}$. Жиры легко гидролизуются, изменяются под воздействием микроорганизмов, нагревания и др., а непредельные кислоты – окисляются с образованием полимеров.

Белки являются высокомолекулярными веществами, обладающими коллоидными свойствами. Содержание их в бактериях, водорослях и древесных растениях достигает соответственно 80, 25, 1 – 10 %. Белки гидролизуются с выделением аминокислот, которые связываются с содержащимися в растениях моносахаридами.

Целлюлоза ($C_6H_{10}O_5$) относится к классу углеводов с регулярной линейной структурой, обладает сложным составом и молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов. Будучи весьма стойкой к воздействию давлений и температуры, целлюлоза сравнительно легко подвергается воздействию ферментов. Гемицеллюлозы являются углеводными соединениями, которые легко подвергаются гидролизу и растворяются в кислотах и щелочах. Это гетерополисахариды, образующие при гидролизе в отличие от целлюлозы не глюкозу, а манозу, фруктозу, галактозу и уроновые кислоты.

Пектиновые вещества повышают механическую прочность стенок растительных клеток, они состоят из остатков D-галактуроновой кислоты, способных легко гидролизироваться минеральными кислотами. Карбоксильные группы в этих остатках находятся в виде солей магния и кальция, а также в виде метиловых эфиров. Прочность клеток высших растений объясняется также присутствием в их составе лигнина, который в отличие от целлюлозы не подвергается гидролизу, стоек к воздействию химических реагентов, нерастворим в воде и органических растворителях. Лигнин является полимером нерегулярного строения, в состав которого входят ароматические и жирноароматические фрагменты. Кислород присутствует в виде карбоксильных и гидроксильных групп, ароматические ядра содержат метокси-группы и связаны между собой пропиловыми группами. Молекулярная масса лигнина колеблется от 700 до 6000, его высокая химическая стойкость обусловлена накоплением гуминовых кислот.

Таким образом, можно предполагать, что в результате процессов углеобразования появляются химически стойкие компоненты, а менее стойкие участвуют в этих процессах как полупродукты распада.

4.1.3. Стадии превращения органического вещества

Превращение органических веществ в торф происходит в результате протекающих химических реакций и деятельности бактерий, и называется гумификацией или торфообразованием. Для образования угля необходимо обильное накопление растительной массы. В древних торфяных болотах, начиная с девонского периода (примерно 416 млн лет назад), накапливалось органическое вещество, из которого без доступа кислорода формировались ископаемые угли. Большинство промышленных месторождений ископаемого угля относится к этому периоду, хотя существуют и более молодые месторождения. Возраст самых древних углей оценивается примерно в 300—400 миллионов лет [17].

Уголь образуется в условиях, когда гниющий растительный материал накапливается быстрее, чем происходит его бактериальное разложение. Идеальная обстановка для этого создаётся в болотах, где стоячая вода, обеднённая кислородом, препятствует жизнедеятельности бактерий и тем самым предохраняет растительную массу от полного разрушения.

Заболачивание водоёмов происходит различными путями, и зависит от рельефа дна и берегов, проточности воды и т.д. Как в тропической, так и в умеренных зонах, болота делятся на верховые и низинные. Верховые образуются при условии превышения количества годовых атмосферных осадков над объёмом испарения, и характеризуется недостатком питательных веществ для растений. Низинные болота имеют пологие берега, заросшие тростником и камышами, покрыты плавающими и подводными растениями. Их происхождение связано с понижением рельефа, и они распространены в основном в северных областях. При умеренном климате годовой прирост торфа в низинных болотах составляет 0,5 – 1,0 мм, а на верховых 1 – 2 мм.

Состав и свойства угля зависят от условий отложения торфа в пресноводных, озёрных или солоноватых морских водах. При воздействии морской воды в битуминозных углях повышается содержание серы, азота, водорода, летучих. Известковые воды способствуют уменьшению кислотности торфа. В аэробных условиях совместное действие кислорода и кальция ускоряет разложение. Большинство обогащённых кальцием углей отличается высоким содержанием серы и пирита, что объясняется высокой активностью бактерий.

В зависимости от содержания питательных веществ болота подразделяются на эвтрофные, мезотрофные и олиготрофные. Низинные болота, питающиеся насыщенными питательными веществами подземными водами, являются эвтрофными, их растительность более пышная и разнообразная. Верховые болота олиготрофны, в них образуется кислый торф с низким содержанием минеральных веществ, и соответственно уголь с малым количеством золы.

Жизнедеятельность бактерий зависит от кислотности торфа. Торф верховых болот имеет $\text{pH} = 3,3 - 4,6$, а низинных $4,8 - 6,5$. Степень кислотности зависит от притока воды, типа основания болота, поступления кислорода и концентрации гуминовых кислот. Бактерии хорошо развиваются при $\text{pH} = 7,0 - 7,5$, поэтому, чем кислее торф, тем меньше в нём бактерий и лучше сохраняется структура исходных растений.

Разложение торфа зависит от температуры, так как в тепле бактерии проявляют повышенную активность. Так при $35 - 40^\circ\text{C}$ бактерии разлагают целлюлозу с наибольшей скоростью.

Жизнедеятельность бактерий зависит от наличия кислорода. Процессы превращения остатков органических соединений при свободном доступе кислорода (аэробные условия) и воды аналогичны медленному горению и называются тлением. Гумификация (перегнивание) характеризуется недостаточным доступом воздуха (анаэробные условия) и влаги. Этот процесс приводит к накоплению зауглероженного остатка (гумуса), часть которого может растворяться в воде. Превращение органических веществ в условиях избытка влаги и отсутствия кислорода широко распространено в природе и называется оторфнением; оно приводит к появлению твёрдых гумусовых продуктов. Образование сапропелей из водорослей и планктона протекает в отсутствие кислорода под слоем воды (восстановительные реакции) и известно как процессы гниения, или гнилостного брожения.

На определённой стадии процесса гумификации, выделяемые в ходе него кислоты, предотвращают дальнейшую деятельность бактерий. Так возникает торф — исходный продукт для образования угля.

Скопления органического материала покрываются со временем толщей осадочных пород, погружаются на разную глубину и вследствие этого подвергаются в течение длительного времени воздействию температуры и давления и, теряя воду и газы, преобразуются в уголь.

Под давлением наслоений осадков толщиной в 1 километр из 20-метрового слоя торфа получается пласт бурого угля толщиной 4 метра. Если глубина погребения растительного материала достигает 3 километров, то такой

же слой торфа превратится в пласт каменного угля толщиной 2 метра. На большей глубине, порядка 6 километров, и при более высокой температуре 20-метровый слой торфа становится пластом антрацита толщиной в 1,5 метра.

С глубиной погружения действие факторов метаморфизма интенсифицируется, что приводит к изменению состава и свойств органического материала: снижается содержание влаги, водорода, кислорода, увеличивается содержание углерода, уменьшается атомное отношение Н/С, растет отражательная способность, уменьшается выход летучих веществ (рис. 4.1).

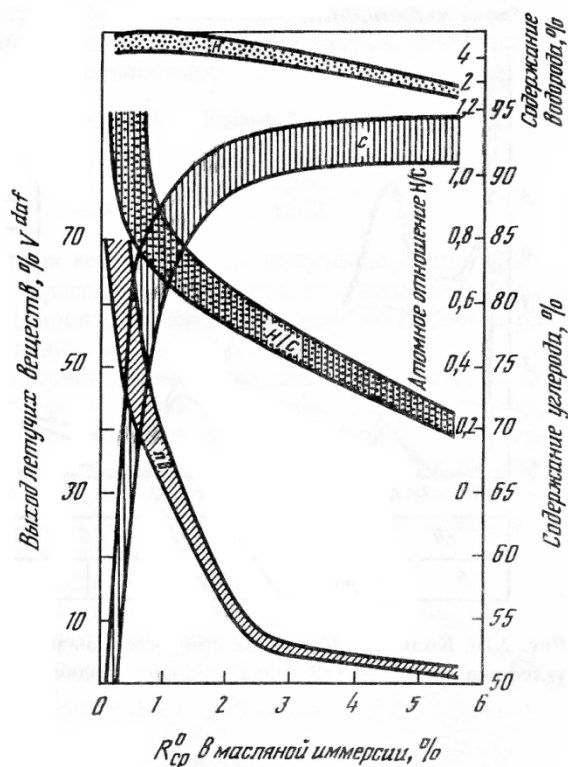


Рисунок 4.1 – Зависимость между отражательной способностью витринита и химическими характеристиками степени метаморфизма [16]:

- средняя отражательная способность в масляной иммерсии

Угли классифицируют по стадии метаморфизма. По углублению метаморфизма угли располагаются в следующем порядке: бурые угли (Б1, Б2, Б3) и каменные угли. Каменные угли в свою очередь делятся на: длиннопламенный (Д), газовый (Г), жирный (Ж), коксовый, отощенно-спекающийся (ОС), слабоспекающийся (СС), тощий (Т), полуантрацит (ПА), антрацит (А). Обычно для определения стадии метаморфизма используют показатель – отражательная способность

Изменение химических характеристик углей при повышении стадии метаморфизма иллюстрирует рис. 4.1. Приведенные на нем закономерности являются основанием для использования при характеристике степени метаморфизма не только отражательной способности, но также выхода летучих веществ и содержания углерода. Ряд показателей: спекаемость и растворимость

в пиридине, теплотворная способность – изменяются с максимумом. Изменение теплотворной способности в расчете на органическое вещество (ОВ) с максимумом на средней стадии метаморфизма может быть объяснено изменением элементного состава: самая низкая теплотворная способность у малометаморфизованных углей, содержащих много кислорода, она возрастает при снижении его содержания и возрастании углерода, у высокометаморфизованных углей она снижается вследствие уменьшения содержания водорода, но остается более высокой, чем у малометаморфизованных углей. Изменение элементного состава в процессе метаморфизма происходит вследствие выделения летучих веществ, содержащих значительные количества кислорода, углекислоты и воды.

На стадии бурых углей происходит значительное, но постепенно снижающееся до $C \sim 74\%$ уменьшение содержания кислорода в расчете на органическое вещество (ОВ) как в реактивной форме, так и в неактивной, хотя и в меньшей степени (рис. 4.1). В конце буроугольной стадии вновь начинается увеличение убыли кислорода, и при переходе к каменным (длиннопламенным) углям, когда содержание углерода возрастает до $\sim 78\%$, наблюдается максимум за счет убыли неактивного кислорода. При увеличении углерода от 81 до 91% убыль общего содержания кислорода незначительна, но при $C \sim 84\%$ наблюдается максимум убыли кислорода функциональных групп и резкое снижение потерь неактивного кислорода. Затем начинается резкое уменьшение потерь кислорода функциональных групп и рост потери неактивного кислорода, которая достигает максимума при 91% C , т.е. при переходе к антрацитам.

Потеря кислорода и увеличение содержания углерода происходят вследствие выделения летучих разного состава (рис. 4.2). Как следует из этого рисунка, выделение летучих происходит симбатно с потерей кислорода: значительное, но быстро уменьшающееся выделение летучих отмечается на буроугольной стадии углефикации, а затем следуют три максимума, уменьшающиеся по величине.

1. На границе бурых и каменных углей ($C-76\%$) этот максимум образуется вследствие значительного выделения углекислоты и меньших, но существенных максимумов выделения воды и метана.
2. На средней стадии углефикации ($C \sim 87-88\%$), когда отмечаются максимумы спекаемости, растворимости в пиридине и теплотворной способности, этот максимум складывается из максимума выделения воды и заметных, но уменьшающихся потерь углекислоты, а также из возрастающих потерь метана.

3. На границе каменных углей и антрацитов (C ~ 91%) этот максимум обусловлен в основном выделением метана.

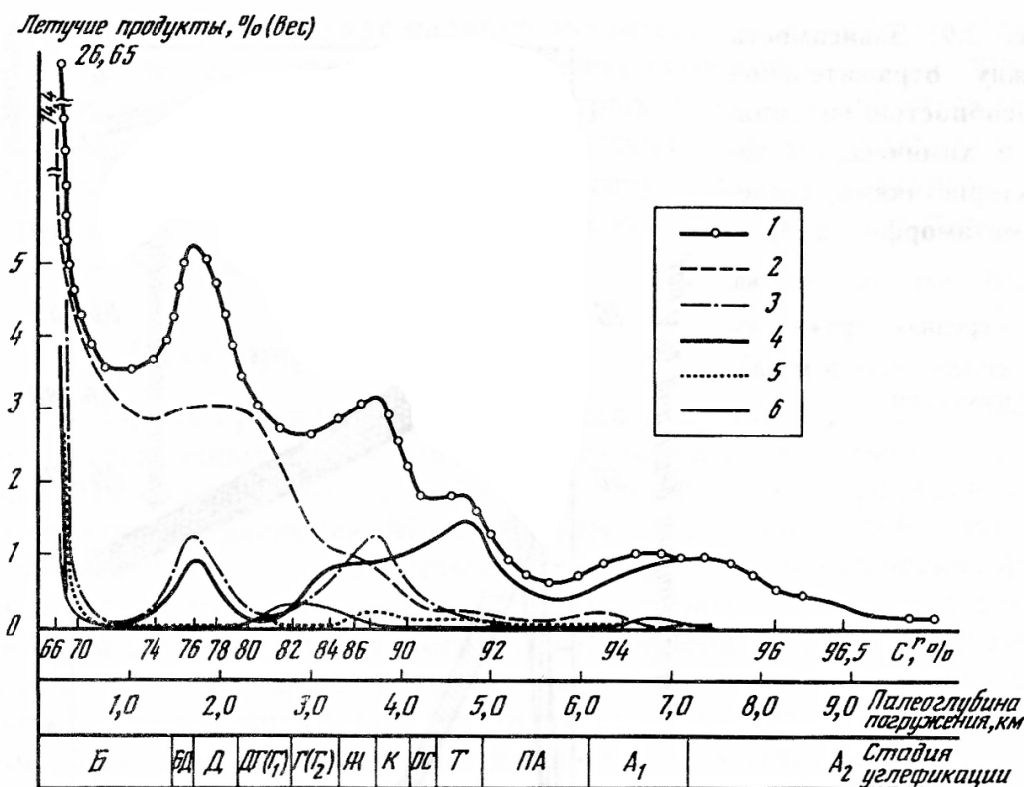


Рисунок 4.2 – Количество летучих продуктов, выделяющихся на разных стадиях углефикации в % на ОВ конца торфяной стадии (C = 58,87%) [16]
 1 - всего, 2 – CO₂, 3 – H₂O, 4 – CH₄, 5 - NH₃, 6 - H₂S

Таким образом, приведенные данные указывают на существование этапов принципиальных изменений процессов преобразования органической массы гумусовых углей. Процессами преобразования структуры определяются изменения удельного веса углей. Примерные пределы изменения удельного веса: для бурых углей 1,1-1,4 г/см³, для каменных углей 1,2-1,5 г/см³, для антрацитов 1,4-1,8 г/см³. Значительно влияет на удельный вес углей присутствие минеральных компонентов (зольность), как это видно из следующих данных для антрацитов:

Антрацит	Зольность, %	Удельный вес, г/см ³
1	1,97	1,35
2	5,48	1,45
3	7,01	1,57

Обнаружение закономерности изменения элементного состава [16] при углефикации послужило толчком для разделения различных видов горючих ископаемых по содержанию углерода, водорода и гетероатомов. Так, в

классификации Добрянского используется для этого треугольная диаграмма: на одной стороне диаграммы нанесено содержание в весовых процентах углерода, на второй - водорода, а на третьей - сумма гетероатомов: кислорода, азота и серы. На диаграмме (рис. 4.3) видны два направления изменения растительного материала: одно включает древесину и другие высшие растения (7), торф (2), бурый уголь (3), каменные угли (4), антрацит (5), а второе начинается с сапропеля (6), образованного из остатков водорослей, планктона и бактерий, и через сланцы (7), сапропелиты (8) и асфальты (9) переходит к нефтям (10) и асфальтитам (11).

