



НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

Союз организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество»

- 8 **ГЕОФИЗИКА**
Обработка и интерпретация
сейсмоданных
- 19 **ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ**
Мерзлота и строительство
объектов НГК
- 28 **ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА**
Энергосбережение, ректификация,
ароматические кислоты
- 38 **ОБЗОР**
Технологии получения водорода
- 69 **ХРОНИКА ОТКРЫТИЙ**
К 90-летию РГУ нефти и газа
имени И.М. Губкина
- 74 **НЕФТЕГАЗОВЫЕ ЛЮДИ**
Грайфер

ISSN 2412-6497



9 772412 649757

www.gazo.ru

1(24) 2020



Российское
Газовое
Общество



СОЮЗ ОРГАНИЗАЦИЙ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ «РОССИЙСКОЕ ГАЗОВОЕ ОБЩЕСТВО»

- Администрация муниципального образования Надымский район
Ассоциация предприятий нефтегазопромыслового и бурового оборудования
ООО Управляющая компания «БООС ЛАЙТИНГ ГРУПП»
ООО «ВОДПРОЕКТСТРОЙ»
ПАО «Газпром»
ПАО «Газпром автоматизация»
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»
ООО «Газпром газомоторное топливо»
АО «Газпром газораспределение»
АО «Газпром газораспределение Белгород»
АО «Газпром газораспределение Брянск»
АО «Газпром газораспределение Владимир»
ООО «Газпром газораспределение Волгоград»
АО «Газпром газораспределение Калуга»
АО «Газпром газораспределение Кострома»
АО «Газпром газораспределение Краснодар»
АО «Газпром газораспределение Липецк»
АО «Газпром газораспределение Оренбург»
ПАО «Газпром газораспределение Ростов-на-Дону»
АО «Газпром газораспределение Смоленск»
АО «Газпром газораспределение Ставрополь»
АО «Газпром газораспределение Тамбов»
АО «Газпром газораспределение Тверь»
АО «Газпром газораспределение Тула»
ПАО «Газпром газораспределение Уфа»
ООО «Газпром добыча Краснодар»
ООО «Газпром добыча Надым»
ООО «Газпром добыча Ноябрьск»
ООО «Газпром добыча Оренбург»
ООО «Газпром добыча Уренгой»
ООО «Газпром добыча Ямбург»
ООО «Газпром межрегионгаз»
ООО «Газпром межрегионгаз Белгород»
ООО «Газпром межрегионгаз Брянск»
ООО «Газпром межрегионгаз Владимир»
ОАО «Газпром межрегионгаз Казань»
ООО «Газпром межрегионгаз Калуга»
ООО «Газпром межрегионгаз Липецк»
ООО «Газпром межрегионгаз Москва»
ОАО «Газпром межрегионгаз Нижний Новгород»
ООО «Газпром межрегионгаз Рязань»
ООО «Газпром межрегионгаз Тверь»
ООО «Газпром межрегионгаз Тула»
ООО «Газпром межрегионгаз Уфа»
- ПАО «Газпром нефть»
ООО «Газпром нефть шельф»
ООО «Газпром переработка»
ООО «Газпром трансгаз Волгоград»
ООО «Газпром трансгаз Екатеринбург»
ООО «Газпром трансгаз Казань»
ООО «Газпром трансгаз Краснодар»
ООО «Газпром трансгаз Москва»
ООО «Газпром трансгаз Нижний Новгород»
ООО «Газпром трансгаз Самара»
ООО «Газпром трансгаз Саратов»
ООО «Газпром трансгаз Ставрополь»
ООО «Газпром трансгаз Сургут»
ООО «Газпром трансгаз Томск»
ООО «Газпром трансгаз Уфа»
ООО «Газпром трансгаз Ухта»
ООО «Газпром трансгаз Югорск»
ООО «Газпром экспорт»
ОАО «Гипрониигаз»
Департамент финансов Администрации города Новый Уренгой
ООО «Иркутская нефтяная компания»
ПАО «ЛУКОЙЛ»
ЗАО НПСК «Металлостройконструкция»
ООО «Научно-производственное предприятие «35-й Механический завод»
ПАО «НОВАТЭК»
Представительство компании «ОМВ Раша Апстрим ГмБХ» (Австрия)
Представительство АО «Тоталь Разведка Разработка Россия»
Представительство «Винтерсхалл Руссланд ГмБХ»
Представительство компании «ЭЛЕКТРИСИТЕ ДЕ ФРАНС»
Представительство компании ФНГ АГ (VNG AG)
Представительство Юнипер Глобал Коммодитиз СЕ
АО «РНГ-Газ»
АО «Росгеология»
ПАО «НК «Роснефть»
АО «Саратовгаз»
АО «СОГАЗ»
АО «Санкт-Петербургская Международная Товарно-сырьевая Биржа»
ООО «Средневожская газовая компания»
ПАО «Сургутнефтегаз»
ОАО «Центрэнергохолдинг»
ООО «Эгида»
ООО «Электронная торговая площадка ГПБ»

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Конторович Алексей Эмильевич (Главный редактор *Редколлегии*), д.г.-м.н., академик РАН, профессор, научный руководитель Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, г. Новосибирск

Аксютин Олег Евгеньевич (зам. гл. редактора *Редколлегии*), д.т.н., член-корреспондент РАН, заместитель Председателя Правления ПАО «Газпром», г. Санкт-Петербург

Завальный Павел Николаевич (зам. гл. редактора *Редколлегии*), к.т.н., Президент Союза организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество», г. Москва

Самсонов Роман Олегович (зам. гл. редактора *Редколлегии*), д.т.н., исполнительный директор Союза организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество», профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Бухаркина Татьяна Владимировна, д.х.н., профессор, зав. кафедрой Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва

Быков Игорь Юрьевич, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Ухтинского государственного технического университета, г. Ухта

Ваганов Юрий Владимирович, к.т.н., доцент, зав. кафедрой Тюменского индустриального университета, г. Тюмень

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва

Васильев Геннадий Германович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Вязьмин Андрей Валентинович, д.т.н., профессор, профессор кафедры Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Российского технологического университета, г. Москва

Глебов Михаил Борисович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва

Голубева Ирина Александровна, д.х.н., профессор, профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Двойников Михаил Владимирович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского горного университета, г. Санкт-Петербург

Дзюбко Александр Дмитриевич, д.г.-м.н., профессор, зам. зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Дмитриевский Анатолий Николаевич, д.г.-м.н., академик РАН, профессор, научный руководитель Института проблем нефти и газа РАН, г. Москва

Ермолаев Александр Иосифович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Казак Александр Соломонович, д.т.н., первый заместитель генерального директора по науке ООО «НИИгазэкономика», г. Москва

Капустин Владимир Михайлович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и

газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Керимов Вазиф Юнусович, д.г.-м.н., профессор, проректор по научной работе, зав. кафедрой Геологоразведочного университета имени Серго Орджоникидзе, г. Москва

Колесников Владимир Александрович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Кузеев Искандер Рустемович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа

Лобусев Александр Вячеславович, д.г.-м.н., профессор, проректор по исследованиям и развитию технологий ресурсной базы ТЭК, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Мансуров Марат Набиевич, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник ООО «Газпром ВНИИГАЗ», профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Мищенко Игорь Тихонович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Мурадов Александр Владимирович, д.т.н., профессор, профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина

Оганов Александр Сергеевич, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Оганов Гарри Сергеевич, д.т.н., профессор, первый заместитель генерального директора ООО «Красноярскгазпром нефтегазпроект», профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Красноярск

Поляков Вадим Алексеевич, д.т.н., доцент, зам. зав. кафедрой Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

Прищеп Олег Михайлович, д.г.-м.н., профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского горного университета, г. Санкт-Петербург

Рогачёв Михаил Константинович, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского горного университета, г. Санкт-Петербург

Сызранцев Владимир Николаевич, д.т.н., профессор, зав. кафедрой Тюменского индустриального университета, г. Тюмень

Тимошенко Андрей Всеволодович, д.т.н., профессор, проректор по учебной работе, профессор кафедры Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Российского технологического университета, г. Москва

Чертес Константин Львович, д.т.н., профессор, профессор кафедры Самарского государственного технического университета, г. Самара

Якушев Владимир Станиславович, д.г.-м.н., профессор кафедры Российского государственного университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

- В журнале публикуются научные статьи по следующим научным специальностям:
- 05.02.13 Машины, агрегаты и процессы (нефтегазовая отрасль)
- 05.17.03 Технология электрохимических процессов и защита от коррозии
- 05.17.07 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
- 05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий
- 25.00.12 Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений
- 25.00.15 Технология бурения и освоения скважин
- 25.00.17 Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений
- 25.00.18 Технология освоения морских месторождений полезных ископаемых
- 25.00.19 Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ
- 25.00.36 Геоэкология (нефтегазовая отрасль)

Журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) – www.elibrary.ru

Журнал издается с 2014 года
Свидетельство о регистрации средства массовой информации ПИ № ФС77-68557 от 31.01.2017

Учредитель и издатель –
Союз организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество».
Тел. +7 495 660 55-80. E-mail: rgo@gazo.ru

Почтовый адрес:
119261, Москва, Ломоносовский пр-т, д. 7, корп. 5
www.gazo.ru

Выпускающая редакция journal@gazo.ru
Шеф-редактор
Петрова Наталья Витальевна petrova.n@gazo.ru
Научный редактор
Паронькин Владимир Павлович paronkin@gazo.ru

Подписано в печать: 30.05.2020

Отпечатано в типографии
ООО «Издательский дом «Граница»
123022, Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1
Тел. +7 495 137-99-90 / granica_publish@mail.ru

Тираж 300 экз.
Индекс журнала в объединённом каталоге «Пресса России» – 40778
Периодичность выхода – 4 номера в год
Журнал распространяется по редакционной подписке и адресной рассылке

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКСПЕРТНЫЙ СОВЕТ

Формат меняется, работа ведется..... 6

ГЕОФИЗИКА

Абарбанель А.Г., Сизиков Д.А.
Возможности обработки и интерпретации сейсмических данных на основе изучения вторых гармоник в горно-геологических условиях метаноугольных месторождений Кузбасса 8

ИНЖЕНЕРНАЯ ГЕОЛОГИЯ

Синицкий А.И., Громадский А.Н.
Актуальность геотехнического мониторинга городов и объектов нефтегазовой отрасли в Арктической зоне Российской Федерации 19

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Федюшкина А.Г., Белоусов Ю.А., Борисов Ю.А.
Получение ароматических кислот жидкофазным окислением углеводов..... 28

Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Кочарян С.О., Рудаков Д.Г.
Энергосберегающие технологии ректификации легких углеводов на основе использования комплексов со связанными потоками..... 38

Макарян И.А., Седов И.В., Никитин А.В., Арутюнов В.С.
Современные подходы к получению водорода из углеводородного сырья..... 50

АЛЬМА-МАТЕР

**Избранные труды «Губки»
К 90-летию РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.
Хронология научных достижений 69**

НЕФТЕГАЗОВЫЕ ЛЮДИ

**Памяти Валерия Исааковича Грайфера,
Человека, посвятившего жизнь
воплощению научно-технических идей
в нефтегазовую практику..... 74**

EDITORIAL BOARD

Alexey E. Kontorovich, (Editor-in-Chief of the Editorial Board), D.Sc. in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Professor, Academic Director of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics (IPGG SB RAS), Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk

Oleg E. Aksyutin, (Deputy Editor-in-Chief of the Editorial Board), D.Sc. in Engineering, Associate member of RAS, Deputy Chairman of Management Committee – Head of the Department, Gazprom PAO, St.-Petersburg

Pavel N. Zavalnyi, (Deputy Editor-in-Chief of the Editorial Board), PhD, President of the Union of Oil and Gas Industry Organizations «Russian Gas Society», Moscow

Roman O. Samsonov, (Deputy Editor-in-Chief of the Editorial Board), Doctor of Technical Science, Executive Director of the Union of Oil and Gas Organizations “Russian Gas Society”, Professor of the Department of the Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Tatiana V. Bukharkina, D.Sc. in Chemistry, Professor, Head of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Igor Y. Bykov, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Ukhta State Technical University, Ukhta

Yury Y. Vaganov, PhD, Assistant Professor, Head of Department, Tyumen Industrial University, Tyumen

Tigran A. Vagramyan, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Gennady G. Vasilyev, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Andrey V. Vyazmin, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor of Department, Lomonosov Fine Chemical Technologies Institute of the Russian Technological University (MIREA), Moscow

Mikhail B. Glebov, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Irina A. Golubeva, D.Sc. in Chemistry, Professor, Professor of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Mikhail V. Dvoynikov, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, St.-Petersburg Mining University, St.-Petersburg

Alexander D. Dzyublo, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Deputy Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Anatolij N. Dmitrievskij, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Academician of RAS, Professor, Academic Director of the Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow

Alexander I. Ermolayev, D.Sc. in Engineering, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Alexander S. Kazak, D.Sc. in Engineering, First Deputy Director General for Science, NIIgazekonomika LLC, Moscow

Vladimir M. Kapustin, D.Sc. in Engineering, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Vagif Y. Kerimov, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Vice-Rector for Research, Head of Department, Sergo Ordzhonikidze Russian State Geological Prospecting University, Moscow

Vladimir A. Kolesnikov, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow.

Iskander R. Kuzeev, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Ufa State Oil Technological University, Ufa

Alexander V. Lobusev, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Vice-Rector for Research and Development of Technologies for the Resource Base of the Fuel and Energy Complex, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Marat N. Mansurov, D.Sc. in Engineering, Professor, chief researcher of GazpromVNIIGAZ; Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Igor T. Mischenko, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Alexander V. Muradov, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Alexander S. Oganov, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Garry S. Oganov, D.Sc. in Engineering, Professor, First Director General, Krasnoyarskgazprom neftegazproekt LLC, Professor, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Krasnoyarsk

Vadim A. Polyakov, D.Sc. in Engineering, Assistant Professor, Deputy Head of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Oleg M. Prischepa, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor, Head of Department, St.-Petersburg Mining University, St.-Petersburg

Mikhail K. Rogachev, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, St.-Petersburg Mining University, St.-Petersburg

Vladimir N. Syzrantsev, D.Sc. in Engineering, Professor, Head of Department, Tyumen Industrial University, Tyumen

Andrey V. Timoshenko, D.Sc. in Engineering, Vice-Rector for Academic Affairs; Professor, Lomonosov Fine Chemical Technologies Institute of the Russian Technological University (MIREA), Moscow

Konstantin L. Tchertes, D.Sc. in Engineering, Professor, Professor of Department, Samara State Technical University, Samara

Vladimir S. Yakushev, D.Sc. in Geology and Mineralogy, Professor of Department, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow

Scientific areas:

- 05.02.13 Machines, units and processes
(oil and gas industry)
- 05.17.03 Technology of electrochemical processes
and protection against corrosion prevention
- 05.17.07 Chemical technology of fuel
and high-energy substances
- 05.17.08 Machinery and processes
of Chemical engineering
- 25.00.12 Geology, prospecting and exploration
of oil and gas fields
- 25.00.15 Technology of drilling
and development of wells
- 25.00.17 Development and operation
of oil and gas fields
- 25.00.18 Technological development
of offshore mineral deposits
- 25.00.19 Construction and operation of oil
and gas pipelines, bases and storages
- 25.00.36 Geo-ecology (oil and gas industry)

**The Journal is included in the Russian Science
Citation Index (RISC) – www.elibrary.ru.**

Published since 2014

Certificate of registration of mass media information
(Periodical Edition) No. ФС77-68557 dated 31.01.2017

The founder and the publisher:

The Union of Oil and Gas Industry Organizations
«Russian Gas Society»
Phone: +7 495 660 55-80. E-mail: rgo@gazo.ru

Postal address:

7/5, Lomonosovsky Prospekt, Moscow, 119261
www.gazo.ru

Editorial office journal@gazo.ru

Managing editor

Natalya V. Petrova petrova.n@gazo.ru

Science editor

Vladimir P. Paronkin paronkin@gazo.ru

Issued to print: 30.05.2020

Printed by «Granitsa Publishing House», LLC
7/1, Ulitsa 1905 Goda, Moscow, 123022
Phone: +7 495 1379990 / granitsa_publish@mail.ru

Circulation: 300 copies.

Index in the Joint Catalogue
«Press of Russia» – 40778

Periodicity – 4 issues per year

Distribution by subscription and mailing list

CONTENT

EXPERT WORK

Important Issues, New Format 6

GEOPHYSICS

Abarbanel E.G., Sizikov D.A.

**Possibilities of processing and interpretation
of seismic data based on the study
of second harmonics in mining-geological
conditions of methanogenic deposits
of Kuzbass 8**

ENGINEERING GEOLOGY

Sinitskiy A.I., Gromadskiy A.N.

**The relevance of continuous geotechnical
monitoring of cities and oil and gas industry
facilities in the Arctic zone
of the Russian Federation 19**

REFINING AND PROCESSING

*Bukharkina T.V., Verzhichinskaya S.V.,
Fedyushkina A.G., Belousov Yu.A., Boriso Yu.A.*

**Production of aromatic acids by liquid-phase
oxidation of hydrocarbons 28**

*Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Kocharyan S.O.,
Rudakov D.G.*

**Energy-saving distillation flowsheets
with internal Heat integration for light
hydrocarbons separation 38**

Makaryan I.A., Sedov I.V., Nikitin A.V., Arutyunov V.S.

**Current trends in the production
of hydrogen From hydrocarbon
feedstock 50**

ALMA MATER

**For the 90th anniversary
of the Gubkin University 69**

PEOPLE OF SCIENCE AND INDUSTRY

In Memory of Valery Grayfer 74

ФОРМАТ МЕНЯЕТСЯ, РАБОТА ВЕДЕТСЯ

Экспертный совет Российского газового общества продолжает работу над актуальными темами отрасли и корректирует формат под ситуацию с пандемией.

Экспертный совет при Союзе организаций нефтегазовой отрасли «Российское газовое общество» (РГО), постоянно действующий совещательный орган, объединяющий ведущих специалистов различных направлений газовой отрасли, в начале 2020 года продолжил научно-аналитическую и экспертно-правовую работу под руководством председателя Экспертного совета, президента Общества П.Н. Завального и исполнительного директора РГО Р.О. Самсонова.

Российское газовое общество проводит совещания экспертов по наиболее актуальным для отрасли темам, целью которых является выработка консолидированного мнения отрасли, разработка отраслевых стандартов и в последнее время – поиск путей выхода из кризиса, вызванного пандемией COVID-19. Результаты работ переданы в соответствующие федеральные органы исполнительной и законодательной власти.

Госрегулирование: газоснабжение и экология

В течение указанного периода продолжалась работа над Целевой программой «Совершенствование нормативного правового регулирования отношений в области газоснабжения». В рамках обсуждения проблематики, связанной с регулированием в сфере газоснабжения, эксперты РГО с участием представителей сторонних заинтересованных организаций провели круглые столы на темы: «Разработка предложений по совершенствованию нормативно-правового регулирования в сфере обеспечения безопасности при использовании и содержании внутридомового и внутриквартирного газового оборудования при предоставлении коммунальной услуги по газоснабжению», «Совершенствование нормативного и правового регулирования отношений по переустройству магистральных газопроводов по инициативе третьих лиц».



Коллективная работа и экспертное обсуждение в феврале-марте 2020 года прошли также по темам «Проекты государственных стандартов, направленных ТК 23 «Нефтяная и газовая промышленность» для проведения голосования в 2020 году», «Внесение изменений в действующее законодательство РФ в части выполнения работ по лесовосстановлению и лесоразведению лицами, использующими лес, в соответствии со статьями 43-46 Лесного кодекса РФ».

Вебинары. Новые условия, новый формат

Глобальная пандемия, вызванная распространением в мире коронавируса COVID-19, скорректировала планы абсолютно всех граждан и организаций, вынужденных адаптировать свою деятельность под формат автономной удаленной работы, исключая непосредственное общение людей в ограниченном пространстве. Однако это не стало причиной прекращения общения вообще, в том числе профессионального.

Российское газовое общество успешно перевело работу офиса и подразделений на удаленный режим и продолжило работу, в том числе совещательную и коллегиальную, в онлайн-режиме посредством современных технологий удаленной связи, рабочих совещаний, видеоконференций.

В таком формате в марте-мае 2020 года РГО провело несколько циклов вебинаров и видеоконференций по следующим темам:

- стратегическое хранение нефти и газа: «Хранение нефти и газа. Особенности регулирования», «Наземное и подземное хранение нефти и газа. Сегодня и завтра»;
- низкоуглеродное будущее природного газа: «Низкоуглеродное будущее для природного газа. Политика, экономика, промышленность, потребитель», «Низкоуглеродные перспективы природного газа. Энергопереход и экология нефтегазового комплекса России»;
- проблемы снижения добычи нефти: «Проблемы снижения добычи нефти и газа и пути ее восстановления. Оптимизация затрат и импортозамещение».

Ведение данных тематических циклов продолжается. Прорабатывая вопрос о возможностях и целесообразности стратегического хранения нефти, Российское газовое общество предложило отраслевому сообществу создать в России систему хранилищ стратегического нефтяного резерва. Письмо с соответствующими технико-экономическими предложениями отправлено президентом РГО Павлом Завальным в адрес замминистра энергетики Павла Сорокина.

Российское газовое общество расширяет тематическую линейку экспертной деятельности в новом формате в соответствии с наиболее насущными проблемами и задачами нефтегазовой отрасли России.



«ПРОБЛЕМЫ СНИЖЕНИЯ ДОБЫЧИ НЕФТИ И ГАЗА И ПУТИ ЕЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ОПТИМИЗАЦИЯ ЗАТРАТ И ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЕ. ЧАСТЬ 2»



НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
РОССИЙСКОГО ГАЗОВОГО ОБЩЕСТВА

ГАЗОВЫЙ
БИЗНЕС

НЕФТЬ
И КАПИТАЛ

АГЕНТСТВО
НЕФТЕГАЗОВОЙ
ИНФОРМАЦИИ

ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАБОТКИ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ СЕЙСМИЧЕСКИХ ДАННЫХ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ВТОРЫХ ГАРМОНИК В ГОРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МЕТАНОУГОЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КУЗБАССА

А.Г. Абарбанель, Д.А. Сизиков

Московский филиал ООО «Газпром проектирование»¹

Сведения об авторах

Евгений Григорьевич

Абарбанель,

начальник отдела геофизики и геолого-промысловых исследований

Дмитрий Александрович

Сизиков,

начальник отдела геологии

Традиционно при подготовке к разработке месторождений углеводородного сырья для изучения строения геологического разреза используются сейсморазведочные работы 2D МОГТ. Монотонный терригенный разрез, вмещающий угольные пласты мощностью первые метры, характерный для метаноугольных месторождений Кузбасса, и незначительная глубина залегания целевых горизонтов (до 1000 м) требуют определенных технологий проведения сейсморазведочных работ и методов обработки полученных материалов. В рамках этой работы будут предложены технологии изучения верхней части разреза импульсными, вибрационными источниками упругих колебаний и методики обработки с использованием высших гармоник частотного спектра нелинейных волновых полей, направленные на повышение разрешенности временного разреза для выбора и обоснования объектов разработки метана угольных пластов.

Ключевые слова: Кузбасс, метаноугольные месторождения, высокоразрешающая сейсморазведка, нелинейная вибрационная сейсморазведка, вторые гармоники

Проблема истощения запасов на разрабатываемых крупных газовых месторождениях заставляет сегодня говорить не только об организации добычи на удаленных месторождениях с высокой себестоимостью извлечения, но и о разработке нетрадиционных ресурсов углеводородов. Расширение ресурсной базы углеводородного сырья является важнейшей составляющей стратегии развития «Газпрома». Одно из новых для компании направлений – разработка нетрадиционных газовых ресурсов в рамках стратегии комплексного, эффективного освоения углеводородного сырья и участие в развитии регионов, традиционно ориентированных на каменный уголь, с решением спектра задач: от экологических до локально-энергетических.

В 2003 году ОАО «Промгаз» в Кузбассе начаты экспериментальные работы по обоснованию возможности промышленной

добычи метана. В 2003–2004 годах пробурены и оснащены необходимым оборудованием 4 экспериментальные скважины. В этих скважинах произведены гидроразрывы пластов. К настоящему времени в Кузбассе пробурено 26 разведочных скважин. В процессе освоения скважин были проведены откачки воды, созданы депрессии на пласты и получены первые притоки метана. В процессе разведки месторождения выполнены сейсморазведочные работы с целью изучения геологического строения, построения структурных, фильтрационных моделей и проектирования разработки. При проектировании и обработке сейсморазведочных работ необходимо учитывать аномальность угольной толщи, в плане ее залегания, особенности нарушенных и трещиноватых зон, небольшую мощность угольных пластов (3–10 метров), а также перспективные глубины до 1 км с приемлемыми фильтрационными параметрами угольных пластов – коллекторов. Исходя из этой специфики, существует несколько подходов для решения данной задачи.

¹ Московский филиал ООО «Газпром проектирование»
Россия, 142700, Московская обл., г. Видное, ул. Вокзальная, д. 23

1. Применение технологии высокоразрешающей сейсморазведки с использованием взрывного источника под зоной малых скоростей (ЗМС).

Сущностью метода является возбуждение упругих волн под ЗМС из достаточно глубоких скважин с использованием малых зарядов. Глубина скважин зачастую превышает 50–80 метров, в зависимости от мощности ЗМС. Ограничением метода, несмотря на его несомненную эффективность, является дороговизна проведения полевых работ, связанная с бурением скважин возбуждения, а также экологическими ограничениями и нормами безопасности из-за использования, как правило, взрывчатых веществ в качестве источника упругих волн.

Высокоразрешающая сейсморазведка (далее – ВРС) представляет собой технологию, использующую минимизированные заряды на оптимальной глубине ниже подошвы ЗМС, а также специальные процедуры обработки (патент №2107310 [3]). На рисунке 1 показаны полевые сейсмограммы с одной и той же физической точки, полученные с использованием взрывного источника под ЗМС, и из неглубокой скважины. Спектр полевой сейсмограммы высокоразрешающей сейсморазведки заметно шире, несколько сдвинут вправо, чем спектр традиционной сейсмограммы. Разрешающая способность сейсмограммы ВРС неоспорима. ВРС позволяет изучать и картировать тонкие особенности нефтегазовых ловушек, осложненных малоамплитудными сбросами, выделять структурные и стратиграфические несогласия и т.д. Широкое использование ВРС позволяет получать высококачественную геологическую информацию. Сейсморазведочные работы методом ВРС обнаруживают существенные отличия в геологических моделях, по сравнению с устоявшимися, в течение многих десятилетий. Ограничениями распространения технологии являются дороговизна ее проведения и экологические требования.

2. Применение технологии высокоразрешающей сейсморазведки с использованием вибрационного источника упругих волн, основанной на нелинейных свойствах распространения упругих волн в среде. Метод отличается относительной дешевизной и был реализован на метанугольных месторождениях Кузбасса.

Теоретические обоснования и суть подхода расширения спектрального состава регистрируемых колебаний с использованием вибрационного источника упругих волн

Отметим также и то, что вибрационная сейсморазведка развивалась, в основном, на базе линейной теории процессов, протекающих при возбуждении и распространении волн в реальных средах. Наблюдаемые при этом нелинейные искажения вибросигналов относились к помехам и исключались из процесса обработки получаемых данных. Однако показано, что возникающие в процессе работы вибраторов нелинейные волны (гармоники и субгармоники) несут с собой полезную информацию, представляющую интерес для целей разведки. Это обосновывает тезис о том, что развитие и совершенствование вибрационной сейсморазведки возможно лишь на основе привлечения новых, в том числе нестандартных, оригинальных идей и решений.

В основе нелинейной вибрационной сейсморазведки лежат следующие основные положения:

- нелинейный характер взаимодействия рабочей плиты с грунтом;
- наличие в реальных средах областей и зон с нелинейными свойствами, которые могут стать источником взаимодействия волн;
- конструктивные особенности вибраторов.

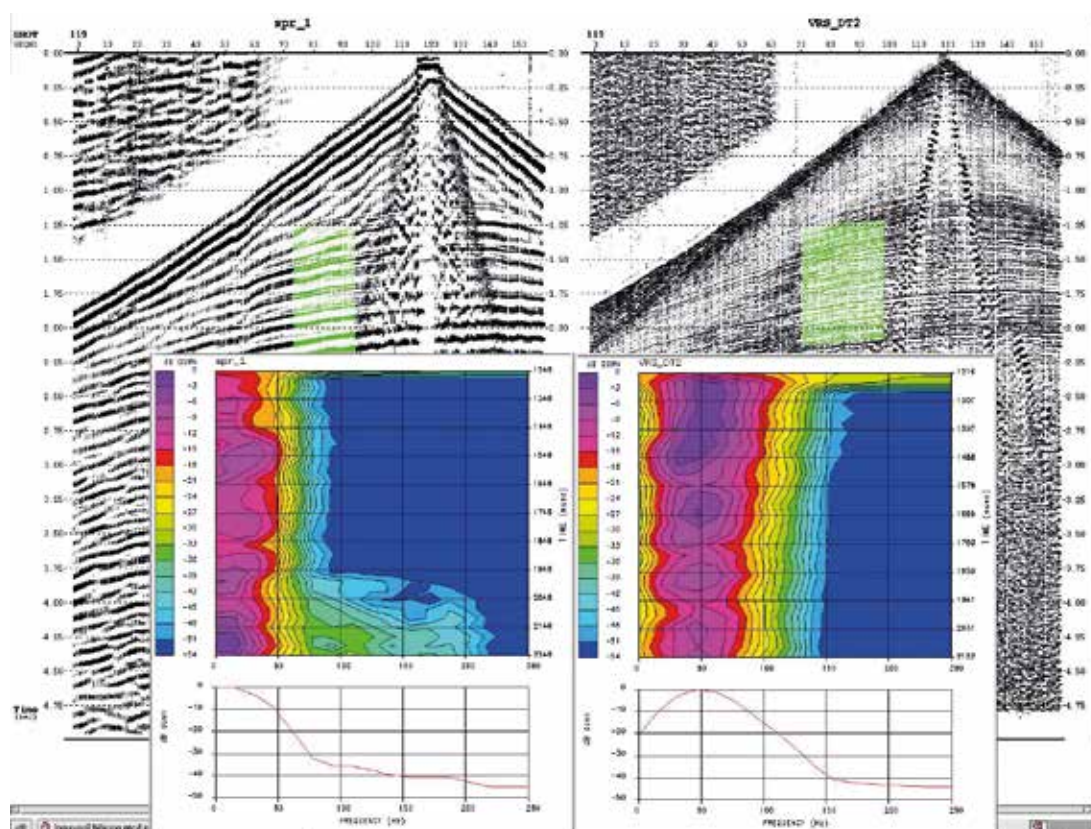


Рис. 1. Сейсмограммы и их спектры.

Слева – поверхностный источник, справа – источник небольшой мощности под зоной малых скоростей

Одной из основных проблем вибрационной сейсморазведки является наличие корреляционных помех. Для их минимизации используется применение специальных управляющих сигналов, характеризующихся низким уровнем корреляционных шумов.

Суть подхода – попытка решения частной задачи, вытекающей из нелинейных свойств среды, которые позволяют оценить уровни гармоник сейсмических волн, распространяемых в реальной среде. Строгое теоретическое решение задачи о распространении сейсмических волн в неупругих средах сопряжено со значительными математическими выкладками и выходит за рамки настоящей работы. В связи с этим приведено решение некоторых частных задач, вытекающих из нелинейных свойств среды, которые позволяют оценить уровни гармоник, получить уравнение Гука для среды с нелинейными свойствами и рассмотреть особенности возбуждения волн вибраторами [1].

Идея метода, озвученная авторами, заключается в следующем.

Нелинейные явления в сейсморазведке давно привлекают к себе внимание многих исследователей. К настоящему времени выполнено определенное число теоретических и экспериментальных работ, подтверждающих наличие нелинейных составляющих в сейсмических волновых полях. В смежных дисциплинах, в которых широко развиты волновые процессы (акустика, радиофизика, оптика и др.), сформировалось даже новое направление – общая теория нелинейных волн. Нелинейную сейсмику можно отнести к одному из разделов этой теории. Тем не менее широкого практического применения в сейсморазведке она не получила из-за того, что в большинстве случаев линейная теория позволяет получать достаточно полные и обоснованные решения структурных и неструктурных задач.

Результаты последних работ в области сейсмических исследований, физики взрыва, вибрационной сейсморазведки, мониторинга месторождений не могут быть полностью объяснены с позиций линейной теории волновых полей, что делает необходимым систематическое изучение нелинейных сейсмических эффектов при возбуждении и распространении волн малых деформаций.

Основываясь на этом, можно утверждать, что нелинейные эффекты в сейсморазведке будут научной и экспериментальной базой для дальнейшего развития и совершенствования метода.

Абсолютно линейных систем в природе не существует, и поэтому всякая реальная механическая система нелинейна. В силу различных причин системы представляются «линейными», их нелинейными свойствами пренебрегают. Так было в сейсморазведке и в других смежных дисциплинах (акустика, оптика и др.).

Исходные, начальные причины нелинейности обусловлены физическими свойствами реальных сред, нелинейностью уравнений теории упругости и приближенностью закона Гука, а также особенностями конструкции вибрационных источников сейсмических колебаний и способов передачи нагрузок среде.

Обычно теория колебаний и распространения сейсмических волн строится на основе разложения выражения упругой энергии в ряд по степеням тензора деформаций. При этом члены разложения третьего и более высоких порядков в предположении их малости отбрасываются, что и предопределяет линейный характер получаемых уравнений. При введении в рассмотрение членов разложения более высоких порядков линейность соотношений нарушается и возникают новые эффекты, следующие из нелинейности уравнений движения.

Нелинейность, вызванная этой причиной, называется геометрической, и она не зависит от физической природы деформируемых тел.

Второй тип нелинейности – физический, обусловлен нелинейной зависимостью напряжений и деформаций, которая носит индивидуальный характер и непосредственно связана с такими характеристиками горных пород, как их неоднородность, трещиноватость, пористость, водогазонасыщенность и др.