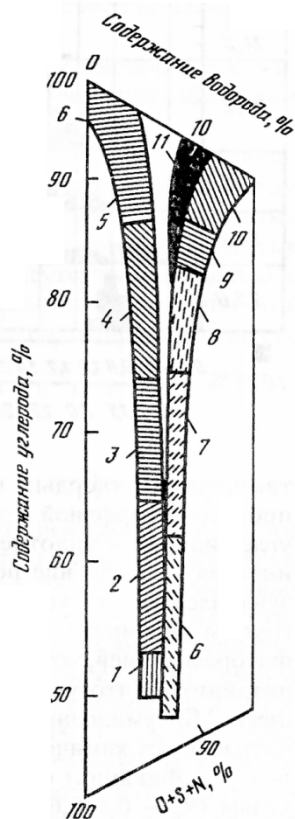


Рис. 4.3 – Классификационная диаграмма по

А. Ф. Добрянскому:

- 1 - древесина, 2 - торф, 3 - бурый уголь, 4 - каменный уголь, 5 - антрациты, 6 - сапропелиты, 7 - сланцы, 8 - сапропелитовые угли, 9 - асфальты, 10 - нефти, 11 - асфальтиты

Из этой диаграммы следует, что изменение исходного органического материала при метаморфизме протекает в двух направлениях - углефикации (обогащения углеродом) и битуминизации (обогащения водородом). Поскольку в накоплении органических осадков, из которых формируется торф, помимо растительного материала, участвуют, хотя и в меньшей мере, водоросли и низшие организмы, то, по мнению Штаха и Тейхмюллера, при метаморфизме твердых горючих ископаемых после биохимических процессов торфяной стадии происходят два параллельных процесса: углефикация - уплотнение твердых остаточных веществ и битуминизация - выделение подвижных битуминозных компонентов, образующихся из остатков водорослей, планктона, бактерий и компонентов группы липтинита.

Согласно теории метаморфизма, при повышении глубины залегания угольных пластов интенсивность воздействия температуры и давления возрастает и органический материал проходит последовательно стадии метаморфизма: бурые, длиннопламенные, газовые, жирные, коксовые, тощие угли, антрациты [17]. Степень (стадия) метаморфизма в отличие от геологического возраста, определяемого геологической эрой, в которой происходило накопление органического материала, характеризует его "химический возраст", или степень "химической зрелости", поскольку с ее повышением растет стабильность угольного вещества к действию температуры, кислорода и других реагентов. В ряде случаев показатели, характеризующие превращение органического материала, изменяются с повышением глубины залегания пластов на определенную величину. Это выражено правилом Хильта, согласно которому снижение выхода летучих веществ составляет в среднем 2% на каждые 100 м. Отклонения от этого правила наблюдаются в случае воздействия фактора термального метаморфизма, обусловленного экструзией вблизи угольных пластов пород, имеющих высокую температуру, что может быть вызвано явлениями магматизма. Причиной этого может быть динамометаморфизм, проявляющийся при сильном сдавливании пластов в условиях складкообразования. Отклонения от правила Хильта отмечаются при высоком содержании минеральных примесей, особенно карбонатов, поскольку это существенно влияет на выход летучих веществ, а также при изменении в петрографическом составе. Далеко не все отклонения от этого правила находят объяснение, например наличие бурых углей в угленосных толщах каменных углей в Восточно-Ферганском районе, нахождение антрацита над пластами битуминозных углей в Рурском бассейне и др. Эти факты противоречат наиболее распространенной торфяно-антрацитовый теории метаморфизма, согласно которой все бурые и каменные угли являются углефикационными ступенями одного генетического ряда: гумусовое вещество торфа - бурые угли - каменные угли - антрацит.

В связи с этим, учитывая большую степень зависимости состава органического вещества углей от исходного материала, условий накопления и первичного преобразования, завоевывает внимание теория дифференцированного метаморфизма. Согласно этой теории, разные угли образовались из различного материала; возможно, что и одинаковый исходный материал может превратиться в разнообразные угли в зависимости от условий его накопления и дальнейшего преобразования углеобразующих компонентов в процессе метаморфизма, поскольку этот процесс происходит по-разному вследствие различий в его структуре и реакционной способности.

Так, в соответствии с представлениями Русановой [16], витриниты спекающихся углей имеют своим предшественником в основном целлюлозу. Целлюлоза в процессе превращения не ароматизируется и образует угли, которые не графитизируются. Доводом в пользу этой точки зрения является наличие клетчатой структуры в углях разной стадии метаморфизма, а основу стенок клеток составляет целлюлоза. Если же вместе с целлюлозой в формировании исходного материала принимали участие белки и жиры, то образуются высокобитуминизированные угли, а при участии лигнина формируются бурые и переходные к каменным угли, которые могут превращаться в графитизирующиеся антрациты и графиты. Эти представления отвергают наличие "генетического" ряда последовательных превращений от бурых углей через стадии газовых, жирных, коксовых и тощих к антрацитам и предполагают, что угли каждой стадии метаморфизма имеют свою "историю" формирования, т.е. образуются в результате процесса, характерного только для данного угля, а не общего для всех углей, переводящего угли последовательно от менее зрелых к более зрелым стадиям, иными словами имеет место дифференцированный метаморфизм.

Подобную точку зрения высказывает и Раковский на основе изучения процессов превращения растительных остатков на торфяной стадии. Он полагает, что каждый вид топлива совершает свой обособленный путь изменений и что решающее влияние на состав и свойства топлива оказывает химический состав растений, из которых он образовался, поскольку от этого зависит как направление, так и степень превращения в условиях накопления и диагенеза, которые могут существенно отличаться, а также имеют значение дальнейшие превращения под влиянием температуры и давления.

Несмотря на эти достаточно обоснованные доводы, наиболее распространенной является точка зрения на участие всех составных частей растений в образовании исходного материала твердых горючих ископаемых и на определяющую роль регионального метаморфизма в превращении торфа через бурые и каменные угли в антрацит. Это свидетельствует о том, что данные, полученные при изучении процессов формирования гумусовых углей, недостаточны для обоснования однозначной картины о преобразовании растительных остатков в твердые горючие ископаемые, а также указывает на сложность и неоднозначность этих процессов [16].

4.2. Распространение ТГИ в мире и России

Наибольшие запасы углей имеют страны США, Россия, Китай, Индия и Австралия. Доказанные запасы основных обладателей угольных ресурсов приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 - Доказанные запасы угля на 2009 год в млн тонн [18]

Страна	Каменный уголь	Бурый уголь	Всего	%
США	111338	135305	238308	28,9
Россия	49088	107922	157010	19,0
Китай	62200	52300	114500	13,9
Индия	90085	2360	92445	10,2
Австралийский Союз	38600	39900	78500	8,6
Южная Африка	48750	0	48750	5,4
Украина	16274	17879	34153	3,8
Казахстан	28151	3128	31279	3,4
Польша	14000	0	14000	1,5
Бразилия	0	10113	10113	1,1
Германия	183	6556	6739	0,7
Колумбия	6230	381	6611	0,7
Канада	3471	3107	6578	0,7
Чехия	2094	3458	5552	0,6
Индонезия	740	4228	4968	0,5
Турция	278	3908	4186	0,5
Мадагаскар	198	3159	3357	0,4
Пакистан	0	3050	3050	0,3
Болгария	4	2183	2187	0,2
Всего	478771	430293	909064	100,0

Крупнейшей угледобывающей страной на 2009 год является Китай. В таблице 4.3 приведены данные по добыче угля в ряде стран и ее изменению с 1989 по 2009 г.г.

Таблица 4.3 – Динамика добычи угля в мире и ряде стран с 1989 по 2009 г.г., млн тонн [18]

Страна	1989	1999	2009	%
Китай	1054,2	1280,0	3050,0	44,4
США	889,7	998,3	973,2	14,2
Индия	215,3	314,4	557,6	8,1
Австралия	201,7	302,0	409,2	6,0
Россия	409,8	249,5	298,1	4,3
Индонезия	8,7	73,7	252,5	3,7
ЮАР	176,3	222,3	250,0	3,6
Германия	482,3	200,8	183,7	2,7
Польша	249,5	172,7	135,1	2,0
Казахстан	138,4	58,4	101,5	1,5
Всего	4716,1	4484,0	6873,7	100,0

В России месторождения угля распределены крайне неравномерно, большая часть месторождений приходится на труднодоступные районы [16].

В Европейской части России разрабатываются Подмосковный и Печерский бассейны.

В подмосковном бассейне ресурсы углей составляют 15,5 млрд т, пригодных для добычи около 5 млрд т. Угли бурые, преобладают гумусовые, запасы сапропелитов незначительны [16].

В печорском бассейне - 265 млрд т, в том числе бурых - 50 млрд т, пригодных для добычи - 61 млрд т. Угли в большинстве случаев труднообогатимые. Значительны запасы углей, пригодных для коксования. Добыча достигала 30 млн т.

Большая часть угля добывается в нашей стране в Сибири, где найдется несколько крупных угольных бассейнов.

Кузнецкий бассейн. Имеет ресурсы угля 637 млрд т, из них пригодных для добычи 548 млрд т. Значительны запасы угля коксующихся углей - 215 млрд т и энергетических углей - 401 млрд т, антрацитов залегает 10 млрд т, бурых - 11 млрд т. Большая часть месторождений удобны для добычи, 14 млрд т пригодны для открытой добычи. Бассейн имеет хорошие перспективы развития. В 1990 г. было добыто 170 млн т.

Горловский бассейн (район Новосибирска). Имеет запасы высококачественных антрацитов, удобных для добычи (6 млрд т), часть из них пригодны для открытой разработки.

Минусинский бассейн. Имеет запасы 29 млрд т, доступных для использования - 20 млрд т. Угли гумусовые, малометаморфизованные, спекающиеся, используются в энергетике и для коксования.

Тунгусский бассейн. Самый крупный бассейн России - 2299 млрд т (34,5% общих ресурсов углей). Угли гумусовые с небольшой примесью гумусово-сапропелитовых. Почти половина углей относится к длиннопламенным (47,4%), слабоспекающихся -25%, высокометаморфизованных 21%. Мало бурых (2,3%), пригодных для коксования (1,8%) и антрацитов (1,7%).

Таймырский бассейн. Имеет значительные ресурсы углей - 217 млрд т, пригодных для использования - 185 млрд т, богаты ресурсы углей для коксования (газовых и тощих) - 88 млрд т, имеются промышленные запасы антрацита. Угли малосернистые.

Канско-Ачинский бассейн. Ресурсы углей составляют 638 млрд т, из них для открытой добычи пригодны 143 млрд т. Многие пласты имеют мощность 15-70 м. Угли бурые, малозольные и малосернистые.

Ленский бассейн. Ресурсы углей оцениваются в 1647 млрд т. Угли преимущественно гумусовые, широкого диапазона свойств (от бурого до антрацита), с преобладанием бурых и длиннопламенных.

Южно-Якутский бассейн. Имеет общие ресурсы углей 44 млрд т, пригодных для промышленного использования - 39,5 млрд т, из них для коксования - 26,6 млрд т. Особенно ценны жирные угли Эльгинского месторождения, имеющие высокое содержание витринита, низкую сернистость и высокую спекаемость. Пласты мощные, пригодные для добычи 3 млрд т угля.

Иркутский бассейн. Имеет запасы 76 млрд т. Угли обладают низкой степенью углефикации, преобладают бурые и длинно пламенные, имеются и газовые; 87% запасов составляют гумусовые угли, также имеются гумусо-сапропелитовые и сапропелитовые угли.

Улугхемский бассейн. Его ресурсы — 14,2 млрд т ценных спекающихся углей, газовых и жирных. Угли малосернистые, с высоким содержанием витринита.

4.3. Особенности добычи ТГИ

Способы добычи угля зависят от глубины его залегания. Разработка ведется открытым способом в угольных разрезах, если глубина залегания угольного пласта не превышает 100 метров. Нередки и такие случаи, когда при всем большем углублении угольного карьера далее выгодно вести разработку угольного месторождения подземным способом. Для извлечения угля с больших глубин используются шахты. Самые глубокие шахты на территории России добывают уголь с уровня чуть более 1200 метров.

В угленосных отложениях наряду с углем содержатся многие виды георесурсов, обладающих потребительской значимостью. К ним относятся вмещающие породы как сырье для стройиндустрии, подземные воды, метан угольных пластов, редкие и рассеянные элементы, в том числе ценные металлы и их соединения. Например, некоторые угли обогащены германием.

4.4. Газификация и ожижение ТГИ – перспективные способы переработки и получения углеводородного сырья

Основным способом переработки угля с целью получения ценных органических продуктов всегда являлись процессы пиролиза – коксование и полукоксование [19,20]. При этом наряду с твердым целевым продуктом – коксом образуется некоторое количество, так называемой, смолы, которая содержит множество ценных органических соединений, являющихся

полупродуктами органического синтеза. Более перспективны в плане получения органических соединений процессы газификации и ожижения угля.



Надо заметить, что данные технологии применимы не только к каменному и бурому углям, но и к любому углеродсодержащему сырью, в том числе и к тяжелым остаткам нефтепереработки, бытовым отходам и пр.

Газификация угля – производство горючего (технологического) газа при неполном окислении органической массы угля, имеет давнюю историю с периодами бурного развития и спадами. Впервые горючий газ из угля получил англичанин Мэрдок в 1792 г. как попутный продукт при производстве "светильного масла". К 50-м годам XIX в. практически во всех крупных и средних городах Европы и Северной Америки действовали газовые заводы для производства отопительного, бытового и светильного газа. В настоящее время интерес к данной отрасли связан в первую очередь с возможностью использования получающегося «синтез-газа» для синтеза ценных химических соединений и моторных топлив, а кроме того созданием технологии угольных электростанций с внутрицикловой газификацией.

Прямое ожижение (гидрогенизация) угля проводится при высоких давлениях водорода 10-70 МПа, что определяет большие капиталовложения в строительство промышленных установок. Однако этот путь дает наибольший выход целевых продуктов. Например, при гидрогенизации каменного и бурого углей получают (в расчете на орг. массу твердого сырья) 53-65 и 53% жидких продуктов против соответственно 9-10 и 18-20% в случае их традиционного метода переработки – пиролиза. По сравнению с газификацией и последующим синтезом моторных топлив из синтез-газа гидрогенизация так же выгоднее, поскольку большая доля теплосодержания сырья переходит в целевой продукт: 58 и 52% вместо 44-52 и 45-50% в случае соотв. каменного и бурого углей.

Тенденции развития и новые инженерные решения в газификации угля [21]

Для современной химической промышленности и энергетики требуются газогенераторы с единичной мощностью по углю 100 т/ч и более. К началу 1970-х годов в промышленном масштабе было реализовано три типа газогенераторов [21].

- *Слоевые газогенераторы.* В разное время действовало более 800 газогенераторов, в том числе более 30 газогенераторов “Лурги” с единичной мощностью по углю до 45 т/ч. После 1977 г. введено в эксплуатацию еще 130 газогенераторов “Лурги”.
- *Газогенераторы Винклера с кипящим слоем.* Было сооружено более 40 аппаратов с единичной мощностью до 35 т/ч по углю.
- *Пылеугольные газогенераторы Копперса-Тотцека.* К началу 1970-х годов эксплуатировалось более 50 аппаратов с единичной мощностью до 28 т/час по углю.

Не случайно все самые мощные газогенераторы имели немецкое происхождение. Причина в том, что в Германии нет собственной нефти, но имеются большие запасы угля. В 1920-1940 гг. в Германии была реализована беспрецедентная по масштабам программа углепереработки с производством моторных топлив, металлургического топлива, газов различного назначения и широкого спектра продуктов углехимии, включая пищевые продукты. Во время второй мировой войны с использованием жидких продуктов пиролиза, прямого и непрямого ожижения угля производилось до 5,5 млн т в год моторного топлива. Именно немецкие разработки того времени определили на многие десятилетия стратегию развития технологий углепереработки, в том числе газификации топлива.

Если проанализировать конструктивные особенности и принцип действия современных промышленных газогенераторов (к настоящему времени до промышленного масштаба доведено еще более десяти конструкций газогенераторов), можно выделить четыре основополагающих инженерных решения [21].

1. Создание Фрицем Винклером (концерн BASF) в 1926 г. *газогенератора с кипящим слоем.* Эта технология послужила основой для современных процессов НТВ (Hoch-Temperatur Winkler) и КРВ (Kellogg-Rust-Westinghouse) и др.
2. Разработка фирмой "Лурги" в 1932 г. *слоевого газогенератора, работающего под давлением 3 МПа.* Использование повышенного давления для интенсификации процесса газификации реализовано почти во всех современных промышленных газогенераторах.

3. Разработка Генрихом Копперсом и Фридрихом Тотцеком в 1944-45 гг. *пылеугольного газогенератора с жидким шлакоудалением*. Первый промышленный аппарат этого типа был построен в 1952 г. в Финляндии. Пылеугольный принцип газификации с жидким шлакоудалением реализован в промышленных аппаратах Destec, Shell, Prenflo, разработанных на основе газогенератора Копперса-Тотцека, в аппарате Техасо и др. Удаление шлака в жидком виде реализовано в слоевом газогенераторе BGL (British Gas– Lurgy), разработанном на основе газогенератора Лурги.
4. Разработка фирмой Техасо в 1950-е годы газификаторов для переработки тяжелых нефтяных остатков. Всего построено более 160 таких установок. В 1970-е годы была разработана модификация аппарата Техасо для газификации *водоугольной суспензии*. Принцип подачи угля в аппарат в виде водоугольной суспензии использован и в газогенераторе Destec.

Были попытки использовать и ряд других технических решений для создания новых газогенераторов: использование внешнего теплоносителя, в том числе тепла ядерного реактора; газификация в расплавах солей, железа, шлака; двух - трехступенчатая газификация; газификация в плазме; каталитическая газификация и др. Не имеет смысла подробно обсуждать эти попытки, поскольку они не привели к созданию современного конкурентоспособного технологического процесса.

В 1930-1950 гг. были разработаны теоретические основы физико-химических процессов горения и газификации угля, выполнены фундаментальные исследования, не потерявшие актуальности до настоящего времени. В данном направлении неоспоримо лидерство советских ученых: *А.С.Предводителя, Л.Н.Хитрина, Я.Б.Зельдовича, Н.В.Лаврова, Д.А.Франк-Каменецкого, Б.В.Канторовича* и др. Парадоксально, но немцы, разработавшие все основные типы газогенераторов, не создали сильной научной школы и не выполнили сколько-нибудь ярких фундаментальных исследований по газификации угля. Еще один парадокс, уже из настоящего времени – в США существует несколько научных школ в области математического моделирования процессов горения и газификации твердых топлив, выполнен ряд интересных исследований и, бесспорно, американцы лидируют в данной области. Тем не менее, в публикациях результаты численных экспериментов крайне редко сравниваются с данными промышленных испытаний, а при разработке конструкций газогенераторов и отработке технологических параметров не упоминается об использовании результатов математического

моделирования. Все это позволяет предположить, что теория и практика газификации угля пока существуют достаточно автономно.

Анализ работ по созданию промышленных технологий газификации угля позволяет сделать вывод, что наиболее перспективен газогенератор, в котором реализованы следующие технологические принципы:

- использование *одноступенчатого автотермического* реактора;
- использование *мелкодисперсного топлива*, как правило, до 100 мкм;
- использование *повышенного давления* – в большинстве случаев 3 МПа. Попытки использовать более высокое давление оказались неэффективны, т.к. привели к усложнению конструкции и уменьшению надежности;
- газификация *при высоких температурах* – 1500-2200 °С. Верхний предел ограничен жаропрочностью конструкционных материалов, а нижний – температурой нормального жидкого шлакоудаления.

Пылеугольные газогенераторы, в отличие от слоевых и с кипящим слоем, имеют существенно больший резерв для увеличения единичной мощности аппарата, т.к. менее громоздки и более просты в изготовлении. Основным недостатком пылеугольных газогенераторов является более низкий КПД газификации (отношение теплоты сгорания охлажденного газа к теплоте сгорания исходного угля) – 70-72 %, в то время как в газогенераторе Лурги – 80 %. Это объясняется тем, что необходимо поддерживать высокую температуру (1500-1600 °С) на выходе из аппарата для обеспечения жидкого шлакоудаления. В принципе реакции газификации ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$, $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$) достаточно интенсивно идут и в диапазоне температур 1000 –1500 °С, но необходимость удалять шлак в жидком виде требует повышения рабочей температуры до 1500-1600 °С во избежание шлакования аппарата. Если бы удалось снизить температуру на выходе из пылевого газификатора до 1000-1100 °С, его КПД увеличился бы до 80 % и достиг уровня слоевых газогенераторов.

Жидкое шлакоудаление является причиной повышенного удельного расхода кислорода, требует сооружения дополнительной ступени для утилизации физического тепла отходящих газов (радиационного теплообменника) и применения специальных жаропрочных коррозионностойких материалов для футеровки реактора. Надежность пылеугольных газогенераторов с жидким шлакоудалением во многом определяется именно работой футеровки. Обычный межремонтный срок службы футеровки от нескольких месяцев до одного года.

Попытки создать пылеугольный газогенератор с твердым шлакоудалением, т.е. с температурой на выходе из аппарата 1000-1100 °С

предпринимались в Германии в 1935 г. (четыре газогенератора Винтершаль-Шмальфельд в Шварцхайде и Люцкендорфе) и во Франции в 1945 г. (газогенератор Паниндко). Температуру в ядре факела зоны горения ограничивали температурой размягчения шлака (1200-1300 °С). В результате заметно снижалась интенсивность процесса. Громоздкие газогенераторы имели низкую степень конверсии угля, а технология оказалась сложной в управлении из-за частого зашлаковывания аппаратов. В конечном итоге эксплуатация установок была прекращена и в дальнейшем попытки усовершенствовать технологический процесс не предпринимались. Разработчики смирились с фактом, что для пылеугольных газогенераторов существует термодинамическое ограничение по КПД газификации на уровне примерно 72 %.

В 1990-1992 гг. в институте КАТЭКНИИУголь (г. Красноярск) был разработан принципиально новый тип газогенератора, позволяющий "отодвинуть" указанное термодинамическое ограничение и достичь КПД газификации 77-80 % без снижения удельной производительности аппарата.

В 1990-е годы бурное развитие получила внутрицикловая газификация для производства электроэнергии, т.е. использование бинарного цикла, при котором горючий газ утилизируется в газовой турбине, а продукты сгорания используются при генерации пара для паровой турбины. Первая коммерческая электростанция с внутрицикловой газификацией – Cool Water, США, шт. Калифорния, мощностью 100 МВт (60 т/ч по углю) была построена в 1983 г. Использовался газогенератор Техасо с подачей топлива в виде водо-угольной суспензии. После 1993 г. в разных странах было введено в эксплуатацию 18 электростанций с внутри цикловой газификацией твердого топлива мощностью от 60 до 300 МВт. На табл. 4.4 приведена структура потребления газа из твердых топлив.

Таблица 4.4. Динамика потребления газа из угля в мире [21]

Целевое использование	Использование в 2001 г., МВт по газу	Доля в 2001 г., %	Введено в эксплуатацию в 2002-2004 г.г., МВт по газу	Годовой прирост мощности в 2002-2004 г.г., %
Химическое производство	18 000	45	5 000	9,3
Внутрицикловая газификация (производство электроэнергии)	12 000	30	11 200	31
Синтез по Фишеру-Тропшу	10 000	25	0	0
ВСЕГО	40 000	100	17 200	14,3

Приведенные данные наглядно демонстрируют ускорение динамики вовлечения газификации угля в мировую промышленность. Повышенный интерес к внутрицикловой газификации угля в развитых странах объясняется двумя причинами.

Во-первых, ТЭС с внутрицикловой газификацией экологически менее опасна. Благодаря предварительной очистке газа сокращаются выбросы оксидов серы, азота и твердых частиц. Во-вторых, использование бинарного цикла позволяет существенно увеличить КПД электростанции и, следовательно, сократить удельный расход топлива.

В табл. 4.5 приведены характерные величины удельных выбросов и КПД для ТЭС с внутрицикловой газификацией и для ТЭС с традиционным сжиганием угля.

Таблица 4.5. Величины удельных выбросов и КПД для ТЭС с внутрицикловой газификацией и с традиционным сжиганием угля [21]

Параметры	Традиционная угольная ТЭС	ТЭС с внутрицикловой газификацией
Концентрация вредных веществ в дымовых газах (для угольной ТЭС – согласно Евростандарту), мг/м ³		
- SO _x	130	10
- NO _x	150	30
- Твердые частицы	16	10
Электрический КПД, %	33-35	42-46

Необходимо отметить, что удельные капитальные затраты при использовании внутрицикловой газификации составляют примерно 1500 долл. США за 1кВт с перспективой снижения до 1000-1200 долл. США, в то время как для традиционной угольной ТЭС удельные капитальные затраты составляют примерно 800-900 долл. США за 1 кВт. Ясно, что ТЭС с внутрицикловой газификацией твердого топлива более привлекательна при наличии экологических ограничений в месте размещения и при использовании достаточно дорогого топлива, так как расход топлива на 1 кВт сокращается. Эти условия характерны для развитых стран. В настоящее время использование внутрицикловой газификации твердого топлива считается самым перспективным направлением в энергетике.

Новые подходы к процессам ожижения углей [22]

Принципиальное различие в химическом составе угля и нефти заключается в разном соотношении водород/углерод (составляет около 0,7 для

углей и порядка 1,2 для нефтей) [23]. Присоединением к углю дополнительного количества водорода можно получить "синтетическую нефть". Это достигается использованием молекулярного водорода или органических соединений, способных выступать в качестве доноров водорода. Лучшие результаты в ожигении угля получаются в присутствии катализаторов, активирующих молекулярный водород, и органических растворителей, способных легко отдавать атомы водорода (тетралин, крезол и другие).

К настоящему времени предложены разнообразные способы применения катализаторов в процессах превращения углей. Основные из них приведены на рис. 4.4 [22].

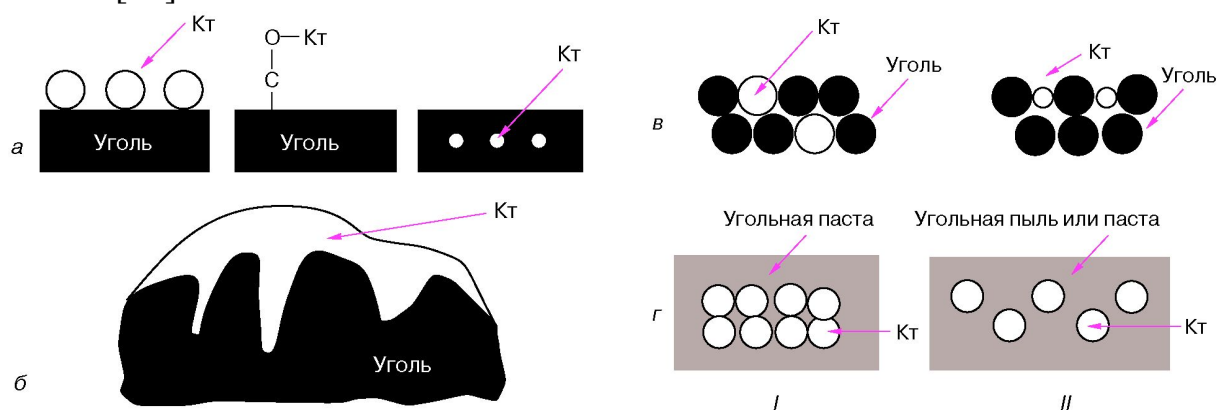
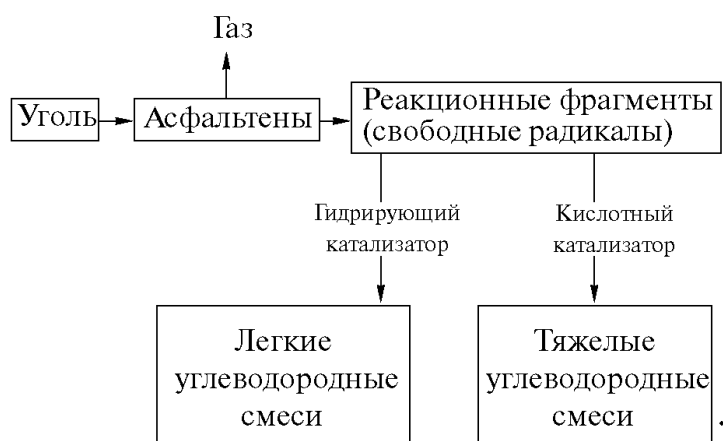


Рисунок 4.4 – Способы применения катализаторов (Кт) в процессах превращения углей. а - катализатор, введенный в уголь методами нанесения, химического закрепления на поверхности, внедрения в угольную структуру; б - растворенные и расплавленные катализаторы; в - механическая смесь измельченного или суспендированного катализатора и угля; г - традиционные гетерогенные катализаторы переработки нефтяного сырья: I - в стационарном и II - в псевдоожигенном слое (с подачей угольной пасты или пыли).

Наиболее хороший контакт достигается при введении катализатора в уголь методами химического связывания с реакционноспособными группами (например, $-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$) на поверхность угля, внедрения в объем угольного вещества, а также при использовании катализаторов в растворенном, расплавленном или летучем состояниях [23,24].

Осуществление каталитических процессов переработки угля по механизму опосредованного катализа значительно упрощает их технологию. В этих случаях удастся достичь высокой эффективности процесса, применяя механические смеси измельченного или суспендированного в жидкой среде твердого катализатора и угля, а также стационарный или кипящий слой частиц катализаторов.

Предложенный механизм [24] каталитического ожигения угля можно представить следующей схемой:

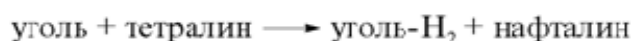


Первоначальной стадией ожижения является превращение угля в так называемые асфальтены, представляющие собой высокомолекулярные соединения ароматической природы и содержащие большое количество гетероатомов. Образующиеся реакционноспособные фрагменты радикальной природы могут затем превращаться в стабильные продукты, присоединяя атомы водорода, либо полимеризоваться. Соотношение скоростей протекающих превращений определяется природой используемых катализаторов. Катализаторы, обладающие гидрирующей активностью, ускоряют реакции образования легких углеводородов. Катализаторы кислотного типа могут способствовать протеканию нежелательных реакций поликонденсации и полимеризации, приводящих к образованию высокомолекулярных продуктов.

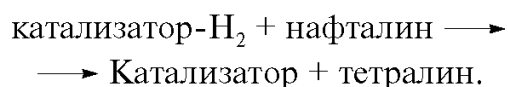
В различных странах сейчас работает более 80 опытных установок ожижения угля. Однако в промышленном масштабе технологии прямого ожижения угля в настоящее время не используются вследствие ряда причин. Основные недостатки современных технологий каталитического ожижения угля обусловлены невысокой производительностью процесса, применением высоких давлений водорода, необходимостью выделения катализатора для повторного использования в процессе. Часть этих проблем может быть решена путем подбора дешевых катализаторов на основе рудных материалов. Их использование позволяет отказаться от трудоемкой и технически трудноосуществимой операции по извлечению катализатора из твердого шламового остатка процесса ожижения угля. Другим путем удешевления процесса ожижения является замена молекулярного водорода на синтез-газ (смесь CO и H_2). Это позволяет исключить ряд технологических стадий, связанных с получением водорода, таких как очистка синтез-газа, конверсия CO , выделение H_2 из газовой смеси.

Проведенные исследования подтвердили эффективность применения железосодержащих рудных катализаторов (пирит, пирротит, магнетит) для

ожижения канско-ачинских углей в среде водорододонорных растворителей. По своей активности они сопоставимы с промышленным алюмокобальтмолибденовым катализатором, применяемым в нефтепереработке. Этот, неожиданный на первый взгляд, результат объясняется тем, что процесс гидрогенизации угля в среде водорододонорного растворителя протекает по механизму опосредованного катализа. Суть этого механизма сводится к тому, что ожижение угля осуществляется преимущественно не молекулярным водородом, а путем переноса атомов водорода от молекул органического растворителя (например, тетралина, который при этом дегидрируется до нафталина):



Роль катализатора в основном сводится к восстановлению утраченных Н-донорных свойств растворителя (в частности, к гидрированию нафталина с получением тетралина):



Для эффективного обеспечения данной функции катализатор может обладать даже умеренной гидрирующей активностью, в частности, присущей железосодержащим катализаторам.

4.5. Ценные продукты химического синтеза на основе горючих сланцев

Первый патент на переработку горючих сланцев был выдан в Англии (1694). В 1-й пол. 19 в. на сланцеперегонных заводах Великобритании, США, Австралии, Франции и Швеции вырабатывали ламповый (осветительный) керосин. Развитие добычи и переработки нефти сделало эти произ-ва нерентабельными, и после 2-й мировой войны предприятия в перечисл. странах были закрыты. Однако в России и КНР полукоксование сохраняется; в последние десятилетия небольшие предприятия начали функционировать вновь в США, а также пущены в Бразилии [24].