Теоретические и экспериментальные исследования последних лет показывают, что двух- и трехфазные среды-коллекторы, характерные для нефтяных и газовых месторождений, обладают четко выраженными нелинейными свойствами. При этом особенно велика роль пузырьков газа, которые легко меняют свой объем при прохождении сейсмических волн. Отсюда следует, что уровень нелинейности нефтегазонасыщенных пород месторождений углеводородов должен быть выше, чем у вмещающих отложений. Это обосновывает создание новых, нетрадиционных способов поисков залежей нефти и газа на основе данных сейсморазведки. Данный подход неприменим к условиям угольного метана ввиду отсутствия его в свободном состоянии во вмещающей породе.

В вибрационной сейсморазведке появляется еще одна причина возникновения нелинейных явлений.

Конструктивные особенности современных вибрационных источников сейсмических колебаний таковы, что, несмотря на сравнительно небольшие развиваемые ими удельные нагрузки, разнонаправленные перемещения излучающей плиты и инертной массы вибратора несимметричны, что приводит к искажению возбуждаемых колебаний и нелинейным искажениям. В результате возникают гармонические составляющие волн, которые отсутствовали в сигналах возбуждения, что приводит к расширению спектрального состава регистрируемых колебаний и возможности освещения разреза отложений в разных полосах частот. Эта нелинейность названа механической, и она играет значительную роль в формировании волновых полей.

Таким образом, геометрическая, физическая и механическая нелинейности образуют физическую основу нелинейной вибрационной сейсморазведки.

Результаты теоретических и экспериментальных работ в этой области изложены в работах [4-8]. Особенности работы вибрационных источников, приводящие к возникновению гармоник, и возможность их использования для решения геологических задач при разведке и разработке метаноугольных месторождений рассмотрены в работах [1, 8]. В 2011 году реализация метода состоялась на Нарыкско-Осташкинском метаноугольном месторождении, позже на Тутуякской площади Кузбасса, при проведении сейсмических работ МОГТ 2-D.

Основы теории нелинейной вибрационной сейсморазведки и направления ее использования, направленные на повышение эффективности вибрационной сейсморазведки при использовании высших гармоник волновых полей

Геометрическая нелинейность обусловлена распространением сейсмических волн конечной амплитуды в реальных средах, что приводит к нелинейной зависимости между вектором перемещения точек среды и тензором деформаций. Применительно к сейсморазведке решение этой задачи приведено в работе [4].

В сейсморазведке размеры источников колебаний, как правило, намного меньше, чем длины возбуждаемых волн. Поэтому обоснованно рассмотрение задачи об излучении точечного монополя, т.е. источника без момента, в сферически-симметричной, идеально упругой нелинейной однородной среде.

В работе [1] приведены соотношения различных компонент волн, генерируемых «нелинейным» и «линейным» монополями одинакового размера.

$$\frac{A_2^{(a)}(2\omega)}{B(\omega)} \cong \frac{n}{8} k_1^2 R_a a_1 = 0,1, \quad (1)$$

$$\frac{A_2^{(b)}(\omega)}{B(\omega)} \cong \frac{na}{8k^3 R_b^4} \approx 1, \quad (2)$$

где:

R_a, R_b – радиусы монополя;

a – амплитуды колебаний стенки излучателя;

n – параметр нелинейности;

B(ω) – амплитуда излучения линейного излучателя на частоте ω;

A(ω) – амплитуда излучения нелинейного излучателя на частоте ω;

K – волновое число (k=ω/c).

Приведенные соотношения показывают, что линейные и нелинейные компоненты волновых полей соизмеримы. При этом уровень вторых гармоник у точечного монополя выше, чем у протяженного. Результаты экспериментальных работ подтверждают эти положения, особенно по интенсивности вторых гармоник (рис. 2). Следовательно, в спектре излучения сейсмического источника могут возникать высокочастотные составляющие, обусловленные нелинейными свойствами среды.

Применительно к нашим условиям и поставленной задаче повышения разрешающей способности сейсмической записи метод базируется именно на этом эффекте.

Угольные пласты, картирование которых является целью наших исследований, находятся, ориентировочно, на глубине до одного километра и имеют мощности от 3 до 10 метров. Угольная толща осложнена также малоамплитудными тектоническими нарушениями различного генезиса, зонами трещиноватости и разуплотнения. Учитывая высокое затухание высокочастотной части спектра исходного сейсмического сигнала с глубиной, а также непосредственную связь динамической разрешенности сейсмического разреза и амплитудного спектра сейсмической записи, предлагается расширение последнего, используя вторые гармо-

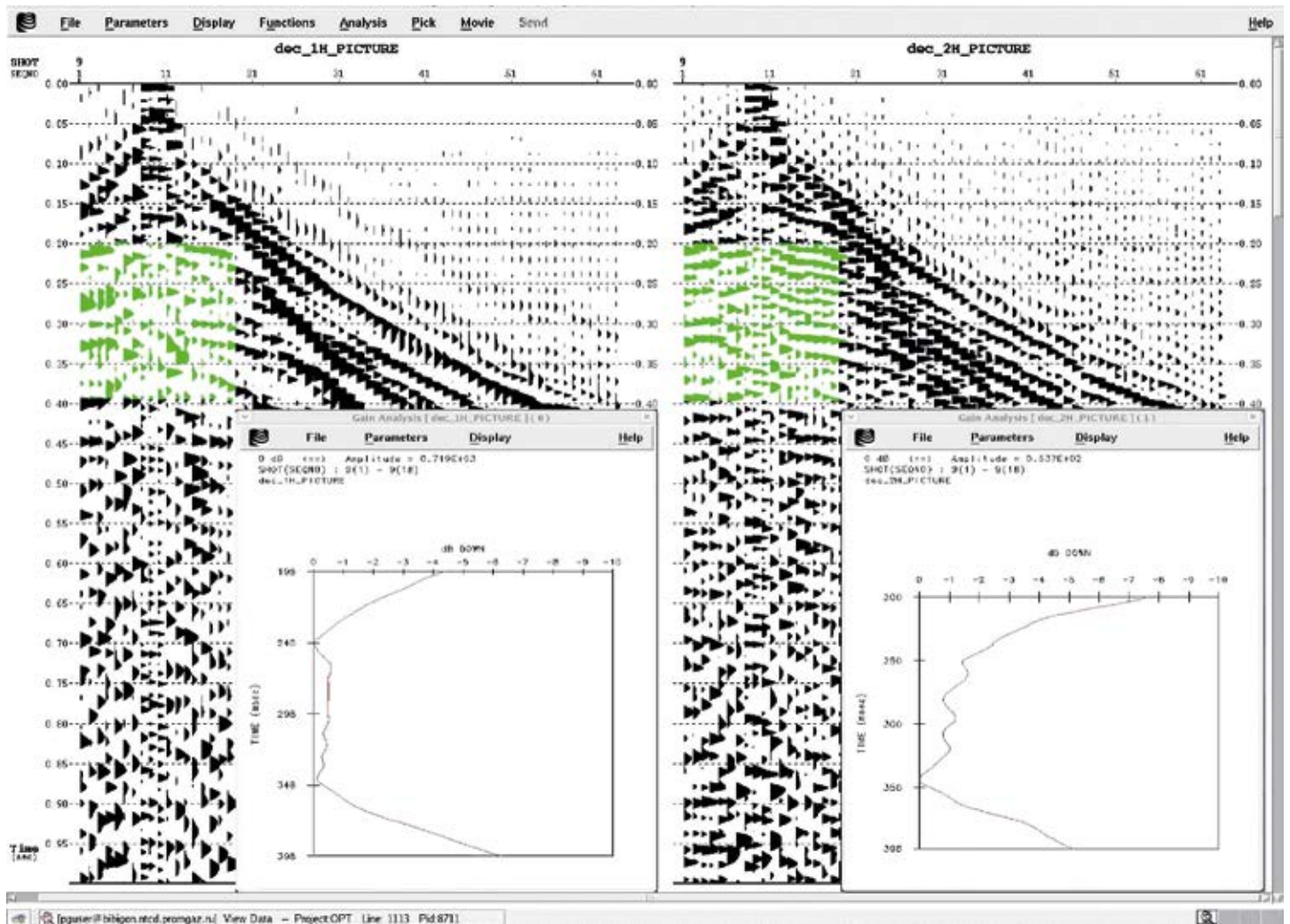


Рис. 2. Оценка амплитуд сейсмограмм 1-й (слева) и 2-й гармоник. Среднее отношение амплитуд 10:1 в заданном окне

ники, присутствующие в отраженном сигнале, возникшие в результате нелинейных искажений, свойственные сейсмическому вибрационному источнику упругих волн. Данный подход реализован на Нарыкско-Осташкинском и Олжерасском месторождениях угольного метана.

Воплощение метода

Согласно проектам сейморазведочных работ на Нарыкско-Осташкинском метаноугольном месторождении и Тутуясской площади при отстреле сейсмических профилей использовался вибрационный источник упругих волн со следующими параметрами.

Линейный свип (sweep) шириной 10–85 Гц, разверткой 12 секунд, продолжительностью наблюдения 17 секунд. Наблюденный материал был записан в виде коррелограмм (традиционный вид) и виброграмм в формате SEGД, двумя потоками на соответствующем носителе цифровой информации. Чтобы выделить вторые гармоники из отраженного сигнала, приходилось коррелировать (сворачивать) каждую трассу виброграммы со свипом второй гармоники (20–170 Гц шириной, разверткой 12 секунд), (свипы представлены на *рисунке 3*). Отмечается, что уровень корреляционного шума на сейсмограммах, полученных путем свертки теоретического свипа первой гармоники и уни-

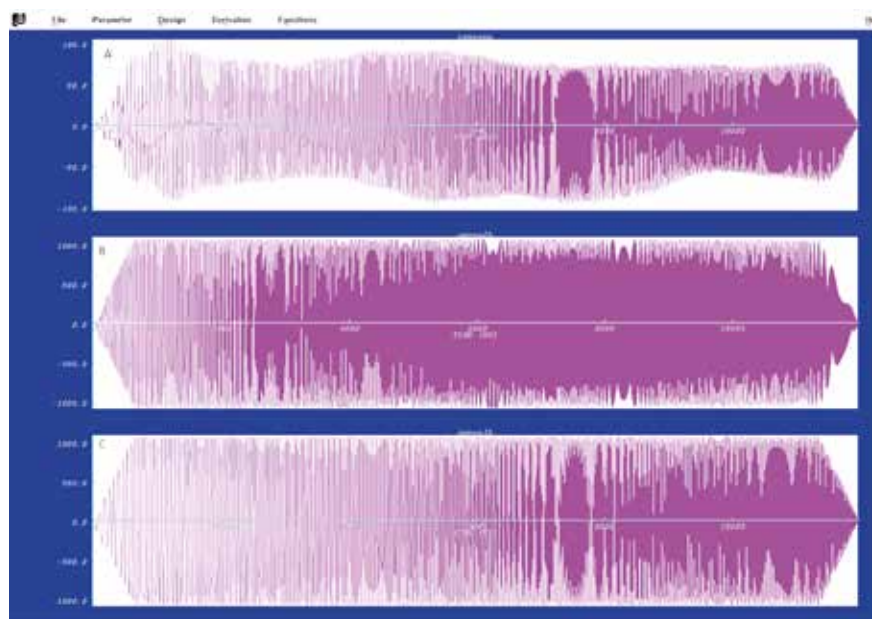


Рис. 3. Свипы: А – свип 1-й гармоники, снятый с плиты вибратора; В – свип теоретический 2-й гармоники; С – свип теоретический 1-й гармоники

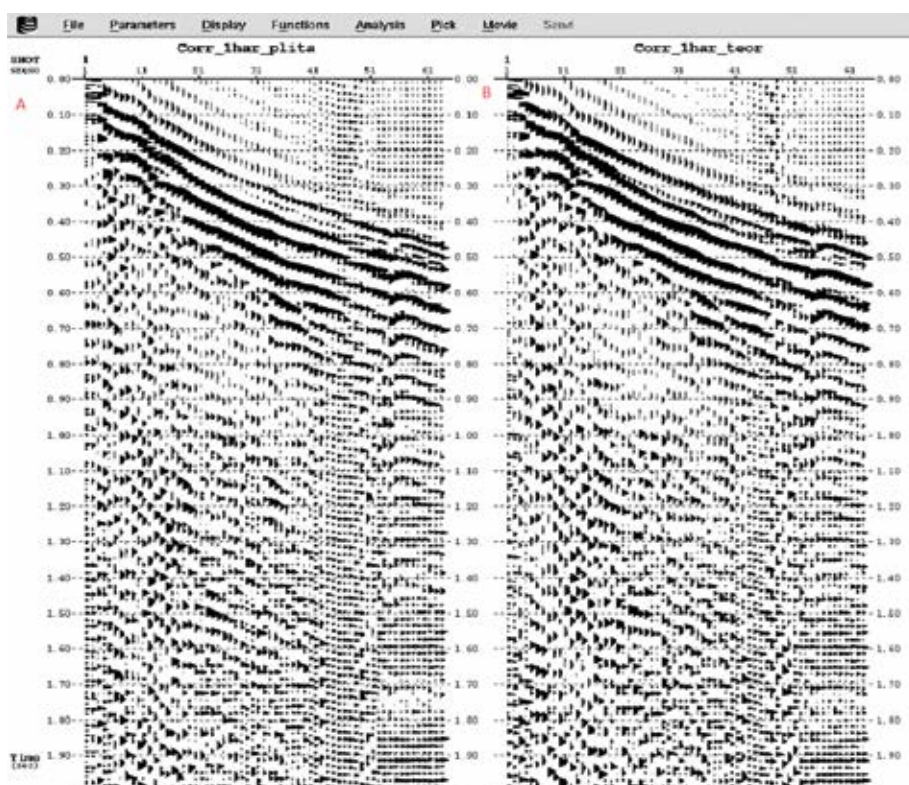


Рис. 4. Сейсмограммы, как результат свертки виброграммы А – с уникальным свипом, снятым с плиты вибратора, В – с теоретическим свипом 1-й гармоники.

кального, снятого с плиты вибратора, практически идентичны (рис. 4). Корреляционный шум более выражен на сейсмограмме, полученной при свертке уникального свипа первой гармоники, снятого на одной физической точке (№ 1), но примененного к виброграмме другой физической точки (№ 29) (рис. 5). В связи с этим использование теоретических свипов, к наблюдаемым виброграммам, правомерно к изучаемым площадям.

В результате выполненных мероприятий на выходе появляются наборы сейсмограмм первых и вторых гармоник в их привычном виде (рис. 6). Для вторых гармоник характерен достаточно сдвинутый в сторону высоких частот амплитудный спектр (рис. 6).

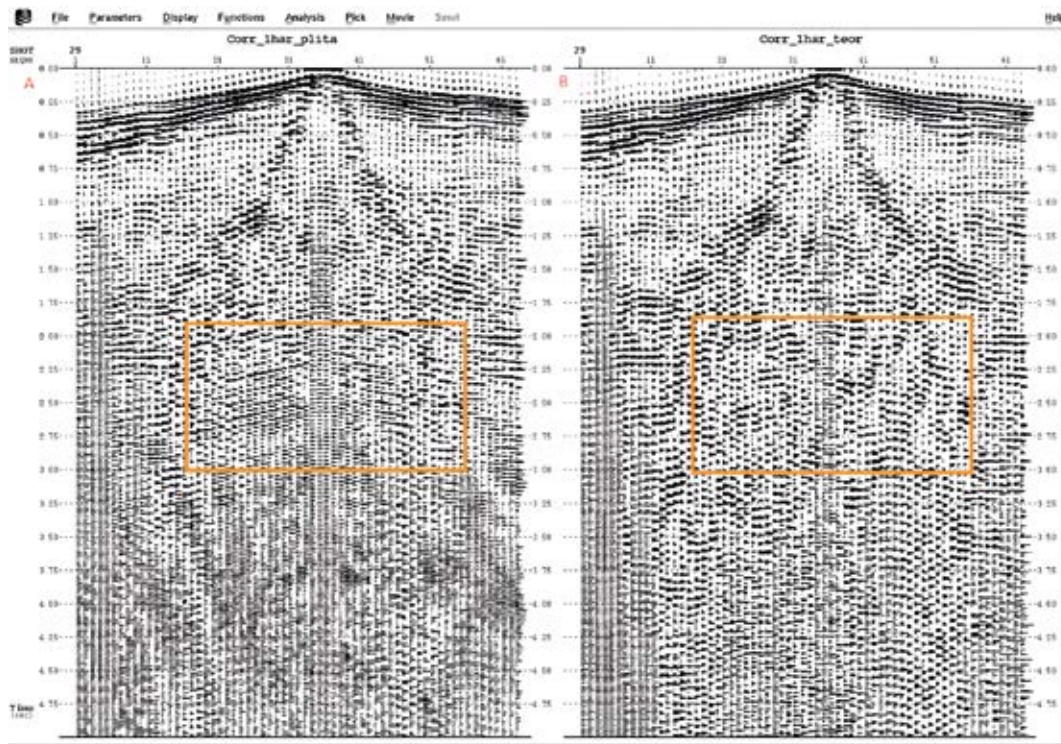


Рис. 5. Корреляционные шумы одноименной сейсмограммы №29: А – с уникальным свипом первой гармоники с «чужого» пункта взрыва №1; В – с теоретическим свипом 1-й гармоники. Уровень корреляционных шумов сейсмограммы «А» значительно выше «В»

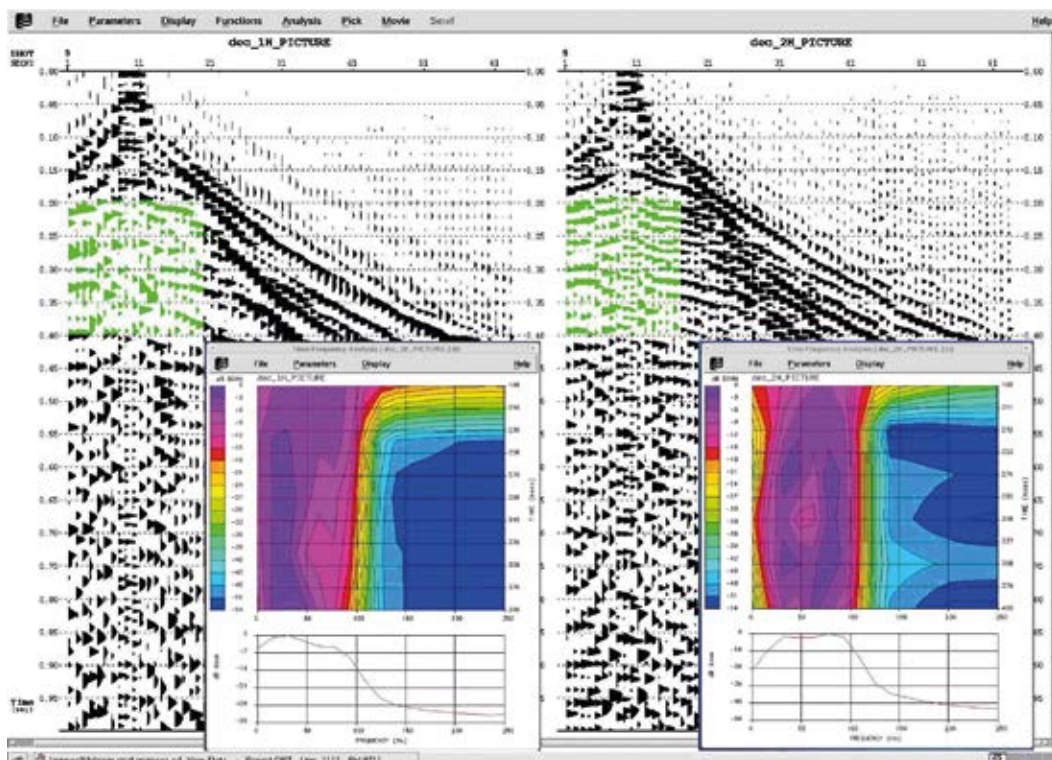


Рис. 6. Спектры сейсмограмм 1-й гармоники (слева), 2-й гармоники (справа)

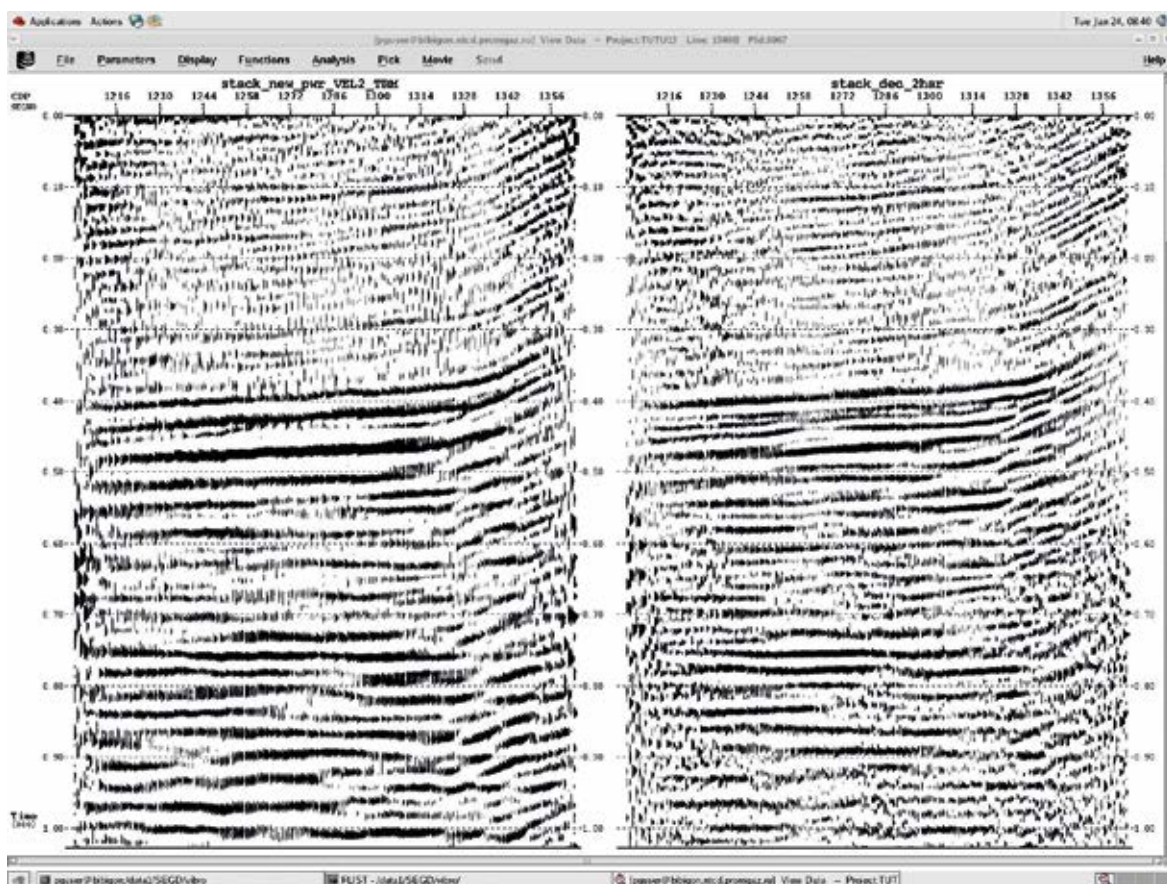


Рис.7. Фрагмент сейсмического профиля 1-й (слева) и 2-й гармоник Тутуяской площади Кузбасса

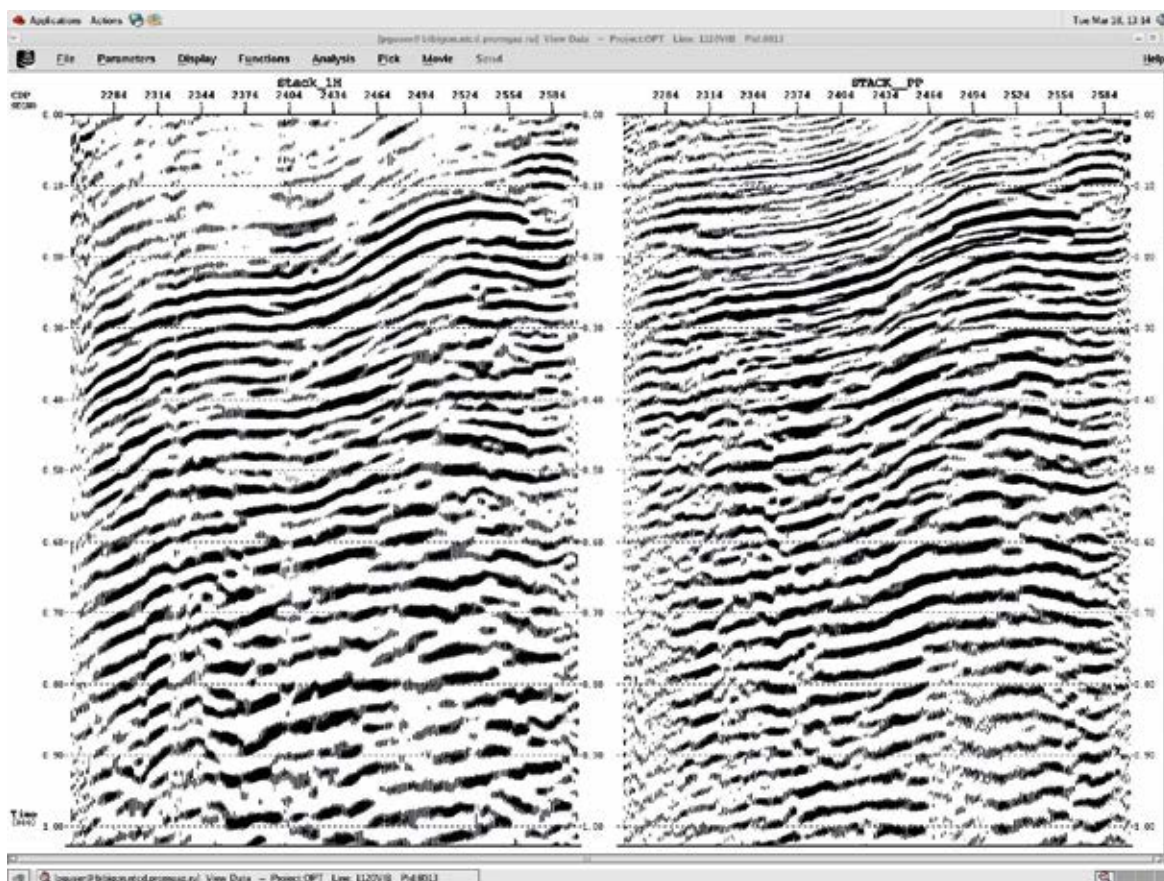


Рис. 8. Фрагмент сейсмического профиля 1-й и 2-й гармоник Нарыкской площади Кузбасса

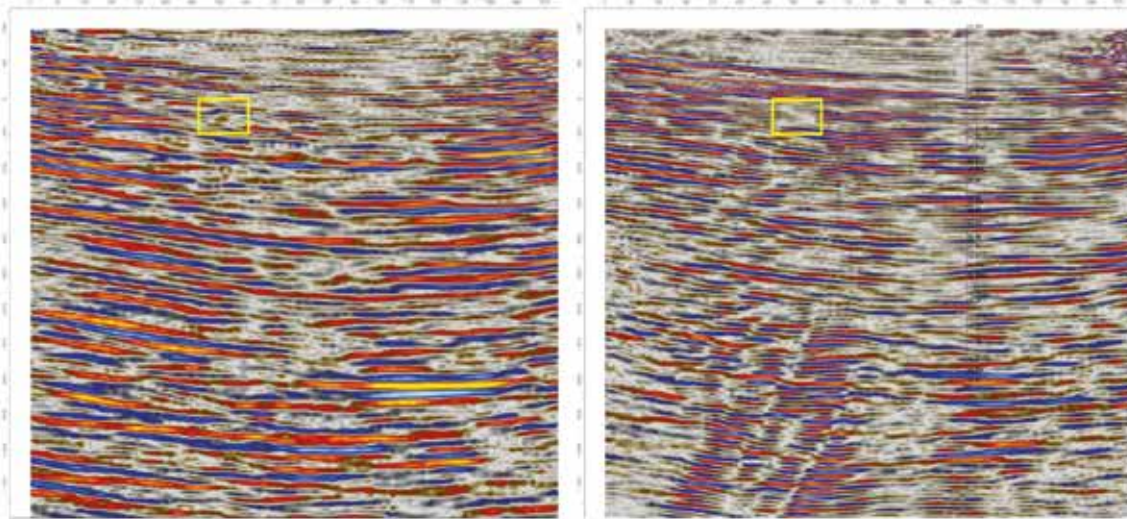


Рис. 9. Фрагмент глубинного разреза 1-й и 2-й гармоник Нарыкской площади Кузбасса. Трассирование неоднородности типа надвиг

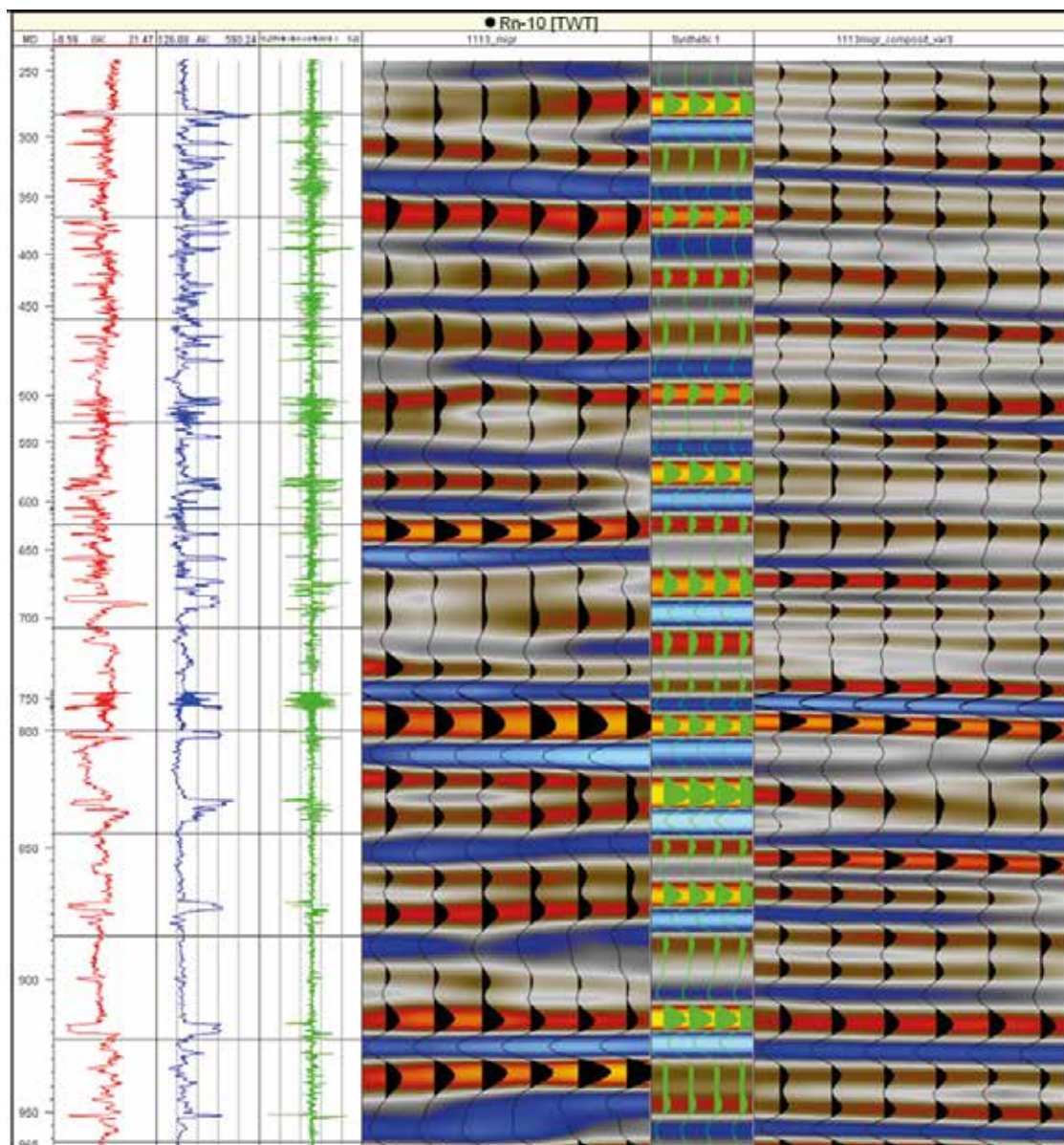


Рис. 10. Сопоставление синтетической трассы с разрезом 1-й гармоники (слева) коэффициент корреляции 60 % и 2-й гармоники (справа) коэффициент корреляции 67 %

Амплитуды 1-й и 2-й гармоник относятся примерно как 10:1 (рис. 2), что подтверждает теоретические положения из вышеупомянутой монографии [1].

В дальнейшем сейсмограммы первой и второй гармоник обрабатывались по выбранному графу, и в результате были получены мигрированные временные и глубинные разрезы (рис. 7–9). Разрезы второй гармоники более динамически разрешенные, чем стандартные. Основные горизонты угольной толщи более уверенно прослеживаются. Выделяются пакки, выходящие на поверхность и примыкающие к ней. На разрезе вторых гармоник (рис. 9) хорошо трассируется малоамплитудное нарушение. На стандартном разрезе имеется некая неоднородность, которую нельзя идентифицировать. Привязка скважинных геофизических данных (акустический импеданс для скважины № 10), с получением синтетической трассы и зарегистрированного сейсмического материала 1-й и 2-й гармоник профиля в окне около 600 метров, представлена на рисунке 10.

Коэффициент корреляции для 1-й гармоники составил 60 %, 2-й гармоники – 67 %, что говорит о более высокой достоверности сейсмического материала 2-й гармоники для соответствующих глубин.

Для всех обработанных профилей второй гармоники свойственно то, что информативная часть сейсмического поля составляет около 600–800 миллисекунд для временного разреза (800–900 метров для глубинного). Это связано, как уже отмечалось выше, с относительно небольшой амплитудой сейсмического сигнала 2-й гармоники и «затуханием» его высокочастотной составляющей с глубиной. Так как основной целью исследований являются угольные пласты, залегающие на глубинах до 1000 метров, то это ограничение не является критическим.