Масштабы переработки сланцев ничтожны в сравнении с добычей и использованием нефти. Наиболее развита переработка сланцев в России и Эстонии, где их добыча составляет около 40 млн. т/год; при этом большая часть сланцев используют как энергетическое топливо, а 1/5 часть подвергают полукоксованию с выработкой 1,2-1,3 млн. т/год смолы. Ее переработка ориентирована на получение синтетического жидкого топлива и большой

гаммы химических продуктов: электродного кокса, масла для пропитки древесины, мягчителей резины, строительных мастик и др.

В России освоены мощные генераторы с газовым теплоносителем производительностью по кусковому сланцу 1000 т/сут; проходит испытания установка полукоксования сланцевой мелочи с твердым теплоносителем (сланцевой золой) производительностью 3000 т/сут. В США (штат Колорадо) опытное предприятие мощностью 10 тыс. баррелей в день (0,5 млн. т/год) сланцевой смолы работало в 80-е гг. с перебоями; в Бразилии аналогичное предприятие имеет мощность по сланцам ок. 0,8 млн. т/год [22].

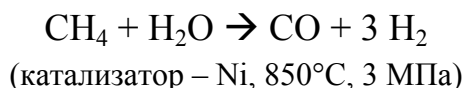
Более благоприятная ситуация в плане промышленного освоения сложилась с технологиями, в которых совмещены процессы газификации угля, торфа и горючих сланцев до синтез-газа его и последующая переработка в метанол или жидкие углеводородные смеси. В промышленном масштабе на основе синтез-газа осуществляют крупнотоннажное производство множества химических продуктов. В принципе из синтез-газа можно получить почти любые органические продукты, производимые сейчас нефтехимическим синтезом.

5. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗ-ГАЗА

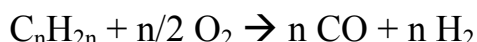
5.1. Способы получения синтез-газа в промышленности

В промышленности для производства синтез-газа используются три метода [25].

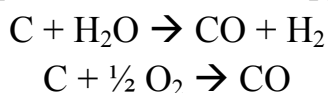
1. Конверсия метана водяным паром:



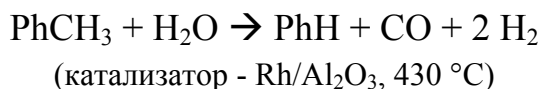
2. Парциальное окисление тяжелого мазута (процесс газификации «Shell»):



3. Газификация угля (процесс «Shell — Koppers»):



Заслуживает также упоминания возможный способ получения синтез-газа — каталитическое dealкилирование толуола в присутствии водяного пара:



Первый из указанных процессов заключается во взаимодействии метана с водяным паром в присутствии гетерогенных никелевых катализаторов при повышенных температуре и давлении. В принципе для этого процесса подходит любое углеводородное сырье, но в промышленности используются в основном метан и в меньшей степени прямогонная бензиновая фракция.

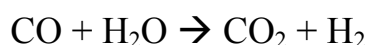
Для парциального окисления также может быть использовано любое углеводородное сырье, но на практике сырьем обычно служит тяжелый мазут. Третий процесс — газификация угля — сочетает два первых: конверсию метана водяным паром и парциальное окисление. Первый процесс высокоэндотермичен, а второй экзотермичен. Известны три отработанных технологических процесса газификации угля: «Shell — Koppers», «Winkler» и «Lurgi». Все три процесса были разработаны в Германии. Процесс «Shell — Koppers» обеспечивает практически полную газификацию по существу всех видов твердых топлив. При этом с выходом 93—98% образуется смесь CO и H₂ в соотношении примерно 2:1. Выход побочных продуктов незначителен.

При различных методах получения синтез-газа получают газовые смеси с различным соотношением CO/H₂:

Конверсия метана водяным паром	1:3
Конверсия бензина водяным паром	1:2

Парциальное окисление	1:1
Газификация угля	1:1

Соотношение CO/H_2 имеет большое значение для дальнейших процессов переработки синтез-газа. Например, для производства метанола требуется синтез-газ с соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:2$, такой газ сейчас получают конверсией метана водяным паром. С другой стороны, синтез-газ для гидроформилирования производят методом парциального окисления, который обеспечивает необходимое соотношение газов (1:1). Соотношение CO/H_2 может быть изменено конверсией CO водяным паром (реакция равновесия водяного газа):



В промышленности эту реакцию проводят в присутствии нанесенных оксидно-металлических катализаторов при повышенных температурах. Наибольшее распространение получили катализаторы на основе Fe_3O_4 , промотированные Cr_2O_3 . Они эксплуатируются при температуре около 350°C . Оксидные медно-цинковые катализаторы более активны, но значительно чувствительнее к отравлению сернистыми соединениями. Это обусловило возрастание интереса к разработке гомогенных катализаторов на основе переходных металлов для реакции конверсии оксида углерода водяным паром.

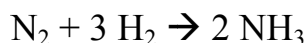
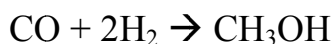
Увеличение соотношения H_2/CO сопровождается образованием значительных количеств CO_2 при излишнем расходе CO . Альтернативный подход заключается в разделении CO и H_2 при помощи селективной абсорбции. Например, в процессе «Cosorb» используется селективная абсорбция CO толуольным раствором CuAlCl_4 . Преимущество селективной абсорбции состоит в том, что ценный оксид углерода совсем не превращается в CO_2 .

В настоящее время большая часть синтез-газа производится конверсией метана водой и парциальным окислением тяжелого мазута, но ожидается, что в ближайшие пять лет основным источником синтез-газа станет газификация угля. Процессы газификации угля второго поколения («V-gas», «Hygas», «Bergbau — Forschung») намного эффективнее процессов 30-х годов, особенно в сочетании с силовыми энергетическими установками (с газовыми или паровыми турбинами). Часть синтез-газа, получаемого в этих процессах, может быть использована для производства химических продуктов и жидких топлив. Разработаны проекты подземной газификации угля для труднодоступных залежей. Кроме того, в производстве синтез-газа газификацией в качестве исходного сырья может быть использован не только уголь, но и другие источники углерода, такие, как биомасса. Таким образом, в будущем синтез-газ можно будет получать газификацией городских и сельскохозяйственных

отходов или даже смеси угля и биомассы, и он станет доступен в огромных количествах.

5.2. Применение и перспективы развития синтезов на основе CO и H₂

Синтез-газ, получаемый каталитической конверсией природного газа, используется в промышленном масштабе для крупнотоннажных производств метанола и аммиака:



Метанол и аммиак в свою очередь перерабатываются в такие важные производные, как формальдегид и мочевина. Обычно эти процессы комбинируют в единый химический комплекс, который может служить примером того, как путем комбинирования разных процессов можно достигать максимального использования сырья. Получаемые в таком комбинированном производстве продукты показаны на рис. 5.1.

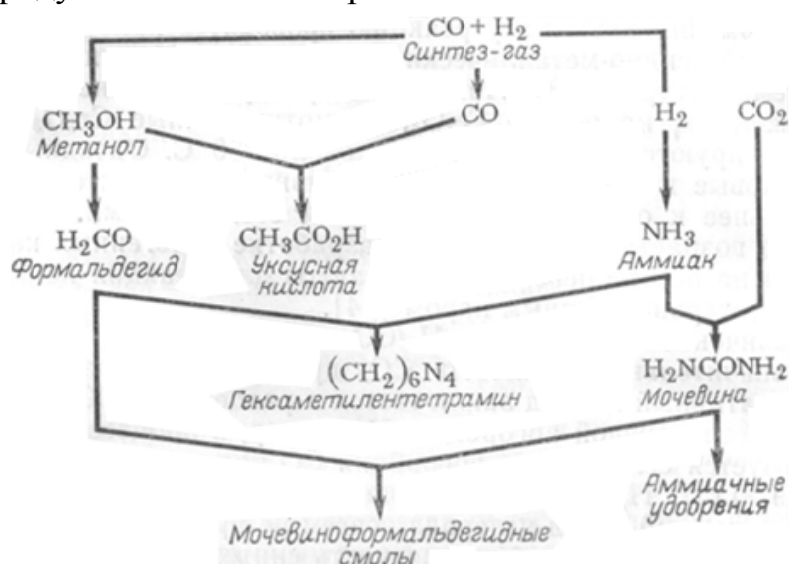
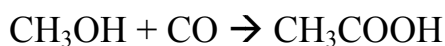


Рисунок 5.1 - Химические продукты, получаемые из синтез-газа и метанола

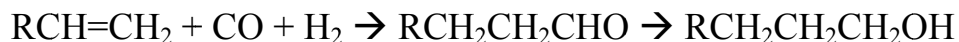
В последние годы возросло промышленное значение производства уксусной кислоты путем карбонилирования метанола (процесс фирмы «Monsanto»):



(катализатор –Rh + CH₃I)

Этот процесс постепенно вытесняет традиционные способы получения уксусной кислоты, основанные на окислении n-бутана и этилена.

Синтез-газ, полученный парциальным окислением ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$), используется для производства так называемых оксо-спиртов путем гидроформилирования соответствующих олефинов (оксосинтез):



Кроме перечисленных выше направлений использования синтез-газ и его компоненты применяются в производствах различных органических продуктов, основанных на реакциях карбонилирования и гидрирования.

Существуют два основных направления переработки синтез-газа в химические продукты. Первое — превращение синтез-газа в этилен и другие углеводороды, которые в свою очередь могут быть переработаны в промышленные химические продукты с помощью процессов. Второе направление — прямое превращение синтез-газа или метанола, полученного из синтез-газа, в промышленно важные химические продукты.

Пути переработки синтез-газа в этилен показаны на рис. 5.2.

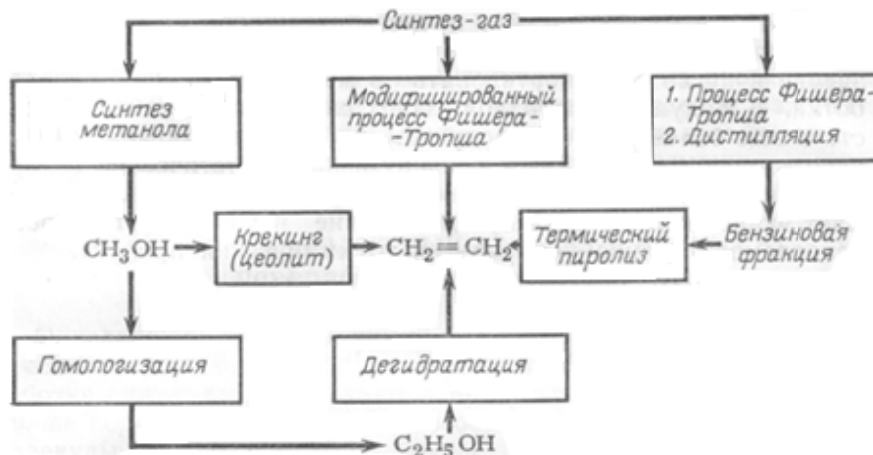


Рисунок 5.2 - Процессы получения этилена из синтез-газа

Традиционный путь, используемый в настоящее время только в ЮАР, заключается в превращении синтез-газа в бензин с помощью процесса Фишера — Тропша с последующими дистилляцией и пиролизом. Созданию промышленных процессов прямого превращения синтез-газа в низшие олефины посвящено много научных исследований. Но синтез-газ может быть превращен в низшие олефины при помощи хорошо освоенной технологии через метанол. Метанол может быть затем «крекирован» в этилен на цеолитных катализаторах или же превращен с помощью реакции с синтез-газом (гомологизация) в этанол, из которого дегидратацией может быть получен этилен. Следует также отметить, что этанол (и метанол) можно будет в будущем производить в крупных масштабах из биомассы (сельскохозяйственных отходов), особенно в странах с благоприятным климатом, например в Бразилии.

Для превращения синтез-газа в промышленные химические продукты, минуя стадию производства этилена, могут быть использованы два метода: во-первых, прямое превращение синтез-газа в этиленгликоль (процесс «Union Carbide»); во-вторых, через стадию синтеза метанола, который служит сырьем для производства ряда промышленных продуктов. Необходимо отметить, что метанол представляет собой во многих отношениях идеальное сырье, его можно производить на крупном заводе и легко транспортировать в места дальнейшей переработки. В будущем благодаря своим свойствам метанол может стать еще более важным продуктом, в частности, он может быть использован как добавка к бензину и как синтетическое моторное топливо. В качестве базового полупродукта метанол занимает эквивалентное этилену положение в последовательности ископаемое топливо → сырье → нефтехимический продукт.

Значительную роль при определении направления химической переработки синтез-газа играет эффективность его использования.

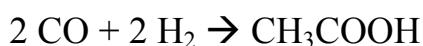
Степень полезного использования синтез-газа при его переработке в различные химические продукты приведена ниже:

	Соотношение H ₂ : CO	Степень полезного использования, %		Соотношение H ₂ : CO	Степень. полезного использования , %
Метанол	2:1	100	Этилацетат	1,5:1	71
Этиленгликоль	1,5:1	100	Винилацетат	1,25:1	70
Уксусная кислота	1:1	100	Этанол	2:1	72
Уксусный ангидрид	1:1	85	Этилен БТК	2:1 1,5:1	44 42

Из приведенных данных видно, что прямое превращение синтез-газа в кислородсодержащие производные намного эффективнее синтеза этилена. При синтезе этилена 56% сырья теряется в виде воды:



Прямой синтез этиленгликоля или уксусной кислоты позволяет использовать синтез-газ на 100%:



Степень полезного использования синтез-газа при его превращении в винилацетат и этанол составляет 70 и 72% соответственно:



На основании этих данных можно сделать вывод о том, что прямая переработка синтез-газа или метанола в кислородсодержащие производные может оказаться экономичнее традиционного способа переработки синтез-газа через этилен. Однако следует отметить, что хорошо обоснованное сравнение процессов возможно только при учете энергозатрат на их проведение. Кроме того, на этилене базируются производства ряда важных продуктов, например, полиэтилена, поэтому полностью отказаться от переработки синтез-газа в этилен невозможно.

5.3. Механизмы каталитических превращений синтез-газа.

Синтез Фишера-Тропша.

Одним из процессов получения искусственного жидкого топлива и ценных химических соединений на базе не нефтяного сырья (угля, природного газа, биомассы) является синтез углеводородов из СО и Н₂, протекающий с участием катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы, известный как синтез Фишера—Тропша.

Перспективы развития этого процесса становятся более благоприятными, если ориентироваться на получение из СО и Н₂ не только жидкого топлива, но и сырья для нефтехимической промышленности: этилена, пропилена, бутиленов, олефинов, ароматических углеводородов, кислородсодержащих соединений.

В настоящее время большое внимание уделяется осуществлению селективного синтеза Фишера-Тропша, в частности, синтезу линейных алканов С₂—С₄, изоалканов С₅—С₈, твердых линейных парафинов. В связи с этим одной из основных задач развития синтеза Фишера—Тропша является разработка катализаторов, обладающих не только высокой активностью и стабильностью, но и высокой селективностью в отношении образования определенных углеводородных продуктов [26].

Синтез Фишера—Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода. Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения. При этом, как обычно при олигомеризации, образуется сложная смесь продуктов разной молекулярной массы.

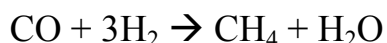
Состав продуктов синтеза углеводородов из СО и Н₂ определяется природой катализатора. Так, на железных катализаторах при давлении 25—30 атм и температуре 230—240 °С образуются в основном олефины. На рутениевых катализаторах, активных при высоких давлениях (100—1000 атм) и температуре 120—130 °С, синтезируется полиметилен с молекулярной массой до 100000. Наиболее перспективными катализаторами синтеза углеводородов

из оксида углерода и водорода считаются кобальтовые системы, которые при давлении 1—30 атм и температуре 120—130 °С позволяют селективно получать линейные алканы.

Максимальный выход жидких углеводородов составляет 208,5 г из 1 м³ смеси CO + 2H₂.

Побочными реакциями синтеза углеводородов из CO и H₂ являются:

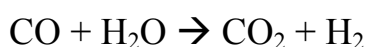
а) гидрирование оксида углерода до метана



б) диспропорционирование CO (реакция Белла – Будуара)



в) равновесие водяного газа



Во всем интервале температур, применяемых для синтеза парафинов из CO+H₂, возможно протекание вторичных процессов: образование низших алкенов и спиртов, гидрирование алкенов, дегидрирование спиртов, частичный гидрокрекинг первичных алканов, перераспределение водорода и др.