Выводы

Используя вышеизложенный метод насыщения временного разреза вторыми гармониками, которые возникают при использовании вибрационного источника упругих волн, в условиях геологического разреза метаноугольных площадей Кузбасса, можно значительно улучшить разрешенность верхней части разреза (до 800–1000 метров), на которой и залегают основные целевые

угольные пласты. Появляются также дополнительные возможности картирования малоамплитудных нарушений и разуплотненных зон. Полученная информация используется при корректировке геологической модели месторождения, обосновании размещения эксплуатационных скважин кустового расположения, обеспечивающих формирования единой депрессионной воронки – основного условия получения максимальных дебитов метаноугольных скважин. В настоящее время на метаноугольных месторождениях Кузбасса внедряется технология многозабойного заканчивания, при которой важно иметь для заложения системы скважин (горизонтальная многозабойная – вертикальная добывающая) объективную характеристику состояния массива в месте вскрытия пласта и сопряжения скважин. На этапе опытно-промышленных работ для оценки состояния массива в створе основного ствола горизонтальной скважины целесообразно использовать рассмотренные технологии сейсмопрофилирования.

Литература

1. Жуков А.П., Шнеерсон М.Б. Адаптивные и нелинейные методы вибрационной сейсморазведки. – М.: Недра, 2000. – 99 с.
2. Хаттон Л. Обработка сейсмических данных. – М.: Мир, 1989. – 216 с.
3. Патент № 2107310. Способ высокоразрешающей сейсмической разведки методом общей глубинной точки (МОГТ) с использованием взрыва зарядов. – ОАО «Запприкаспийгеофизика».
4. Гуцин В.В., Шалашов Г.М. О возможности использования нелинейных сейсмических эффектов в задачах вибрационного просвечивания Земли. Исследование Земли невзрывными сейсмическими источниками. – М.: Наука, 1981. – 144–155 с.
5. Зарембо Л.К., Красильников В.А. Введение в нелинейную акустику. – М.: Наука, 1966
6. Зарембо Л.К., Тимошенко В.И. Нелинейная акустика. – М.: МГУ, 1984.
7. Николаев А.В. Проблемы нелинейной сейсмологии // Проблемы нелинейной сейсмологии. – М.: Наука, 1987. – 5–20 с.
8. Теория и практика наземной невзрывной сейсморазведки / Под ред. М.Б. Шнеерсона. – М.: Недра, 1998. – 527 с.

UDC 542.943

POSSIBILITIES OF PROCESSING AND INTERPRETATION OF SEISMIC DATA BASED ON THE STUDY OF SECOND HARMONICS IN MINING-GEOLOGICAL CONDITIONS OF METHANOGENIC DEPOSITS OF KUZBASS

E.G. Abarbanel, D.A. Sizikov

(Moscow Branch of «Gazprom project»)¹

Traditionally, 2D seismic surveys are used to study the structure of the geological section in preparation for the development of hydrocarbon deposits. A monotonous terrigenous section containing coal seams with a thickness of a few meters typical of Kuzbass methane deposits and a small depth of the target horizons (up to 1000 m) require certain seismic exploration technologies and methods for processing the obtained materials. As part of this work, technologies will be proposed for studying the upper part of the section using pulsed, vibrational sources of elastic vibrations, and processing methods using higher harmonics of the frequency spectrum of nonlinear wave fields aimed at increasing the resolution of the time section for selecting and substantiating objects for exploration of coalbed methane.

Keywords: coalbed methane fields, high resolution seismic, nonlinear vibrational seismic, second harmonics

About the authors

E.G. Abarbanel,
Head of the Department of
Geophysics and Geological
Field Research

D.A. Sizikov,
Head of the Department of
Geology

References

1. Zhukov A.P., Schneerson M.B. Adaptive and nonlinear methods of vibrational seismic exploration // M.: Nedra, 2000. – p. 99.
2. Hatton L., Processing of seismic data // M.: Mir, 1989. – p. 216.
3. Patent No. 2107310, High-resolution seismic exploration method using the common deep point method (CDPM) using a charge explosion // OAO «Zaprikaspiygeofizika».
4. Gushchin V.V., Shalashov G.M., On the possibility of using nonlinear seismic effects in problems of vibrational transillumination of the Earth. Exploration of the Earth by non-explosive seismic sources // M.: Nauka, 1981. – pp. 144–155.
5. Zarembo L.K., Krasilnikov V.A., Introduction to nonlinear acoustics // M.: Nauka, 1966.
6. Zarembo L.K., Timoshenko V.I., Nonlinear acoustics // Moscow, Moscow State University, 1984.
7. Nikolaev A.V. Nonlinear seismic problems. Problems of nonlinear seismic // Moscow., Nauka, 1987. – pp. 5–20.
8. Ed. M.B. Schneerson., Theory and practice of land-based non-explosive seismic exploration // M.: Nedra, 1998. – p. 527.

¹ Moscow Branch of «Gazprom project»
23, Vokzalnaya street, city Vidnoe, Moscow region, 142700, Russian Federation

КЛЮЧЕВОЕ СОБЫТИЕ ОТРАСЛИ:

в центре внимания, в центре Москвы

НАЦИОНАЛЬНЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ ФОРУМ

26-29 апреля 2021 г.

Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

www.oilandgasforum.ru

20-я международная выставка

НЕФТЕГАЗ-2020



26-29 апреля 2021 г.

Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

www.neftegaz-expo.ru

Реклама

12+



МИНПРОМТОРГ
РОССИИ



ЭКСПОЦЕНТР
МЕЖДУНАРОДНЫЙ ЦЕНТР ВЫСТАВОК
МОСКВА

ММ
Медиа
Системы

УДК 624.13 (551.345)

АКТУАЛЬНОСТЬ ГЕОТЕХНИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ГОРОДОВ И ОБЪЕКТОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

А.И. Сеницкий, А.Н. Громадский¹

¹ АУ ЯНАО Управление государственной экспертизы проектной документации

Сведения об авторах

Антон Иванович Сеницкий,
кандидат геолого-минералогических наук

Артем Николаевич Громадский,
директор учреждения

Арктические районы отличаются крайней чувствительностью ландшафтов к нарушениям, большой скоростью развития криогенных геологических процессов, крайне медленным восстановлением нарушенной природной среды. Сегодня нужны значительные вложения в крупномасштабные экологические исследования, изучение криолитозоны и её поведения в условиях меняющегося климата.

Практически все предприятия нефтегазовой отрасли и в меньшей степени арктические города, заинтересованные в безопасной эксплуатации своей промышленной и гражданской инфраструктуры, построенной в условиях распространения многолетнемерзлых грунтов (ММГ), организуют на местах специализированные службы по

её геотехническому мониторингу. При этом вся информация зачастую является закрытой и не подлежит распространению. Всё это не способствует обмену данными между компаниями ТЭК, прикладными академическими институтами и органами исполнительной государственной власти в регионах. Способно ли справиться с этой задачей новое законодательство в области охраны вечной мерзлоты? Вопрос остаётся для нас открытым.

В статье рассматривается актуальность создания отделов мерзлотного надзора в Арктической зоне Российской Федерации, а также важность принятия региональных и федеральных законов, регламентирующих хозяйственную деятельность на территориях, где развита вечная мерзлота. Назрела острая необходимость в объединении и анализе геокриологических наблюдений, в проведении геотехнического мониторинга на протяжении всего жизненного цикла арктической гражданской и промышленной инфраструктуры.

На федеральном уровне всем заинтересованным регионам необходимо объединить усилия и продвигать законопроект «Об охране и рациональном использовании вечной мерзлоты». Важным результатом принятия данного закона должно стать требование, когда при осуществлении хозяйственной деятельности ответственный исполнительный орган государственной власти арктического региона (отдел мерзлотного надзора) может инициировать ограничения на виды работ, оказывающие опасное воздействие на состояние криолитозоны.

Ключевые слова: геотехнический мониторинг, вечная мерзлота, арктические регионы, законотворчество.

В России пять из шести расположенных на континенте нефтегазоносных провинций находятся в области вечной мерзлоты. Затраты здесь на обеспечение эксплуатационной надежности инженерных сооружений составляют существенную долю в себестоимости добычи и транспорте газа. При этом наиболее опасным процессом является деградация многолетнемерзлых пород, связанная с наблюдаемым повышением среднегодовой температуры воздуха [1].

Это относится и к местной городской среде, и к инфраструктуре. Обеспечение устойчивости и повышение её качества в таких городах, как Якутск, Норильск, Воркута, Салехард, Магадан, Анадырь, старыми технологиями строительства на вечной мерзлоте невозможно. Процессы деградации криолитозоны на этих территориях проявляются повсеместно [2, 12].

Вместе с тем, президент Российской Федерации В.В. Путин в послании Федеральному собранию 1 марта 2019 года отметил, что запущен целый ряд масштабных промышленных проектов в Арктике. Укрепляются научная, транспортная, навигационная, военная инфраструктуры, что позволит надёжно обеспечить интересы России в этом стратегически важном регионе.

¹ АУ ЯНАО «Управление государственной экспертизы проектной документации»
629000, г. Салехард, ул. Совхозная, 15 Б

Поставлена задача обеспечить прорывное развитие, вывести на новый уровень качество городской среды и инфраструктуры [2].

На X Международном форуме «Экология-2019» председатель Государственного собрания (Ил Тумэн) Республики Саха (Якутия) А.Н. Жирков в своём докладе отметил, что важно акцентировать внимание на научной стороне вопроса рационального использования вечной мерзлоты. Сегодня нужны значительные вложения в крупномасштабные геоэкологические исследования, изучение криолитозоны, поведения её в настоящее время и на перспективу в условиях глобального потепления [2].

Изучение вечной мерзлоты предусматривается в рамках государственной программы Российской Федерации «Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации (АЗРФ)», утвержденной постановлением правительства РФ от 21 апреля 2014 г. № 366. В ней предусмотрена реализация Минстроем России в 2018–2020 годах основного мероприятия «Обеспечение хозяйствования в условиях вечномерзлых грунтов». Согласно этому мероприятию запланирована актуализация и разработка нормативно-технических документов, касающихся сферы проектирования и строительства объектов в Арктической зоне, а также разработка механизма геотехнического мониторинга крупных городов Арктической зоны Российской Федерации. Минстроем России предполагалось проведение следующих мероприятий: прогноз изменения температурного режима грунтов основания зданий и сооружений крупных городов северных регионов страны; исследование влияния опасных геокриологических процессов на устойчивость зданий и сооружений, разработка рекомендаций по их инженерной защите; оценка технического состояния ответственных зданий и сооружений крупных городов в северных регионах; разработка рекомендаций по организации сети геотехнического мониторинга и т.д.

Таким образом, государство, руководство страны ставят задачу ускоренного развития Арктики и Дальнего Востока – территории вечной мерзлоты – в качестве стратегического приоритета, однако средства на проведение необходимых научных исследований не выделяются, не проводятся проектные изыскания [2].

Правила и нормы эксплуатации, свод правил для зданий на территории распространения многолетнемерзлых грунтов

Нормы технической эксплуатации жилищного фонда определяют правила по эксплуатации, капитальному ремонту и реконструкции объектов жилищно-коммунального хозяйства, обеспечению сохранности и содержанию жилищного фонда, технической инвентаризации и являются обязательными для исполнения органами исполнительной власти субъектов Российской Федерации, органами государственного контроля и надзора, органами местного самоуправления [3].

Так, например, в постановлении Госстроя РФ от 27.09.2003 № 170 «Об утверждении Правил и норм технической эксплуатации жилищного фонда» (зарегистрировано в Минюсте РФ 15.10.2003 № 5176) сказано, что эксплуатация жилых зданий на вечномерзлых грунтах должна быть при систематическом наблюдении за их температурой и положением их верхней поверхности [3, п. 6.6.3]. При этом организации по обслуживанию жилищного фонда должны обеспечивать сохранность теплоизоляции перекрытия над подпольем и его герметизацию, не допуская при ремонтах зданий снижение его теплозащитных пока-

зателей [3, п. 6.6.5]. Организация по обслуживанию жилищного фонда, при увеличении против проектных предложений глубины оттаивания грунта или увеличении осадки здания, или при появлении в нем значительных деформаций, обязана совместно с проектной и строительной организациями принять необходимые предупредительные и восстановительные меры, обеспечивающие прекращение деформаций и осадку домов [3, п. 6.6.10].

В СП 25.13330.2012. «Свод правил. Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. Актуализированная редакция СНиП 2.02.04-88» (утв. Приказом Минрегиона России от 29.12.2011 № 622) (ред. от 24.01.2019) отмечается, что геотехнический мониторинг на многолетнемерзлых грунтах (ММГ) – это комплекс работ, основанный на натуральных наблюдениях за состоянием грунтов основания (температурный режим), гидрогеологическим режимом, перемещением конструкций фундаментов вновь возводимого, реконструируемого и эксплуатируемого сооружения [4, п. 15.1]. Также в состав мониторинга входят: текущий и контрольный осмотры состояния технических этажей, подпольных зданий и расположенных в них коммуникаций; наблюдения за состоянием бетона фундаментов; наблюдения за температурой воздуха в подполье; наблюдения за работой системы искусственной вентиляции подполья; наблюдения за работой охлаждающих устройств.

В процессе мониторинга необходимо обеспечить своевременность информирования заинтересованных сторон о выявленных отклонениях контролируемых параметров (в том числе тенденции их изменений, превышающие ожидаемые) от проектных значений и результатов тепло- и геотехнического прогноза [4].

Свод правил СП 25.13330.2012 требует от проектных, строительных и эксплуатирующих организаций в главной степени обустройства сети наблюдений за температурным режимом оснований и деформациями инженерных сооружений. При этом в нём не указано, каким образом следует использовать результаты наблюдений. В связи с этим возникает вполне обоснованный вопрос: адекватное ли количество материальных ресурсов вложено в обеспечение механической надежности инженерного сооружения [7]?

Также отмечается, что эксплуатирующие организации обычно уделяют недостаточное внимание режимному опросу сети геотехнического мониторинга [7]. При этом существующие нормативные документы, регламентирующие хозяйственную деятельность в условиях вечной мерзлоты, не рассматривают изменения геокриологических условий при потеплении климата.

Как отмечает Д.С. Паздерин [5], периодическое привлечение к данным работам сторонних организаций не позволяет определить степень опасности измеренных аномалий температурного поля грунтов оснований и планово-высотных положений. Это зачастую объясняется отсутствием у разово привлечённых изыскателей полного пакета геологической информации по объектам мониторинга, исторически накопленным данным по термометрии грунтов, а иногда и просто мотивации. Спросить с «временщиков» в долгосрочной перспективе зачастую просто невозможно.

Именно поэтому предприятия нефтегазовой отрасли, заинтересованные в безопасной эксплуатации промышленной инфраструктуры, построенной в условиях распространения ММГ, организуют на местах специализированные службы по геотехническому мониторингу. Так, например, с целью усиления контроля опасных явлений, а также для минимизации воздействия на окружающую среду негативных факторов, связанных с добычей

нефти и газа, в ООО «Газпромнефть-Ямал» создано подразделение, оснащенное необходимым современным оборудованием для геотехнического мониторинга на Новопортовском нефтегазоконденсатном месторождении (НГКМ). Подобное подразделение есть и на Бованенковском НГКМ в структуре инженерно-технического центра ООО «Газпром добыча Надым». При этом информация по термометрии грунтов, проявлению опасных криогенных процессов на нефтегазовых промыслах является объектом корпоративной собственности и не подлежит распространению.

Всё это, несомненно, не способствует обмену информацией между компаниями ТЭК, органами исполнительной государственной власти в регионах, прикладными и академическими институтами. Новое законодательство в области охраны вечной мерзлоты способно, хотя бы частично, справиться с этой задачей.

Наблюдения на специализированных геокриологических стационарах и линейных объектах нефтегазовой отрасли

На севере Западной Сибири, на территории Ямало-Ненецкого автономного округа, сосредоточено 90% всего российского природного газа. Сложность природных условий нефтегазоносных площадей предопределяет необходимость заблаговременного прогнозирования изменений геологической среды, а осуществление таких прогнозов требует проведения опережающих работ по её мониторингу. Информационную основу таких наблюдений на севере России составляют геокриологические стационары, но большая их часть была закрыта или законсервирована [6].

В 80-х годах прошлого столетия инженерно-геокриологические исследования на Ямале осуществляли проектные и научные организации такие как ПНИИИС, ВСЕГИНГЕО, НИИОСП и другие. На геокриологических стационарах и наблюдательных площадках Ямальского и Гыданского полуостровов, континентальной части округа (Марре-Сале, Парисенто, Васькины Дачи, Тюринто, Надымский) в полном объёме осуществлялся термометрический мониторинг грунтов и озёр, велись наблюдения за климатом. Сегодня академические институты и научные организации из разных регионов страны (Институт

криосферы земли ТюмНЦ СО РАН, Тюмень; ИНГГ СО РАН им. А.А. Трофимука, Новосибирск; ИВЭП СО РАН, Барнаул; МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва; ГКУ ЯНАО «Научный центр изучения Арктики», Салехард и др.), занимаются восстановлением исследований на научных стационарах ЯНАО. Это бурение мерзлотно-параметрических скважин с целью получения долговременных рядов наблюдений за температурой грунтов; детальные электроразведочные работы по изучению пластовых и жильных льдов; космический мониторинг арктических территорий, анализ поверхностных вод в озёрах и реках; составление современной литолого-геоморфологической карты с описанием геологических разрезов скважин и естественных береговых обнажений.

Так, например, на научном геокриологическом стационаре Парисенто (юго-западная часть Гыданского полуострова) в 2018 году, после 30-летнего перерыва, возобновлены термометрические работы в новых десятиметровых скважинах, которые были пробурены в местах их прошлого расположения. В результате этих работ выяснилось, что за 30 лет температура ММГ на глубине 10 метров повысилась здесь почти на 2°C (среднее значение по 6 скважинам). В единичном случае отмечается максимальное потепление криолитозоны, до 3°C [7]. Это, несомненно, очень значительное повышение температуры многолетнемерзлых грунтов для Ямальского и Гыданского районов, где считается, что граница годовых колебаний проходит как раз выше глубины 10 метров.

Региональный отдел ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Салехард с 2010 по 2015 год ежегодно проводил экологическое и геокриологическое обследования магистрального газопровода «Бованенково–Ухта» на Ямальском и Уральском берегах Байдарацкой губы (с непосредственным участием авторов). Две нитки газопровода были проложены подземным способом в 2009–2013 годах на территории сплошного распространения многолетнемерзлых грунтов.

В период строительства газопровода и первые годы его эксплуатации специалисты ООО «Газпром ВНИИГАЗ» провели термометрию в теле валика обратной засыпки; выявили места, где проявление криогенных процессов наиболее опасно; определили пространственное положение газопровода (Рис. 1).



Рис. 1 – Проведение геокриологического мониторинга на магистральном газопровode «Бованенково – Ухта».

Фото А.И. Синецкого, полуостров Ямал, 2015 г.

В результате полевых работ подтвердилось, что сезонное протаивание грунтов ниже уровня заложения подземного трубопровода может привести к его вертикальным и горизонтальным перемещениям, что обусловлено пучением промерзающих грунтов, вызывающим в стенках трубы значительные напряжения. Даже за сравнительно небольшой период наблюдений отмечается тенденция к увеличению температур в верхней части криолитозоны. Так, в результате проведенной на Ямале термометрии ММГ выявлено, что в береговой зоне Байдарацкой губы, на глубине 6 м, за два календарных года наблюдений вечная мерзлота потеплела на 2°C. А уже на глубине 10 м за то же время температура в ММГ повысилась на 1°C (Рис. 2) [8].

Опыт непрерывной термометрии грунтов оснований зданий и сооружений на примере г. Салехард

Организация геотехнического мониторинга, помимо объектов нефтегазовой отрасли не менее актуальна и для городов, расположенных в АЗРФ (регионы ЯНАО, НАО, КОМИ, Якутия и др.).

Обследование порядка 20 жилых зданий и сооружений, расположенных в центральных районах г. Салехард и построенных уже после 2010 года, показало, что их проветриваемые подполья часто захламлены строительным и бытовым мусором (Рис. 3). Вместе с тем, в СП 25.13330.2012 (Приложение М – Контролируемые параметры при геотехническом мониторинге)

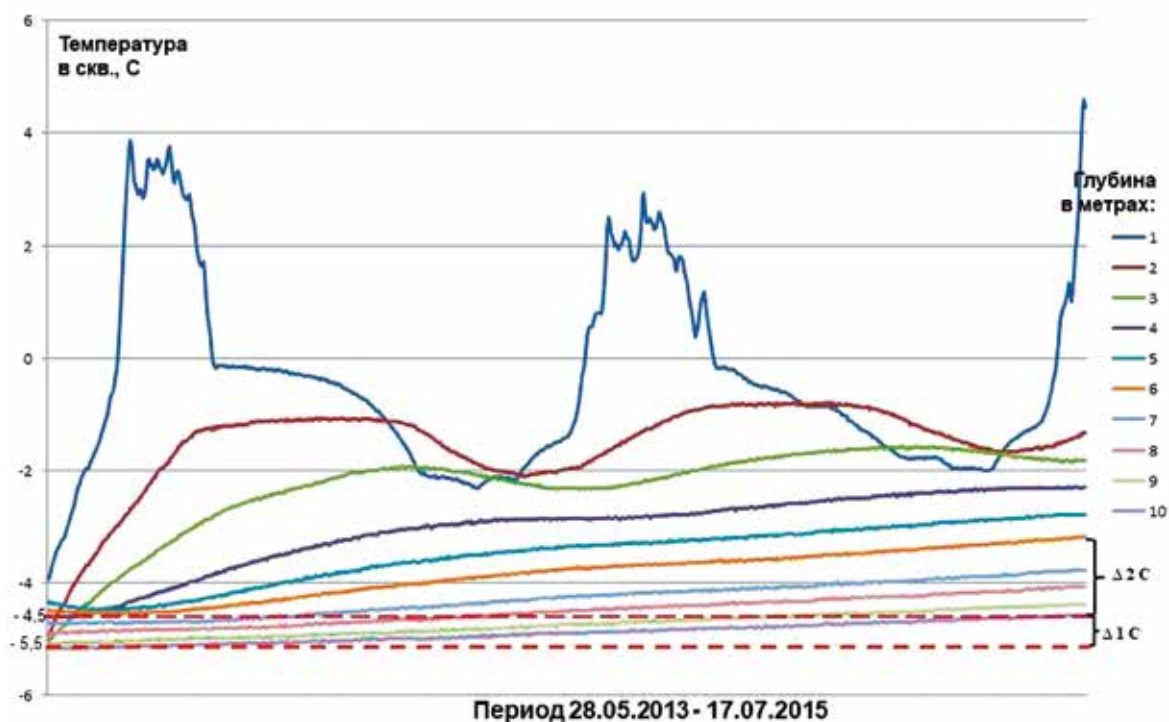


Рис. 2 – Результаты термометрии в наблюдательной скважине, Ямальский берег Байдарацкой губы.



Рис. 3 – Проветриваемое подполье здания Округного центра национальных культур, г. Салехард, август 2018 г.



Рис. 4 – Аварийные здания Ямальского полярного агроэкономического техникума и Окружного центра национальных культур, г. Салехард, апрель 2020 г.

отмечается, что количество термометрических скважин должно быть не менее 2% от общего числа фундаментов (свай, столбчатых фундаментов) [4]. В результате обследования выявилось, что под всеми наблюдаемыми зданиями существующие термометрические скважины пробурены в недостаточном количестве. В среднем около 20–30% всех обнаруженных скважин заброшены (засыпаны или забиты), а их фактические глубины не достигают и 10 метров. В таких случаях проведение даже минимально регламентированного геотехнического мониторинга не представляется возможным. Справедливости ради нужно отметить, что в половине случаев термометрические скважины под домами пробурены до глубин 14 метров, что ниже уровня годовых колебаний температур в ММГ.

Высотное капитальное строительство в г. Салехард относительно молодое: первый девятиэтажный дом построен в 2009 году. Поэтому массовых проблем, связанных с потерей несущей способности грунтов оснований фундаментов, пока не наблюдается. Однако уже сегодня отмечаются единичные случаи деформации капитальных строений в самом центре города. Так, признаки разрушений имеют здание Ямальского полярного агроэкономического техникума, которое уже несколько лет признано аварийным, и Окружной центр национальных культур, расположенные по адресам: улица Республики 36А и 74 соответственно (Рис. 4). Деревянные дома и сооружения, построенные в середине прошлого века, с таким же деревянным свайным основанием, которые массово расположены в периферийных районах города, массово испытывают недопустимые деформации в связи с просадками и разрушениями свайного фундамента.

Таким образом, если уже сегодня не принимать мер по геотехническому мониторингу грунтов оснований зданий и сооружений, Салехард неизбежно повторит историю других городов, построенных на вечномёрзлых грунтах (Воркута, Норильск, Якутск и др.).

В городе Салехард по инициативе ГКУ ЯНАО «Научный центр изучения Арктики» в 2018 году запущен проект по дистанционному мониторингу за температурой грунтов, который заключается в устройстве термометрических скважин в вентилируемом подполье капитальных строений на глубину не ме-

нее фактической длины большинства свай (10 метров и более). Скважины располагаются по периметру и посередине основания здания. Информация о термометрии грунтов осуществляется по средствам беспроводной передачи данных при помощи GSM-модуля системы автоматического мониторинга мерзлоты («САМ-Мерзлота»), который, в свою очередь, является автономным контроллером, подключенным к термометрическим косам. Температурные датчики установлены на термокосе с шагом 0,5 м, до глубины 2 м и далее с шагом 1 м до глубины 10, 12 или 14 м в зависимости от глубины термометрической скважины. Результаты замеров температуры собираются на сервере в виде численных данных.

Разработанная специализированная программа «Система геокриологического мониторинга Арктики» (СИГМА) решает три основные задачи: 1) сбор данных термометрии в скважинах; 2) хранение информации; 3) отображение (визуализацию) данных температуры многолетнемерзлых грунтов и геотехнического мониторинга в целом.

Визуализация данных и веб-интерфейс в СИГМА реализован с использованием поисково-информационной картографической службы Яндекс-Карты [9].

На 01.05.2020 года в г. Салехард ведётся непрерывный мониторинг за температурой грунтов по 7 капитальным жилым домам, под которыми оборудовано в общей сложности 17 скважин (Рис. 5). Расположение зданий по адресам и количеству скважин под ними следующее: ул. Республики, 20 (1 скважина); ул. Свердлова, 39 (1 скважина); ул. Зои Космодемьянской, 68 (4 скважины); ул. Комсомольская, 13 (2 скважины); ул. имени Василия Подшибякина, 46Б (4 скважины); ул. Арктическая, 4 (4 скважины).

На Рис. 6 показан график температуры грунтов оснований на глубине 10 метров в 4-х скважинах (период наблюдений с 03.07.2018 по 05.05.2020 годы), расположенных под жилым многоэтажным домом по адресу ул. Зои Космодемьянской, 68 в г. Салехард.

Видно, что тренд годовых колебаний температур, за два года непрерывных наблюдений, имеет тенденцию к повышению во всех скважинах.

Рис. 5 – Визуализация программы «Система геокриологического мониторинга Арктики» с объектами (жилые здания) геокриологического мониторинга в г. Салехард

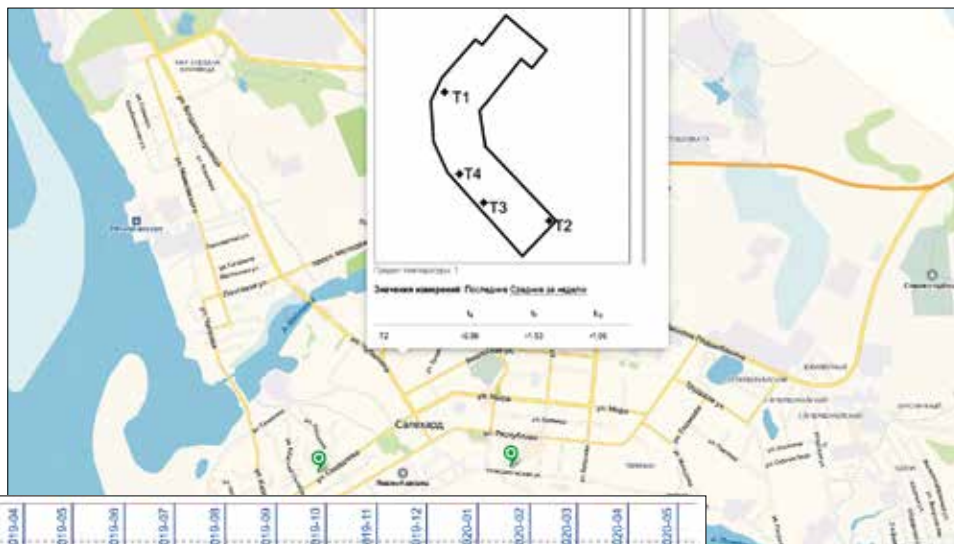
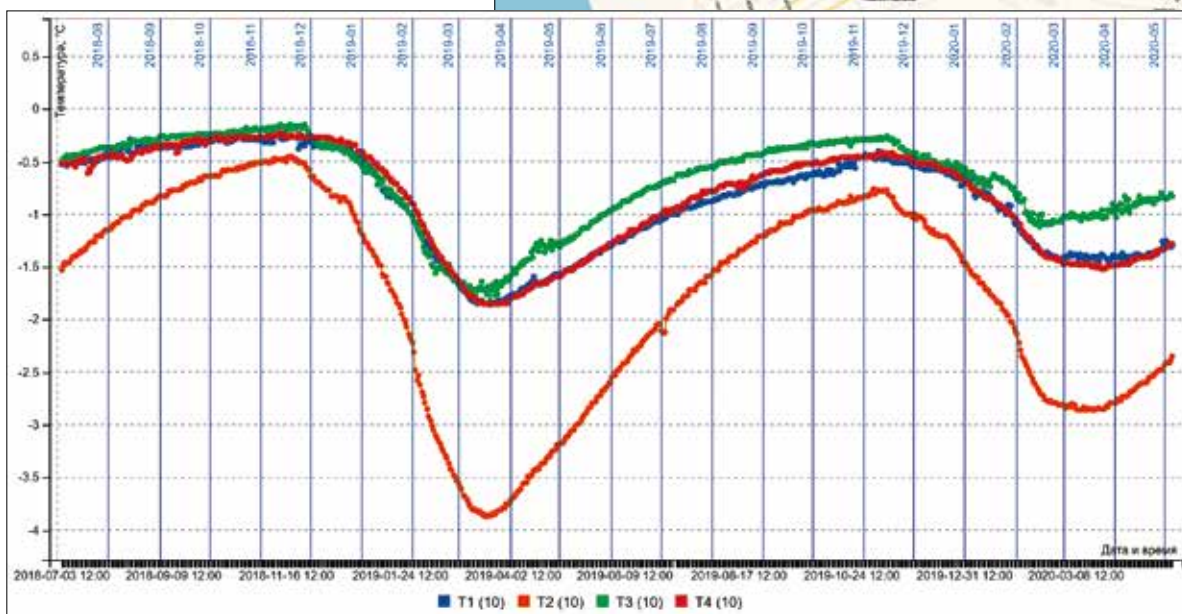


Рис. 6 – График температур грунтов оснований в 4-х скважинах на глубине 10 метров под жилым многоквартирным домом, г. Салехард, период наблюдений 03.07.2018 – 05.05.2020.



Так, например, в термометрической скважине T2 разница в минимальных температурах грунтов оснований за год достигает $+1^{\circ}\text{C}$. Т.е. в скважине T2, на глубине 10 метров, минимальная температура в середине марта 2019 года составляла $-3,8^{\circ}\text{C}$, а уже в марте 2020 года минимальная температура достигла только $-2,8^{\circ}\text{C}$. Связано это с более тёплой и снежной зимой 2019/2020 относительно зимы 2018/2019 или с какими-либо другими причинами, говорить пока преждевременно. Необходимо продолжать наблюдения как за общим трендом изменений температур в многолетнемерзлых грунтах, так и за атмосферными температурными показаниями в проветриваемом подполье изучаемых объектов (зданий).

Для специалистов и всех заинтересованных лиц предусмотрен полный доступ к ресурсу с возможностью администрирования системы, осуществления выборки и выгрузки интересующих данных. СИГМА включает следующие возможности:

- отображение списка точек геокриологического контроля с описанием расположения и краткой статистикой собранных данных;
- отображение точек геокриологического контроля на Карте с возможностью просмотра расширенной информации;
- отображение плана размещения термометрических скважин;
- отображение данных измерений для выбранных термометрических скважин геокриологического контроля в виде таблицы и графиков;

– экспорт данных в форматах CSV, JSON.

Очевидно, что внедрение автономной системы в несколько раз экономически эффективнее и надёжнее температурных измерений, выполняемых вручную. Это особенно актуально в связи с тем, что наблюдения должны осуществляться регулярно в течение календарного года, на протяжении всего времени эксплуатации здания, в условиях постоянного роста новых объектов мониторинга.

Актуальность создания надзорных органов, осуществляющих геотехнический мониторинг в АЗРФ

Комплекс наблюдений за криолитозоной в арктических регионах России должен осуществлять исполнительный орган государственной власти в области охраны окружающей среды и градостроительной политики. Таким органом, по аналогии с Республикой Саха (Якутия), может стать структура мерзлотного надзора (далее – *структура*). Будет она являться структурным подразделением какого-либо профильного государственного органа исполнительной власти или отдельным учреждением – зависит от конкретной ситуации.

Важно учитывать в работе этой структуры, что к мониторингу вечной мерзлоты, помимо промышленной инфраструктуры и городских агломераций, относятся также наблюдения на специ-

ализированных геокриологических стационарах и научно-испытательных полигонах.

Специфика работы подразделения заключается в том, что это, по сути, единственный орган, надзирающий за состоянием грунтов на протяжении всего жизненного цикла зданий и промышленной инфраструктуры.

При разработке положения о структуре мерзлотного надзора должны быть отражены её основные задачи [10]:

- предупреждение и выявление застройщиком, техническим заказчиком, лицом эксплуатирующей организации допущенных нарушений норм и правил, обеспечивающих надежность и нормативную устойчивость зданий и сооружений, возводимых и эксплуатируемых на вечномёрзлых грунтах;
- анализ текущего состояния и качественный прогноз мерзлотно-грунтовых условий городской территории.

Состав структуры мерзлотного надзора, очевидно, должен включать представителей всех сторон, заинтересованных в обеспечении устойчивого функционирования мерзлотных ландшафтов, промышленности и городов. В состав совещательного органа (управления) должны входить представители:

- управления государственной экспертизы проектной документации;
- службы государственного строительного надзора;
- службы по геотехническому мониторингу предприятий ТЭК;
- управляющих компаний;
- федеральной или региональной научной организации;
- профильных департаментов (строительства, транспорта и дорожного хозяйства; по делам коренных малочисленных народов Севера и др.) из состава органов исполнительной государственной власти в регионах;
- саморегулируемых организаций («Союзы строителей» и др.);
- профильных комитетов законодательной власти регионов, входящих в АЗРФ;
- общественных организаций.

Структура должна также заниматься обобщением жалоб и обращений населения по вопросам состояния тепловой защиты зданий, поскольку это может привести к снижению эксплуатационной надежности конструкций здания, в том числе грунтового основания.

В задачи такого подразделения входит и участие в проведении совместных проверок объектов капитального строительства с инспекторами строительного и жилищного надзора по результатам которых выдаются акты проверки, замечания по состоянию грунтового основания фундаментов. На момент сдачи объектов в эксплуатацию подтверждается соответствие грунтового основания требованиям технических регламентов и проектной документации объектов капитального строительства, безопасная эксплуатация которых зависит от состояния ММГ [10].

Итогом работы структуры за календарный год должно стать: создание карты-схемы, демонстрирующей состояние вечномёрзлых грунтов в городах, расположенных в зоне распространения вечной мерзлоты; единая геокриологическая база данных, в которой должна отражаться информация по термометрическим скважинам, проанализированы результаты замеров температур грунтов [10].

Результаты работ специализированной структуры мерзлотного надзора должны быть занесены в территориальные банки данных арктических регионов РФ, доступные всем заинтересованным юридическим и физическим лицам. И только на основании полученной в разные годы информации можно говорить о динамичности состояния грунтового основания фундаментов

застроенных территорий, о её связи с уровнем техногенного воздействия.

Актуально создание реестра домов и сооружений на территории городов в АЗРФ, подлежащих государственному строительному надзору (в отношении грунтового основания), в которых выполнены мероприятия технической мелиорации в виде устройства сезонно действующих охлаждающих устройств (СОУ) разных типов. Или тех из них, чьи фундаменты запроектированы с принудительным охлаждением для обеспечения проектной несущей способности и расчетных тепловых значений грунтов основания.

Задачи законотворчества в области охраны вечной мерзлоты

27 декабря 2017 года состоялось заседание Государственного совета Российской Федерации (<http://www.kremlin.ru/events/president/news/56511/videos>, 1:31), посвященное мерам повышения инвестиционной привлекательности регионов. В ходе заседания было отмечено, дословно: «Стоит вопрос о том, что делать со многими населёнными пунктами, которые построили в вечной мерзлоте, потому что там города на сваях построены, и сваи эти вбиты в вечную мерзлоту, а она тает, и это вопрос».

Уже в феврале прошлого года на заседании Совета по Арктике и Антарктике при Совете Федерации был рассмотрен вопрос «О законодательном обеспечении сохранности многолетнемерзлых грунтов при хозяйственном освоении Арктической зоны РФ». Члены Совета поддержали и согласились с точкой зрения, что федеральный закон о защите вечной мерзлоты будет способствовать реализации важных социально-экономических, энергетических и транспортных проектов в Арктической зоне. По итогам заседания приняты рекомендации в адрес Правительства Российской Федерации и ряда министерств о законодательном обеспечении сохранности многолетнемерзлых грунтов при хозяйственном освоении Арктической зоны России.

Таким образом, государственное управление в области охраны вечной мерзлоты должно основываться на следующих принципах [11]:

- приоритета охраны жизни и здоровья населения в интересах настоящего и будущих поколений;
- обеспечения благоприятных экологических условий для жизни, труда и отдыха человека;
- недопущения необратимых последствий деградации вечной мерзлоты в результате активизации геокриологических процессов;
- государственного регулирования и мониторинга всех факторов, связанных с деградацией вечной мерзлоты;
- гласности, полноты и достоверности информации о состоянии вечной мерзлоты и её изменениях, прогноза чувствительности и устойчивости мерзлотных ландшафтов;
- научной обоснованности, системности и комплексности подхода к охране вечной мерзлоты;
- ответственности, обязательности соблюдения требований законодательства в области охраны вечной мерзлоты.

Главной задачей законотворчества в области охраны вечной мерзлоты должно являться установление правовых основ регулирования отношений в области её сохранения.

В 2017 году разработан законопроект «Об охране и рациональном использовании вечной мерзлоты». На межрегиональном уровне он был поддержан в октябре того же года в

г. Петропавловск-Камчатский членами парламентской ассоциации «Дальний Восток и Забайкалье» и, практически одновременно, в г. Салехард, участниками совещания руководителей законодательных органов субъектов Российской Федерации, расположенных в районах Крайнего Севера и приравненных к ним местностях. В результате все регионы, на территории которых существует вечная мерзлота, выразили принципиальную поддержку данному законопроекту.

В настоящее время законопроект «Об охране и рациональном использовании вечной мерзлоты» находится в стадии активной разработки и рассмотрения в Совете законодателей Российской Федерации при Федеральном собрании.

На региональном уровне в России уже есть пример подобного закона – «Об охране вечной мерзлоты в Республике Саха (Якутия)», принятый постановлением Государственного Собрания (Ил Тумэн) Республики Саха (Якутия) от 22.05.2018 3 № 1572-V.

Выводы

Арктические районы отличаются крайней чувствительностью ландшафтов к климатическим изменениям и техногенным нарушениям, большой скоростью развития криогенных геологических процессов, крайне медленным восстановлением нарушенной природной среды. Необходимы крупномасштабные геоэкологические исследования промышленных объектов и городской

инфраструктуры, изучение криолитозоны и её изменения в условиях климатического потепления.

Практически все описанные в литературных источниках отказы, связанные с потерей надежности геотехнической системы «фундамент – грунты основания», были обусловлены либо просчетами проектировщиков или служб эксплуатации, либо некорректной оценкой его снижения вследствие теплового загрязнения грунтов основания. Разные исследователи оценивают потерю надежности сооружений по упомянутым причинам в пределах 65–83%) [1].

Рекомендуется объединить усилия в рамках работы над законопроектом «Об охране и рациональном использовании вечной мерзлоты». Важным результатом принятия данного закона должно стать требование, когда при осуществлении хозяйственной деятельности ответственный исполнительный орган государственной власти арктического региона (подразделение мерзлотного надзора) может инициировать ограничения на виды работ, оказывающих опасное воздействие на состояние криолитозоны.

Остро необходим обмен данными между нефтегазовыми компаниями, профильными академическими и корпоративными институтами, органами исполнительной государственной власти в регионах АЗРФ; создание общей геокриологической базы, содержащей информацию по геологическому строению, термометрии грунтов, распространению опасных криогенных процессов на хозяйственных территориях и научных полигонах, где распространена вечная мерзлота.

Литература

1. Попов А.П., Милованов В.И., Жмулин В.В., Рябов В.А., Бережной М.А., Усачев А.А., Дуденко И.А. Перспективы использования криогенного ресурса для строительства крупных центров добычи и систем транспорта газа в циркулярных областях в случае подтверждения гипотезы о глобальном потеплении климата // Инженерные изыскания, 2009, № 10, с. 18–37.
2. Жирков А.Н. Об охране и рациональном использовании вечной мерзлоты. Расширенные тезисы докладов арктической тематики. Доклад в специальном выпуске Российской Арктика № 1S-2019, X Международный форум «Экология-2019», г. Москва, с. 18–22.
3. Постановление Госстроя РФ от 27.09.2003 № 170 «Об утверждении Правил и норм технической эксплуатации жилищного фонда» (зарегистрировано в Минюсте РФ 15.10.2003 № 5176).
4. СП 25.13330.2012. «Свод правил. Основания и фундаменты на вечномерзлых грунтах. Актуализированная редакция СНиП 2.02.04-88» (утв. Приказом Минрегиона России от 29.12.2011 N 622) (ред. от 24.01.2019).
5. Паздерин Д.С. Геотехнический мониторинг как основа безопасной эксплуатации объектов добычи нефти и газа в условиях криолитозоны (на примере Новопортовского месторождения) // ПРОНЕФТЬ. Профессионально о нефти, 2018, № 1(7), с. 68–72.
6. Дубровин В.А. и др. Отчет о научно-исследовательской работе по теме: «Научно-методическое обоснование организации экогеологических полигонов для изучения режима, прогноза изменений и оценки природной среды в Арктике», этап 1. Фонды ВСЕГИНГЕО, п. Зеленый, 1996, 255 с.
7. Синецкий А.И. и др. Отчет о научно-исследовательской работе: «Изучение трансформации криолитозоны под влиянием климатических изменений и антропогенной нагрузки на базе мониторинговой сети полуострова Гыданский», Фондовые материалы ГКУ ЯНАО «Научный центр изучения Арктики», Салехард, 2018, 54 с.
8. Синецкий А.И., Мальгин А.М. Эколого-геокриологическое обследование магистрального газопровода «Бованенково–Ухта» на Ямальском полуострове. // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа, Салехард, 2016, № 2 (91), с. 9–21.
9. Громадский А.Н., Арефьев С.В., Волков Н.Г., Камнев Я.К., Синецкий А.И. Дистанционный контроль за температурным режимом вечномерзлых грунтов под зданиями г. Салехард. // Научный вестник Ямало-Ненецкого автономного округа, Салехард, 2019, № 3 (104), с. 17–21.
10. Положение об отделе мерзлотного надзора управления государственного строительного и жилищного надзора республики Саха (Якутия). Электронный ресурс. Режим доступа: <https://upr-gszgn.sakha.gov.ru/merzlotnyj-nadzor/polozhenie-ob-otdele>.
11. Закон «Об охране вечной мерзлоты в Республике Саха (Якутия)», Постановление Государственного Собрания (Ил Тумэн) Республики Саха (Якутия) от 22.05.2018 3 № 1572-V.
12. Streletskiy D.A., Suter L.J., Shiklomanov N.I., Porfiriev B.N., Eliseev D.O. Assessment of climate change impacts on buildings, structures and infrastructure in the Russian regions on Permafrost. Environ. Res. Lett. 14 (2019) 025003, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaf5e6>.

UDC 624.13 (551.345)

THE RELEVANCE OF CONTINUOUS GEOTECHNICAL MONITORING OF CITIES AND OIL AND GAS INDUSTRY FACILITIES IN THE ARCTIC ZONE OF THE RUSSIAN FEDERATION

A. I. Sinitskiy, A. N. Gromadskiy¹

AD YNAO «Department of state expertise of project documentation»

About the authors

Anton Ivanovich Sinitskiy,
PhD in Geologo-mineralogical sciences
Artem Nikolaevich Gromadskiy,
director of the institution

The article discusses the relevance of creating permafrost supervision departments in the Arctic zone of the Russian Federation, as well as the importance of adopting regional and federal laws regulating economic activity in areas where permafrost is developed. There is an urgent need to combine and analyze geocryological observations, to conduct geotechnical monitoring throughout the entire life cycle of the Arctic civil and industrial infrastructure.

The Arctic regions are characterized by extreme landscape sensitivity to disturbances, a high rate of development of cryogenic geological processes, and extremely slow restoration of the disturbed natural environment. Today, significant investments in large-scale environmental studies and in the study of the permafrost zone and its behavior in a changing climate are needed.

A lot of enterprises of the fuel and energy complex (FEC), interested in the safe operation of the industrial infrastructure built in the conditions of permafrost, organize on-site specialized services for its geotechnical monitoring. At the same time, all information is closed and not subject to distribution. All this does not facilitate the exchange of data between FEC companies, applied academic institutes and executive state authorities in the regions. Is new legislation in the field of permafrost protection able to cope with this task? The question remains open for us.

The article discusses the relevance of creating permafrost supervision departments in the Arctic zone of the Russian Federation, as well as the importance of adopting regional and federal laws regulating economic activity in areas where permafrost is developed. There is an urgent need to combine and analyze geocryological observations, to conduct geotechnical monitoring throughout the entire life cycle of the Arctic civil and industrial infrastructure.

At the federal level, all interested regions need to join forces and promote the bill “About the protection and rational use of permafrost”. An important result of the adoption of this law should be the requirement that, when carrying out economic activities, the responsible executive state authority of the Arctic region (permafrost supervision department) can initiate restrictions on the types of work that have a dangerous effect on the state of permafrost zones.

Keywords: geotechnical monitoring, permafrost, Arctic regions, lawmaking.

References

1. *Popov A.P., Milovanov V.I., Zhmulin V.V., Ryabov V.A., Berezhnoy M.A., Usachev A.A., Dudenko I.A.* Prospects for the use of a cryogenic resource for the construction of large gas production centers and gas transport systems in the circumpolar regions if the hypothesis of global climate warming is confirmed. All-Russian scientific and analytical journal “Engineering survey”, No. 10 2009, pp. 18–37.
2. *Zhirkov A.N.* About protection and rational use of permafrost. Extended abstracts of Arctic reports. Report in the special issue «Russian Arctic» No. 1S-2019, X international forum «Ecology-2019», Moscow, pp. 18–22.
3. Resolution of the Gosstroy of the Russian Federation of 27.09.2003 № 170 «On approval of rules and standards of technical operation of housing stock» (Registered in the Ministry of Justice of the Russian Federation 15.10.2003 № 5176).
4. Set of rules 25.13330.2012. «Set of rules. Bases and foundations on permafrost soils. Updated version of building regulations 2.02.04-88» (approved by the Order of the Ministry of Regional Development of Russia from 29.12.2011 № 622) (edition of 24.01.2019).
5. *Pazderin D.S.* Geotechnical monitoring as the basis for safe operation of oil and gas production facilities in the cryolithozone (by the example of Novoportovskoye field). PRONEFT. Professionally about oil. – 2018 – No 1(7). – pp. 68–72.
6. *Dubrovin V.A.* et al. Fund materials of VSEGINGEO. Report on research work on the topic: «Scientific and methodological justification of the organization of ecogeological test sites for the study of the regime, forecast of measurements and assessment of the natural environment in the Arctic», stage 1. Zeleny, 1996. 255 p.
7. *Sinitskiy A.I.* et al. Stock materials of the Arctic Research Center. Research report: «Study of the cryolithozone transformation under the influence of climate change and anthropogenic load on the basis of the Gyda Peninsula monitoring network», Salekhard, 2018. 54 p.
8. *Sinitskiy A.I., Malgin M.A.* Ecological and geocryological survey of the main gas pipeline «Bovanenkovo-Ukhta» in the Yamal Peninsula. Journal: Scientific Bulletin of the Yamal-Nenets Autonomous District, No. 2 (91) 2016, Salekhard, pp.9–21.
9. *Gromadskiy A.N., Arefiev S.V., Volkov N.G., Kamnev Y.K., Sinitskiy A.I.* Remote monitoring of the temperature regime of permafrost soils under buildings in Salekhard. Journal: Scientific Bulletin of the Yamal-Nenets Autonomous District, No. 3 (104) 2019, Salekhard, pp. 17–21.
10. Regulations on the Department of permafrost supervision of the Department of state construction and housing supervision of the Republic of Sakha (Yakutia). Electronic resource. Access mode: <https://upr-gszgn.sakha.gov.ru/merzlotnyj-nadzor/polozhenie-ob-otdele>.
11. Law «About protection of permafrost in the Republic of Sakha (Yakutia)», Resolution of the State Assembly (Il Tumen) of the Republic of Sakha (Yakutia) of 22.05.2018 Z N 1572-V.
12. *Streletskiy D.A., Suter L.J., Shiklomanov N.I., Porfiriev B.N., Eliseev D.O.* Assessment of climate change impacts on buildings, structures and infrastructure in the Russian regions on Permafrost. Environ. Res. Lett. 14 (2019) 025003, <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aaf5e6>.

¹ AD YNAO «Department of state expertise of project documentation»
15B Sovkhoznyaya str., Salekhard, 629000

УДК 542.943-92:542.973:547.024:547.534.2:547.584

ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ЖИДКОФАЗНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ

Т.В. Бухаркина¹, С.В. Вержичинская¹, А.Г. Федюшкина¹, Ю.А. Белоусов², Ю.А. Борисов²

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

Сведения об авторах

Татьяна Владимировна Бухаркина,
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой химической технологии углеродных материалов

Светлана Владимировна Вержичинская,
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры
химической технологии углеродных материалов

Анна Генриховна Федюшкина,
магистрант второго года обучения кафедры химической
технологии углеродных материалов

Юрий Анатольевич Белоусов,
доктор химических наук, доцент,
заведующий лабораторией механизмов реакций

Юрий Андреевич Борисов,
доктор химических наук, профессор, главный научный
сотрудник лаборатории механизмов реакций

Рассмотрено промышленное производство терефталевой кислоты из *n*-ксилола, получаемого при облагораживании нефти или глубокой переработке попутного нефтяного газа. Изучен процесс жидкофазного окисления *n*-ксилола в среде исходных веществ кислородом воздуха, катализируемый стеаратом кобальта (II). Рассчитан материальный баланс процесса. Проведены исследования с варьированием начального количества катализатора, с добавками конечного продукта. Выявлены новые закономерности протекания процесса окисления. Разработана кинетическая модель жидкофазного окисления *n*-ксилола, адекватно описывающая поведение участников процесса.

Ключевые слова: жидкофазное окисление, *n*-ксилол, терефталевая кислота, кинетическое моделирование.

Введение

В настоящее время полимерные материалы прочно вошли в обиход человечества, заменив практически полностью материалы растительного и животного происхождения. Одним из крупнотоннажных продуктов, использующихся в производстве синтетических волокон, например, полиоксадиазольных [1], различных пластификаторов [2], полибензимидазолов, алкидных смол, упаковочного материала, является терефталевая кислота (ТФК) [3]. Получаемые материалы отличаются прочностью, высокой термостойкостью, а также диэлектрическими характеристиками [4].

Относительно продолжительное время ТФК не находила обширного практического применения, поэтому рассматривались лишь лабораторные способы получения. Однако в 50-е годы XX столетия ситуация изменилась: ТФК стала востребованным продуктом в промышленных масштабах. Было разработано множество различных методов получения ТФК, однако в промышленности широкое распространение получил процесс жидкофазного окисления *n*-ксилола (ПК) [5, 6].

Для обеспечения требуемых количеств алкилзамещенных бензолов разрабатываются способы получения углеводородов из газообразного сырья [7, 8, 9], при этом находится решение одной из экономических проблем нефтедобывающей отрасли – утилизация попутного нефтяного газа (ПНГ) [10]. На сегодняшний день ведутся разработки глубокой переработки ПНГ по следующим стадиям: производство метанола-сырца методом Фишера–Тропша [10, 11] с последующей переработкой полупродукта либо в синтетическую нефть, либо в бензин или концентрат аро-

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, РФ, г. Москва, Миусская пл., д. 9

² Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991, РФ, ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 28

матических углеводов, в частности, бензола, толуола и ксилолов [10]. Дополнительно ПК получают путем алкилирования бензола и монозамещенных ароматических углеводов [7]. Далее полученный ПК отправляется на переработку в ТФК.

Таким образом, описанное направление переработки ПНГ позволяет увеличить не только глубину использования запасов газообразного сырья, но и добавленную стоимость конечных продуктов, представленных широкой гаммой продукции.

Существуют различные варианты проведения процесса окисления ПК в ТФК, имеющие свои особенности. Например, окисление в протонном растворителе [6], в роли которого обычно выбираются одноосновные органические кислоты ряда C_1-C_3 , приводит к интенсификации расходования окисляемого субстрата и выделения конечного продукта – ТФК. Процесс в среде исходных веществ, также именуемый как процесс окисления алкилароматических углеводов «самих в себе», дает возможность реализации замкнутого контура циркуляции исходного углеводорода, тем самым повышая степень использования сырьевой базы, способствует более легкому извлечению продуктов реакции, их разделению и очистке. В то же время такой вариант окисления протекает медленнее по стадиям, то есть сначала образуется *n*-толуиловая кислота (ПТК), которая затем доокисляется до ТФК. Данная особенность является недостатком в промышленной области, однако для лабораторной техники дает возможность рассмотреть механизм окисления более детально, индивидуализируя каждую из стадий окисления ПК до конечного продукта.

Не менее важную роль в процессе жидкофазного окисления играют: используемый катализатор, промотор и окислитель. В роли катализатора обычно применяются растворимые в выбранной среде окисления, широко используемые ацетаты и стеараты, соли кобальта, марганца и их смеси, поскольку их большая активность по сравнению с другими солями металлов переменной валентности (МПВ) была не раз доказана [12, 13, 14].

Добавками к катализаторам являются промоторы, позволяющие не только улучшить контакт между катализатором и окисляемым углеводородом, ускоряя вхождение субстрата в координационную сферу комплекса МПВ, но и облегчить данное взаимодействие в целом путем увеличения поляризующей способности обоих реагентов [15]. На сегодняшний день в качестве промоторов широко используются бромиды, например, калия или натрия, поскольку отличаются наибольшим увеличением скорости окисления органического соединения (по сравнению с хлоридами, ацетатами, нитратами и йодидами) [16, 17].

В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза стараются использовать более дешевые и безопасные окислители, поэтому самым распространенным окисляющим агентом является кислород воздуха. Однако если действия данного окислителя недостаточно для проведения процесса окисления до требуемой конверсии окисляемого соединения, могут быть использованы такие агенты, как: органические и неорганические пероксиды, хромовый ангидрид, озон, перманганаты, неорганические кислоты [18, 19], чаще названные окислители применяются в лабораторной практике, нежели в промышленных масштабах.

Процесс получения ТФК проводится в различных условиях, необходимых для поддержания смеси в жидком состоянии [19]: температура варьируется в интервале 120–230°C, а давление – 0,1–3 МПа [5]. Выбор и варьирование указанных параметров позволяют достигать наиболее высокой конверсии и селективно-

сти к определенным продуктам в зависимости от потребительских требований химической промышленности. Однако окончательный выбор той или иной химико-технологической системы окисления зависит не только от выбранных параметров процесса, но и от механизма протекания. Иными словами, подробное кинетическое описание дает возможность расчета и подбора оптимального технологического оборудования.

Актуальность данной работы заключается в построении на примере ПК кинетической модели его окисления, которая в дальнейшем может быть адаптирована под другие алкилзамещенные ароматические углеводороды, не содержащие вторичного атома углерода в боковой цепи. В более глобальных масштабах станет возможным создание единого представления кинетического моделирования в процессе жидкофазного каталитического окисления метилбензолов.

1. Общие представления о механизме жидкофазного каталитического окисления ПК до ПТК

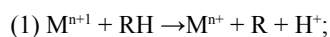
Теоретическим и практическим вопросам в области жидкофазного окисления посвящено множество работ, начиная с 30-х годов XX столетия. Изначально выдвигалось предположение, что, независимо от наличия и природы катализатора и растворителя, природы окисляемого субстрата, процесс протекает по аналогичному механизму для различных алкилароматических соединений и является радикально-цепным с вырожденным разветвлением за счет распада гидропероксидов – промежуточного продукта. Однако накопленный экспериментальный материал [20] показывает несостоятельность выдвинутых суждений, которые нуждаются в существенной корректировке. Также доказано [21], что в кинетику протекания процесса существенный вклад могут вносить получаемые промежуточные продукты, причем не только ускоряя определенные стадии, но и ингибируя процесс получения основного продукта. При окислении ПК до ТФК было замечено ингибирующее действие ПТК, не позволяющее проводить процесс до глубоких степеней конверсий используемого алкилароматического углеводорода.

Для решения данных вопросов первоначально необходимо рассмотреть и откорректировать имеющиеся кинетические представления о механизме каталитического жидкофазного окисления ПК, проверить адекватность полученных суждений путем создания новой кинетической модели и сравнения с экспериментальными данными, что в свою очередь, даст возможность обеспечения оптимальной глубины протекания промышленного процесса.

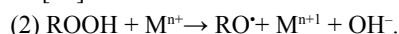
В основу механизма жидкофазного каталитического окисления ПК, несмотря на описанные выше противоречия с действительным протеканием процесса, положено окисление ПК как радикально-цепной процесс.

Если рассматривать каталитическое жидкофазное окисление ПК как радикально-цепной процесс, то роль катализатора сводится к двум основным функциям:

1. инициирование реакции за счет одноэлектронного переноса на ион металла в высшем валентном состоянии (M^{n+1}) с окисляющегося вещества (RH), по реакции (1) с образованием иона металла в низшем валентном состоянии (M^{n+}):



2. ускорение распада ГППК (ROOH) на радикалы (RO^*) по реакции (2), которая впервые была предложена Габером и Вейсом [22]:



Однако на практике часто встречались такие явления, для интерпретации которых необходимо усложнять представленные выше уравнения. В частности, скорость реакции окисления может почти не зависеть от добавок пероксидов, в то же время сильно увеличивается при добавлении других промежуточных продуктов, например, альдегидов. В свою очередь, пероксиды при этом быстро разлагаются [23] без выхода радикалов в объем реакционной массы [24, 25, 26], например, за счет образования различных координационных соединений с металлом-катализатором с последующим распадом уже в молекулярные продукты.

Таким образом, схема радикально-цепного окисления стала дополняться новыми, нерадикальными стадиями, которые имели место, однако и в этом случае вступала в противоречие с экспериментом, в частности, при рассмотрении каталитического окисления ПК. Так появилась необходимость в создании уточненной кинетической модели на основе общих представлений данного процесса, адекватно описывающей экспериментальные данные.

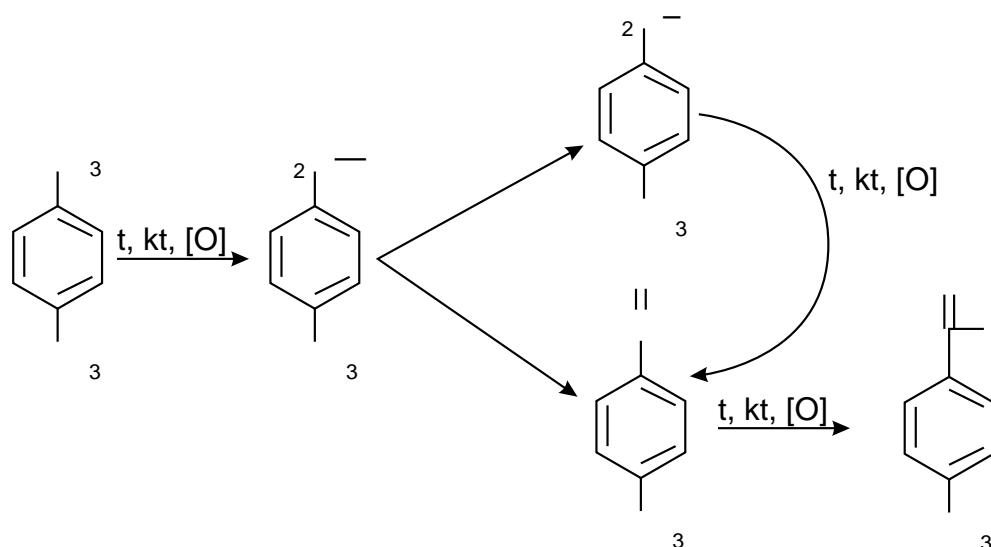


Рис. 1. Упрощенная схема окисления ПК до ПТК

На текущий момент в работе [27] показано направление вектора исследования в области кинетики и катализа жидкофазного окисления. Фундамент для лабораторных исследований в настоящей работе был взят из источника [27] для последующего расширения естественнонаучных представлений о механизме каталитического окисления ПК. Упрощенная схема окисления ПК до ПТК представлена на рис. 1.

Из исходного окисляемого соединения (ПК) под действием окислителя образуется перекисное соединение (ГППК), которое затем распадается на соответствующий спирт (ПТС), окисляющийся до карбонильного соединения (ПТА), и собственно на ПТА. Далее альдегид окисляется до карбоновой кислоты (ПТК).

В работе [27] исследование базировалось на проведении серии однофакторных экспериментов с варьированием определенных параметров процесса. Было экспериментально установлено, что отсутствие катализатора сводит к минимуму скорость окисления ПК, а при добавлении небольшого количества стеарата кобальта (II) наблюдается автоускоренный характер кривых расхода ПК и накопления ПТК. В развитом периоде окисления установлен порядок по катализатору, равный $\frac{1}{2}$, по кислороду воздуха – 0.

Также было доказано путем введения добавок продуктов окисления ПК, а именно ГППК, ПТА, ПТК в реакционную массу [27], что роль ГППК и ПТК заключается в генерировании каталитически активной формы МПВ, в то время как добавки ПТА ускоряют общий процесс окисления и увеличивают выход ПТК.

На следующем этапе работы [27] было рассмотрено влияние на скорость окисления исходного ПК добавок его продуктов окисления: ГППК, ПТА, ПТК. На основе ряда экспериментальных исследований было доказано, что роль ГППК и ПТК заключается в генерировании каталитически активной формы МПВ, в то время как добавки ПТА ускоряют общий процесс окисления и увеличивают выход ПТК.

На основании данных фактов был получен фрагмент кинетического описания процесса жидкофазного окисления ПК [27] с учетом образования только ПТА в качестве промежуточного продукта. Однако на основании работ [28, 29] показано, что количество образующихся ПТС и ПТА должно быть соизмеримо друг с другом независимо от

наличия и природы внесенных добавок.

Таким образом, дальнейшим направлением исследований должно быть проведение дополнительных лабораторных однофакторных экспериментов, а именно экспериментов с введением добавок ПТК в широкий диапазоне рассмотрения концентраций и варьированием концентрации вносимого катализатора, с целью приближения построенной ранее [27] кинетической модели к описываемому процессу и установления основных параметров новой модели.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика эксперимента

n-Ксилол $C_6H_4(CH_3)_2$. Использовался готовый продукт марки «ч» в качестве окисляемого алкилароматического углеводорода.

n-Толуиловый спирт $CH_3C_6H_4CH_2OH$. Побочный продукт каталитического окисления *n*-ксилола.

n-Толуиловый альдегид $CH_3C_6H_4CHO$. Побочный продукт каталитического окисления *n*-ксилола.

n-Толуиловая кислота $CH_3C_6H_4COOH$. Продукт каталитического окисления *n*-ксилола использовался в качестве добавки при окислении, использовался готовый продукт марки «ч».

Для идентификации продуктов окисления *n*-ксилола, обнаруженных в реакционной массе: *n*-толуилового спирта $CH_3C_6H_4CH_2OH$; *n*-толуилового альдегида $CH_3C_6H_4CHO$; *n*-толуиловой кислоты $CH_3C_6H_4COOH$, использовали покупные реактивы марки «ч.д.а.» фирм Macron Fine Chemicals, Triveni Interchem P.Ltd, ООО «НПК «Химмед».

Стеарат кобальта $Co(C_{17}H_{35}COO)_2$. Использовался готовый продукт марки «ч.д.а.» в качестве катализатора.

Азот N_2 . Использовался готовый продукт марки «ос. ч.» в качестве инертной среды в реакторе и газа-носителя в хроматографическом анализе.

Кислород O_2 . Использовался кислород, подаваемый компрессором из окружающей среды в качестве окислителя.

ПК окислялся кислородом воздуха в реакторе периодического действия при атмосферном давлении и температуре $120\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии стеарата кобальта (II), поддерживалась кинетическая область протекания процесса путем создания необходимых условий: расход газа-окислителя 1,4 л/мин, интенсивность перемешивания 1450 об/мин.

Схема экспериментальной лабораторной установки жидкофазного окисления ПК при атмосферном давлении приведена в работе [30]. Через заранее выбранные промежутки времени отбирались пробы оксидата для количественного анализа всех основных компонентов реакционной смеси.

За начало эксперимента принималось время подачи окислителя в реактор, в котором находился окисляемый ПК и растворенный катализатор, нагретые до соответствующей температуры процесса.

Концентрации валентных форм катализатора определялись методом спектрофотометрии, ПТС и ПТА – хроматографическим методом, концентрации ГППК и ПТК анализировались методом титрования.

На основании приведенных выше характеристик и параметров процесса был проведен контрольный эксперимент с целью проверки работоспособности выбранных условий для рассмотрения процесса окисления ПК и последующего кинетического моделирования.

Для проведенного контрольного эксперимента установлен материальный баланс окисления ПК при начальных концентрациях компонентов $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л, $[\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2]_0 = 0,002$ моль/л (далее будет использовано обозначение $[\text{Co}^{2+}]$ для соответствующей концентрации). Результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Незначительная систематическая ошибка в балансе может объясняться тем, что в результате окисления несколько повышается

плотность реакционной массы и, соответственно, снижается ее объем. При этом концентрации продуктов будут немного завышены по сравнению с исходной концентрацией ПК.

Представленные экспериментальные данные показывают, что ПТС и ПТА образуются параллельными путями; оба соединения являются промежуточными продуктами окисления ПК, а конечным – ПТК. Ошибка схождения материального баланса не превышает 1,5 мас. %, поэтому проведенный эксперимент может быть использован как контрольный для сравнения с последующими. Такой подход к обработке экспериментальных данных даст возможность выявления изменений и закономерностей протекания процесса каталитического жидкофазного окисления ПК при варьировании различных параметров, в частности, начальной концентрации катализатора и добавок ПТК.