Из CO и H₂ термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной массы, типа и строения, кроме ацетилен. В области температур 50—350 °С наиболее вероятно образование метана. Вероятность образования нормальных алканов уменьшается, а нормальных алкенов возрастает с увеличением длины цепи. Повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжелых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов. Равновесное соотношение н-алканы/изо-алканы возрастает с увеличением длины цепи образующихся продуктов от 1,1 (для бутанов) до 19,2 (для нонанов).

Следует, однако, отметить, что реальный состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ существенно отличается от равновесного. Синтез Фишера—Тропша является кинетически контролируемым процессом, и на распределение продуктов оказывают влияние природа катализатора и условия синтеза.

Несмотря на то, что первые работы по синтезу углеводородов из CO и H₂ появились в начале XX века, дискуссия о механизме образования углеводородов из CO + H₂ не прекращается до сих пор. Отсутствие единого мнения по этому вопросу обусловлено прежде всего тем, что синтез углеводородов из CO и H₂ является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений.

Основные стадии механизма процесса

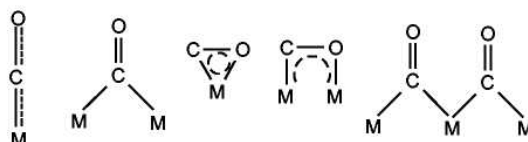
Химические превращения смеси $\text{CO} + \text{H}_2$ на катализаторе, приводящие к образованию широкого круга соединений из различных гомологических рядов, должны осуществляться по механизму, сочетающему каталитические и полимеризационные стадии, основными из которых являются:

- 1) адсорбция реагентов на поверхности катализатора,
- 2) образование активных частиц,
- 3) рост углеводородной цепи,
- 4) обрыв цепи,
- 5) десорбция продуктов с поверхности катализатора,
- 6) вторичная адсорбция продуктов на поверхности катализатора,
- 7) вторичные, побочные реакции.

Адсорбция реагентов на поверхности катализатора. Водород может адсорбироваться на металлах VIII группы как в молекулярной, так и в диссоциативной форме.

Хемосорбция водорода на металлах, используемых для синтеза углеводородов – Ni, Co, Fe, мало различается по величине и характеру связи с поверхностью. Учитывая различное поведение этих катализаторов в синтезе, можно предположить, что хемосорбция водорода не играет существенной роли в протекании процесса. По-видимому, активность и селективность катализатора в данном синтезе определяются характером адсорбции CO, величина которой на порядок превышает адсорбцию водорода, причем CO может адсорбироваться как на металлической, так и на оксидной составляющих катализатора.

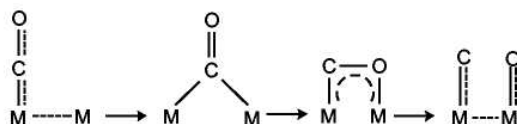
Адсорбция монооксида углерода на поверхности катализатора — более сложный процесс. На начальном этапе адсорбция CO носит ассоциативный характер, причем в зависимости от природы катализатора и условий реакции молекулярные формы ассоциата могут заметно различаться. Адсорбированный монооксид углерода на металле может существовать в линейной или мостиковой формах, включающих один, два и более поверхностных атомов металла [10]:



Каждой форме соответствует свой температурный интервал десорбции: обычно ниже $250\text{ }^\circ\text{C}$ для линейных структур и выше $250\text{ }^\circ\text{C}$ — для мостиковых [27].

На общее количество адсорбированного СО, на соотношение форм и прочность их связи с поверхностью влияют заполненность 4с(-орбитали металла (чем более заполнена 4с(-орбиталь, тем больше доля прочно связанной формы), а также дисперсность металлических частиц (которая определяется природой носителя, методом приготовления катализатора и условиями его восстановления) и температура, при которой протекает адсорбция.

Взаимодействие монооксида углерода с металлической поверхностью [27] сопровождается диссоциацией адсорбированных молекул СО



Установлено [27], что диссоциация молекул СО происходит на энергетически богатых, выступающих участках поверхности, а после их заполнения наблюдается молекулярная адсорбция СО. Диссоциация облегчается при повышении температуры [27]. Часто на долю молекулярно-адсорбированного оксида углерода приходится менее 30% общего объема адсорбированного газа.

Диссоциация СО на разных металлах происходит при разных температурах [26]. Так, на Fe, Mn, Cr, Mo, W монооксид углерода диссоциирует уже при комнатной температуре, на Co, Ni, Ru, Rh и Os — ниже 200 °С, а на Si, Pt и Pd — выше 300 °С. Рис. 5.3 иллюстрирует характер адсорбции СО на переходных металлах.

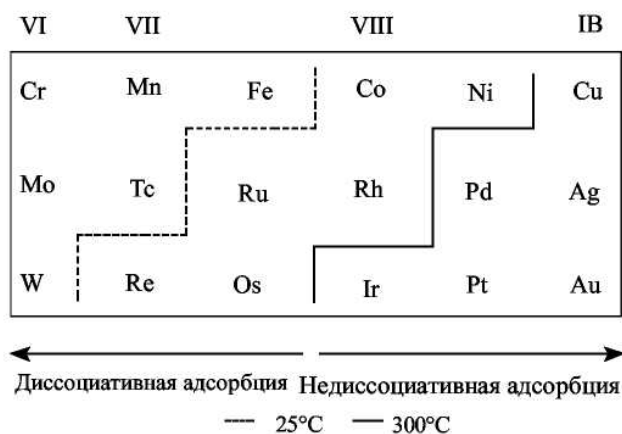
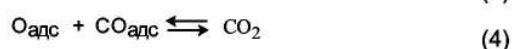
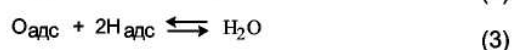
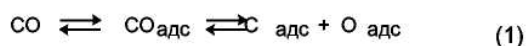


Рисунок 5.3 - Характер адсорбции СО на переходных металлах [26]

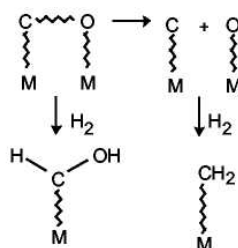
В общем виде химические превращения, происходящие на поверхности металлов VIII группы при адсорбции монооксида углерода и водорода, могут быть представлены следующей схемой:



Вероятность протекания реакций (3) и (4) и соотношение их скоростей определяются природой металла, обуславливающей реакционную способность кислорода по отношению к водороду и оксиду углерода. Так, на кобальтовых катализаторах в обычных условиях синтеза осуществляется в основном взаимодействие (3), а на железных — реакция (4).

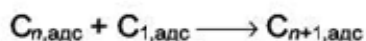
Образование активных частиц. В синтезе Фишера—Тропша взаимодействие монооксида углерода и водорода осуществляется на каталитической поверхности. При этом CO находится в адсорбированном состоянии. Вопрос о состоянии водорода в момент взаимодействия с CO остается дискуссионным. В зависимости от катализатора и условий процесса он может реагировать как из газовой фазы, так и будучи адсорбированным на поверхности катализатора.

При взаимодействии CO и H₂ на катализаторе образуются содержащие и не содержащие кислород фрагменты C₁:



и продукты синтеза, обуславливая их превращения. В условиях синтеза Фишера—Тропша на каталитической поверхности содержится целый ряд активных частиц (C, CO, CO₂, H₂O, O, H, H₂ и т.д.), которые могут одновременно сосуществовать и взаимодействовать между собой и с образовавшимися из CO и H₂ радикалами. Поскольку экспериментально трудно установить стехиометрию поверхностных частиц, принимающих участие в дальнейшем полимеризационном процессе, то при рассмотрении механизма синтеза Фишера—Тропша часто пользуются обозначениями C_nH_x или C_nH_xO для содержащих и не содержащих кислород радикалов.

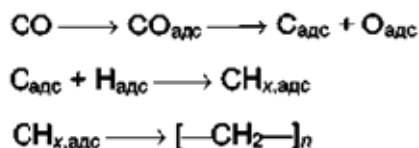
Стадия роста цепи. При изучении механизма синтеза Фишера—Тропша, являющегося полимеризационным процессом, стадия роста углеводородной цепи привлекает наибольшее внимание. В общем виде стадия роста может быть записана следующим образом:



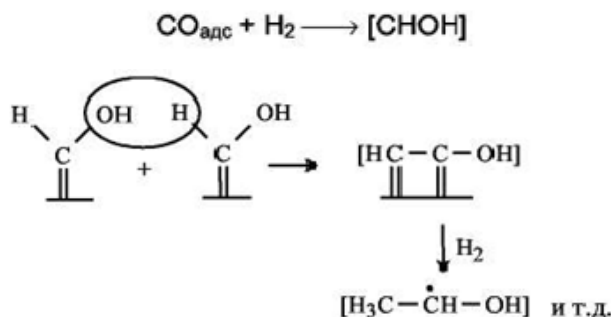
где $C_{n,адс}$ и $C_{n+1,адс}$ - адсорбированные на поверхности катализатора углеводороды или их фрагменты с числом углеродных атомов n и $n+1$ соответственно; $C_{1,адс}$ - структурный поверхностный фрагмент, обуславливающий рост углеродной цепи на один углеродный атом.

В зависимости от состава комплекса C_1 могут быть выделены три основные группы механизмов роста цепи в процессе Фишера—Тропша:

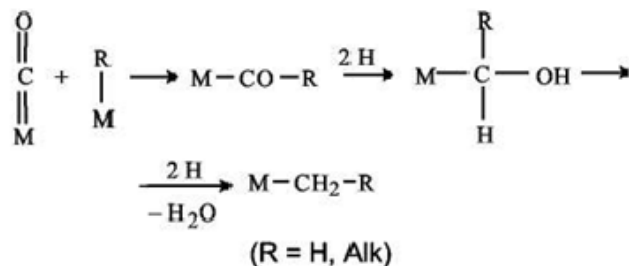
1. **Диссоциативный механизм** ($C_{1,адс}$ не содержит кислорода). Согласно этому механизму, стадией, определяющей скорость реакции, является диссоциативная адсорбция CO. Образующийся при этом углерод подвергается частичному гидрированию с генерацией реакционноспособных карбеновых частиц, которые далее быстро полимеризуются. Схематически процесс можно представить так:



2. **Полимеризационно-конденсационный механизм** ($C_{1,адс}$ — кислородсодержащие фрагменты, включающие также водород). В этом случае рост углеводородной цепи осуществляется путем поликонденсации интермедиатов:



3. **Механизм роста цепи путем включения CO** ($C_{1,адс} = CO$). По этому механизму адсорбированная молекула CO внедряется по связи M—C между поверхностным атомом металла и первым углеродным атомом адсорбированной им углеводородной цепи:



В рамках указанных моделей единственными продуктами синтеза углеводородов из CO и H₂ являются нормальные алканы, распределение которых подчиняется законами полимеризации (см. ниже). Однако обычно в образующихся углеводородных смесях содержатся еще олефины и разветвленные алканы, а также кислородсодержащие соединения. Поэтому были предложены новые, более сложные механизмы, которые в большинстве представляют собой комбинацию трех основных моделей. С помощью таких «гибридных» механизмов делаются попытки дать полное объяснение распределения углеводородных продуктов, а также образования спиртов, альдегидов и кислот.

Так, механизм, предложенный А.Н. Башкировым применительно к катализу на железных катализаторах (рис. 5.4), основан на предпосылке, что первичным комплексом является HCOH-фрагмент, при гидрировании которого образуются фрагменты CH₂OH и CH₂ (продукты C₁).

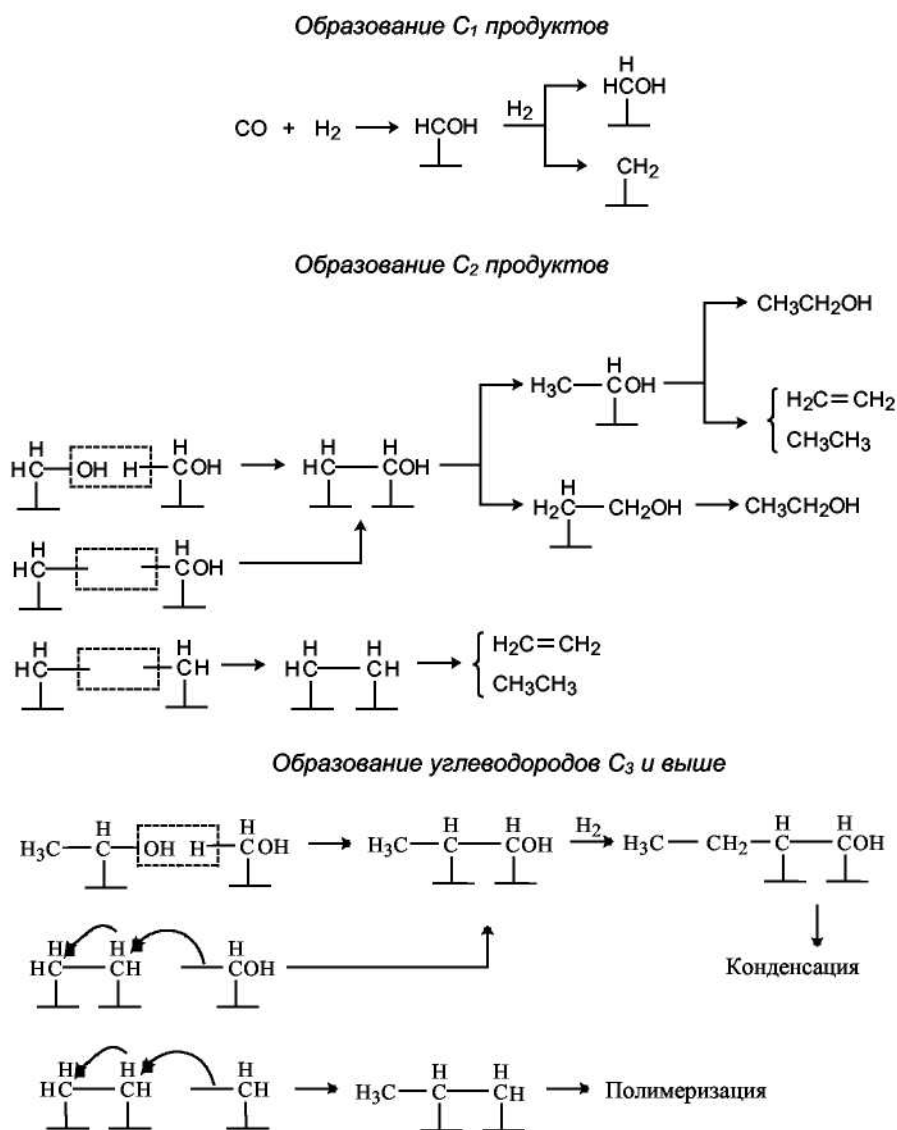


Рисунок 5.4 – Схема механизма процесса Фишера—Тропша по Башкирову [26]

Далее продукты C_1 реагируют между собой, давая вторичный кислородсодержащий комплекс C_2 , который затем присоединяется к первичным кислородсодержащим фрагментам с образованием C_2 , C_3 и т.д., обеспечивая конденсационный рост цепи. При этом радикалы CH_x и CH_xO могут также взаимодействовать между собой и с растущими углеводородными цепями, что подтверждено экспериментально. Возможно, что различные пути роста сосуществуют, и их соотношение определяется соотношением скоростей превращения первичной частицы HCOH.

В механизме, предложенном Драем [28] также для синтеза Фишера—Тропша на железных катализаторах, рассмотрены и другие пути превращения первичных фрагментов (рис. 5.5). При этом сделано предположение о преимущественном образовании радикалов, не содержащих кислород. Рост цепи происходит посредством полимеризации или включения CO.