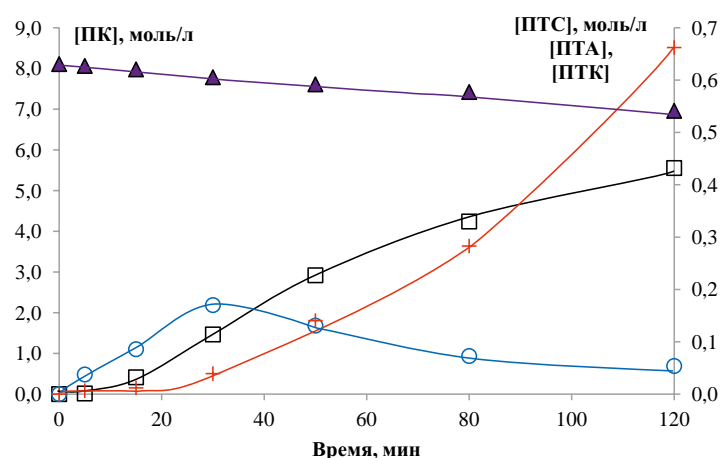


Рис. 2. Кинетические кривые расходования ПК и накопления ПТА, ПТС и ПТК
 $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л; $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120\text{ }^\circ\text{C}$
 ▲ – [ПК], ○ – [ПТС], □ – [ПТА], + – [ПТК]

Таблица 1. Результаты эксперимента по окислению ПК
 $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л; $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120\text{ }^\circ\text{C}$

Время, мин	Концентрации, моль/л						Δ^* , моль/л
	$\text{Co}^{3+} \cdot 10^3$	ПК	ПТА	ПТС	ПТК	ГППК $\cdot 10^3$	
0	0,0000	8,1100	0,0000	0,0000	0,0000	0,1025	- 0,0001
5	0,3783	8,0648	0,0012	0,0375	0,0065	0,3209	- 0,0003
15	1,5402	7,9802	0,0321	0,0858	0,0119	0,3590	- 0,0004
30	1,6645	7,7866	0,1140	0,1701	0,0392	0,3740	- 0,0003
50	1,7862	7,6116	0,3271	0,1309	0,1404	0,2383	- 0,0002
80	1,8329	7,4244	0,3299	0,0728	0,2830	0,3217	- 0,0004
120	1,9837	6,9618	0,4321	0,0537	0,6624	1,3003	- 0,0013

* $\Delta = ([\text{ПК}]_0 - [\text{ПК}]) - [\text{ПТА}] - [\text{ПТС}] - [\text{ПТК}] - [\text{ГППК}]$, моль/л.

2.2 Влияние начальных концентраций катализатора на скорость окисления ПК

Для изучения влияния начальных концентраций катализатора на скорость протекания процесса окисления была проведена серия экспериментов с начальными концентрациями $\text{Co}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$: 0,0005; 0,001; 0,002 моль/л. Результаты представлены на рисунках 3–5.

Из рис. 3 видно, что концентрация трехвалентного кобальта увеличивается до практически полного исчерпания исходного Co^{2+} , при этом чем выше начальная концентрация катализатора, тем дольше происходит переход $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$. Уменьшение максимальной концентрации ПТС при сохранении приблизительно одного и того же времени выхода на максимальную концентрацию (рис. 4) может являться следствием увеличения скоростей его накопления и расходования в альдегид. Форма кривой ПТА (рис. 5) практически не зависит от концентрации катализатора.

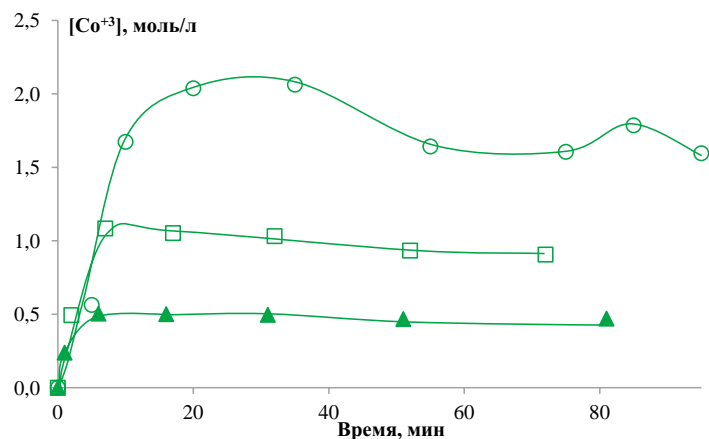


Рис. 3. Кинетическая кривая накопления Co^{3+}
 $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,0005$ моль/л,
 □ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,001$ моль/л,
 ○ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л

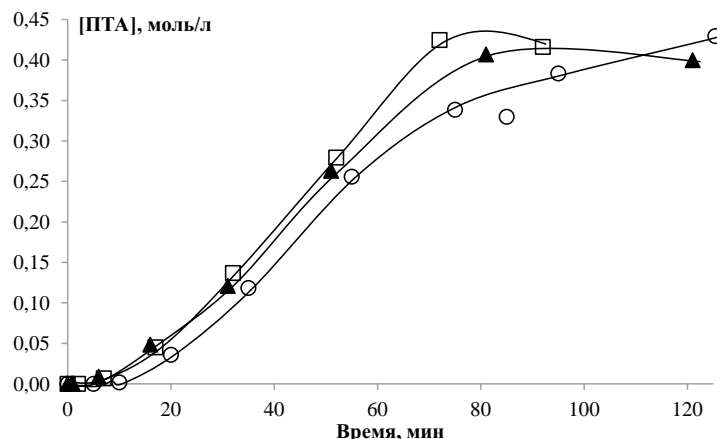


Рис. 5. Кинетическая кривая накопления ПТА
 $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,0005$ моль/л,
 □ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,001$ моль/л,
 ○ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л

Показанное поведение кинетических кривых может быть объяснено тем, что с увеличением начальной концентрации катализатора увеличивается общая скорость процесса, приводя к большему выходу кислоты, которая быстрее выводит катализатор из системы посредством связывания в неактивный комплекс. Соответственно, дезактивация катализатора приводит к снижению общей скорости процесса.

Для детального рассмотрения явления дезактивации катализатора вследствие связывания в неактивные координационные соединения с ПТК необходимо провести дополнительные эксперименты, варьируемым параметром в которых будет начальная концентрация ПТК.

2.3 Влияние добавления ПТК в исходную реакционную смесь на скорость процесса окисления ПК

Для изучения влияния добавок ПТК различных начальных концентраций на скорость протекания процесса окисления ПК была проведена серия экспериментов с начальными концентрациями ПТК 0,0125; 0,0250; 0,0500 моль/л. Результаты представлены на рисунках 6–9.

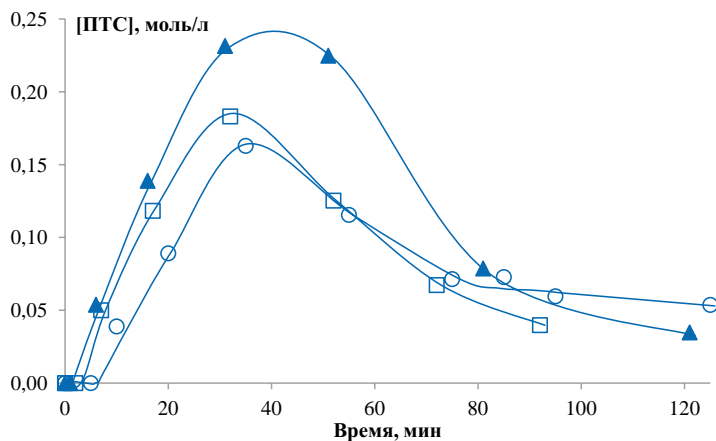


Рис. 4. Кинетическая кривая накопления ПТС
 $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,0005$ моль/л,
 □ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,001$ моль/л,
 ○ – $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л

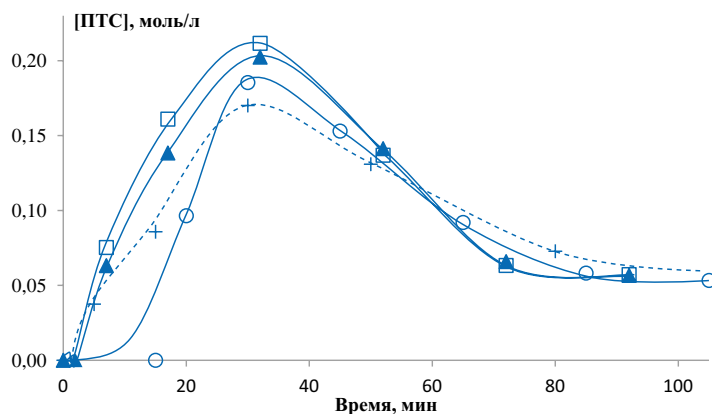


Рис. 6. Кинетическая кривая накопления ПТС
 $[\text{ПК}]_0 = 8,11$ моль/л; $[\text{Co}^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[\text{ПТК}]_0 = 0,0125$ моль/л,
 □ – $[\text{ПТК}]_0 = 0,0250$ моль/л,
 ○ – $[\text{ПТК}]_0 = 0,0500$ моль/л,
 + – $[\text{ПТК}]_0 = 0,0000$ моль/л

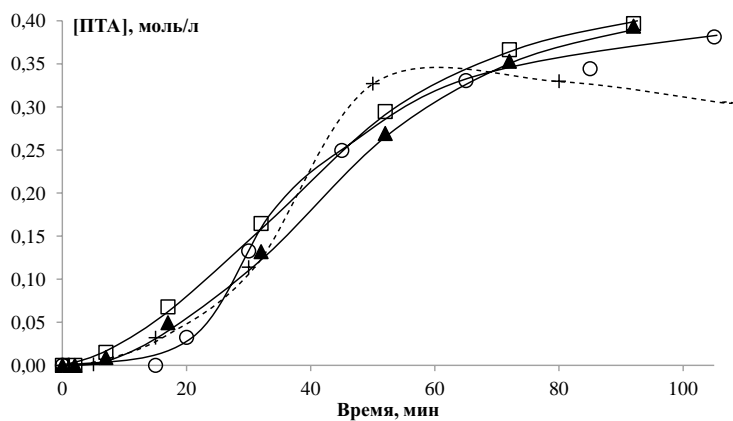


Рис. 7. Кинетическая кривая накопления ПТА
 $[PK]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[PTK]_0 = 0,0125$ моль/л,
 □ – $[PTK]_0 = 0,0250$ моль/л,
 ○ – $[PTK]_0 = 0,0500$ моль/л,
 + – $[PTK]_0 = 0,0000$ моль/л

На этапе глубокого окисления количество накопленной ПТК становится сопоставимым с добавленным, нивелирует ее влияние на количество промежуточных веществ (рис. 6, 7), скорости реакций замедляются. В общих чертах концентрации продуктов выше, чем при окислении без добавок ПТК.

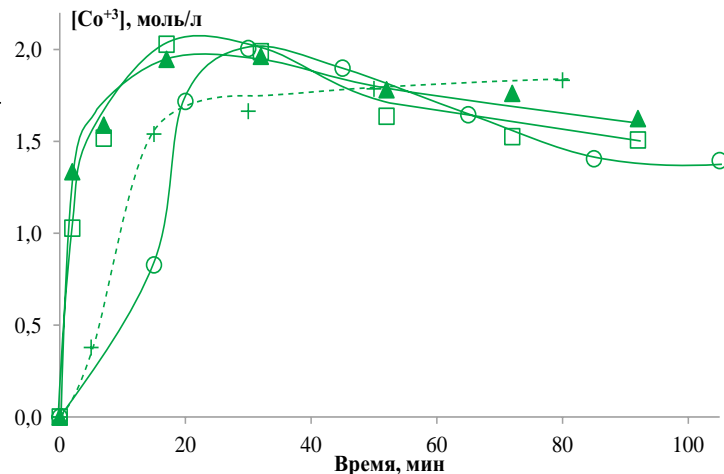
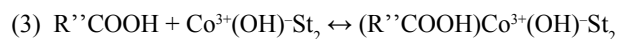


Рис. 9. Кинетическая кривая накопления Co^{3+}
 $[PK]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[PTK]_0 = 0,0125$ моль/л,
 □ – $[PTK]_0 = 0,0250$ моль/л,
 ○ – $[PTK]_0 = 0,0500$ моль/л,
 + – $[PTK]_0 = 0,0000$ моль/л

Поведение формы катализатора Co^{3+} имеет свои особенности (рис. 9). По мере увеличения накапливаемой ПТК количество Co^{3+} уменьшается. Следовательно, ПТК, как отмечалось в предыдущем подразделе, с большой долей вероятности связывает активную форму катализатора в неактивные комплексы, тем самым выводя из процесса окисления по предполагаемым реакциям (3) и (4):



Наличие такого комплекса может быть подтверждено тем фактом, что при анализе оксида спектрофотометрическим методом наблюдался сдвиг максимума оптической плотности с длины волны 605 нм, характерной для активных комплексов кобальта (III), до 580 нм. Кроме того, квантово-химические расчеты, выполненные по программе G-16 в рамках теории функционала энергии от электронной плотности B3LYP/6-31G* с учетом во всех расчетах молекулярных систем влияния растворителя (воды), показывают, что энтальпия взаимодействия катализатора стеарата кобальта (III) с двумя молекулами *пара*-толуиловой кислоты по суммарной реакции (3) и (4) имеет величину +4,4 кКал, а следовательно, предполагаемые реакции связывания активной формы катализатора в неактивные комплексы вполне вероятны. Таким образом, в кинетической модели необходим учет данных стадий.

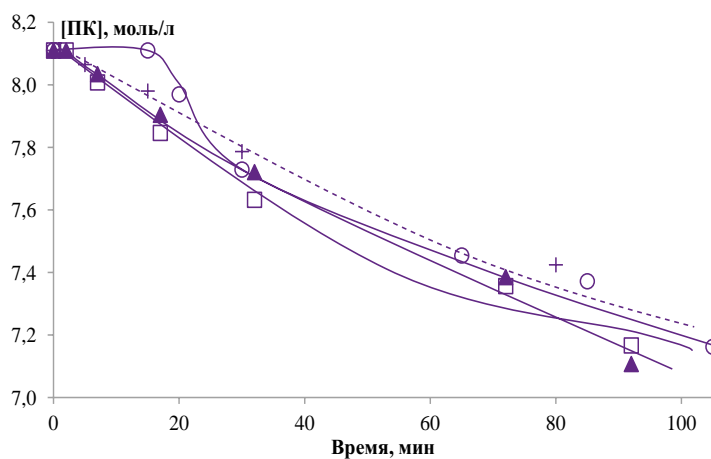


Рис. 8. Кинетическая кривая расходования ПК
 $[PK]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °С
 ▲ – $[PTK]_0 = 0,0125$ моль/л,
 □ – $[PTK]_0 = 0,0250$ моль/л,
 ○ – $[PTK]_0 = 0,0500$ моль/л,
 + – $[PTK]_0 = 0,0000$ моль/л

Процесс окисления ПК с добавкой в исходную реакционную массу характеризуется более глубоким расходом окисляемого углеводорода (рис. 8), однако при внесении большой концентрации ПТК наблюдается некоторое торможение процесса на начальном этапе окисления.

3. Кинетическое описание процесса жидкофазного окисления ПК

Обобщая общие представления о механизме жидкофазного окисления (раздел 1), работу [27], полученные результаты экспериментов (раздел 2), а также результаты математической обработки данных, процесс окисления ПК можно описать следующей схемой:

- (1.1) $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$ – продолжение цепи
 (1.2) $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$
 (1.3) $ROOH + Co^{2+}St_2 \rightarrow RO^{\bullet} + Co^{3+}(OH^-)St_2$
 (1.4) $2ROOH \rightarrow ROO^{\bullet} + RO^{\bullet} + H_2O$
 (1.5) $RO^{\bullet} + RH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R^{\bullet}HO + R^{\bullet} + H_2O$
 (1.6) $ROO^{\bullet} + H_2O \rightarrow ROH + HO_2^{\bullet}$
 (1.7) $2ROO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet}HO + ROH + O_2$ – обрыв цепи
 (1.8) $ROH + Co^{3+}(OH^-)St_2 \leftrightarrow (ROH)Co^{3+}(OH^-)St_2$
 (1.9) $R^{\bullet}HO + Co^{3+}(OH^-)St_2 \leftrightarrow (R^{\bullet}HO)Co^{3+}(OH^-)St_2$
 (1.10) $(ROH)Co^{3+}(OH^-)St_2 \rightarrow RO^{\bullet} + Co^{2+}St_2$
 + H_2O – инициирование цепи
 (1.11) $(R^{\bullet}HO)Co^{3+}(OH^-)St_2 \rightarrow R^{\bullet}O^{\bullet} + Co^{2+}St_2$
 + H_2O – инициирование цепи
 (1.12) $ROH + R^{\bullet}HO \rightarrow R^{\bullet}HO...ROH$
 (1.12.1) $ROO^{\bullet} + R^{\bullet}HO...ROH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}HO...RO^{\bullet}$
 (1.13) $R^{\bullet}HO...RO^{\bullet} + O_2 \rightarrow 2R^{\bullet}HO + HO_2^{\bullet}$
 (1.14) $HO_2^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O_2$
 (1.15) $2R^{\bullet}HO \leftrightarrow R^{\bullet}HO...R^{\bullet}HO$
 (1.15.1) $ROO^{\bullet} + R^{\bullet}HO...R^{\bullet}HO \rightarrow$
 $R^{\bullet}COOH + RO^{\bullet} + R^{\bullet}HO$
 (1.16) $R^{\bullet}COOH + Co^{3+}(OH^-)St_2 \leftrightarrow$
 $(R^{\bullet}COOH)Co^{3+}(OH^-)St_2$
 (1.17) $R^{\bullet}COOH + (R^{\bullet}COOH)Co^{3+}(OH^-)St_2 \leftrightarrow$
 $(R^{\bullet}COOH)_2Co^{3+}(OH^-)St_2$ –
 связывание в неактивный комплекс

$R = H_3C-C_6H_4-CH_2^{\bullet}$; $R^{\bullet} = H_3C-C_6H_4-C^{\bullet}$; $R^{\bullet\bullet} = H_3C-C_6H_4-C^{\bullet\bullet}$

Реакции (1.3)–(1.6) описывают процесс быстрого распада ГППК до ПТС и ПТА по молекулярному пути. Тогда можно считать концентрацию гидропероксида стационарной:

$$\frac{d[ROOH]}{dt} = 0.$$

Принимая во внимание, что распад происходит с селективностью φ (ПТС) и $(1-\varphi)$ (ПТА) соответственно, а также $\tau_1 \gg \tau_7$ и $\tau_1 \gg \tau_{14}$, получается следующее кинетическое описание приведенной ранее схемы:

$$\begin{aligned} \frac{d[ПК]}{dt} &= -k_1[ROO^{\bullet}][ПК], \\ \frac{d[ПТС]}{dt} &= -\frac{d[ПК]}{dt} \cdot \varphi - k_{12}[ROO^{\bullet}][ПТС], \\ \frac{d[ПТА]}{dt} &= -\frac{d[ПК]}{dt} \cdot (1-\varphi) + k_{12}[ROO^{\bullet}][ПТС] - k_{15}[ROO^{\bullet}][ПТА]^2, \\ \frac{d[ПТК]}{dt} &= k_{15}[ROO^{\bullet}][ПТА]^2. \end{aligned}$$

Учитывая, что в радикально-цепных процессах с большой длиной цепи скорость инициирования равна скорости обрыва цепи ($\tau_{10} + \tau_{11} = \tau_7$), и то, что концентрация ROOH – величина постоянная и низкого значения:

$$\begin{aligned} \frac{d[ROO^{\bullet}]}{dt} &= 0, \\ [ROO^{\bullet}] &= \sqrt{\frac{k_{10}[(ROH)Co^{3+}(OH^-)St_2] + k_{11}[(R^{\bullet}HO)Co^{3+}(OH^-)St_2]}{k_7}}. \end{aligned}$$

Так как практически весь кобальт находится в форме комплексов, материальный баланс по Co^{3+} имеет следующий вид:

$$[Co^{3+}] = [(ROH)Co^{3+}(OH^-)St_2] + [(R^{\bullet}HO)Co^{3+}(OH^-)St_2] + [(R^{\bullet}COOH)Co^{3+}(OH^-)St_2] + [(R^{\bullet}COOH)_2Co^{3+}(OH^-)St_2].$$

С учетом равновесия (8), (9) и (16) реакций:

$$K_8 = \frac{[(ROH)Co^{3+}(OH^-)St_2]}{[ROH] \cdot [Co^{3+}(OH^-)St_2]}, K_9 = \frac{[(R^{\bullet}HO)Co^{3+}(OH^-)St_2]}{[R^{\bullet}HO] \cdot [Co^{3+}(OH^-)St_2]}, K_{16} = \frac{[(R^{\bullet}COOH)Co^{3+}(OH^-)St_2]}{[R^{\bullet}COOH] \cdot [Co^{3+}(OH^-)St_2]}$$

$$[ROO^{\bullet}] = \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}}.$$

Тогда кинетическая модель примет вид:

$$\frac{d[ПК]}{dt} = -k_1 \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПК],$$

$$\frac{d[ПТС]}{dt} = -\varphi \cdot k_1 \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПК],$$

$$-k_{12} \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПТС][ПТА],$$

$$\frac{d[ПТК]}{dt} = k_{15} \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПТА]^2,$$

$$\frac{d[ПТА]}{dt} = (1-\varphi) \cdot k_1 \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПК],$$

$$+ k_{12} \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПТС][ПТА],$$

$$- k_{15} \sqrt{\frac{K_8 k_{10} [Co^{3+}][ПТС] + K_9 k_{11} [Co^{3+}][ПТА]}{k_7 (K_8 [ПТС] + K_9 [ПТА] + K_{16} [ПТК] + K_{16} k_{17} [ПТК]^2)}} [ПТА]^2,$$

где $k_1, k_7, k_{10-12}, k_{15}$ – константы скоростей; K_8, K_9, K_{16}, K_{17} – константы равновесия соответствующих реакций.

Подбор констант (параметров) модели определяли путем численного интегрирования предложенной системы уравнений с минимизацией остаточной суммы квадратов расчетных и экспериментальных значений. Значения констант составили:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1510 \pm 130 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}, \\ k_7 &= 2 \cdot 10^9 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}, \\ k_{10} &= 12 \pm 9 \text{ мин}^{-1}, \\ k_{11} &= 1,7 \pm 0,6 \text{ мин}^{-1}, \\ k_{12} &= 4,4 \cdot 10^5 \pm 8 \cdot 10^4 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин)}, \\ k_{15} &= 1 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^4 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин)}, \\ K_{17} &= 0,02 \pm 0,018 \text{ л/моль}, \\ K_9 / K_8 &= 306 \pm 100, \\ K_{16} / K_8 &= 123 \pm 60, \\ \varphi &= 0,77 \pm 0,04. \end{aligned}$$

Среднеквадратичное отклонение расчетных и экспериментальных данных не превышает 9 %. Данные, рассчитанные по приведенной выше кинетической модели, и экспериментальные данные контрольного опыта приведены для сопоставления на рисунках 10–13.

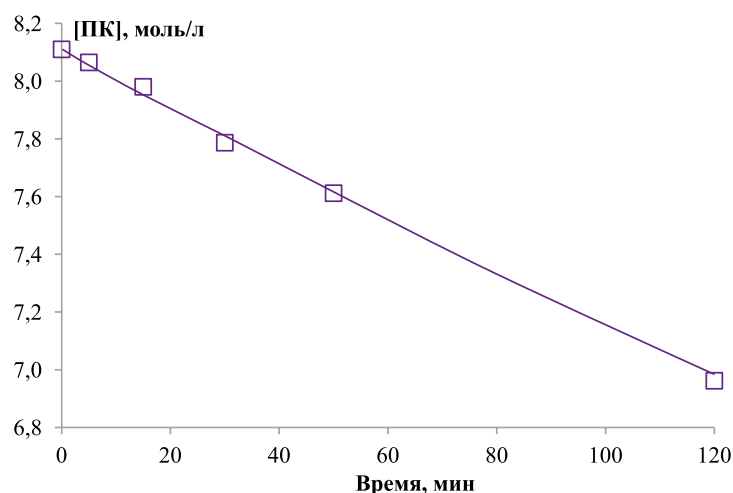


Рис. 10. Кинетическая кривая расходования ПК

$[ПК]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °C

— — расчетные данные, моль/л, □ — экспериментальные данные, моль/л

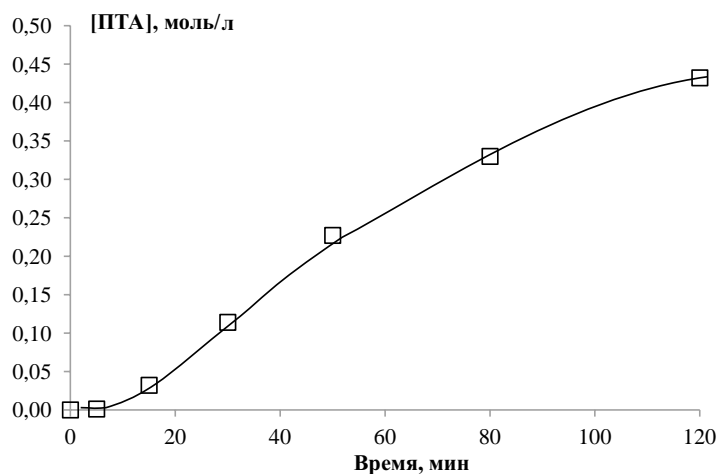


Рис. 12. Кинетическая кривая накопления ПТА

$[ПК]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °C

— — расчетные данные, моль/л, □ — экспериментальные данные, моль/л

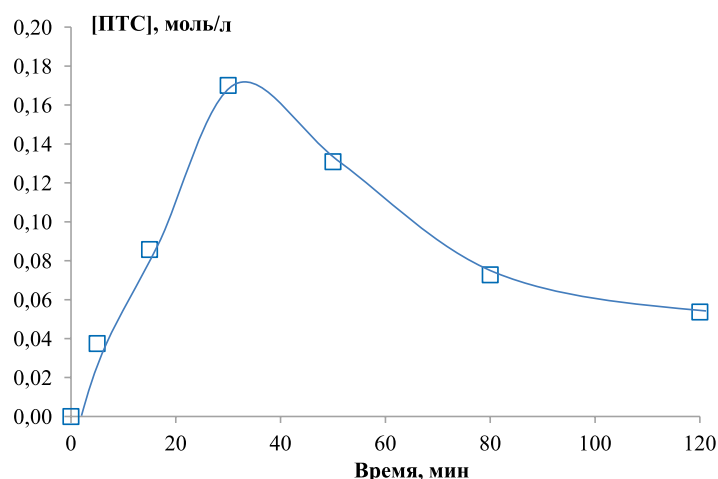


Рис. 11. Кинетическая кривая накопления ПТС

$[ПК]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °C

— — расчетные данные, моль/л, □ — экспериментальные данные, моль/л

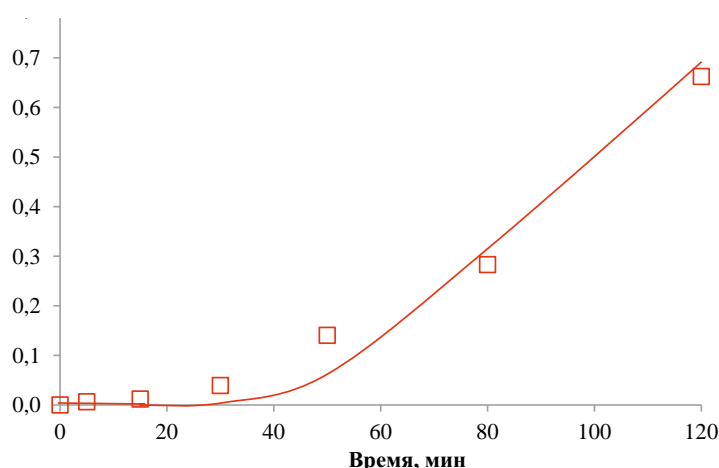


Рис. 13. Кинетическая кривая накопления ПТК

$[ПК]_0 = 8,11$ моль/л; $[Co^{2+}]_0 = 0,002$ моль/л; $t = 120$ °C

— — расчетные данные, моль/л, □ — экспериментальные данные, моль/л

При сравнении полученных результатов было выявлено, что предложенная модель удовлетворительно описывает поведение участников процесса.

Таким образом, предложен механизм жидкофазного каталитического окисления ПК кислородом воздуха. На его основе

получена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные. Параметры модели были установлены путем минимизации остаточной суммы квадратов отклонений, рассчитанных по модели и экспериментальным значениям концентраций реагентов.

Литература

1. Способ получения полиоксадиазольного волокна или нити: пат. RU 2213814 C2, D 01 F 6/74 / П.А. Макарова (RU), Н.С. Марков (BY), А.А. Якобук (BY). – №2000133006/4; заявл. 27.11.2002; опубл. 10.10.2003. 15 с.
2. Polymer composition containing dint as a softener: pat. WO 2012/069278 A1, B32B 5/22 / H.G. Becker (DE), M. Grass (DE). – PCT/EP2011/069013; 28.10.2011; 31.05.2012. 65 с.
3. *Закошанский В.М.* Фенол и ацетон. Анализ технологии, кинетики и механизма основных реакций. СПб.: Химиздат, 2009. 608 с.
4. *Овчинников В.И., Назимок В.Ф., Симонова Т.А.* Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира. М.: Химия, 2009. 232 с.
5. Crude terephthalic acid composition and production process thereof: pat. WO 2006/028818 A1, C07C 63/26 / A.G. Wonders (US), T.Y. Lightfoot (US), T.E. Woodruff (US) et al. – PCT/US2005/030857; 29.08.2005; 16.03.2006. 162 p.
6. Способ извлечения непрореагировавшего ксилола из уксусной кислоты в производстве терефталевой или изофталевой кислоты (варианты): пат. RU 2311403 C1, C07C 51/265 / Хара Нориаки (JP), Ито Хироюки (JP), Ямазаки Хацутаро (JP). – № 2005127364/04; заявл. 10.03.2007; опубл. 27.11.2007, Бюл. № 33. 24 с.
7. Process for methane conversion: pat. WO 2010/104762 A1, C07C 2/76 / L.L. Laccino (US), S.E. Silverberg (US), J.R. Lattner (US) et al. – PCT/US2010/026402; 05.03.2010; 16.09.2010. 52 p.
8. Aromatization of non-aromatic hydrocarbon: pat. WO 2017/052854 A1, B01J 29/064 / D.W. Maher (US), R.D. Denton (US), J.A. Valencia (US) P.F. Keusen Kothen (US). – PCT/US2016/047530; 18.08.2016; 30.03.2017. 53 p.

9. Способ комплексной переработки газообразного углеродсодержащего сырья (варианты): пат. RU 2473663 C2, C10G 2/00 / В.М. Мысов (RU), В.П. Лукашов (RU), В.В. Фомин (RU) и др. – №2011116824/04; заявл. 10.11.2012, Бюл. № 31; опубл. 27.01.2013, Бюл. № 3. 30 с.
10. Долинский С.Э. Экономически привлекательные технологии глубокой переработки попутного нефтяного газа // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. № 5. С. 45–61.
11. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера-Тропша (исторический обзор) / В.З. Мордкович, Л.В. Синева, Е.В. Кульчаковская, Е.Ю. Асалиева // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2015. Т. 15. № 5. С. 23–45.
12. Денисов Е.Т., Эмануэль Н.М. Катализ солями металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления. М.: Успехи химии, 1960. 1431 с.
13. Катализаторы на основе комплексов переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения: учеб. пособие / сост. В.С. Ткач, Д.С. Суслов. Иркутск: ИГУ, 2011. 148 с.
14. Обухова Т. А., Миронов Г.С. Жидкофазное гомогенное окисление ароматических углеводородов в полярных растворителях в присутствии металлов переменной валентности // Известия вузов. Химия и химическая технология. 1991. Т. 34. № 10. С. 3–13.
15. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. М.: Наука, 1980. 244 с.
16. Гавриленко Н.Д. Исследование кинетики взаимодействия Co^{3+} и Mn^{3+} с толуолом, бензиловым спиртом и ацетофеноном в уксусной кислоте в присутствии бромида натрия: дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. М., 1976. 124 с.
17. Красников С.В. Синтез и свойства циклоалкил-N-, O-, S-функционализированных арен- и циклогексанкарбоновых кислот: дисс. на соиск. учен. степ. доктора хим. наук. Ярославль, 2011. 280 с.
18. Литвинцев И.Ю. Процессы окисления в промышленной органической химии // Соросовский образовательный журнал. 2004. № 1. С. 24–31.
19. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / 4-е издание, перераб. и доп., под ред. В.А. Проскуракова. М.: Химия, 1988. 592 с.
20. Жидкофазное окисление *para*-ксилола воздухом в присутствии металлов переменной валентности / Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.Е. Шуляка // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 6. С. 32–39.
21. Макаров М.Е. Окисление этилбензола в присутствии кобальтового и кобальтмарганцевого катализаторов: дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. М., 2010. 122 с.
22. Haber F., Weiss J. Über die Katalyse des Hydroperoxydes // Naturwiss. 1932. Bd. 20, S. 1–7.
23. Батыгина Н.А., Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Математическая модель процесса жидкофазного окисления толуола и этилбензола с кобальтбромидным катализатором // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 3. С. 661–664.
24. Успехи химии органических перекисных соединений и автоокисления: сборник статей / под ред. Н.М. Эмануэля. М.: Химия, 1969. 495 с.
25. Бальков Б.Г., Скибида И.П., Майзус З.К. О механизме молекулярного распада гидроперекисей, катализируемого солями меди // Изв. АН СССР. Сер.хим. 1970. № 8. С. 1780–1785.
26. О механизме каталитического распада α -гидроперекиси тетралила в присутствии стеарата кобальта / И.П. Скибида, М.С. Бродский, М.Я. Гервиц, Л.А. Голдина и др. // Кинетика и катализ. 1973. Т.14. № 4. С. 885–890.
27. Кинетическая модель жидкофазного окисления *n*-ксилола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта / Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.Е. Шуляка // Технологии нефти и газа (научно-технологический журнал). 2009. № 5(64). С. 37–42
28. Эмануэль Н.М., Гал Д. Окисление этилбензола / отв. ред. И.В. Березин. М.: Наука, 1984. 376 с.
29. Кружковская Н.В. Кинетика и механизм окисления этилбензола в присутствии марганцевого катализатора: дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. М., 1997. 152 с.
30. Жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха в присутствии смешанного кобальтмарганцевого катализатора / Т.В. Бухаркина, С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, М.Е. Макаров // Технологии нефти и газа (научно-технологический журнал). 2010. № 3 (68). С. 28–34.