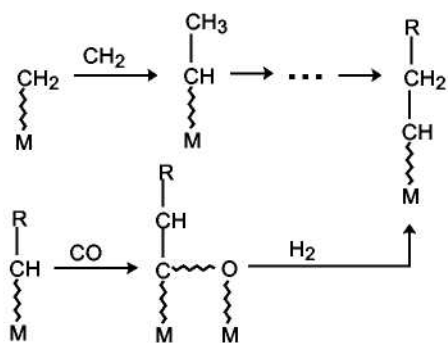
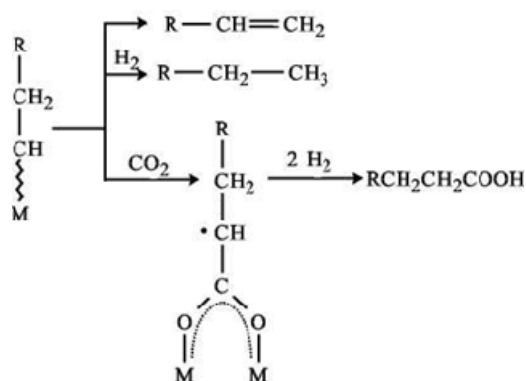


Рисунок 5.5 – Рост углеводородной цепи по Драю [28]

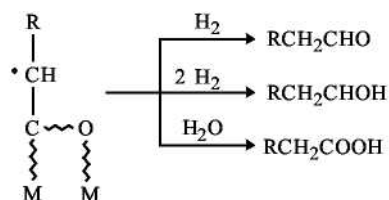
Столь различные представления о механизме процесса Фишера—Тропша, основанные даже на близких результатах, вызваны, прежде всего, многообразием активных частиц, способных принимать участие в данном процессе. Природа этих частиц описана в ряде работ. Здесь хотелось бы отметить, что установить четкую корреляцию между природой активных частиц и механизмом каталитического процесса весьма трудно. Частицы, действительно принимающие участие в полимеризационном процессе, могут быть настолько активными, что в стационарном состоянии их концентрация на поверхности будет слишком мала, и они не могут быть обнаружены известными физико-химическими методами.

Обрыв цепи. Как было упомянуто выше, на поверхности катализатора в рассматриваемом синтезе одновременно присутствуют различные активные частицы, такие, как CO_2 , H_2O , O , H , H_2 , и все они могут включаться в процессы обрыва цепи. Например, прекращение роста цепи, не содержащей кислорода, может происходить посредством (3-элиминирования водорода или при взаимодействии с молекулярным водородом или CO_2 :



При обрыве растущей алкильной цепи путем элиминирования атома (3-водорода) образуются олефины. Образование небольших количеств *цис*- и *транс*-*β*-олефинов в качестве первичных продуктов происходит, вероятно, в тех редких случаях, когда растущая углеводородная цепь контактирует своим (3-углеродным атомом с активным центром катализатора и цепь обрывается при элиминировании 5-водорода.

Обрыв цепи, содержащей атом кислорода, также происходит при взаимодействии с водородом или H_2O с образованием кислородсодержащих продуктов:



Приведенные схемы протекания полимеризационного процесса образования углеводородных продуктов из CO и H_2 авторы [23, 24] рассматривали применительно к синтезу на железных катализаторах. По всей вероятности, нет принципиального различия механизма этого процесса на кобальтовых и железных катализаторах, скорее можно отметить единство реакций инициирования, роста и обрыва цепи на катализаторах различных типов. Как на кобальте, так и на железе, могут создаваться условия, когда решающее значение будет иметь либо конденсационный, либо полимеризационный путь роста цепи. Согласно [23], в зависимости от состава катализатора и условий синтеза на поверхности устанавливается определенное соотношение концентраций кислородсодержащих и бескислородных промежуточных соединений, что обуславливает вклад того или иного пути роста углеводородной цепи в образование конечных продуктов.

Десорбция продуктов. Синтез углеводородов из CO и H_2 на металлических катализаторах протекает в многофазной системе: газовую фазу составляют реагенты (CO и H_2), углеводороды $C_2—C_4$ и CO_2 , жидкая фаза

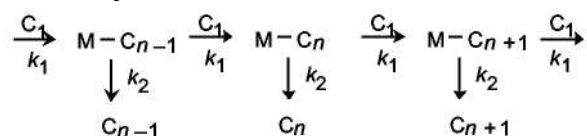
представлена смесью жидких углеводородов C_5 — C_{18} и растворенных в них твердых продуктов C_{19+} , а также водой; катализатор — твердая фаза.

В условиях синтеза поры катализатора обычно заполнены жидкими продуктами. В отсутствие транспортных ограничений компоненты газовой и жидкой фаз находятся в термодинамическом равновесии и, следовательно, наличие в порах катализатора жидкой фазы не влияет ни на время пребывания продуктов в реакционной зоне, ни на кинетическую движущую силу (летучесть или химический потенциал).

Однако в реальной каталитической системе десорбция вновь образующихся соединений затруднена из-за диффузии через слой ранее образовавшихся жидких продуктов. К тому же с увеличением длины цепи синтезированных углеводородов возрастает их растворимость в тяжелых продуктах, заполняющих поры. В результате продукты синтеза накапливаются внутри зерен катализатора, что увеличивает время контакта этих соединений с катализатором и способствует протеканию вторичных превращений.

Молекулярно-массовое распределение продуктов.

Классическое распределение Шульца—Флори. Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера—Тропша в стационарных условиях должно подчиняться формальной кинетике полимеризации, которая в данном случае может быть описана следующей моделью:



При этом константы скорости роста и обрыва цепи k_1 и k_2 не зависят от длины цепи интермедиата (гипотеза Флори). В рамках этой модели молекулярно-массовое распределение продуктов однозначно определяется соотношением констант скорости роста и обрыва цепи, т. е. величиной вероятности роста цепи:

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

Массовая доля продукта с углеродным числом n задается формулой Флори:

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

или, приближенно, формулой Шульца:

$$p_n = n\alpha^{n-1} \ln^2 \alpha$$

Для типичных в синтезе Фишера—Тропша величин $\alpha > 0,7$ обе формулы дают практически одинаковые результаты. Представление экспериментальных данных в координатах $\ln\left(\frac{p_n}{n}\right) - n$ аппроксимируется прямой линией и позволяет найти α по углу ее наклона

Впоследствии Фридель и Андерсон показали применимость обоих уравнений к распределению продуктов синтеза Фишера—Тропша.

Распределение Шульца—Флори налагает ограничения на селективность процесса. Так, из всех углеводородов только метан может быть получен со 100%-ной селективностью. Выход бензиновой ($C_5—C_{12}$) и дизельной ($C_{12}—C_{18}$) фракций не может превышать 48 и 30% (масс), соответственно (рис. 6.6).

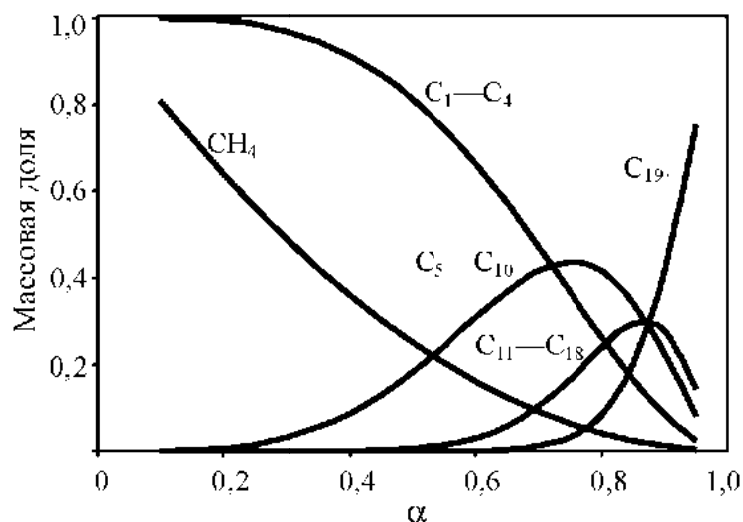


Рисунок 6.6 – Фракционная селективность синтеза Фишера—Тропша [29]

На распределение продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 (т.е. на величину фактора α) оказывают влияние условия проведения процесса (температура, давление, объемная скорость синтез-газа, соотношение H_2/CO , продолжительность синтеза) и катализатор (природа активного компонента, степень и длительность его восстановления водородом) [51—56].

Следует отметить, что каждый гомологический ряд продуктов, образующихся на катализаторе, характеризуется своим значением фактора роста цепи α .

Отклонение от распределения Шульца—Флори. Для синтеза на большинстве катализаторов реальное распределение жидких продуктов (углеводородов C_{5+}) соответствует классическому распределению Шульца—Флори. В составе газообразных продуктов обычно наблюдаются отклонения от распределения Шульца—Флори. Как правило, выход метана превышает расчетную величину, что обусловлено протеканием побочной реакции гидрирования CO до CH_4 , диффузными ограничениями, а также местными перегревами. Количество продуктов $C_2 - C_4$ обычно несколько меньше расчетного. Причиной тому может быть участие олефинов $C_2 - C_4$ во вторичных реакциях, например, в росте углеводородной цепи.

Аномальное распределение продуктов синтеза углеводородов из CO и H_2 наблюдается при проведении процесса на металлцеолитных катализаторах. В

этом случае на состав продуктов влияют формоселективные эффекты (соответствие размера молекулы углеводорода диаметру полости цеолита), размер активных центров, диффузия в микропорах носителя, вторичные реакции крекинга. В частности, формоселективные эффекты в металлцеолитных катализаторах являются причиной «отсечения» определенных фракций. На этих контактах рост цепи прекращается, когда размер интермедиата C_x превышает диаметр полости цеолита. Так, на катализаторе Ru/NaY, приготовленном методом ионного обмена и содержащем весь металл в полостях цеолита, достигнута 99%-ная селективность образования углеводородов C_2 - C_6 . Анализ состава продуктов указал на отсутствие вторичных реакций гидрогенолиза.

Вторичными реакциями крекинга (и/или гидрокрекинга) на кислотных центрах цеолитов можно объяснить отсутствие высокомолекулярных продуктов.

Реальный состав продуктов синтеза Фишера-Тропша.

Целевыми продуктами классического синтеза Фишера—Тропша на кобальтовых катализаторах являются линейные алканы с высокой молекулярной массой, состав которых соответствует молекулярно-массовому распределению Шульца—Флори. Вместе с тем, в реальных углеводородных смесях всегда содержатся и другие углеводороды: олефины, изопарафины и ароматические соединения. (В определенных условиях эти продукты могут быть синтезированы из CO и H_2 с высокой селективностью.)

Итак, основные продукты синтеза (парафины) имеют линейное строение. Образующиеся в качестве побочных продуктов олефины имеют преимущественно концевую двойную связь (α -олефины). Образующиеся в качестве побочных продуктов изопарафины представляют собой в основном монометилразветвленные алканы, причем по мере увеличения длины цепи степень разветвления снижается. Ароматические соединения образуются лишь при высоких температурах, не типичных для синтеза линейных продуктов.

Если образование α -олефинов в синтезе углеводородов из CO и H_2 легко объяснимо в рамках рассмотренных выше механизмов (обрыв цепи с элиминированием водорода), то получение изопарафинов и ароматических углеводородов требует дополнительных объяснений.

Образование изопарафинов. Изопарафины могут появляться в продуктах синтеза углеводородов из CO и H_2 на стадии роста углеводородной цепи (как результат взаимодействия растущей цепи с некоторыми поверхностными фрагментами с образованием α -метилзамещенных алканов) и

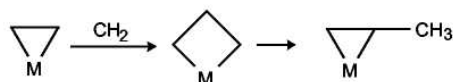
в результате вторичных превращений олефинов, полученных из CO и H₂ (изомеризация на кислотных центрах катализатора).

Схема роста цепи, объясняющая преимущественное образование монометильных изомеров в синтезе углеводородов из CO и H₂, была предложена Драем [28]. Она основана на предположении образования в ходе роста цепи металлоциклопропановых интермедиатов:

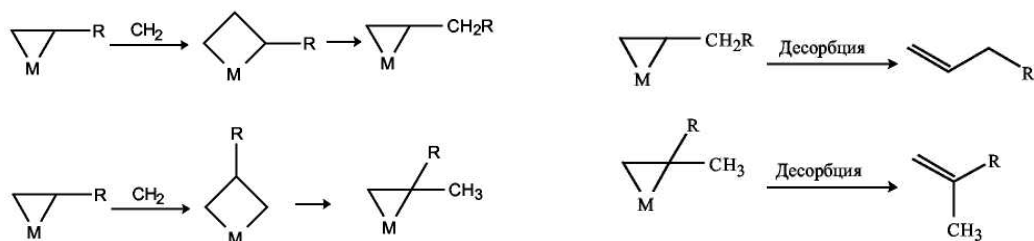


Существование таких структур не является чисто умозрительным. Они были обнаружены на поверхности катализатора Ni/SiO₂ после адсорбации на нем этилена, а также в комплексных соединениях (C₂H₄)M(CO)₄, где M = Os, Fe. Подобные поверхностные соединения привлекались для описания механизма полимеризации этилена и α-олефинов.

Согласно схеме Драя, рост цепи происходит путем встраивания метиленовых фрагментов по связям металлоциклопропанового фрагмента M(C₂H₄) с образованием нестабильного четырехчленного поверхностного комплекса и последующей перегруппировкой его в трехчленный цикл:



Образование 2-метилзамещенных соединений, присутствующих в продуктах в меньшем количестве, происходит по схеме:



Стерические затруднения, возникающие при встраивании CH₂-фрагментов, объясняют преобладание линейных продуктов в синтезе углеводородов из CO и H₂.

Эта схема позволяет также объяснить наблюдаемое в реальных продуктах синтеза Фишера—Тропша уменьшение содержания углеводородов C₂ по сравнению с распределением Шульца—Флори. Как можно видеть, поверхностный комплекс M(C₂H₄) имеет две эквивалентные связи, по которым может внедряться частица CH₂, что вдвое увеличивает вероятность роста цепи. Комплексы C₃ и с большим числом атомов углерода в отличие от интермедиатов C₂ из-за экранирующего влияния конца цепи не способны

включаться в дальнейший полимеризационный процесс и десорбируются с поверхности катализатора.

Появление значительных количеств изопарафинов в продуктах синтеза из $\text{CO} + \text{H}_2$ может быть объяснено повторной адсорбцией начально образующихся олефинов и их последующими превращениями. Так α -олефины в условиях синтеза могут гидрироваться или инициировать рост углеводородной цепи после повторной их адсорбции на катализаторе.

Повторная адсорбция олефинов, изменяя направление стадии отрыва водорода, приводящей к образованию α -олефинов, существенно снижает суммарную скорость обрыва поверхностной цепи и тем самым увеличивает вероятность роста цепи и способствует повышению соотношения парафины/олефины.

Соотношение вероятностей протекания реакций гидрирования и повторного включения олефинов в синтез определяется многими параметрами, в частности, давлением исходных реагентов CO и H_2O . И если в определенных условиях практически все повторно адсорбированные олефины будут гидрироваться, то состав конечных продуктов будет соответствовать распределению Шульца—Флори.

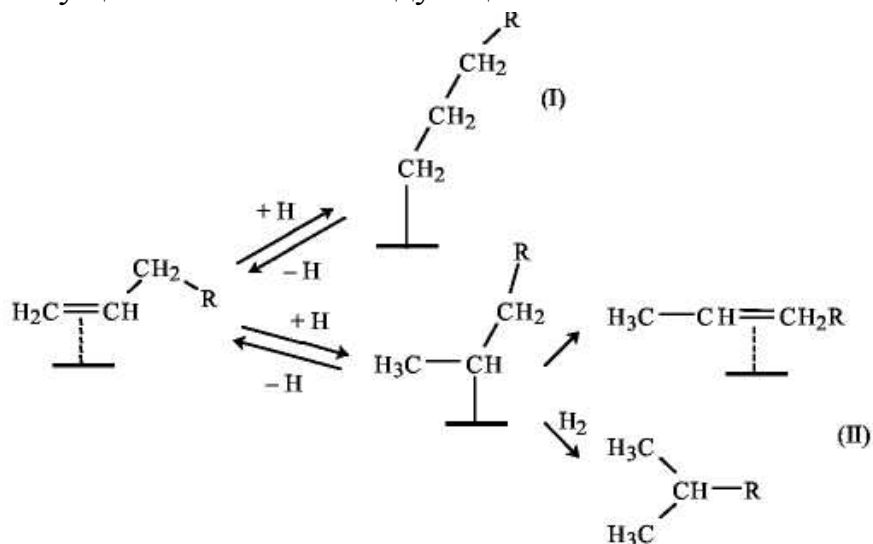
Для возможности повторного включения в синтез олефин должен хемосорбироваться на некотором вакантном активном центре роста цепи. Однако в условиях синтеза Фишера—Тропша вакантные активные центры редки — поверхность катализатора практически полностью покрыта различными фрагментами. В случае высвобождения какого-либо центра олефин должен конкурировать с CO и H_2 . Однако маловероятно, что молекула олефина, далеко отошедшая от свободного активного центра, достигнет его прежде, чем он будет занят снова. Из всех олефинов, присутствующих в реакционной системе, только те, которые находятся в непосредственной близости от центра, имеют шанс на повторную адсорбцию. Таким образом, скорость реакции повторного включения олефина в растущую углеводородную цепь связана с концентрацией олефинов на границе раздела фаз в физически адсорбированном слое и со средней по реактору концентрацией (т.е. временем контакта).