UDC 542.943-92:542.973:547.024:547.534.2:547.584

PRODUCTION OF AROMATIC ACIDS BY LIQUID-PHASE OXIDATION OF HYDROCARBONS

*T.V. Bukharkina¹, S.V. Verzhichinskaya¹, A.G. Fedyushkina¹,
Yu.A. Belousov², Yu.A. Borisov²*

The industrial production of terephthalic acid from *p*-xylene obtained by refining oil or deep processing of associated petroleum gas is considered. The process of liquid-phase oxidation of *p*-xylene catalyzed by cobalt (II) stearate in the environment of the starting substances with atmospheric oxygen is studied. The material balance of the process is calculated. Research work with variable the initial amount of catalyst and the final product additive is carried out. The new regularities of liquid-phase oxidation are identified. A kinetic model of the liquid-phase oxidation of *p*-xylene which adequately describes the behavior of process participants is developed.

Keywords: liquid-phase oxidation, *p*-xylene, terephthalic acid, kinetic modeling

About the authors

Tatyana Vladimirovna Bukharkina,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Chemical Technology of Carbon Materials

Svetlana Vladimirovna Verzhichinskaya,

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Associate Professor of the Department of Chemical Technology of Carbon Materials

Anna Genrikhovna Fedyushkina,

the second year full-day times student the Department of Chemical Technology of Carbon Materials

Yuri Anatolyevich Belousov,

Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Laboratory of Reaction Mechanisms

Yuri Andreevich Borisov,

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher Laboratory of Reaction Mechanisms

References

- Method of manufacturing polyoxadiazole fiber or thread: pat. RU 2213814 C2, D 01 F 6/74 / R.A. Makarova (RU), N.S. Markov (BY), A.A. Jakobuk (BY). – №2000133006/4; application published 27.11.2002; date of publication 10.10.2003. 15 p.
- Polymer composition containing dint as a softener: pat. WO 2012/069278 A1, B32B 5/22 / H.G. Becker (DE), M. Grass (DE). – PCT/EP2011/069013; 28.10.2011; 31.05.2012. 65 s.
- Zakoshansky V.M.* Phenol and acetone. Analysis of technology, kinetics and mechanism of the main reactions. SPb.: Chempublishing, 2009. 608 p.
- Ovchinnikov V.I., Nazimok V.F., Simonova T.A.* Production of terephthalic acid and its dimethyl ester. M.: Chemistry, 2009. 232 p.
- Crude terephthalic acid composition and production process thereof: pat. WO 2006/028818 A1, C07C 63/26 / A.G. Wonders (US), T.Y. Lightfoot (US), T.E. Woodruff (US) et al. – PCT/US2005/030857; 29.08.2005; 16.03.2006. 162 p.
- Method of extraction of the unreacted xylene from the acetic acid at production of the terephthalic or isophthalic acid (versions): pat. RU 2311403 C1, C07C 51/265 / Khara Noriaki (JP), Ito Khirojuki (JP), Jamazaki Khatsutaro (JP). – № 2005127364/04; application published 10.03.2007; date of publication 27.11.2007, Bull. № 33. 24 p.
- Process for methane conversion: pat. WO 2010/104762 A1, C07C 2/76 / L.L. Laccino (US), S.E. Silverberg (US), J.R. Lattner (US) et al. – PCT/US2010/026402; 05.03.2010; 16.09.2010. 52 p.
- Aromatization of non-aromatic hydrocarbon: pat. WO 2017/052854 A1, B01J 29/064 / D.W. Maher (US), R.D. Denton (US), J.A. Valencia (US) P.F. Keusen Kothen (US). – PCT/US2016/047530; 18.08.2016; 30.03.2017. 53 p.
- Method for complex progressing of gaseous carbon-containing material (versions): pat. RU 2473663 C2, C10G 2/00 / V.M. Mysov (RU), V.P. Lukashov (RU), V.V. Fomin (RU) et al. - №2011116824/04; application published 10.11.2012, Bull. №31; date of publication 27.01.2013, Bull. №3. 30 p.
- Dolinsky S.E.* Cost-effective technologies for deep processing of associated petroleum gas // Russian chemical journal. 2010. V. 54. № 5. P. 45–61.
- Four generation technology of synthetic liquid fuels based Fischer-Tropsch synthesis (historical review)/B.Z. Mordkovich, L.V. Sineva, E.V. Kulchakovskaya, E.Yu. Asalieva // Catalysis in the oil refining industry. 2015. V. 15. № 5. P. 23–45.
- Denisov E.T., Emanuel N.M.* Catalysis of metal salts of variable valency in liquid-phase oxidation reactions. M.: Success of chemistry, 1960. 1431 p.
- Catalysts based on complexes of transition metals: examples are actual problems and their effective solutions: tutorial / comp. V.S. Tkach, D.S. Suslov Irkutsk: ISU, 2011. 148 p.
- Obukhova T.A., Mironov G.S.* Liquid-phase homogeneous oxidation of aromatic hydrocarbons in polar solvents in the presence of metals of variable valency // University News. Chemistry and chemical technology. 1991. V. 34. № 10. P. 3–13.
- Polyansky N.G.* Analytical chemistry of bromine. M.: Science, 1980. 244 p.
- Gavrilenko N.D. Study of the kinetics of the interaction of Co³⁺ and Mn³⁺ with toluene, benzyl alcohol and acetophenone in acetic acid in the presence of sodium bromide: дисс. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. М., 1976. 124 с.
- Krasnikov S.V. Synthesis and properties of cycloalkyl – N-, O-, S- functionalized arene- and cyclohexanecarboxylic acids: diss. for the degree of Doctor of Chemical Sciences. Yaroslavl, 2011. 280 p.
- Litvintsev I.Yu.* Oxidation processes in industrial organic chemistry // Soros Educational Journal. 2004. № 1. P. 24–31;
- Lebedev N.N.* Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis / 4-th edition, rev. and enlar., edited by V.A. Proskuryakova. M.: Chemistry, 1988. 592 p.
- Liquid-phase oxidation of *para*-xylene by air in the presence of metals of variable valency / T.V. Bukharkina, S.V. Verzhichinskaya, N.G. Digurov, S.E. Shulyaka // Chemical industry today. 2013. № 6. P. 32–39.
- Makarov M.E.* Oxidation of ethylbenzene in the presence of cobalt and cobalt-manganese catalysts: diss. for the degree of Candidate of Chemical Sciences. M., 2010. 122 p.
- Haber F., Weiss J.* Über die Katalyse des Hydroperoxydes // Naturwiss. 1932. Bd. 20, S. 1–7.
- Batygina N.A., Bukharkina T.V., Digurov N.G.* A mathematical model of the process of liquid-phase oxidation of toluene and ethylbenzene with cobalt bromide catalysts // Kinetics and Catalysis. 1980. V. 21. № 3. P. 661–664.
- Advances in the chemistry of organic peroxides and autooxidation: a collection of articles / ed. by N.M. Emanuel. M.: Chemistry, 1969. 495 c.
- Balkov B.G., Skibida I.P., Mayzus Z.K.* On the mechanism of molecular decomposition of hydroperoxides catalyzed by copper salts // News of the USSR Academy of Sciences chem. ser. 1970. № 8. P. 1780–1785.
- About the mechanism of catalytic decomposition of tetralyl α -hydroperoxide in the presence of cobalt stearate / I.P. Skibida, M.S. Brodsky, M.Ya. Gervits, L.A. Goldina et al. // Kinetics and Catalysis. 1973. V.14. № 4. P. 885–890.
- Kinetic model of liquid-phase oxidation of *p*-xylene with atmospheric oxygen in the presence of cobalt stearate / T.V. Bukharkina, S.V. Verzhichinskaya, N.G. Digurov, S.E. Shulyaka // Technologies of oil and gas (scientific and technological journal). 2009. № 5(64). P. 37–42.
- Emanuel N.M., Gal D.* Oxidation of ethylbenzene / ed. ed. I.V. Berezin. M.: Science, 1984. 376 p.
- Krukovskaya N.V.* Kinetics and mechanism of oxidation of ethylbenzene in the presence of a manganese catalyst: diss. for the degree of Candidate of Chemical Sciences. M., 1997. 152 p.
- Liquid-phase oxidation of ethylbenzene with atmospheric oxygen in the presence of a mixed cobalt-manganese catalyst / T.V. Bukharkina, S.V. Verzhichinskaya, N.G. Digurov, M.E. Makarov // Oil and gas technologies (scientific and technological journal). 2010. № 3 (68). P. 28–34.

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
9, Miusskaya square, Moscow, RF, 125047

² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences
28, Vavilova street, Moscow, GSP-1, RF, 119991

ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕКТИФИКАЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ СО СВЯЗАННЫМИ ПОТОКАМИ

А.В. Тимошенко, Е.А. Анохина, С.О. Кочарян, Д.Г. Рудаков

МИРЭА – Российский технологический университет¹

Сведения об авторах

Андрей Всеволодович Тимошенко, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры
Елена Анатольевна Анохина, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры
Сергея Оганнесович Кочарян, ведущий специалист по проектированию
Данила Григорьевич Рудаков, кандидат технических наук, доцент

Ректификация многокомпонентных смесей является одним из наиболее распространенных процессов разделения органических веществ и широко используется в промышленности органического синтеза, нефтехимии, нефте- и газопереработке. Процесс характеризуется значительными капитальными затратами, высокой энергоемкостью и низким коэффициентом полезного действия. Термодинамически необратимый характер ректификации приводит к тому, что его показатели, в том числе удельное энергопотребление, зависят от пути проведения процесса. В качестве такового можно рассматривать как траекторию ректификации (изменение концентрационных профилей по высоте аппарата), так и саму технологическую схему [1].

Графы траекторий ректификации построить достаточно просто, поскольку сам объект состоит из элементов нулевой (точки) и единичной (линии) размерности. Тогда точкам стыковки траекторий, целевым и промежуточным фракциям, можно поставить в соответствие вершины графа, а линиями (траекториям) – ребра. На рис. 1 представлен качественный ход траекторий ректификации для различных технологических вариантов организации процесса. Траекториям на рис. 1 можно поставить в соответствие графы траекторий ректификации и графы технологических схем (рис. 2), которые, как видно, достаточно близки. Отличием является то, что для технологических схем, которые состоят из нескольких колонн, граф траекторий ректификации является несвязным (рис. 2а). Он представляет собой объединение нескольких изолированных подграфов, отражающих разделение в отдельных аппаратах. Эти отдельные составляющие не упорядочены и, следовательно, не дают возможности даже определить, какую последовательность разделения обеспечивает схема, в какую точку подается исходный состав и т.п. Простым до-

Представлен обзор современного состояния технологий ректификации, основанных на применении комплексов с полностью и частично связанными потоками. Приведены данные по энергоэффективности комплексов.

Ключевые слова: ректификация, комплексы, энергосбережение, сложные колонны, теплоинтеграция

бавлением ориентированного ребра графы траекторий ректификации превращаются в графы схем ректификации, которые уже полностью отражают технологическую схему ректификации в соответствии с процедурами, описанными в работах [2, 3].

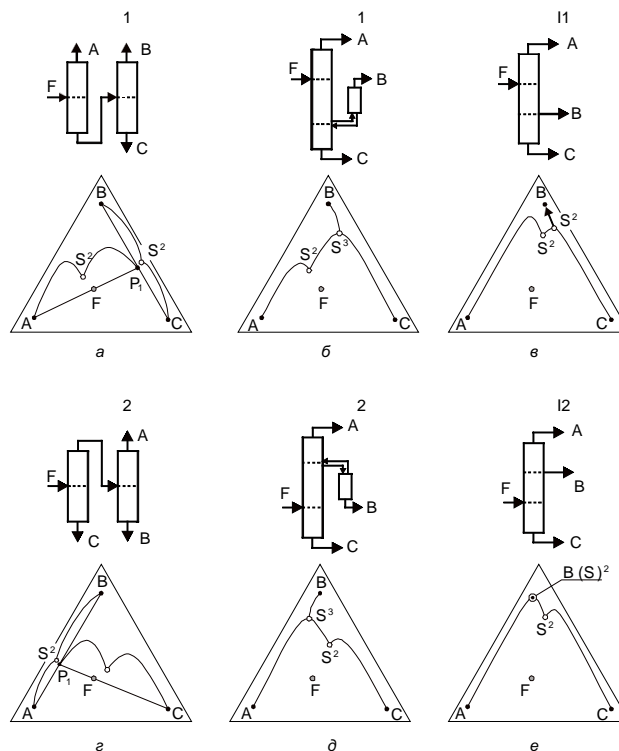


Рис. 1. Траектории ректификации (по жидкой фазе) для различных случаев организации разделения. А, В, С – продукты; P1 – промежуточный продукт; F – точка питания; точки стыковки траекторий: S² – двух секций; S³ – трех секций колонны; → – нода жидкость – пар, соединяющая состав жидкости на тарелке БО и состав парофазного БО

¹ МИРЭА – Российский технологический университет
119454, Москва, Проспект Вернадского, 78

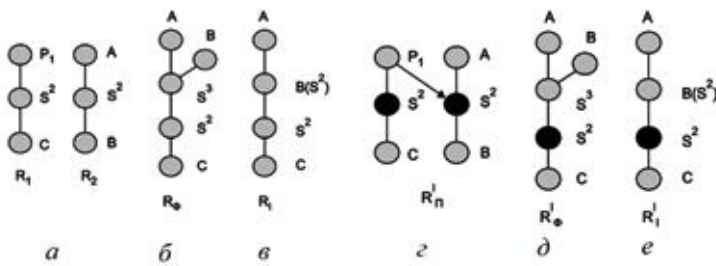


Рис. 2. Графы траекторий ректификации: а – в простых, б, в – в сложных колоннах и графы технологических схем г, д, е, отражающие варианты разделения, представленные на рис. 1 г, д, е соответственно

Одним из основных направлений энергосбережения при ректификации является ее приближение к гипотетическому термодинамически обратимому процессу. Такой подход реализуется в виде комплексов с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (FTCDS) и был впервые предложен отечественными исследователями [4]. Пример такого комплекса приведен на рис. 3.

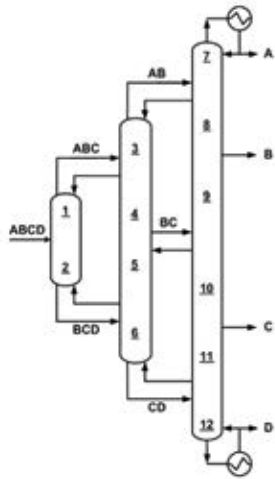


Рис. 3. Сложная колонна, соответствующая системе с полностью связанными тепловыми и материальными потоками (FTCDS) для разделения четырехкомпонентной смеси

Идея создания реальных ректификационных установок, по структуре соответствующих обратимой ректификации, принадлежит российским ученым, среди которых особо необходимо отметить Ф.Б. Петлюка, Л.А. Серафимова и В. М. Платонова [2,14,15]. Основопологающей идеей в таких системах является отказ от традиционных простых двухсекционных колонн и переход к принципиально иной схеме разделения.

Промежуточными вариантами по термодинамической эффективности между классической ректификацией и FTCDS служат технологические схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). FTCDS полностью, а PTCDS частично обеспечивают теплоинтеграцию и исключают термодинамически вредные процессы смешения потоков.

Причиной термодинамических потерь при обычной ректификации в простой колонне являются необратимые процессы смешения в зонах питания и на каждой тарелке (уровне), а также конечные движущие силы процесса. Наличие конечных движущих сил можно отнести к «полезной» необратимости, поскольку именно за их счет возможно осуществление процесса

при конечных размерах колонны и конечном времени. Процессы необратимого смешения, напротив, можно отнести к «вредной» необратимости, которая приводит к увеличению производства энтропии и снижению термодинамической эффективности ректификации [14].

Существование множества вариантов технологических схем обусловлено термодинамической необратимостью процесса ректификации. Если осуществить обратимую ректификацию в адиабатическом варианте, то от всего множества технологических схем остается единственный вариант. Основные идеи обратимой ректификации были использованы при создании ректификационных схем разделения со связанными тепловыми и материальными потоками [4, 12].

Используя некоторые особенности, реальную ректификацию можно приблизить к обратимому процессу. Например, путем осуществления промежуточного подвода тепла и холода по высоте колонны [13]. Можно также использовать разделение с полностью распределенными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью. В этом случае имеется ряд вариантов технической организации процесса, представляющих собой топологические инварианты [2, 14, 15]. Они характеризуются тем, что в каждой секции исчерпывается не более одного компонента, и имеют следующие принципиальные особенности:

1. общее число секций для разделения n -компонентной смеси равно $n(n-1)$ вместо $(2n-1)$, как в обычной схеме;
2. достаточно иметь только один дефлегматор и один кипятильник независимо от числа разделяемых компонентов;
3. ключевыми компонентами являются два крайних по летучести компонента;
4. в продуктовой колонне получается n продуктов заданной чистоты.

В термодинамическом отношении рассматриваемый способ разделения характеризуется наличием только «полезных» термодинамических потерь при массопередаче на каждой тарелке [12, 14]. Термодинамические потери при смешении потоков в районе питания и на концах колонн отсутствуют. Таким образом, в реальном процессе можно использовать только две особенности обратимой ректификации:

1. промежуточный подвод и отвод тепла по высоте колонны;
2. разделение с полностью распределенными между кубом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью.

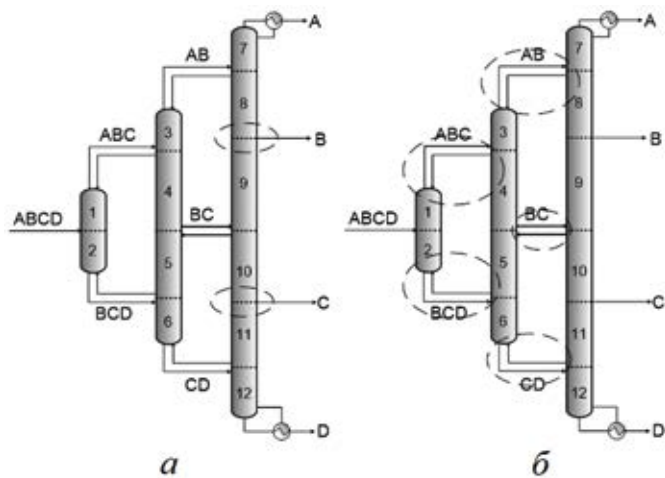
В первом случае требуется переход от классической адиабатической ректификации к неадиабатическому аппарату. Во втором случае для исключения процесса необратимого смешения в зоне питания требуется обеспечить коллинеарность балансовой прямой и ноды жидкость-пар в точке питания. Такой подход приводит к комплексам, которые относятся к классу схем с обратимым смешением потоков. Промежуточное положение между обычными схемами ректификации и комплексами с полностью связанными тепловыми потоками занимают комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками (PTCDS). К ним относят колонны с боковыми отпарными или укрепляющими секциями, префракционаторами, а также другие конструктивные решения. Для PTCDS число теплообменных аппаратов J может лежать в интервале $2 \leq J \leq 2(s-1)$, где s – число конечных продуктовых фракций.

Исключение процесса необратимого смешения в зоне питания возможно только при условии полного совпадения концен-

традиционных параметров исходной смеси и состава на тарелке с учетом их агрегатного состояния. Для ректификации многокомпонентных смесей это реализуется только при условии коллинеарности линии материального баланса и ноды жидкость-пар в точке питания. В обычных ректификационных колоннах при четком разделении такого совпадения добиться невозможно. Исключением является случай S-образности траектории ректификации [16]. Решить задачу можно только путем организации процесса нечеткого разделения с полностью распределенными между кубовым продуктом и дистиллятом компонентами с промежуточной относительной летучестью.

Термодинамические преимущества такого способа разделения обусловлены отсутствием термодинамических потерь при смешении потоков, а также термодинамических потерь при подводе и отводе тепла во всех точках вывода промежуточных по летучести продуктов. Движущие силы процесса массообмена в этом случае распределены по высоте колонны значительно более равномерно, чем при обычном способе ректификации. Все это приводит к значительному снижению термодинамической работы разделения и энергозатрат.

Однако комплексы с обратимым смешением потоков имеют существенный недостаток: с увеличением числа разделяемых компонентов резко возрастает число секций. Например, при $n = 5$ число секций равно 20 вместо 8 в обычной схеме. Комплексы с обратимым смешением потоков являются частным случаем более широкого класса ректификационных комплексов со связанными тепловыми потоками. Основное представление о зонах термического связывания можно получить из рис. 4.



A, B, C, D – компоненты смеси

Рис. 4. Зоны теплоинтеграции (а) и термического связывания (б) в комплексе FTCDS, комплекс со связанными тепловыми потоками

Характерными особенностями таких схем является то, что промежуточные по летучести продукты выделяются во внутренних точках схемы (точках, связанных с двумя различными секциями), и тепловые потоки всех колонн связаны между собой. При этом в каждой двухсекционной колонне ключевыми не обязательно являются крайние по летучести компоненты. В целом комплексы с обратимым смешением потоков и со связанными тепловыми потоками позволяют существенно снизить энергетические затраты на разделение за счет приближения их к процессу обратимой ректификации. В каждом конкретном случае этот выигрыш зависит от состава разделяемой смеси и соотношения относительных летучестей разделяемых компонентов.

Достаточно продолжительное время считалось, что управление такими сложными колоннами представляет практически не-

преодолимое препятствие. Однако в настоящее время проблемы управления решены, а такого рода комплексы применяются в виде колонн с перегородками (DWC), которые будут рассмотрены далее.

Создание в конце прошлого века концепции «термодинамически эквивалентных конфигураций» [17] и дальнейшее ее развитие в работах [18-20] позволило предложить более управляемые FTCDS. Вместе с развитием методов контроля и управления технологическими процессами это создало предпосылки для более активного внедрения в промышленную практику таких энергосберегающих решений. Термодинамически эквивалентные конфигурации фактически различаются только распределением секций комплекса между реальными колоннами (рис. 5). Однако для этого набора технологических схем характерно, что контроль и управление схемами 2 и 4 существенно легче, чем первой и третьей [20].

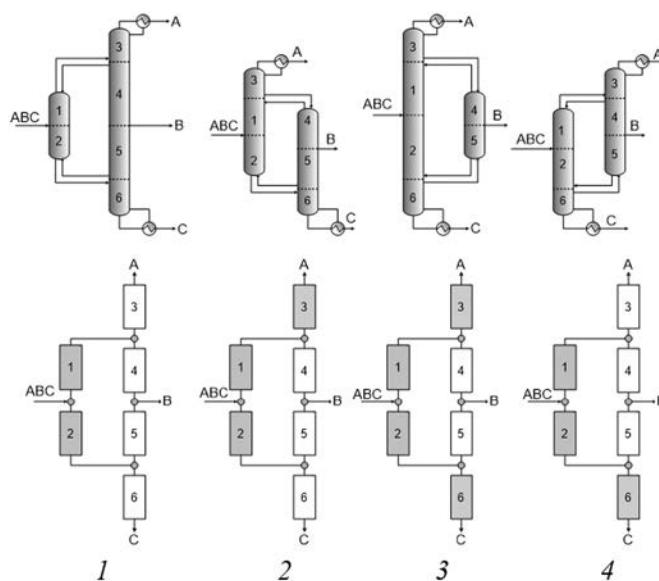


Рис. 5. Термодинамически эквивалентные структуры комплексов FTCDS для ректификации трехкомпонентных смесей

В рамках идеи термодинамически эквивалентных схем проводится ряд исследований, направленных на сопоставление их по термодинамической и энергетической эффективности. В частности, в работе [21] проведено сопоставление 6 альтернативных FTCDS схем (рис. 6) для разделения трехкомпонентной смеси н-пентан(40%)-н-гексан(20%)-н-гептан(40%). Следует отметить, что действительно полностью эквивалентными FTCDS по структуре потоков пара и жидкости, числу кипятильников и конденсаторов, зон обратимого смешения потоков являются только схемы PU-V и PU-L. Остальные представляют собой некоторые переходные структуры от схем с обратимым смешением потоков к комплексам FTCDS. Такой переход показан, в частности, авторами [22]. Ясно, что такого типа системы разделения имеют право на существование, они, видимо, могут обеспечить лучшую управляемость за счет снижения числа паровых и возвратных потоков между колоннами комплекса [17,23], однако называть их термодинамически эквивалентными не совсем верно.

Это, собственно, и подтверждается рассматриваемым исследованием [21], как будет видно из дальнейшего анализа работы. В качестве критерия термодинамической эффективности η авторы используют отношение минимальной работы разделения к общей работе разделения. В табл. 1 представлены полученные в работе данные по энергетической и термодинамической эффек-

тивности рассмотренных схем. Видно, что энергозатраты на разделение для промежуточных структур в ряде случаев (PU-V, RV) незначительно отличаются от традиционного комплекса FTCDS (схема 1 на рис.5). По термодинамической эффективности 5 из 6 предложенных структур хуже, чем традиционный FTCDS. С одной стороны, полученные авторами результаты подтверждают, тот факт, что повышение термодинамической эффективности не всегда влечет за собой снижение затрат на разделение. Например, схема RL, худшая по термодинамическому критерию, имеет и максимальное энергопотребление, схема FTCDS, имеющая минимальные энергозатраты на разделение, не является лучшей по термодинамическим параметрам, поскольку лучшим показателем обладает схема PU-V. С другой стороны, полученные результаты вызывают некоторые сомнения, поскольку, если варианты PU-V и PU-L полностью идентичны по структуре

потоков FTCDS и друг другу, то и термодинамическая эффективность и паропроизводительность и энергопотребление должны быть одинаковыми.

В работе [24] предлагается с целью улучшения управляемости комплексами ректификации сократить число паровых связей между колоннами. При разделении трехкомпонентных смесей это требует модификации FTCDS добавлением кипятильника или конденсатора (рис.7). При увеличении числа продуктовых фракций появляется возможность исключения некоторых паровых связей комплекса не только по дистилляту или кубовому продукту первой колонны комплекса FTCDS, но и по боковым отборам без добавления дополнительного теплообменного оборудования путем исключения из термического связывания ВС парового потока (рис. 8).

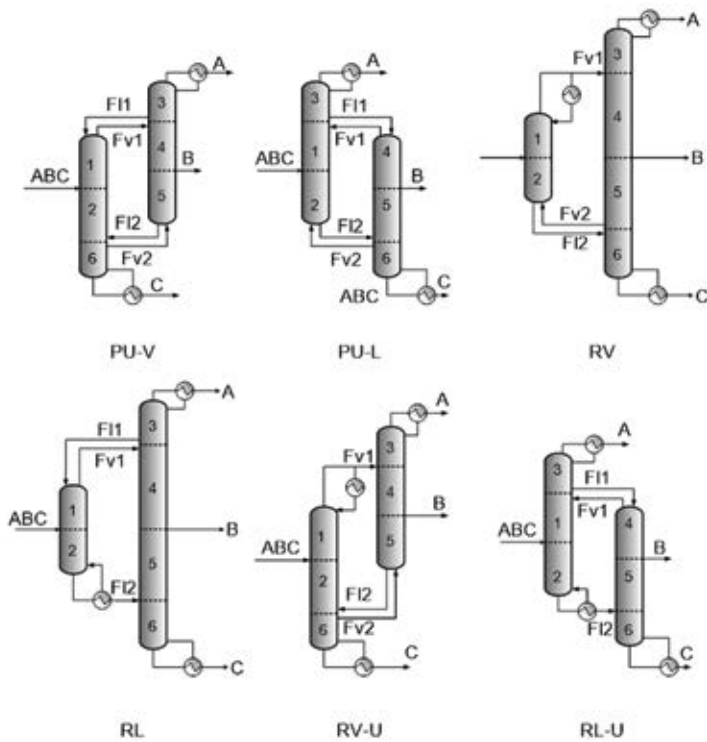


Рис. 6. Технологические схемы со связанными потоками, исследованные в [21].
А-н-пентан, В-н-гексан, С-н-гептан

Схема	Суммарная нагрузка на кипятильники, кВт	Термодинамическая эффективность, η%
1*	604.9	31.82
PU-L**	626.3	30.57
PU-V**	607.3	32.31
RL**	702.4	29.24
RV**	607.7	31.55
RL-U**	697.5	29.16
RV-U**	627.8	30.86

Примечание: *по рис. 5; ** по рис. 6

Таблица 1. Сопоставительные данные по термодинамической и энергетической эффективности схем, рассмотренных в [21]

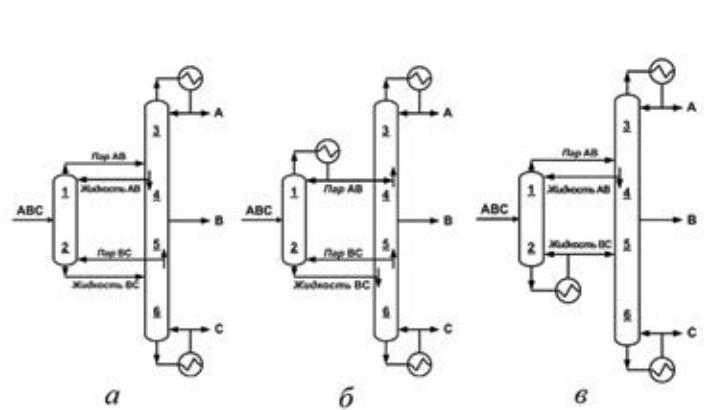


Рис. 7. Комплекс FTCDS для разделения трехкомпонентной смеси (а) и его образ с редуцированной по пару связью (б, в)

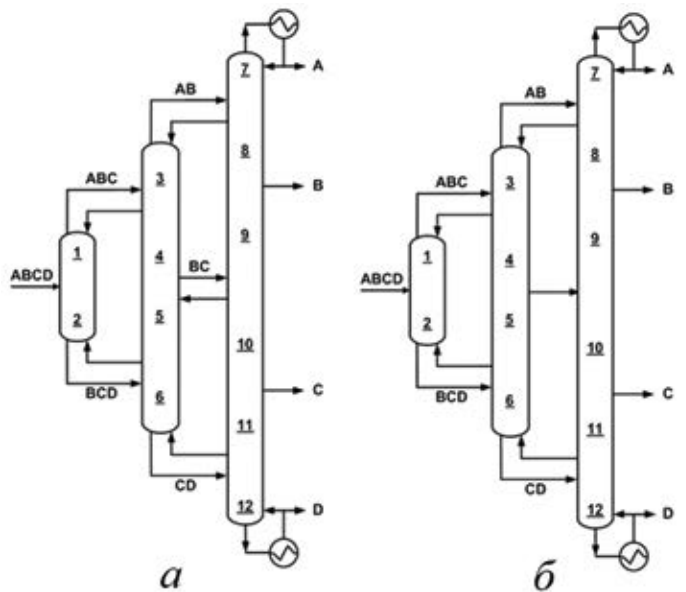


Рис. 8. Комплекс FTCDS для разделения четырехкомпонентной смеси (а) и его образ с редуцированной по пару связью BC (б)

Очевидно, что такой подход может быть реализован только при числе продуктовых фракций не менее четырех, и это существенно сужает область его применения.

Достаточно длительное время для моделирования и оценки экономической и энергетической эффективности FTCDS использовали алгоритмы Фенске-Андервуда, однако в последние годы все активнее исследователей привлекают строгие методы расчета и оптимизации этих комплексов [25]. Это дает возможность более точно оценить практическую значимость того или иного решения и особенно важно для случаев «перераспределения» секций между реальными аппаратами, поскольку приближенные методы не дают возможности оценить разницу в энергопотреблении.

В частности, авторами [26] показано, что при разделении смеси углеводородов этилена (1,28%), пропилена (7,6%), пропана (23,12%), изобутана (14,43%), бутена-1 (26,83%), н-бутана (4,09%), изопентана (9,4%), н-пентана (10,08%), н-гексана (3,17%) мол. системы DWC и FTCDS потребляют на 20%, а система с предфракционатором на 19% меньше, чем система, работающая по первому заданному разделению. Подробное исследование возможности модернизации системы разделения C4-C6+ фракции углеводородов с небольшой примесью пропана проведено в [27]. Рассмотрено несколько вариантов технических решений, в том числе путем замены системы колонн, работающих по первому заданному разделению, на сочетание депропанизера и комплекса с обратимым смешением потоков или использование для ректификации бутан-пентановой фракции колонны с перегородкой (DWC). Авторы делают вывод о необходимости осторожно подходить к выбору технического решения, делая выбор между DWC и системами со связанными потоками, поскольку в ряде случаев по экономическим параметрам, особенно при реконструкции производств [28], последние могут оказаться более экономически эффективными.

Достаточно интересны результаты исследований авторов [21], которые, пользуясь алгоритмами, разработанными в [29], провели сравнение термодинамически эквивалентных технологических схем FTCDS для разделения трехкомпонентной смеси н-пентана (40%), н-гексана (20%) и н-гептана (40%) по термодинамической и энергетической эффективности. Установлено, что классический комплекс FTCDS потребляет энергии меньше и характеризуется большей термодинамической эффективностью, чем его «термодинамически эквивалентные» аналоги. Более того, некоторые из аналогов потребовали для разделения затрат энергии на 16% больше, несмотря на то, что их термодинамические показатели достаточно близки. Это еще раз подтверждает тот факт, что высокая термодинамическая эффективность не всегда обеспечивает значительное энергосбережение. В [30] предлагается использовать комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками в технологических, связанных с переработкой нефти. В частности, авторы предлагают заменить традиционные схемы из простых ректификационных колонн в процессе выделения ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) из продуктов риформинга на технологические комплексы, содержащие FTCDS (рисунк 9). В своих расчетах они показали, что энергозатраты при этом снизятся на 13%, а капитальные затраты на 4%, что немаловажно при высокой производительности таких производств. В [31] авторы продолжили свои исследования, в результате они предложили новый вариант организации процесса разделения бензола, толуола и ксилолов в комплексе со связанными тепловыми и материальными потоками (рисунк 9). Структура комплекса, представленная на рисунке 9б, обычно называется «сателлитной» или «распростра-

ненной» (extended), а структуры, на рисунке 9а – «классическими». Полученная схема обеспечивает до 29% экономии энергии на проведение разделения по сравнению с ранее предложенным вариантом (рисунк 5а). Кроме того, авторы предлагают использовать аналогичные комплексы при разделении этана, пропана и бутана. Это позволяет снизить энергозатраты на разделение на 23% по сравнению с традиционной технологической схемой, состоящей из простых колонн. Исследована и возможность применения «сателлитной» структуры с несколько иной организацией потоков для ректификации бензол-толуол-ксилольной фракции, и установлено, что при этом достигается требуемая чистота продуктовых потоков и экономия энергии на 9,7% по сравнению с традиционной трехколонной схемой [32].