Вероятность вторичных реакций α -олефинов заметно увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле, при этом возрастают соотношение парафины/олефины и вероятность роста цепи. Этот факт может быть объяснен тем, что вероятность вторичных превращений олефина пропорциональна времени его контакта с катализатором, а время контакта сильно возрастает при увеличении длины цепи алкена вследствие большей растворимости длинноцепных углеводородов в тяжелых продуктах синтеза

Фишера—Тропша, заполняющих поры. Кроме того, влияние длины цепи может быть обусловлено диффузией. В отсутствие транспортных ограничений компоненты газовой и жидкой фаз реакционной системы находятся в термодинамическом равновесии, следовательно, жидкая фаза не влияет ни на время пребывания продуктов в реакционной зоне, ни на вторичные превращения олефинов. Внешнедиффузные ограничения на число углеродных атомов в молекуле приводят к тому, что концентрация и время пребывания олефина внутри заполненных жидкостью пор увеличиваются, а, следовательно, возрастает вероятность вторичных превращений.

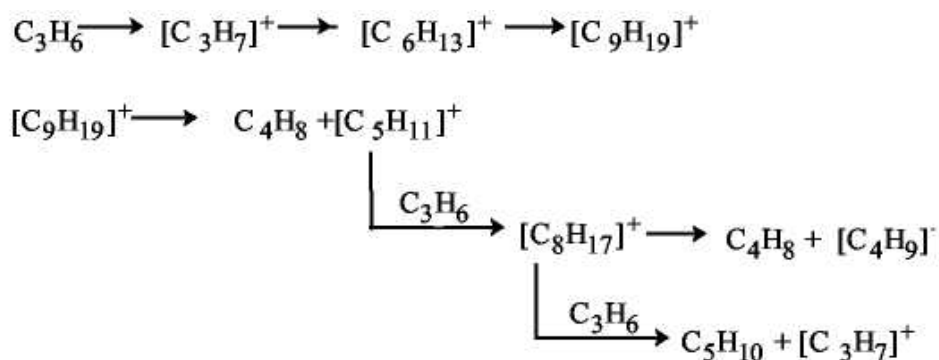
Олефины, получаемые из CO и H₂, после вторичной адсорбции на кислотных центрах катализатора могут подвергаться различным превращениям, это *цис-транс*-изомеризация, сдвиг двойной связи, скелетная изомеризация, циклизация, перенос водорода, полимеризация (указаны в порядке увеличения трудности превращений).

Сдвиг двойной связи и образование «внутренних» олефинов на катализаторе осуществляются по следующей схеме:



Как следует из этой схемы, сдвиг двойной связи приводит к получению как (3-олефинов, так и разветвленных алканов. Этот механизм предполагает, что изомеризация протекает на тех же самых центрах, на которых осуществляется синтез углеводородов из CO и H₂, и два атома водорода, связанные с третьим углеродным атомом, имеют одинаковую возможность оторваться с образованием *цис-транс*-изомеров, соотношение между которыми близко к единице.

В условиях синтеза углеводородов из CO и H₂ первичный олефин может подвергаться олигомеризации. Образующиеся олигомеры в условиях синтеза способны распадаться с переносом водорода. Например, в случае пропилена реализуется следующий механизм:



Пропилен, полученный из CO и H₂, адсорбируется и олигомеризуется на кислотных центрах катализатора. В результате крекинга олигомеров образуются поверхностные фрагменты C₄ и C₅, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с пропиленом, давая углеводороды C₇ и C₈, соответственно. Вероятность взаимодействия фрагментов C₅ с пропиленом выше, чем для частиц C₄, вследствие предпочтительной адсорбции тяжелых углеводородов на катализаторе и более быстрой десорбции легких продуктов.

Образование разветвленных олигомерных интермедиатов при конверсии алкенов на цеолитах сильно зависит от концентрации и силы кислотных центров. При высокой концентрации и большой силе этих центров получают более разветвленные алкеновые олигомерные интермедиаты. Поэтому разложение олигомеров, синтезированных на более сильных кислотных центрах, приводит к образованию больших количеств изоалканов.

Таким образом, на кислотных центрах катализаторов возможны два направления превращений линейных алкенов: 1) прямая скелетная изомеризация в изоалкены и их последующее гидрирование с переносом водорода; 2) разложение олигомеров, образованных на кислотных центрах.

Меньшая вероятность изомеризации первичных алкенов связана со стабилизацией активности металлического катализатора под влиянием метана. Эффект стабилизации объясняется следующим образом. Молекулярный водород адсорбируется диссоциативно на металле. Атом водорода перемещается посредством спилловера на носитель и мигрирует к льюисовскому кислотному центру, где отдает электрон, превращаясь в H⁺. Протон связывается с кислородом, расположенным вблизи центра Льюиса, в результате чего образуется брэнстедовский центр, также способный принимать участие в реакциях, катализируемых кислотой. Можно отметить, что параллельно происходит ослабление льюисовского центра, принявшего электрон, что и является причиной более слабой дезактивации катализатора в присутствии водорода. Возможно и другое объяснение: на каталитической поверхности карбон-тионы могут быть нейтрализованы гидрид-ионами,

генерируемыми при гетеролитической диссоциации водорода на металле, появление H^+ приводит к уменьшению времени жизни интермедиатов и препятствует их дальнейшим превращениям.

Образование ароматических углеводородов. Образование ароматических углеводородов на Co-катализаторах в синтезе из CO и H_2 — явление нетипичное. Эти соединения появляются в продуктах при проведении синтеза на бифункциональных катализаторах при повышенной температуре, не менее $280\text{ }^\circ\text{C}$, что заметно превышает обычные температуры синтеза ($180\text{—}200$ и $220\text{—}250\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении $1\text{—}10$ и $20\text{—}25$ атм, соответственно).

Образование ароматических углеводородов может происходить на Co-цеолитных каталитических системах, в частности, на Co/HZSM-5. Эти бифункциональные катализаторы совмещают свойства окислительно-восстановительного (металл) и кислотного катализаторов. На металлических центрах таких катализаторов осуществляется синтез углеводородов из CO и H_2 . Образовавшиеся олефины подвергаются ароматизации на кислотных центрах цеолита. При этом скорость образования ароматических углеводородов ограничена скоростью получения олефинов.

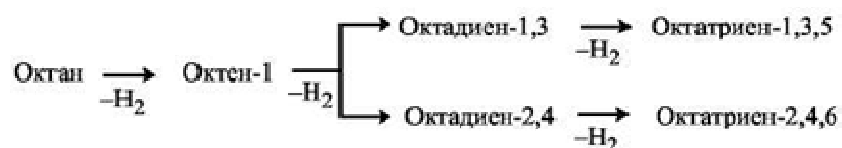
Выбор температуры $280\text{ }^\circ\text{C}$ для проведения синтеза углеводородов из CO и H_2 обусловлен тем, что она обеспечивает активность цеолита в реакции ароматизации олефинов, а образование метана (которое резко усиливается с повышением температуры) не является чрезмерным.

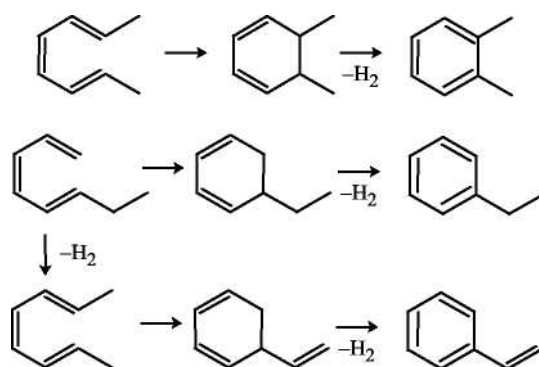
Следует отметить, что поры цеолита ZSM-5 (размер 5,5 ангс.) способствуют селективному получению молекул с числом углеродных атомов меньше, чем C_{10} , т.е. углеводородов бензиновой фракции, поэтому основными ароматическими продуктами синтеза являются бензол, толуол, ксилолы и этилбензол.

Механизм ароматизации алканов и алкенов изучен довольно хорошо. Здесь только отметим, что в общем случае процесс образования ароматических углеводородов включает две стадии:

- 1) последовательное дегидрирование с получением ненасыщенных промежуточных соединений (диенов, триенов),
- 2) циклизацию ненасыщенных соединений.

Например, для октана схема ароматизации будет выглядеть следующим образом:





В общем случае учет основных закономерностей воздействия отдельных факторов (температуры, условий приготовления катализатора и его обработки) на состав каталитической поверхности при соотнесении их влияния с особенностями механизма протекания синтеза углеводородов из CO и H₂ должно стать одним из основных принципов, которым следует руководствоваться при создании катализаторов с заданными свойствами, в частности контактов, селективных в отношении углеводородных продуктов (метан, линейные алканы, изопарафины, ароматические соединения).

Влияние катализаторов на селективность процесса [29].

Как уже упоминалось, множество металлов оказывают каталитическое влияние на получение углеводородов из синтез-газа. И только железо, и кобальт применялись в промышленных установках синтеза Фишера-Тропша. Рутений, несмотря на высокую активность и селективность в отношении высокомолекулярных парафинов, слишком дорог и редок. Необходимо использовать все имеющиеся запасы рутения, чтобы обеспечить производство углеводородов на уровне предприятий одной только компании Sasol в ЮАР. Никель катализирует главным образом реакцию метанирования. Кроме того, он склонен образовывать летучие карбонилы в условиях синтеза, что приводит к вымыванию его из катализатора.

Сравнительный анализ железных и кобальтовых катализаторов приведен в многочисленных монографиях и обзорах. Эти данные суммированы в табл. 5.1. Основным отличием кобальтовых систем является их большая по сравнению с железом гидрирующая активность и инертность в реакции водяного газа. Это предопределяет условия эксплуатации и спектр получаемых продуктов. Кобальтовые катализаторы могут использоваться в низкотемпературном процессе, при 180—240 °С. В этих условиях продукты состоят главным образом из алканов линейного строения, с незначительным содержанием α -олефинов (в основном в легких фракциях) и изоалканов. Повышение температуры приводит к резкому росту выхода метана и поэтому недопустимо. Считается, что на кобальтовых катализаторах получают более

тяжелые продукты по сравнению с железными в одинаковых условиях синтеза. Вероятность роста углеводородной цепи сильно зависит от давления для кобальтовых катализаторов и почти не зависит для железных.

Таблица 5.1 - Сравнение железных и кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша

Fe	Co
Дешевые	Со дороже Fe в ~200 раз
Низкий выход C_nH_m даже при высокой температуре	Выход C_nH_m резко возрастает при повышении температуры
Низкая гидрирующая активность - в продуктах много олефинов	Высокая гидрирующая активность, образуются почти исключительно алканы
Значительное образование оксигенатов	Кислородсодержащие соединения почти не образуются
Способны работать при низком соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$	Требуется близкое к стехиометрическому соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$
Часть CO превращается в CO_2 по реакции водяного газа	Не катализируют реакцию водяного газа
Быстро окисляются H_2O и CO_2	Устойчивы к окислению
H_2O ингибирует синтез углеводородов	H_2O не влияет на кинетику
Короткий срок службы	Срок службы ограничен в основном каталитическими ядами в синтез-газе

Железные катализаторы могут работать в более широком температурном интервале, до 320 – 350 °С, давая при высокой температуре в основном легкие продукты с вероятностью роста цепи 0,67—0,68. При этом даже при 340 °С селективность по метану невысока. В продуктах обнаруживается значительное количество олефинов и кислородсодержащих соединений — спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Железо катализирует реакцию конверсии водяного газа, поэтому часть CO непроизводительно переводится в CO_2 . С другой стороны, эта реакция служит дополнительным источником водорода, так что железные катализаторы предпочтительнее кобальтовых для работы на бедном синтез-газе с низким содержанием водорода (получаемом, например, газификацией угля или биомассы).

Вода, образующаяся в синтезе в стехиометрических количествах, оказывает сильное негативное влияние на кинетику реакции в присутствии железных катализаторов, тогда как кобальтовые лишены этого недостатка. Высокая степень превращения CO ведет к увеличению парциального давления реакционной воды, что снижает скорость реакции. Как следствие, конверсия CO за проход в реакторах с кобальтовым катализатором может быть выше, чем с железным при прочих равных условиях.

Дешевизна железных катализаторов по сравнению с кобальтовыми в известной степени компенсируется большей стабильностью последних. В

высокотемпературном синтезе катализаторы быстро закоксовываются и подлежат частой замене. При низких температурах срок службы катализаторов снижается из-за отравления примесями сернистых соединений. Железные катализаторы, кроме того, окисляются водой и CO_2 .

В длительных экспериментах в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора было найдено, что верхние слои железного катализатора отравляются серой, а средние и особенно нижние — реакционной водой. Последнее естественно следует из того обстоятельства, что парциальные давления реакционной воды и CO_2 увеличиваются по длине реактора. В случае кобальтового катализатора отравление серой верхних слоев также было заметно, дезактивация же средних и нижних участков была низкой. Кобальтовые катализаторы в установках синтеза Фишера—Тропша Новочеркасского завода синтетических продуктов сохраняли активность год и более при постепенном подъеме температуры. При этом остановка и перегрузка реакторов обуславливалась более необходимостью профилактического осмотра аппаратуры, чем дезактивацией катализатора. Специалисты компании Shell утверждают, что их кобальтовые катализаторы сохраняют активность в течение 5 лет. Однако столь длительная работа, очевидно, возможна лишь при тщательной очистке синтез-газа от серосодержащих примесей, необратимо отравляющих катализатор.

5.4. Перспективы развития и применение синтезов на основе CO и H_2 . Технологии GTL.

Совокупность химических производств по превращению природного газа в высшие углеводороды, топлива и химические продукты получили в англоязычной литературе название технологии gas-to-liquids (GTL). В отечественных публикациях используется термин «синтетическое жидкое топливо» (СЖТ). GTL-технология дает возможность перерабатывать природный газ в широкий спектр продуктов — от этилена и α -олефинов до твердого парафина. Важнейшим продуктом является синтетическая дизельная фракция, по эксплуатационным и экологическим параметрам превосходящая нефтяное дизельное топливо. Благодаря возможностям, которые открывает GTL-технология для освоения газовых ресурсов планеты, эта область переживает сейчас период бурного развития — ежегодно публикуются сотни статей и обзоров, собираются специализированные конференции. Количество патентов по различным аспектам GTL-технологии превысило 8000. Крупнейшие нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие компании —

ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips, Chevron, Marathon, Statoil, Syntroleum и другие — имеют собственные проекты GTL на разных стадиях реализации, от опытных установок до действующих предприятий. Не вызывает сомнений, что в ближайшем будущем значительная доля добываемого в мире природного газа будет перерабатываться в синтетические углеводороды.

GTL-технологии базируются на синтезе Фишера-Тропша. Традиционно заводы синтетических углеводородов были ориентированы на получение топлива. Для получения бензиновой фракции наиболее подходящим является высокотемпературный вариант процесса на железных катализаторах. Содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции (нафте), как видно из табл. 5.2, с запасом удовлетворяет современным требованиям к автомобильному бензину.

Таблица 5.2 - Состав продуктов синтеза Фишера—Тропша (% мольн.) на железных катализаторах при различных температурах [29]

Компонент	235 °С	340 °С	Компонент	235 °С	340 °С
CH ₄	3	8	Состав фракции C ₆		
C ₂ H ₄	0,5	4	н-гексан		8
C ₂ H ₆	1	3	гексен-1		58
C ₃ H ₆	1,5	11	метилпентены-1		24
C ₃ H ₈	1,5	2	Состав фракции C ₁₀		
C ₄ H ₈	2	9 (85% бутен-1)	н-декан		8
C ₄ H ₁₀	2	1	децен-1		38
Фракционный состав жидких УВ			метилнонены-1		20
до 160 °С	9	20	Состав фракции C ₅ -C ₁₂		
160—350 °С	17,5	16	алканы	29	13
>350 °С	51	5	алкены	64	70
Оксигенаты	4	5	ароматика	0	5
			оксигенаты	7	12

Однако количество олефинов слишком высоко, а октановое число слишком низко для современных автомобильных двигателей. Для получения бензина хорошего качества следует направить фракцию C₅—C₆ на изомеризацию, C₇—C₁₀ на платформинг, олефины C₃—C₄ на олигомеризацию с последующим гидрированием. Кроме того, пропилен может быть направлен на получение диизопропилового эфира, имеющего высокое октановое число. Очевидно, что большое число дополнительных процессов, необходимых для получения бензина приемлемого качества, не привлекательно с экономической

точки зрения. Тем не менее, компания Sasol производит высокооктановый бензин из нефти синтеза Фишера—Тропша.