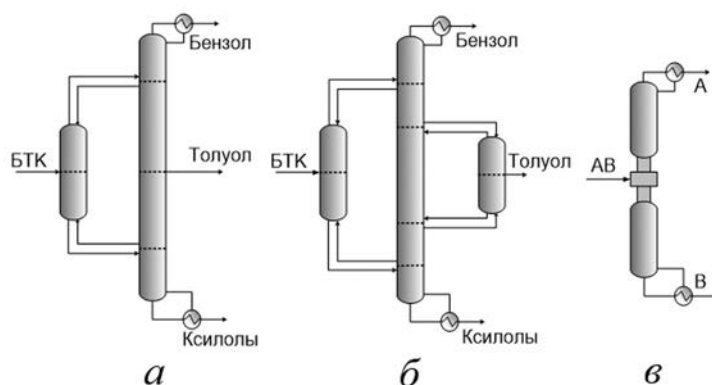


Рис. 9. Комплексы для разделения смеси бензол-толуол-ксилолы (а,б) и ректификационная колонна, разбитая на секции (в)

Авторами [33,34] было показано, что существуют термодинамически эквивалентные варианты организации процесса, обладающие теми же свойствами, но имеющие отличную структуру от классических схем FTCDS. Это объясняется наличием в этих комплексах термических связей между колоннами (т.е. связей, включающих прямые и обратные потоки). Если же «разрезать» ректификационную колонну на уровне ввода питания, получатся две секции (рисунк 6в), которые будут соединяться между собой потоками жидкости и пара, аналогичными термическим связям между колоннами в комплексе со связанными тепловыми и материальными потоками. Исходя из этого, у комплекса появляются структурные степени свободы, число которых равно числу термических связей, т.е. $2(n-2)$. Общее число термодинамически эквивалентных вариантов становится равным $22(n-2)$. Чтобы получить все возможные варианты, авторы предлагают разбить колонны комплекса на секции. Тогда в схеме появляются «подвижные» секции – части колонны, имеющие термические связи с другими колоннами. Таким образом, перебирая положение таких секций, можно получить все возможные варианты технологических схем.

Колонны с перегородками (Dividing-Wall columns) являются одним из примеров реализации внутренней теплоинтеграции и представляют собой аппараты, которые по структуре потоков близки к схемам с полностью связанными тепловыми и материальными потоками. Впервые колонны с перегородкой (DWC) были предложены для снижения энергопотребления при ректификации еще в 1949 году [35]. При этом теоретическое обоснование снижения энергозатрат на разделение отсутствовало. Только с разработкой теории обратной ректификации и выявлением структуры комплексов FTCDS стало ясно, что эти два варианта

организации разделения многокомпонентных смесей представляют собой практически идентичные с точки зрения термодинамики, но конструктивно различающиеся технические решения.

Авторы [36], проведя подробное исследование истории создания DWC, подчеркивают, что сама идея расположения вертикальной перегородки в колонне с целью снижения затрат на разделение была предложена еще раньше. Уже в 1936 году в Голландии, а затем и в США были запатентованы такие решения. Однако эквивалентной FTCDS структуре потоков и тепла соответствует только патент 1949 года [35].

Таким образом, рассматривая DWC, нужно всегда обращать внимание на структуру потоков в этих сложных колоннах. В зависимости от требований они могут соответствовать как комплексам FTDCS, так и сложным колоннам с частично связанными тепловыми и материальными потоками, а то и выполнять совершенно иные функции. Например, получения одного продукта разного качества можно добиться, располагая перегородку в верхней части укрепляющей или в нижней части исчерпывающей секции колонны. Соответственно, в отличие систем с теплоинтеграцией потоков эти технические решения будут иметь больше теплообменного оборудования, чем простая колонна.

В настоящее время DWC являются уже достаточно распространенными техническими решениями и все больше и больше привлекают внимание промышленных корпораций. Первая колонна с перегородкой, работающая как FTCDS, была пущена в эксплуатацию в Людвигшафене (Германия) фирмой BASF. Самые крупные колонны имеют диаметр 5,2 м и высоту до 100 м. Наиболее успешным опытом реализации таких технических решений обладает фирма BASF. К 2004 году только этой компанией использовалось 30 установок, имеющих в своем составе DWC [37]. В 2009 году – уже 70 установок DWC [38], а общее число их в мире превысило 100 [39]. Значительных успехов также добилась компания Linde AG, разработавшая к настоящему времени DWC для разделения продуктов синтеза Фишера–Тропша с оценочной высотой до 107 м и диаметром 5,2 м для фирмы Sasol [40]. Следует отметить, что колонна фирмы Linde AG была первым аппаратом тарельчатого типа среди DWC, до этого все технические решения предусматривали применение регулярной насадки. Использование тарельчатых массообменных устройств в DWC позволило рассматривать их и как аппараты, пригодные для эксплуатации там, где применение насадок неэффективно или нецелесообразно по технологическим требованиям [41–46]. К настоящему времени фирма BASF уже не является единственным разработчиком колонн DWC. Очень активно в этой области работают Linde AG, Unde, UOP, а массообменные устройства разрабатывает уже не только J.Montz GmbH, но и такие известные фирмы, как Sultzer Chemtech и Koch-Glitsch.

Применение DWC приводит за счет внутренней теплоинтеграции к снижению парового потока на 10–50% по сравнению с традиционными схемами ректификации [46–48]. Кроме того, можно ожидать и некоторого снижения капитальных затрат при применении DWC, поскольку, также как и FTCDS, эти системы при максимальной теплоинтеграции имеют только один кипятильник и один конденсатор. Отметим, что применение DWC, эквивалентной FTCDS, требует увеличения числа ступеней разделения, что ведет к увеличению капитальных затрат. Таким образом, эти два фактора действуют разнонаправленно, и требуется экономическая оценка.

Если до 1996 года использовали фиксированные сварные перегородки, то в настоящее время в результате применения нефиксированных перегородок (расположение разделяющей пере-

городки может варьироваться от тарелки к тарелке или от секции к секции) удалось значительно расширить спектр применения DWC и увеличить их выпуск. В настоящее время ежегодно в строй вводятся около 5 DWC. По-прежнему лидерами в этой области является фирма BASF. Например, недавно совместно с J.Montz GmbH создана установка, позволяющая разделять в условиях глубокого вакуума смесь на 4 чистых компонента в одной колонне высотой 34 м с внутренним диаметром 3,6 м и одной «нефиксированной» перегородкой [38,48,49]. Структура таких колонн представлена на рис.10. Применение единственной перегородки для ректификации четырехкомпонентной смеси является оправданным с точки зрения упрощения конструкции и улучшения управляемости. Но с другой стороны, такой вариант не обеспечивает реализацию структуры потоков FTCDS, и по термодинамической эффективности такой процесс будет проигрывать классическому FTCDS. Поэтому расширение такого подхода на разделение смесей с числом компонентов более четырех требует дополнительной проработки.

Исследование, проведенное авторами [42], показало, что применение DWC позволяет снизить операционные затраты на 35%, инвестиции на 25%, а установка будет занимать на 40% меньше площади по сравнению с традиционными технологиями ректификации. Последнее связано с уменьшением числа вспомогательного оборудования, в частности, кипятильников, конденсаторов, промежуточных емкостей. Автор [50] приводит несколько иные данные по снижению капитальных затрат и энергопотребления установок, которые, по его оценкам, могут лежать в интервале 10–30%.

Также определенный интерес представляют и такие внеэкономические оценки DWC установок, как риск неисправностей, уровень неопределенности знаний о процессе, уровень влияния на окружающую среду. Считается, что во всех этих случаях имеется низкий уровень, что позволяет относить DWC установки к высококонкурентным технологическим решениям и по внеэкономическим критериям [50].

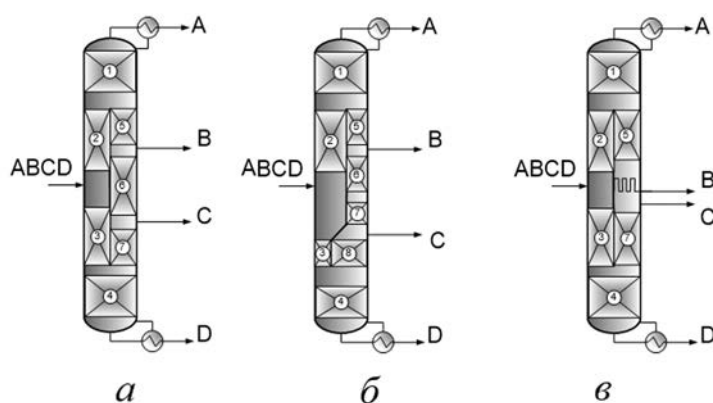


Рис. 10. Примеры структуры DWC с одной перегородкой для разделения четырехкомпонентных смесей. «Колонна Кайбеля» – (а), схема практически реализованной «колонны Кайбеля» – (б), схема колонны с вертикальной и горизонтальной перегородками – (в)

Основными проблемами, препятствующими реализации DWC в широкой промышленной практике, считались сложность управления и отсутствие опыта проектирования [44]. Эти соображения в полной мере относятся не только к DWC, но и к FTCDS, поскольку в условиях отсутствия теплообмена через перегородку данные комплексы полностью идентичны как термодинамически, так и с точки зрения величин потоков тепла, пара и жидкости.

Авторами [51] проводится сопоставление энергетической эффективности и капитальных затрат для ректификации четырехкомпонентной смеси *n*-алканов. В результате установлено, что применение как FTCDS, так и DWC нецелесообразно, если сложная колонна синтезируется путем объединения аппаратов, работающих при значительной разности давлений. Для всех случаев, когда в исходной последовательности простых колонн происходит последовательное снижение давления в аппаратах, оказалось целесообразно на первом этапе использовать простую колонну, а затем FTCDS или DWC для разделения трехкомпонентной смеси. Наибольшая экономия при переходе к FTCDS или DWC реализуется при эквимолярном составе исходной смеси. Интерес также представляют и данные по соотношению капитальных затрат на создание FTCDS и DWC. Приведенные данные свидетельствуют об относительно небольшой разнице в пользу DWC, лежащей в интервале от 0 до 10% [51].

Колонны с перегородкой могут по своей структуре соответствовать не только FTCDS процессу, но и схемам с частично связанными тепловыми и материальными потоками PTCDS. К ним относят колонны с выносными отпарными или выносными укрепляющими секциями (стриппинг-секциями). На одной колонне может устанавливаться несколько боковых секций. Такие колонны более сложны в управлении по сравнению с простыми, однако позволяют существенно снизить энергозатраты, поэтому они получили широкое применение в процессах переработки нефти. В меньшей степени такие комплексы реализуются в химической и нефтехимической промышленности.

В работе [52] было показано, что множество технологических схем из простых двухсекционных колонн содержит в себе все возможные варианты организации деления исходной смеси и, соответственно, все возможные взаимосвязи секций разделительных аппаратов. Поэтому такие последовательности могут служить основой для синтеза других множеств технологических схем необратимой ректификации зеотропных смесей. На основе этих данных авторами [4,53] предложена стратегия синтеза множества схем, состоящих из колонн с разным числом секций, основанная на трансформации графов структур схем из простых двухсекционных колонн.

Существенным отличием предложенных авторами [3,4,53] подходов к синтезу схем ректификации от традиционных комбинаторных методов является то, что структуры в различных классах эквивалентности можно рассматривать как образы и прообразы. Следовательно, такой метод синтеза может предсказывать энергетическую эффективность схем и ее преимущество при переходе от одних классов к другим. Высказано предположение, что если структура оптимальной технологической схемы, представленная в том или другом виде, сохраняет все или основные свои связи при операциях преобразования, то она порождает оптимальные решения в других классах эквивалентности [3,4,53]. Такая закономерность действительно наблюдается [54-56].

Другие подходы к синтезу технологических схем ректификации с частично связанными тепловыми и материальными потоками развиваются в работах [57-60].

Очевидно, что и процесс PTCDS можно осуществить и в колонне с перегородкой. При этом DWC будет иметь число кипяtilльников и дефлегматоров меньше, чем при обычной ректификации, но больше 2. Примеры таких технологических решений приведены в работе [61]. Можно использовать и схемы организации потоков, которые не являются аналогами ни FTCDS, ни PTCDS. Такие технические решения были запатентованы в

1984 году [62,63]. Достаточно часто по имени автора такие колонны теперь называют колонной Кайбеля (Kaibel column). Характерной особенностью такого технического решения является то, что для разделения смеси на четыре фракции используется колонна с единственной перегородкой (рис. 10а). Они не эквивалентны FTCDS и являются некоторой комбинацией PTCDS системами с боковыми отборами продуктов. Однако снижение капитальных затрат и упрощение конструкции колонны оказывается привлекательным при промышленной реализации таких объектов. Именно такая колонна была пущена в эксплуатацию в 2008 году. Она имеет диаметр 3,6 м и высоту 34 м. В соответствии с данными [38] такой аппарат имеет структуру расположения пакетов с регулярной насадкой, представленную на рис. 11б. Видно, что реальная конструкция несколько отличается от теоретической (рис. 10а). Несколько иной подход к реализации процесса ректификации четырехкомпонентных смесей в колонне с одной перегородкой предложен в работе [64]. В данном случае конструкция дополнена горизонтальной перегородкой, разделяющей секции 5 и 6 (рис. 10в). В этом случае такая колонна действительно соответствует системе PTCDS. При этом авторы предполагают, что, исключив таким способом необратимое смешение потоков, удастся повысить термодинамическую эффективность за счет теплообмена между нижней частью секции 5 и верхней частью секции 6.

В настоящее время продолжают исследования, направленные на определение оптимальных конструктивных особенностей DWC.

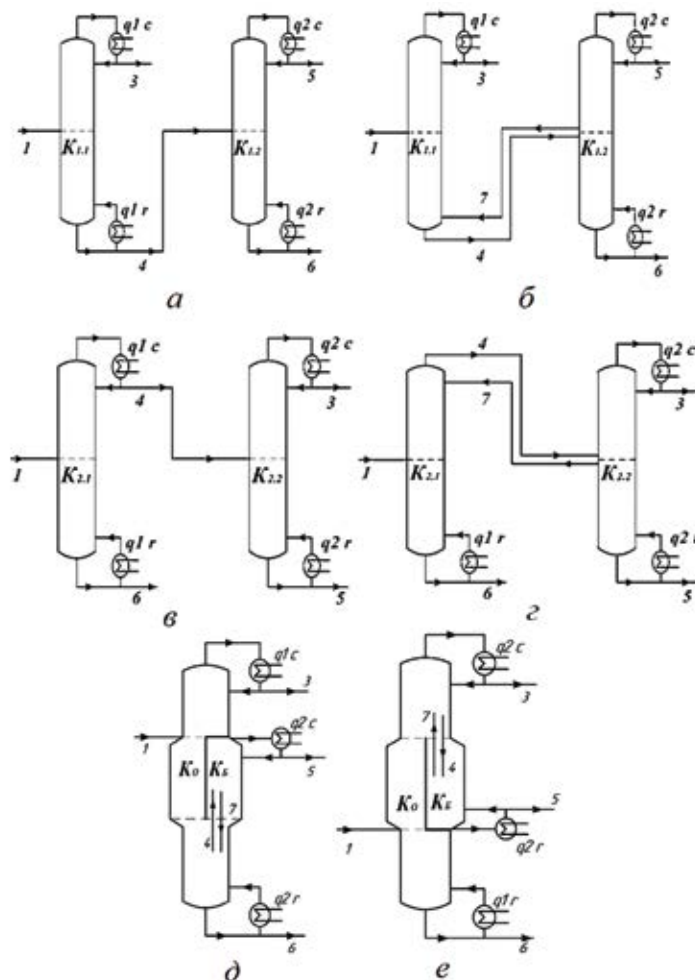


Рис. 11. Схемы из простых колонн, работающие по I заданному разделению SI – (а) и SII (в); PTCDS PI (б) и PII (г); сложная колонна с перегородкой на основе PTCDS PI (д) и PII (е)

В частности, рассмотрена эффективность применения DWC для ректификации легких парафиновых углеводородов в зависимости от агрегатного состояния исходной смеси [65]. Для сопоставления выбраны все возможные варианты (рис. 11) ректификации бутан-пентановой фракции с составом в массовых долях: пропан 0,0009; изобутан 0,2084; н-бутан 0,0521; изопентан 0,1563; н-пентан 0,4167; н-гексан 0,1656. В качестве продуктовых фракций приняты фракции изобутана, н-бутана, C_{5+} фракция.

При варьировании температуры исходного потока питания от 75 до 120°C установлено, что с повышением температуры снижаются тепловые нагрузки на кипятильники колонн (рис. 12).

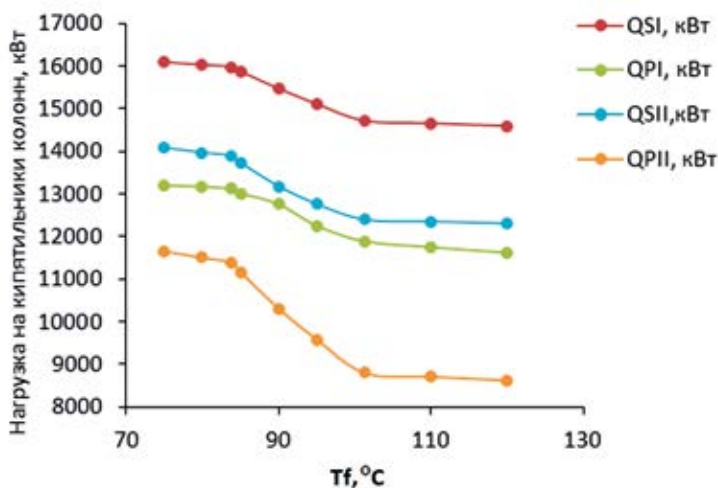


Рис. 12. Изменение нагрузок на кипятильники колонн от температуры исходного питания, S – традиционная схема, P – PTCDs/DWC, I, II – первое и второе заданные разделения, соответственно

Интересным выявленным фактом является то, что при повышении температуры питания резко, особенно с изменением агрегатного состояния, растет эффективность применения DWC (рис. 13).

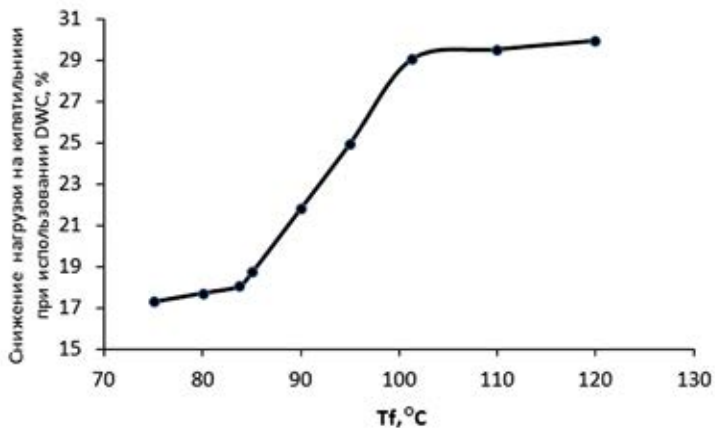


Рис. 13. Снижение нагрузок на кипятильники колонн при использовании для разделения DWC в зависимости от температуры питания

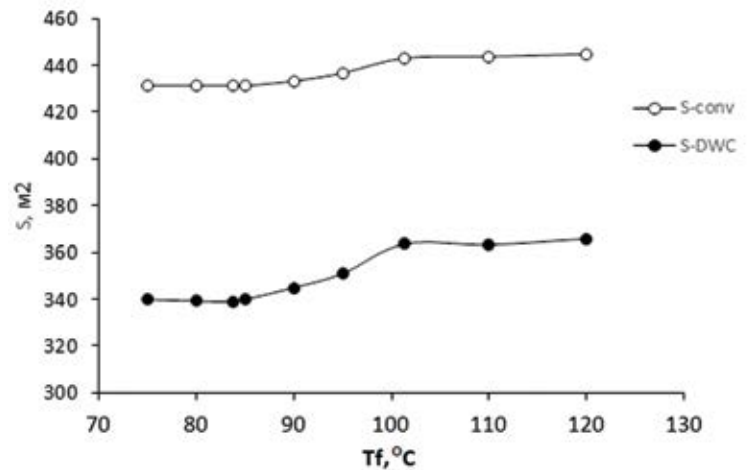


Рис. 14. Зависимость суммарной поверхности цилиндрической части обечайки без учета сепарационных пространств S от доли пара в питании, при допущении о равенстве высот секций I и IV DWC структуры PTCDs I (S-DWC) и схемы из простых двухсекционных колонн

Исходя из полученных данных, установлено, что DWC обеспечивает существенное снижение капитальных затрат (рис. 14), которое во всем исследованном интервале составляет 18–21%. Следует обратить внимание, что с ростом доли пара в питании для DWC происходит более быстрый рост металлоемкости по сравнению с традиционными технологическими схемами ректификации.

Таким образом, предложены конструкционные параметры колонн DWC для разделения фракции легких углеводородов. Выявлено, что наибольший энергетический эффект DWC обеспечивают при использовании питания в виде пара, при этом экономия энергоресурсов может достигать 30%. В условиях реального промышленного предприятия выбор агрегатного состояния питания определяется возможностью использования низкопотенциальных тепловых ресурсов. В отсутствие такой возможности для рассматриваемой смеси следует рекомендовать питание при температуре 110°C.

Также рассмотрено и разделение C_4 - C_5 фракций пиролиза [66]. Используются аналогичные технологические схемы. Показано, что использование сложных колонн дает значительную экономию тепла (от 34% до 50% в зависимости от исходного состава питания) при разделении углеводородов, полученных при пиролизе фракций различного состава.

Таким образом, к настоящему времени разработана методология синтеза схем с частично и полностью связанными тепловыми и материальными потоками, накоплен достаточный опыт их эксплуатации. Это создает благоприятные предпосылки к более широкой реализации таких комплексов в нефтехимическом и основном органическом синтезе.

Литература

1. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Буев Д.Л. Применение графов траекторий ректификации для синтеза технологических схем разделения // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. №2. С. 172–175.
2. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А. Стратегия синтеза множества схем ректификации зеотропных смесей // Химическая технология. 2001. №6. С. 36–43.
3. Тимошенко А.В., Серафимов Л.А., Паткина О.Д. Синтез оптимальных схем ректификации, состоящих из колонн с различным числом секций // Теор. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. №5. С. 485–491.
4. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Славинский Д.М. Термодинамически оптимальный способ разделения многокомпонентных смесей // Химическая промышленность. 1965. №3. С. 206–211.
5. Hausenh Verlustfreie Zerlegung. Von. Gasgemischen durch umkehrbare. Rectifikation // Z. tech. Physik. 1932. Bd. 13. № 6. S. 271–277.
6. Benedict W. Multistage separation processes // Chem. Eng. Progr. 1947. V. 43. № 2. P. 41–60.
7. Haselden G. An approach to minimum power consumption in low temperature gas separation // Trans. Instn. Chem. Engrs. London. 1958. V. 36. № 3. P. 123–132.
8. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Курсанов И.В. Расчет оптимальных ректификационных каскадов // Хим. промышленность. 1964. № 6. С. 445–453.
9. Петлюк Ф.Б. Некоторые задачи оптимизации ректификационных процессов и установок. Дисс. ... канд. техн. наук. М., 1965. 183 с.
10. Grunberg J. The reversible separation of multicomponent mixtures. В кн.: Advances in cryogenic Engineering: Proceedings of the 1957 Cryogenic Engineering conference. New york, 1960. V. 2. P. 27–38.
11. Scofield H. The reversible separation of multicomponent mixtures. В кн.: Advances in cryogenic Engineering: Proceedings of the 1957 Cryogenic Engineering conference. New york, 1960. V. 3. P. 47–57.
12. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация, теория и расчет. М.: Изд-во Химия, 1983. 304 с.
13. Andresen B., Salamon P. Optimal Distillation Using Thermodynamic Geometry // in Thermodynamics of Energy Conservation and Transport, editors A. DeVos and S. Sieniutycz, Springer Verlag. 2000. P. 319–331.
14. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. М.: Изд-во «Химия», 1965. 368 с.
15. Петлюк Ф.Б., Платонов В.М., Аветьян В.С. Оптимальные схемы ректификации многокомпонентных смесей // Хим. пром. 1966. №11. С. 65–69.
16. Серафимов Л.А., Львов С.В. К вопросу состава на тарелке питания при ректификации многокомпонентных смесей // Химия и технология топлив и масел. – 1961, №11, с.32–34
17. Agrawal, R., Fidkowski, Z.T. More operable arrangements of fully thermally coupled distillation columns // AIChE Journal. 1998. V. 44. P. 2565.
18. Agrawal R. A Method to Draw Fully Thermally Coupled Distillation Column Configuration for Multicomponent Distillation. // Chem. Eng. Res. and Des. 2000. V.78, A3. P. 454–464.
19. Caballero, J. A., & Grossmann, I. E. Thermodynamically equivalent configurations for thermally coupled distillation // AIChE Journal. 2003. V. 49. № 11. P. 2864–2884.
20. Caballero J.A., Grossman I.E. Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation system // Computers and Chem.Eng. 2004. V. 28. P. 2307.
21. Hernandez S., Segovia-Hernandez J.G., Rico-Ramirez V. Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petlyuk column for ternary mixtures // Energy (2006) v.31, № 12, 2176–2183
22. Тимошенко А.В. Синтез технологических схем ректификации с полностью связанными тепловыми и материальными потоками на основе графового подхода // Теор. основы хим. технологии. – (2004), т. 38, № 3, с. 269–272
23. Agrawal R, Fidkowski Z. New Thermally Coupled Schemes for Ternary Distillation. AIChE J 1999;45: 485–496
24. Agrawal R. Thermally coupled distillation with reduced number of intercolumn vapor transfers //AIChE Journal. 2000. V. 46. №11. P. 2198.
25. Grossmann I.E., Aguirre P.A., Bartfeld M. Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models // Comp.& Chem.Eng. 2005. V. 29. P. 1203–1215.
26. Amminudin K.A., Smith R., Thong D.Y.-C., Towler G.P. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns part 1: preliminary design and optimization methodology // Trans IChemE. 2001. V. 79, part A. №10. P. 701–715.
27. Amminudin K. A., Smith R. Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 2: Application of Dividing Wall Columns in Retrofit // Trans IChemE. 2001. V. 79, Part A.№ 10. P.716–724 .
28. Bravo J.L., Select structured packings or trays? Chem. Eng. Prog., July 1997, P. 36–40
29. Jimenes A., Ramirez N., Castro A., Hernandes S. Design and Energy Performance of Alternative Schemes for Petlyuk Distillation System // Trans Inst. Chem. Eng. 2003. V.81. P. 518–524.
30. Ju Yeong Lee, Young Han Kim, Kyu Suk Hwang Application of a fully thermally coupled distillation column for fractionation process in naphtha reforming plant // Chemical Engineering and Processing. 2004. V. 43. № 4. P. 495–501.
31. Young Han Kim A new fully thermally coupled distillation column with postfractionator // Chemical Engineering and Processing. 2006. V. 45. № 4. P. 254–263.
32. Kim Y.H., Choi D.W., Hwang K.-S. Industrial application of an extended fully thermally coupled distillation column to BTX separation in a naphtha reforming plant // Korean. J. Chem. Eng. 2003. V. 20. № 4. P. 755–761.
33. Rong B.-G., Turunen I. New heat integrated distillation configurations for Petlyuk arrangement // Chem.Eng.Res. and Design. 2006. V. 84. №A12. P. 1117–1133.
34. Rong B.-G., Turunen I. A New method for synthesis of thermodynamically equivalent structures for Petlyuk arrangement // Chem.Eng.Res. and Design. 2006. V. 84, A12. P. 1095–1116.
35. Patent No. 2,471,134 U.S. Wright, R.O. Fractionation Apparatus. 1949.
36. Stupin W.J., Lockhart F.J., Thermally coupled distillation: a case history// Chem. Eng. Progr. (1972) v.88 7 P. 1–72.

37. *Adrian, T., Schoenmakers, H. and Boll, M.* Model predictive control of integrated unit operations: Control of a divided wall column // *Chem Eng Process.* 2004. V.43. P. 347–355.
38. *Z. Olujić, M. Jydecke, A. Shilkin, G. Schuch, B. Kaibel* Equipment improvement trends in distillation // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2009. V. 48. P. 1089–1104.
39. *Parkinson G.* Dividing-wall columns find greater appeal // *Chem. Eng. Process.* 2007. V.46. P. 8–11.
40. *H. Becker, S. Godorr, H. Kreis, J. Vaughan,* Partitioned distillation columns—why, when & how, *Chem. Eng.* 108 (1) (2001) 68–74.
41. *F. Ennenbach, B. Kolbe, U. Ranke,* Divided-wall columns – a novel distillation concept, *Process Technol. Q.* (2000) (Autumn) 97–103.
42. *B. Kolbe, S. Wenzel,* Novel distillation concepts using one-shell columns, *Chem. Eng. Process.* 43 (2003) 339–346.
43. *B. Heida, G. Bohner, K. Kindler,* Consider divided-wall technology for butadiene extraction, *Hydrocarbon Processing* V.81 (2002), PP. 15-19.
44. *M.A. Schultz, D.G. Stewart, J.M. Harris, S.P. Rosenblum, M.S. Shakur, D.E. O'Brien,* Reduce costs with dividing-wall columns, *Chem. Eng. Prog.* 98 (2002) 64–71.
45. *G. Spencer, F.J. Plana Ruiz,* Consider dividing wall distillation to separate solvents, *Hydrocarbon Process.* V.84 (2005) PP. 50–54
46. *R. Agrawal, Z.T. Fidkowski,* Are thermally coupled distillation columns always thermodynamically more efficient for ternary distillations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3444–3454.
47. *Triantafyllou, C. and Smith, R.* The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns // *Trans IChemE.* 1992. V.70, Part A. P.118–132.
48. *B. Kaibel,* Dividing wall columns, under II/Distillation // in: I. Wilson, C. Poole, M. Cooke (Eds.), *Encyclopaedia of Separation Sciences*, Online Update 1, Elsevier. 2007. P. 125-133.
49. *B. Kaibel, H. Jansen, T. Rietfort, E. Zich, Z. Olujić,* Unfixed wall: the key to a breakthrough in dividing wall column technology // in: H. Kister, M. Pritchard (Eds.), *Proceedings of the Topical Distillation Conference.* AIChE, Washington DC. 2007. P. 29–41.
50. *Harmsen J.* Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation // *Chem. Eng. Process.* 2010. V. 49. P.70-73.
51. *Errico M, Tola G., Rong Ben-Guang, Demurtas D., Turunen I.* Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column // *Chemical engineering research and design.* 2009. V. 87. P. 1649–1657.
52. *Серафимов Л.А., Мозжухин А.С., Науменкова Л.Б.* Определение числа вариантов технологических схем ректификации n-компонентных смесей // *Теор. основы хим. технологии.* 1993. Т. 27. №3. С. 292–299.
53. *Тимошенко А.В., Серафимов Л.А.* Стратегия синтеза множества схем необратимой ректификации зеотропных смесей // *Теор. основы хим. технологии.* 2001. Т. 35. № 6. С. 603–609.
54. *Тимошенко А.В., Глушаченко Е.А., Осипова Т.А.* Выбор оптимальной структуры блока разделения С4–С6 углеводородов газофракционирующих установок // *Химическая промышленность.* 1999. №2. С.49–52.
55. *Кузина О.Д.* Разработка энергосберегающих технологических схем ректификации многокомпонентных зеотропных смесей органических продуктов: Дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2000. 155 с.
56. *Був Д.Л.* Разработка энергосберегающих схем ректификации, содержащих сложные колонны: Автореферат дисс. канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2002. 24 с.
57. *Ben-Guang Rong, A. Kraslawski and I. Turunen.* Synthesis of Partially Thermally Coupled Column Configuration for Multicomponent Distillations // *Europe Symposium on Computer Aided Process Engineering –13.* 2003. P. 275.
58. *Wang Kefeng, Qian Yu, Yuan Yi, Yao Pingjing.* Synthesis and optimization of heat integrated distillation systems using an improved genetic algorithm // *Computers and Chemical Engineering.* 1998. V.23. P.125–136.
59. *Henrich Frank, Bouvy Claude, Kausch Christoph, Lucas Klaus, Preuß Mike, Rudolph Günter, Roosen Peter.* Economic optimization of non-sharp separation sequences by means of evolutionary algorithms // *Computers & Chemical Engineering.* 2008. V.32. №7. P.1411–1432.
60. *An Wei-zhong, Yuan Xi-Gang* A simulated annealing-based approach to the optimal synthesis of heat-integrated distillation sequences // *Computers & Chemical Engineering.* 2009. V. 33. № 1. P. 199–212.
61. *Agrawal R.* Multicomponent Distillation Columns with Partitions and Multiple Reboilers and Condensers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V.40. PP.4258-4266.
62. *G. Kaibel,* BASF AG, EP 0 122 367 A2, 1984 (1984); Priority data DE 3302525 (1983); A distillation column, for separation of a multicomponent feed mixture into pure fractions, to obtain a top and a bottom product as well as one, two or more side products.
63. *G. Kaibel,* Distillation columns with vertical partitions, *Chem. Eng. Technol.* 10 (1987) 92–98.
64. *A.C. Christiansen, S. Skogestad, K. Lien,* Partitioned Petlyuk Arrangements for Quaternary Separations. *IChemE Symp. Ser.* 142 (1997) 745–756.
65. *Кочарян С.О., Рудаков Д.Г., Клаузнер П.С., Тимошенко А.В.* Влияние агрегатного состава питания на эффективность применения колонн с перегородками для ректификации смесей углеводородов // *Теоретические основы химической технологии,* 2019, том 53, № 6,
66. *Кочарян С.А., Рудаков Д.Г., Тимошенко А.В.* Энергетическая эффективность сложной колонны при разделении продуктов пиролиза в зависимости от состава питания // *Тонкие химические технологии.* – Т. 12. (2017), № 3. С. 33–43.