Повысить содержание изопарафинов и/или ароматических соединений в бензиновой фракции можно, используя бифункциональные металл-цеолитные катализаторы. Приготовленные пропиткой кобальт-цеолитные системы обеспечивают селективное получение углеводородов $C_1—C_{10}$ с содержанием изопарафинов до 80%.

Гораздо привлекательней выглядит производство дизельной фракции в низкотемпературном варианте процесса, поскольку она без дополнительных переделов обладает высокими эксплуатационными характеристиками. Синтетические парафины $C_{11}—C_{20}$ имеют линейное строение и цетановое число около 75, что выше требований спецификации на современные дизтоплива (45-55). Дополнительным аргументом в пользу дизельного направления служит то обстоятельство, что современные дизельные двигатели имеют более высокий КПД по сравнению с бензиновыми — около 44% против 24%. К сожалению, селективность синтеза по дизельной фракции лимитируется кинетикой процесса и не может превышать 30% (рис. 6.6).

Существует, однако, способ резко повысить выработку дизельной фракции, используя всего одну дополнительную технологическую стадию. Для этого низкотемпературный синтез Фишера—Тропша следует вести так, чтобы получать максимальное количество твердых парафинов, иными словами приблизить вероятность роста цепи a к единице. Например, мультитрубчатый реактор, работающий при температуре 230 °С, обеспечивает селективность по твердым парафинам около 60%. Затем образующиеся парафины направляют на мягкий гидрокрекинг, в котором образуется до 80% дизельной фракции, 15% нефти и 5% газов $C_1—C_4$. Цетановое число этого «вторичного» дизеля также выше 70, суммарное соотношение фракций дизельная: бензиновая получается примерно 2,4:1, что недостижимо в синтезе Фишера—Тропша.

Компания Sasol проводила пилотные испытания этой технологии в 1970-х годах. Однако в то время топливный рынок был ориентирован на бензин, и в коммерческое производство процесс не пошел. Затем лидерство в производстве синтетического дизельного топлива захватила компания Shell. В 1983 г. компания построила пилотную установку в Амстердаме, а в 1993 г. завод GTL в Бинтулу (Малайзия) мощностью 12,5 тыс. баррель/день, производящий средние дистилляты по схеме, включающей мягкий гидрокрекинг тяжелых продуктов синтеза (рис. 5.7). Гидрокрекинг осуществляется при 300—350 °С и давлении 30—50 атм в присутствии бифункционального катализатора. При этом достигается гидрирование олефинов и кислородсодержащих примесей,

изомеризация и собственно гидрокрекинг тяжелых парафинов. В зависимости от степени конверсии и рецикла тяжелых продуктов достигается различная глубина превращения. Соотношение нефть : керосин : газойль можно варьировать от 15:25:60 до 25:50:25. Благодаря отсутствию ароматических и гетероароматических соединений в сырье гидрокрекинг углеводородов синтеза Фишера—Тропша по всем параметрам (давление, производительность, потребление водорода, стабильность катализатора, капитальные вложения в установку) превосходит гидрокрекинг нефтяного вакуумного газойля. В настоящее время Shell строит завод в Катаре мощностью уже 140 тыс. баррель/день, работающий по той же схеме.

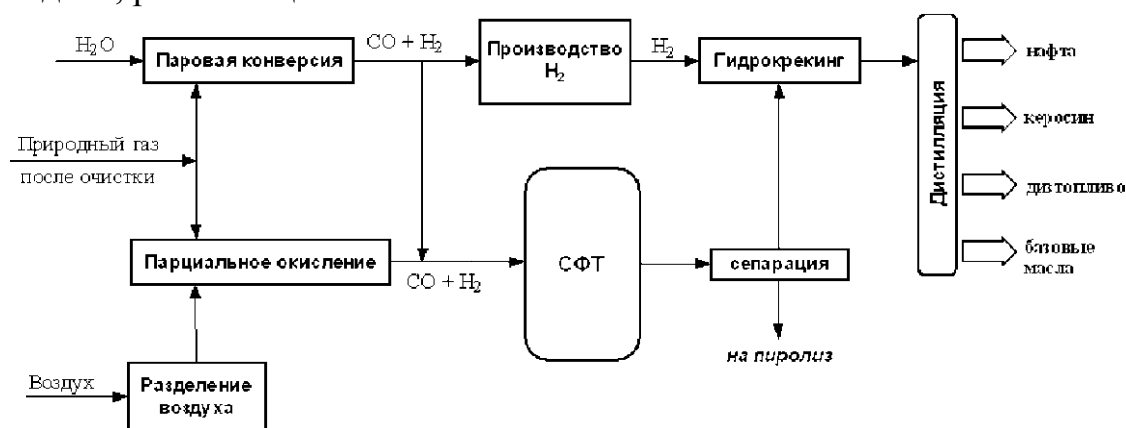


Рисунок 5.7 – Схема производства «средних дистиллятов» компании Shell [29]

Новейшие проекты GTL других компаний — Sasol, Chevron, ExxonMobil также ориентированы на производство «средних дистиллятов».

Кроме высокого цетанового числа, синтетическая дизельная фракция (СДФ) имеет превосходные экологические характеристики. Химически она представляет собой практически чистые парафины с незначительным содержанием ароматических углеводородов. Примеси азот- и серосодержащих соединений ничтожны, поскольку сырье проходит тщательную очистку, оставшиеся же примеси соединений серы оседают на катализаторе Фишера—Тропша. Благодаря отсутствию ненасыщенных соединений содержание водорода в СДФ выше, чем в стандартном дизельном топливе. Это приводит к лучшему сгоранию. Эмиссия оксидов азота и токсичных продуктов неполного сгорания СДФ существенно снижается по сравнению со стандартным дизельным топливом: содержание NO_x на 6—28%, CO на 18—91%, CH на 40—63%. Отмечалось также снижение содержания бензола, нафталина, формальдегида, бенз(а)пирена и других продуктов неполного сгорания.

Однако смазывающие свойства СДФ вследствие отсутствия ароматических соединений хуже, а температура застывания выше, что является проблемой для регионов с холодным климатом. Впрочем, введение присадок

эффективно повышает смазывающую способность. По некоторым данным, СДФ имеет лучшую биоразлагаемость. С другой стороны, ее чувствительность к кислороду воздуха снижает стабильность, что должно учитываться при хранении. Плотность синтетической дизельной фракции ниже, чем у стандартного дизтоплива (табл. 5.3). Поскольку на автозаправках топливо продают на объем, это дает дополнительную прибыль производителям.

Таблица 5.3. Сравнительный анализ дизельных фракций [29]

Показатель	Стандартное дизельное топливо	Низкотемпературный синтез Фишера—Тропша	Высокотемпературный синтез (компания PetroSA)
Плотность при 15 °С	0,8464	0,7695—0,7905 [67]	0,8007—0,8042 [67]
Фракционный состав, °С [67]			
начало кипения	174	159—210	230
50%	253	244—300	254
90%	312	327—334	323
последняя капля	344	338—358	361
Цетановое число	46—50	75—80	~ 50
Сера, ppm	В зависимости от класса, до <10	< 1	< 1
Ароматика	~ 30	0,1—2	~ 10
Водород, % (масс.)	13—13,5	~ 15	14,4

Дизельная фракция производства Новочеркасского завода синтетических продуктов, где в 1954—1990 гг. функционировала установка синтеза Фишера—Тропша, использовалась для заправки грузовиков областных автохозяйств. Механики отмечали уменьшение нагарообразования. Компания Shell проводила испытания синтетического дизельного топлива в малолитражках VW Golf в Берлине и автобусах в Лондоне в 2003 г.. При испытаниях в Калифорнии грузовиков водители не ощущали разницу в поведении машин, заправленных стандартным дизелем и СДФ.

Кроме высококачественного дизельного топлива, технологии GTL открывают новые возможности в производстве продуктов основного органического синтеза. Тео Ван Дер Пас, генеральный менеджер компании Sasol, заявил в 1988 г., что «невысокая селективность синтеза Фишера—Тропша в отношении бензиновых и дизельных фракций рассматривается скорее как преимущество, а не недостаток, так что компания решила направить дополнительные средства на выделение более ценных побочных продуктов синтеза». Сегодня компания, имеющая полувековой опыт в этой области, поставляет на рынок более 100 наименований продуктов, лишь небольшое число которых относится к топливной категории.

Газообразные углеводороды синтеза могут быть переработаны в ароматические углеводороды в Циклар-процессе. Компания Sasol производит

этилен и пропилен как непосредственные продукты высокотемпературного синтеза Фишера—Тропша (Synthol-процесс), так и пиролизом легких фракций синтеза. Пропилен первоначально направляли на олигомеризацию для получения компонентов моторных топлив, позднее он начал использоваться в качестве сырья для установок полимеризации, мощность которых в 1990 г. составляла 120 тыс. т полипропилена в год.

Нафта синтеза, благодаря высокому содержанию линейных парафинов (до 100%) является прекрасным сырьем для установок пиролиза. Выход этилена из нефти синтеза Фишера—Тропша выше, чем из традиционного сырья.

Тяжелые парафины являются отличным сырьем для производства синтетических масел групп III, IV с высоким индексом вязкости. Твердые парафины синтеза, благодаря высокой чистоте, используются в пищевой и парфюмерной промышленности. Для улучшения цвета продукта при необходимости компания Sasol применяет дополнительное гидрооблагораживание.

Синтез Фишера-Тропша предоставляет уникальную возможность получения α -олефинов с нечетным числом углеродных атомов, которые недоступны для получения традиционным методом — олигомеризацией этилена. Эти и другие индивидуальные углеводороды производились Новочеркасским заводом синтетических продуктов в качестве реактивов для химических лабораторий, о чем химики бывшего СССР несомненно еще помнят. Высшие α -олефины также представляют интерес для производства ПАВ.

Доля кислородсодержащих соединений в продуктах высокотемпературного синтеза Фишера—Тропша составляет 5—6%. Состав этих продуктов показан в табл. 5.4.

При значительных объемах производства выход отдельных продуктов может быть значительным. Компания Sasol выделяет и поставляет на рынок кислоты, спирты и кетоны, увеличивая тем самым капитализацию производства.

Очевидно, что технологии «газ в жидкость» представляют собой динамично развивающуюся область химической промышленности и энергетики, хотя показатели в абсолютных величинах пока достаточно скромны. По прогнозам, лишь около 2% от мирового потребления природного газа в 2015—2020 гг. придется на долю GTL-технологии. Мировое производство дизельного топлива составляет около 12,5 млн. баррель/день и быстро растет. Прогнозируемая же мощность заводов GTL к 2020 г. составит

800 тыс. баррель/день жидких углеводородов. При 70% выходе дизельной фракции это составит менее 3% мирового рынка дизельного топлива. Таким образом, синтетические углеводороды в обозримом будущем не могут претендовать на роль глобального топлива. Однако на местных рынках синтетическое дизельное топливо уже в ближайшее время может играть заметную роль. По оценкам компании Shell, крупный завод GTL способен снабжать моторным топливом такой город, как Лондон. Компания ведет активный маркетинг своих продуктов, поставляя дизельную фракцию завода в Малайзии как улучшающую добавку к традиционному дизтопливу. Такое дизельное топливо сейчас продается в ЮАР, Таиланде, Греции и Германии.

Таблица 5.4. Состав кислородсодержащих продуктов синтеза. Реактор с кипящим слоем, 340 °С, железный катализатор [29]

Компонент	Содержание, % (масс.)	Компонент	Содержание, % (масс.)
Ацетальдегид	3	Бутиловый спирт	4
Ацетон	10	Кислоты:	
Этанол	55	Уксусная	70
Метилэтилкетон	3	Пропионовая	16
Изопропиловый спирт	3	Масляная	9
Пропиловый спирт	13	C5+	5
Изобутиловый спирт	3		

Рынок химикатов более узок, и продукты GTL-технологии уже сегодня занимают значительную часть некоторых его сегментов. Так, потребление базовых масел в 2002 г. составляло 720 тыс. баррелей/день. Даже один завод GTL мощностью 100 тыс. баррель/день (такой порядок характерен для современных проектов GTL, осуществляемых в Катаре, Австралии и Нигерии) способен поставлять на рынок около 30 тыс. баррель/день высококачественных базовых масел. Что касается твердых парафинов, то заводы Shell в Малайзии и Sasol в ЮАР сегодня обеспечивают 17% этого рынка. В ЮАР внутренние потребности в низших олефинах для производства полиэтилена, полипропилена, ПВХ и акрилонитрила полностью покрываются за счет продукции высокотемпературных установок синтеза Фишера-Тропша. Гексен-1 и октен-1 также выделяются и поставляются на экспорт.

Таким образом, GTL технологии позволяют использовать природный газ для получения моторных топлив и продуктов основного органического синтеза и тем самым ослабить зависимость этих производств от колебаний нефтяного рынка. В перспективе открывается возможность диверсификации сырьевой базы энергетики и химической промышленности, более полного использования углеродсодержащих полезных ископаемых нашей планеты.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams B. Heavy hydrocarbons playing key role in peak-oil debate, future energy supply. Oil & Gas Journal, July 28, 2003
2. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть
3. Etherington J.R., McDonald I.R. Is bitumen a petroleum reserve? SPE paper 90242.
4. Халимов Э.М., Климушин И.М., Фердман Л.Н. Геология месторождений высоковязких нефтей СССР: Справ, пособие. М: Недра, 1987. -174 с.
5. Байбаков Н. К., Гарушев А. Р., Антониади Д. Г., Ишханов В. Г. Термические методы добычи нефти в России и за рубежом. - М.: ВНИИОЭНГ, 1995. - 181 с.
6. Мингареев Р. Ш., Тучков И. И. Эксплуатация месторождений битумов и горючих сланцев. - М.: Недра, 1980. - 572 с
7. Коноплев Ю.П., Тюнькин Б.А., Груцкий Л.Г., Питиримов В.В. Ярегское месторождение -70 лет открытию и 30 лет термошахтной разработке // Нефтяное хозяйство, 2002, № 12. - С. 59 - 60.
8. Байбаков Н.К., Гарушев А.Р. Тепловые методы разработки нефтяных месторождений. - М.: Недра, 1988. - с. 343.
9. Кудинов В.И. Совершенствование тепловых методов разработки месторождений высоковязких нефтей . - М.: Нефть и газ. - 1996. - 284 с.
10. Соловьев В.А. природные газовые гидраты, как топенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. – 2003. - № 3. – С. 59-69.
11. Макогон Ю.Ф. Природные газовые гидраты: распространение, модели образования, ресурсы // Российский химический журнал. – 2003. - № 3. – С. 70-79.
12. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы. Перевод с англ. Новосибирск: Наука, 1998, 334 с.
13. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты. М.: Недра, 1980, 296 с.
14. Истомина В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992, 236 с.
15. Sloan E.D. Clathrate hydrates of natural gases. New York, Basel: Marcel Dekker Inc., 1990.
16. Русьянова Н.Д. Углехимия. - М.: Наука, 2000.
17. Уилсон К.Л. Уголь — “мост в будущее”. М.: Недра, 1985.
18. BP Statistical review of world energy 2010 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.bp.com/> - Дата обращения: 12 декабря 2011

19. Химия и переработка угля / Под ред. д-ра х. н. проф. В. Г. Липовича. – М.: Химия, 1988. – 336с.: ил.
20. Химическая технология твердых горючих ископаемых /Под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харлампович. М.: Химия,1986.
21. Степанов С.Г. Тенденции развития и новые инженерные решения в газификации угля // Уголь. - 2002. - № 11. - С. 53-57.
22. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 6. - С. 50-57.
23. Кусумано Дж., Делла-Бетта Р, Леви Р. Каталитические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984.
24. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990.
25. Фальбе Ю.М. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1984.
26. Лapidус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах // Российский Химический Журнал. – 2000. - № 1. – С. 43-56.
27. Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савенкова Г.А. Адсорбция и взаимодействие газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука, 1979, с. 180.
28. Dry M.E. Appl.Catal. A: General, 1996, v. 138, p. 319.
29. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Российский химический журнал. – 2008. - № 6. – С. 53-62.