ENERGY-SAVING DISTILLATION FLOWSHEETS WITH INTERNAL HEAT INTEGRATION FOR LIGHT HYDROCARBONS SEPARATION

A.V. Timoshenko, E.A. Anokhina, S.O. Kocharyan, D.G. Rudakov

MIREA – Russian Technological University¹

About the authors

Andrey Vsevolodovich Timoshenko, DSc, professor, professor
Elena Anatolyevna Anokhina, PhD, Associate Professor, Associate Professor
Seryozha Ogannesovich Kocharyan, leading specialist in design and engineering
Danila Grigorevich Rudakov, PhD, Associate Professor

A review of modern separation technologies based on the use of distillation sequences with fully and partially thermally coupled distillation columns is presented. The energy efficiency data of the complexes for light hydrocarbons separation are considered.

Key words: distillation, complexes, energy saving, complex columns, heat integration

References

1. *Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Buev D.L.* The use of distillation trajectory graphs for the synthesis of technological separation schemes // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2004. V. 38. № 2. P. 172–175.
2. *Timoshenko A.V., Serafimov L.A.* The synthesis strategy of distillation flowsheets for zeotropic mixtures separation // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2001. №6. P. 36–43.
3. *Timoshenko A.V., Serafimov L.A., Patkina O.D.* Synthesis of optimal distillation flowsheets consisting of columns with a different number of sections // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2001. V. 35. №5. P. 485–491.
4. *Petyuk F.B., Platonov V.M., Slavinsky D.M.* Thermodynamically optimal method to separate multicomponent mixtures // *Khimicheskaya promyshlennost*. 1965. №3. P. 206–211.
5. Hausenh Verlustfreie Zerlegung. Von. Gasgemischen durch umkehrbare. Rectifikation // *Z. tech. Physik*. 1932. Bd. 13. № 6. S. 271–277.
6. *Benedict W.* Multistage separation processes // *Chem. Eng. Progr.* 1947. V. 43. № 2. P. 41–60.
7. *Haselden G.* An approach to minimum power consumption in low temperature gas separation // *Trans. Instn. Chem. Engrs*. London. 1958. V. 36. № 3. P. 123–132.
8. *Petyuk F.B., Platonov V.M., Kirsanov I.V.* Calculation of optimal distillation cascades // *Khimicheskaya promyshlennost*. 1964. № 6. P. 445–453.
9. *Petyuk F.B.* Some tasks of optimization of distillation processes and installations. Diss. ... cand. tech. of sciences. M., 1965. 183 p.
10. *Grunberg J.* The reversible separation of multicomponent mixtures. В кн.: *Advances in cryogenic Engineering: Proceedings of the 1957 Cryogenic Engineering conference*. New York, 1960. V. 2. P. 27–38.
11. *Scofield H.* The reversible separation of multicomponent mixtures. В кн.: *Advances in cryogenic Engineering: Proceedings of the 1957 Cryogenic Engineering conference*. New York, 1960. V. 3. P. 47–57.
12. *Petyuk F.B., Serafimov L.A.* Multicomponent rectification, theory and calculation. M.: Khimiya, 1983. 304 p.
13. *Andresen B., Salamon P.* Optimal Distillation Using Thermodynamic Geometry // in *Thermodynamics of Energy Conservation and Transport*, editors A. DeVos and S. Sieniutycz, Springer Verlag. 2000. P. 319–331.
14. *Platonov V.M., Bergo B.G.* Separation of multicomponent mixtures. M.: «Khimiya», 1965. 368 p.
15. *Petyuk F.B., Platonov V.M., Avetyan V.S.* Optimal distillation schemes for multicomponent mixtures separation // *Khimicheskaya promyshlennost*. 1966. №11. P. 65–69.
16. *Serafimov L.A., Lvov S.V.* On the issue of composition on a feed stage during distillation of multicomponent mixtures // *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. – 1961, №11, P. 32–34
17. *Agrawal, R., Fidkowski, Z.T.* More operable arrangements of fully thermally coupled distillation columns // *AIChE Journal*. 1998. V. 44. P. 2565.
18. *Agrawal R.* A Method to Draw Fully Thermally Coupled Distillation Column Configuration for Multicomponent Distillation. // *Chem. Eng. Res. and Des.* 2000. V.78, A3. P.454–464.
19. *Caballero, J.A., & Grossmann, I.E.* Thermodynamically equivalent configurations for thermally coupled distillation // *AIChE Journal*. 2003. V. 49. № 11. P. 2864–2884.
20. *Caballero J.A., Grossman I.E.* Design of distillation sequences: from conventional to fully thermally coupled distillation system // *Computers and Chem.Eng.* 2004. V. 28. P. 2307.
21. *Hernandez S., Segovia-Hernandez J.G., Rico-Ramirez V.* Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petyuk column for ternary mixtures // *Energy* (2006) v.31, N12, 2176–2183
22. *Timoshenko A.V.* Synthesis of distillation flowsheets with fully coupled heat and material flows based on the graph approach // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 2004. V. 38, №3. P.269–272
23. *Agrawal R, Fidkowski Z.* New Thermally Coupled Schemes for Ternary Distillation. *AIChE J* 1999;45:485–496
24. *Agrawal R.* Thermally coupled distillation with reduced number of intercolumn vapor transfers // *AIChE Journal*. 2000. V. 46. №11. P. 2198.
25. *Grossmann I.E., Aguirre P.A., Bartfeld M.* Optimal synthesis of complex distillation columns using rigorous models // *Comp.& Chem.Eng.* 2005. V. 29. P. 1203–1215.
26. *Amminudin K.A., Smith R., Thong D. Y.-C., Towler G.P.* Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns part 1: preliminary design and optimization methodology // *Trans IChemE*. 2001. V. 79, part A. №10. P. 701–715.
27. *Amminudin K. A., Smith R.* Design and optimization of fully thermally coupled distillation columns. Part 2: Application of Dividing Wall Columns in Retrofit // *Trans IChemE*. 2001. V. 79, Part A. № 10. P.716–724 .
28. *Bravo J.L.,* Select structured packings or trays? *Chem. Eng. Prog.*, July 1997, P. 36–40

¹ MIREA – Russian Technological University
78, Vernadsky Avenue, Moscow 119454, Russia

29. *Jimenes A., Ramirez N., Castro A., Hernandez S.* Design and Energy Performance of Alternative Schemes for Petlyuk Distillation System // *Trans Inst. Chem. Eng.* 2003. V.81. P. 518–524.
30. *Ju Yeong Lee, Young Han Kim, Kyu Suk Hwang* Application of a fully thermally coupled distillation column for fractionation process in naphtha reforming plant // *Chemical Engineering and Processing.* 2004. V. 43. № 4. P. 495–501.
31. *Young Han Kim* A new fully thermally coupled distillation column with postfractionator // *Chemical Engineering and Processing.* 2006. V. 45. № 4. P. 254–263.
32. *Kim Y.H., Choi D.W., Hwang K.-S.* Industrial application of an extended fully thermally coupled distillation column to BTX separation in a naphtha reforming plant // *Korean. J. Chem. Eng.* 2003. V. 20. №4. P. 755–761.
33. *Rong B.-G., Turunen I.* New heat integrated distillation configurations for Petlyuk arrangement // *Chem.Eng.Res. and Design.* 2006. V. 84. №A12. P.1117–1133.
34. *Rong B.-G., Turunen I.* A New method for synthesis of thermodynamically equivalent structures for Petlyuk arrangement // *Chem.Eng.Res. and Design.* 2006. V. 84, A12. P. 1095–1116.
35. Patent No. 2,471,134 U.S. Wright, R.O. Fractionation Apparatus. 1949.
36. *W.J. Stupin, F.J. Lockhart,* Thermally coupled distillation: a case history// *Chem. Eng. Progr.* (1972) v.88 7 P.1–72.
37. *Adrian, T., Schoenmakers, H. and Boll, M.* Model predictive control of integrated unit operations: Control of a divided wall column // *Chem Eng Process.* 2004. V.43. P. 347–355.
38. *Z. Olujic, M. Jydecke, A. Shilkin, G. Schuch, B. Kaibel* Equipment improvement trends in distillation // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 2009. V. 48. P. 1089–1104.
39. *Parkinson G.* Dividing-wall columns find greater appeal // *Chem. Eng. Process.* 2007. V.46. P. 8–11.
40. *H. Becker, S. Godorr, H. Kreis, J. Vaughan,* Partitioned distillation columns—why, when & how, *Chem. Eng.* 108 (1) (2001) 68–74.
41. *F. Ennenbach, B. Kolbe, U. Ranke,* Divided-wall columns – a novel distillation concept, *Process Technol. Q.* (2000) (Autumn) 97–103.
42. *B. Kolbe, S. Wenzel,* Novel distillation concepts using one-shell columns, *Chem. Eng. Process.* 43 (2003) 339–346.
43. *B. Heida, G. Bohner, K. Kindler,* Consider divided-wall technology for butadiene extraction, *Hydrocarbon Processing* V.81 (2002), PP. 15–19.
44. *M.A. Schultz, D.G. Stewart, J.M. Harris, S.P. Rosenblum, M.S. Shakur, D.E. O'Brien,* Reduce costs with dividing-wall columns, *Chem. Eng. Prog.* 98 (2002) 64–71.
45. *G. Spencer, F.J. Plana Ruiz,* Consider dividing wall distillation to separate solvents, *Hydrocarbon Process.* V.84 (2005) PP. 50–54
46. *R. Agrawal, Z.T. Fidkowski,* Are thermally coupled distillation columns always thermodynamically more efficient for ternary distillations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 3444–3454.
47. *Triantafyllou, C. and Smith, R.* The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns // *Trans IChemE.* 1992. V.70, Part A. P.118–132.
48. *B. Kaibel,* Dividing wall columns, under II/Distillation // in: I. Wilson, C. Poole, M. Cooke (Eds.), *Encyclopaedia of Separation Sciences*, Online Update 1, Elsevier. 2007. P. 125–133.
49. *B. Kaibel, H. Jansen, T. Rietfort, E. Zich, Z. Olujic,* Unfixed wall: the key to a breakthrough in dividing wall column technology // in: H. Kister, M. Pritchard (Eds.), *Proceedings of the Topical Distillation Conference.* AIChE, Washington DC. 2007. P. 29–41.
50. *Harmsen J.* Process intensification in the petrochemicals industry: Drivers and hurdles for commercial implementation // *Chem. Eng. Process.* 2010. V. 49. P.70–73.
51. *Errico M, Tola G., Rong Ben-Guang, Demurtas D., Turunen I.* Energy saving and capital cost evaluation in distillation column sequences with a divided wall column // *Chemical engineering research and design.* 2009. V. 87. P. 1649–1657.
52. *Serafimov L.A., Mozhuhin A.S., Naumenkova L.B.* Determination of the number of variants of technological flowsheets for n-component mixtures distillation // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii.* 1993. V.27. №3. P. 292–299.
53. *Timoshenko A.V., Serafimov L.A.* The synthesis strategy of flowsheets manifold for irreversible distillation of zeotropic mixtures // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii.* 2001. V.35. №6. P. 603–609.
54. *Timoshenko A.V., Glushachenkova E.A., Osipova T.A.* The choice of the optimal structure of the separation block C4–C6 hydrocarbon gas fractionation plants // *Khimicheskaya promyshlennost.* 1999. №2. P.49–52.
55. *Kuzina O.D.* Development of energy-saving technological distillation flowsheets for multicomponent zeotropic mixtures of organic substances separation: Diss. ... Cand. tech. sciences. M.: MITHT, 2000. 155 p.
56. *Buev D.L.* Development of energy-saving distillation flowsheets with complex columns: Abstract of diss. Cand. tech. sciences. M.: MITHT, 2002. 24 p.
57. *Ben-Guang Rong, A. Kraslawski and I. Turunen.* Synthesis of Partially Thermally Coupled Column Configuration for Multicomponent Distillations // *Europe Symposium on Computer Aided Process Engineering -13.* 2003. P. 275.
58. *Wang Kefeng, Qian Yu, Yuan Yi, Yao Pingjing.* Synthesis and optimization of heat integrated distillation systems using an improved genetic algorithm // *Computers and Chemical Engineering.* 1998. V.23. P. 125–136.
59. *Henrich Frank, Bouvy Claude, Kausch Christoph, Lucas Klaus, Preuß Mike, Rudolph Günter, Roosen Peter.* Economic optimization of non-sharp separation sequences by means of evolutionary algorithms // *Computers & Chemical Engineering.* 2008. V.32. №7. P. 1411–1432.
60. *An Wei-zhong, Yuan Xi-Gang* A simulated annealing-based approach to the optimal synthesis of heat-integrated distillation sequences // *Computers & Chemical Engineering.* 2009. V. 33. № 1. P. 199–212.
61. *Agrawal R.* Multicomponent Distillation Columns with Partitions and Multiple Reboilers and Condensers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. V.40. PP.4258-4266.
62. *G. Kaibel,* BASF AG, EP 0 122 367 A2, 1984 (1984); Priority data DE 3302525 (1983); A distillation column, for separation of a multicomponent feed mixture into pure fractions, to obtain a top and a bottom product as well as one, two or more side products.
63. *G. Kaibel,* Distillation columns with vertical partitions, *Chem. Eng. Technol.* 10 (1987) 92–98.
64. *A.C. Christiansen, S. Skogestad, K. Lien,* Partitioned Petlyuk Arrangements for Quaternary Separations. *IChemE Symp. Ser.* 142 (1997) 745–756.
65. *Kocharyan S.O., Rudakov D.G., Klauzner P.S., Timoshenko A.V.* Influence of the feed stream vapor fraction on the efficiency of dividing-wall columns application for the light hydrocarbon mixtures distillation // *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii.* 2019. V. 53 № 6. P. 664–675.
66. *Kocharyan S.O., Rudakov D.G., Timoshenko A.V.* Energy efficiency of the complex column for the separation of vapor cracking products under the dependence on feed composition // *Tonkiye khimicheskiye tekhnologii.* 2017. V. 12. № 3. P. 33–43.

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ПОЛУЧЕНИЮ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

И.А. Макарян¹, И.В. Седов^{1,3}, А.В. Никитин^{1,2}, В.С. Арутюнов^{1,2,3}

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Сведения об авторах

Ирэн Арменовна Макарян,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник

Игорь Владимирович Седов,
кандидат химических наук, заведующий отделом

Алексей Витальевич Никитин,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Владимир Сергеевич Арутюнов,
доктор химических наук, главный научный сотрудник

Водород широко применяется во многих отраслях народного хозяйства, в основном при производстве таких важнейших химических продуктов, как аммиак и метанол, на которые приходится 80 % от общего объема его потребления. В нефтепереработке водород активно используют при гидроочистке для удаления серосодержащих соединений и гидрокрекинге для повышения глубины переработки нефти, увеличения спектра получаемых нефтепродуктов и их качества. Он также находит применение в автомобильном транспорте, пищевой промышленности, в качестве ракетного топлива, при сварочных работах и в ряде других областей.

В настоящее время только в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности в мире производится около 45–65 млн т водорода в год, что эквивалентно ~1% мировых поставок энергии, не говоря уже об остальных отраслях [1]. Кроме того, из-за наблюдаемой в последние годы тенденции перехода к низкоуглеродной энергетике значительно активизировались исследования возможности перехода от невозобновляемых источников энергии (нефти, природного газа, угля) на водород, в связи с чем обсуждается возможность альтернативной области миро-

вой энергетики – водородной энергетики [2]. В перспективе водород может стать универсальным экологически чистым энергоносителем, так как при его горении образуется только вода, а в атмосферу не выделяются такие загрязнители воздуха, как аэрозоли выхлопных газов или диоксид углерода, которые ответственны за усиление парникового эффекта. Все чаще водород стал использоваться в автономных источниках электроэнергии мощностью от одного до нескольких тысяч кВт: это портативные приборы и аккумуляторы, резервные генераторы, системы энергообеспечения небольших энергоустановок, цеховая транспортная техника, беспилотные аппараты, генераторы для постоянного снабжения теплом и электричеством частных домов. К 2050 г., согласно прогнозам [3], на водород придется около 18 % от всего мирового энергопотребления. По прогнозам, потребление водорода к этому времени увеличится до 370 млн т в год, а к 2100 г. – до 800 млн т. Полагают, что благодаря переходу на водородную энергетику к 2050 г. эмиссия CO₂ снизится на 60 %, при этом спрос на водород может вырасти в 10 раз.

Ключевые слова: водород, синтез-газ, процесс получения, природный газ, метан, конверсия.

США, страны ЕС, Великобритания, Япония, Китай, Южная Корея и Австралия уже имеют свои национальные стратегии и программы создания и развития водородной энергетики. В США объем бюджетных ассигнований на водородные проекты сейчас составляет 1,7 млрд долларов на пять лет (в несколько раз больше средств поступает от частных компаний), в Европейском Союзе – 2 млрд евро, в Японии – 4 млрд долларов на 20 лет [4]. Летом 2019 г. было принято решение о создании такой государственной программы в России [4].

¹ Институт проблем химической физики Российской академии наук 142432, Черноголовка, пр-т акад. Семенова, 1

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова 119991, Российская Федерация, Москва, Ленинские горы, д. 1, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова.

ма установки парового риформинга компании Lurgi с утилизацией тепла топочных газов и полученного синтез-газа. Процесс парового риформинга осуществляют в трубных печах, при этом в конструкциях реакторных печей (риформеров) разных компаний, например таких, как Howe-Baker (США), Haldor Topsoe (Дания), Foster Wheeler Corp. (США), Technip (Франция), используются различные схемы нагрева реакторных труб с катализатором. Тем не менее, во всех вариантах конструкции печей тепло дымовых газов используется для производства пара, а также для предварительного подогрева сырья и воздуха, подаваемого на горелки. Расположение горелок может быть вертикальным (наиболее распространенный вариант), боковым и террасным. Для установок малой производительности ряд компаний предлагает трубчатые печи с нижним подводом сырья и нижним расположением горелок. В варианте риформера НТСР (Haldor Topsoe Convection Reformer™) компании Haldor Topsoe осуществляется конвективный нагрев катализаторных труб дымовыми газами (рис. 2), а реактор представляет собой цилиндрическую печь с отдельной камерой сгорания в нижней секции, с вертикальными теплообменно-реакционными комплексами, состоящими из трех концентрических трубок.

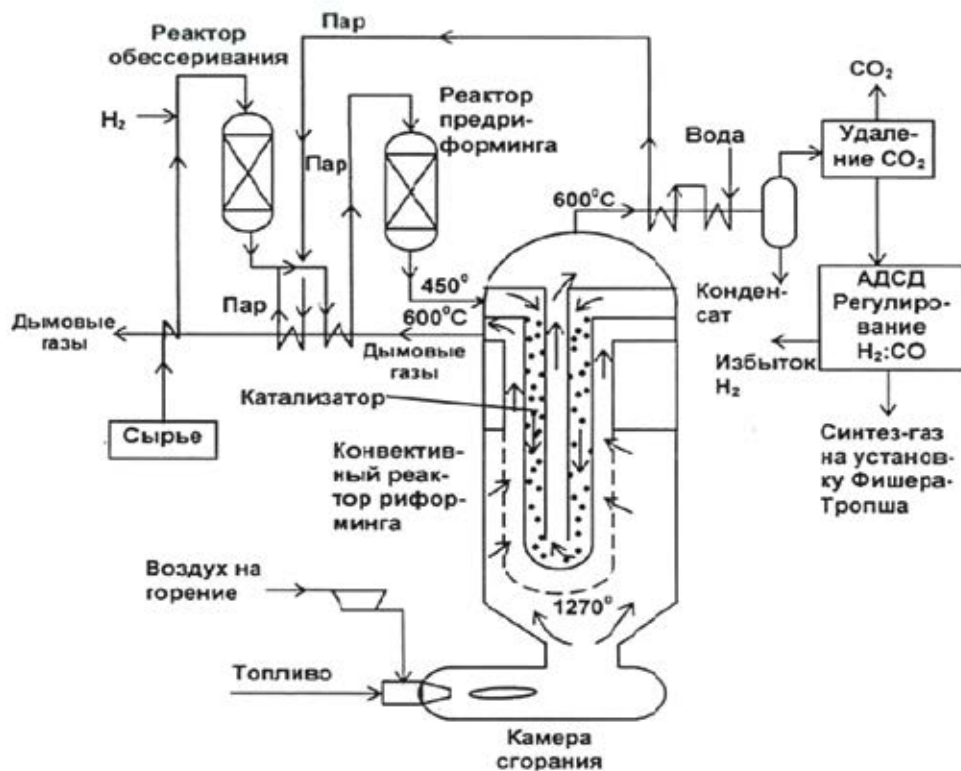


Рис. 2. Схема процесса НТСР компании Haldor Topsoe [18]

Если в составе сырья много тяжелых гомологов метана, приводящих к ускоренному закоксовыванию катализатора, то в схему процесса включают реактор предварительного риформинга, в котором при температуре до 600°C проводят паровую конверсию тяжелых гомологов метана в метан и частично в синтез-газ.

Важным элементом технологической схемы конверсии природного газа в синтез-газ является компрессор синтез-газа. Компримирование синтез-газа приводит к его значительному разогреву, а присутствие в синтез-газе до 70% водорода ведет к необходимости использования для изготовления риформеров специальных сплавов, устойчивых к окрупчиванию водородом.

Поэтому в некоторых случаях компрессор синтез-газа может оказаться самым дорогим агрегатом во всей технологической цепочке. К недостаткам метода парового риформинга можно отнести и то, что состав получаемого синтез-газа не всегда соответствует требуемым показателям для его последующей переработки, а также тот факт, что на наружный обогрев реакционных трубок расходуется большое количество природного газа.

1.2. Альтернативные варианты реакторных конструкций для реализации парового риформинга

1.2.1. Мембранные реакторы

Для повышения эффективности получения водорода высокой чистоты методом парового риформинга углеводородного сырья предлагается использовать мембранные реакторы, объединяющие паровой риформинг и выделение/очистку водорода в едином аппарате. Селективная мембрана выделяет водород из реакционной системы за счет его прохождения в пермеат, не затрагивая при этом другие компоненты системы. Такое удаление

одного из продуктов сдвигает термодинамическое равновесие реакции, тем самым повышая равновесную степень превращения и, соответственно, скорость конверсии по сравнению с традиционными реакторами парового риформинга. В результате повышается выход продукта, а его чистота близка к 100 %.

Мембранные реакторы подразделяются на плотные и пористые неорганические, полимерные, цеолитные, с электролитическими ячейками и др., а также по размерам пор на: >50 нм, 2–50 нм, <2 нм или <0,5 нм. При операциях разделения/очистки водорода в процессах конверсии природного газа хорошо себя зарекомендовали неорганические металлические мембраны, в частности, мембраны с тонкими стенками из Pd и сплавов Pd-Ag [19,20]. Транспортный механизм прохождения водорода сквозь палладиевую (или на основе палладиевого сплава) мембрану включает процесс растворения-диффузии, когда водород адсорбируется на одной стороне мембраны при высоком парциальном давлении, разлагается на атомарный водород, который в таком состоянии проходит через мембрану, а в результате обратной хемосорбции окончательно десорбируется в виде молекул H₂.

Например, для получения H₂ высокой чистоты методом парового риформинга углеводородного сырья (метана и его смесей с более высокими гомологами, например C₃H₈) в Институте проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН) разработан мембранный реактор оригинальной конструкции [21], который состоит из цилиндрического кожуха, двух крышек и мембранно-каталитического модуля из нескольких секций, который помещается между двумя газораспределительными решетками. Каждая секция содержит реакционную камеру и камеру сбора

водорода, при этом процесс конверсии осуществляется параллельно в нескольких реакционных камерах, что позволяет увеличить площадь удельной поверхности мембраны на единицу объема катализатора и повысить тем самым конверсию сырья в целевой продукт. В частности, процесс паровой конверсии в таком мембранном реакторе был осуществлен с использованием промышленного Ni катализатора и мембраны в виде фольги из сплава Pd-Ru [22]. Показано, что при температуре 500–550 °С (это значительно ниже температур «немембранной» реакции в диапазоне 700–800 °С) наблюдается полная конверсия метана, селективность образования CO₂ составляет более 50%, а из реакционной смеси отводится более 80% H₂, при этом основной «нежелательной» реакцией, приводящей к снижению конверсии, является метанирование. Установлены оптимальные условия проведения процесса (температура 550 °С, соотношение пар:сырье = 3:5, объемная скорость подачи сырья 1800 ч⁻¹), при которых вклад реакции метанирования минимален, а через мембрану отводится более 70 % H₂ высокой чистоты.

Мембранная технология позволяет существенно снизить температуру процесса, не требует применения дополнительных стадий доокисления CO и очистки получаемого H₂, которые используются в традиционных процессах конверсии, то есть упрощает технологическую схему процесса, что снижает его капиталоемкость и увеличивает энергоэффективность (табл. 1). Высокочистый водород, получаемый при паровой конверсии в мембранном реакторе, может использоваться для питания низкотемпературных топливных элементов, применяться в гибридных источниках энергии и просто как мобильный источник водорода.

Таблица 1. Сравнение показателей традиционной паровой конверсии и паровой конверсии с использованием мембранного реактора ИПХФ РАН

Параметр	Традиционная паровая конверсия	Использование мембранного реактора
Температура	700–800 °С	500–550 °С
Чистота водорода	до 90 %	99,999 %
Предриформинг	необходим	не требуется
Доокисление CO	необходимо	не требуется
Единичная мощность установки	большая	возможно создание малых и мобильных установок

Большой цикл исследований по получению чистого водорода из метана в мембранных реакторах проводится в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В частности, для этих целей разработан эффективно действующий модуль мембранного риформера с катализатором состава 10%Ni-10%MgO-Ni-пена. Показана высокая производительность по получению чистого H₂ на уровне 0,7 кг H₂/час·м², проведено математическое моделирование процесса [23]. Здесь же разработан процесс, позволяющий получать чистый водород с высокой производительностью 600–700 г H₂/ч в мембранном реакторе, состоящем из 32 мембранных модулей [24].

В работе [25] предлагается протонный мембранный риформер для производства высокочистого водорода паровым рифор-

мингом метана в одностадийном процессе. Авторы использовали протон-проводящий электролит BaZrO₃, нанесенный в качестве плотной пленки на композитный электрод из пористого Ni, который выполнял еще и дополнительную функцию катализатора риформинга. При 800 °С была достигнута полная конверсия метана, а 99 % образующегося водорода выделялось и направлялось на стадию компрессии. Моделирование установки получения водорода производительностью 10 кг H₂/день показало энергетическую эффективность более 87%. Предлагаемый процесс может стать конкурентоспособной альтернативой при создании промышленных установок получения водорода.

1.2.2. Микроканальные реакторы

Перспективным направлением в создании альтернативных методов проведения паровой конверсии природного газа является микроканальная технология (microprocessing technology), осуществляемая в микроканальных реакторах с каналами диаметром менее 1 мм [26] в присутствии микроструктурированных катализаторов. Она была разработана американской компанией Velocys Inc. и позволяет резко повысить интенсивность тепло- и массообмена процесса. На рынке также активно продвигаются микроканальные реакторы, разработанные английской компанией Compact GTL.

Микроканальный риформер состоит из большого числа микроканальных слоев. При окислительной конверсии последовательно чередуются слои, в которых циркулирует конвертируемый природный газ, и слои, в которые подается окислитель или теплоноситель, в зависимости от типа риформинга (рис. 3).

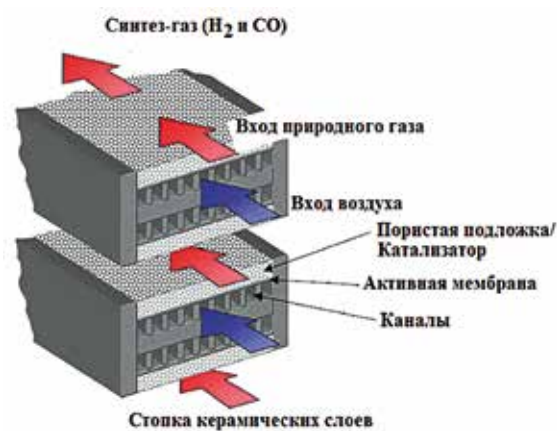


Рис. 3. Схема микроканальной системы [27]

Увеличение интенсивности теплообмена позволяет снизить размеры аппарата и сократить время реакции, что особенно важно при паровом риформинге, поскольку процессы сажеобразования обычно протекают значительно медленнее, чем сам риформинг. Время контакта в микроканальном реакторе составляет менее 10 мс, что позволяет избежать сажеобразования, повысить производительность процесса и снизить затраты. Увеличение производительности достигается простым наращиванием числа слоев с микроканалами без необходимости масштабирования самого процесса. Принцип микроканального реактора применим и для проведения последующих стадий синтеза Фишера – Тропша или синтеза метанола на основе полученного синтез-газа.

В тонких реакционных каналах существенно улучшается тепло- и массоперенос и облегчается контроль температуры вдоль катализаторного слоя, что позволяет достигать максимальной активности катализатора и более высокой производительности реактора, обеспечивая возможность их работы при более низких мощностях [28]. Повышенная производительность микроканальных реакторов связана также с тем, что в работе этих реакторов можно использовать более активные катализаторы, а модульность и более высокая производительность микроканальных реакторных систем делают возможным их использование в малотоннажных производствах. Микроканальные реакторы обычно работают с более дорогими катализаторами на основе благородных металлов, особенно родия, так как они проявляют намного более высокую удельную активность по сравнению с никелевыми катализаторами. Благородные металлы также предпочтительно применять в процессах с более тяжелыми гомологами метана и более сложным сырьем, так как они обладают повышенной стойкостью к загрязнению, особенно к соединениям, действующим как каталитические яды.

В России работы по изготовлению микроканальных каталитических реакторов из пластин с нанесенным на них катализатором, в частности для получения водорода из метана и метанола, были сконцентрированы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. В середине 2000-х гг. здесь был создан целый ряд исследовательских установок проточно-циркуляционного типа, на которых изучалась кинетика газохимических гетерогенных каталитических процессов в мембранных реакторах [29,30]. Например, в реакторе, выполненном из керамического монолита с микроканалами, покрытыми Al_2O_3 и сплавом Ni-Co-Cr-O, была продемонстрирована высокая термическая и механическая устойчивость катализатора в условиях высокотемпературного парциального окисления метана. Из последних работ Института катализа в этой области отметим создание комбинированного микроканального реактора парциального окисления метана в синтез-газ, состоящего из двух последовательных зон: зоны 1 малого объема и зоны 2 большего объема, которые связаны между собой теплопередачей [31]. При больших потоках реакционной смеси в зоне 1 преимущественно протекает экзотермическая реакция полного окисления метана, а в зоне 2 – эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии метана. Это позволяет уменьшить повышение температуры на фронтальной кромке микроканальных пластин, что обычно наблюдается в ходе процесса. Проведение парциального окисления метана в таком комбинированном микроканальном реакторе увеличивает глубину процесса и повышает содержание синтез-газа на выходе за счёт передачи тепла из зоны 1 в зону 2. При определенно подобранных условиях процесса концентрация водорода и монооксида углерода на выходе составили 30,1 и 23,7 об.%, соответственно.

1.2.3. Комбинирование атомных реакторов с блоком химической конверсии

В качестве перспективного направления развития технологии паровой конверсии в передовых странах рассматривается использование в качестве источника тепла конверсии высокотемпературных атомных реакторов. Разработками в области создания процессов получения водорода с использованием атомной энергии занимаются в лабораториях Айдахо, ORNL и General Atomics (США), в Институте ядерных и энергетических технологий INET Университета Синьхуа (Китай), Институте атомной

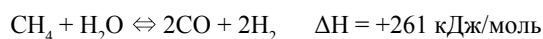
энергии JAERI (Япония), Исследовательском институте атомной энергии KAERI (Республика Корея) и ряде других.

Что касается нашей страны, то еще в 1970-х – 1980-х гг. в СССР работали над созданием самолетов и ракет на водородном топливе, однако позже эту программу закрыли. В наши дни атомная энергетика России обладает серьезной интеллектуальной и технологической базой для развития атомно-водородной энергетике, включая производство водорода, его хранение, распределение и использование. Лидером в этой области в стране является корпорация «Росатом» [32,33]. В частности, речь идет о высокотемпературных гелиевых реакторах (ВТГР) – новом типе универсальных атомных энергоисточников, способных вырабатывать тепло при температуре до $1000^{\circ}C$. Так, с участием концерна «Росэнергоатом» в 2019 г. разработан проект установки с модульным реактором МГР-Т из серии ВТГР для производства водорода и электричества (тепловая мощность блока – 600 МВт). Реактор испытан в технологии комбинированной выработки высокопотенциального тепла с температурой теплоносителя на выходе из реактора $950-1000^{\circ}C$ и электроэнергии с эффективностью газотурбинного цикла преобразования энергии 48%. Высокопотенциальное тепло, получаемое в реакторе, отводится теплоносителем первого контура (гелием), имеющим на выходе из реактора температуру $950^{\circ}C$. Это тепло передается конвертируемой парогазовой смеси в химико-технологической части установки в высокотемпературных теплообменниках. Оставшаяся тепловая энергия в блоке преобразования энергии преобразуется в электрическую энергию в прямом газотурбинном цикле. Из общей тепловой мощности реактора, составляющей 600 МВт, 160 МВт идет на процесс паровой конверсии метана и 435 МВт – на производство электроэнергии, а расчетный срок службы такого реактора составляет 60 лет. С участием «Росэнергоатома» также разработан проект модульного реактора МГР-МВС для производства метан-водородной смеси с тепловой мощностью блока 250 МВт [32].

2. УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ (СУХОЙ РИФОРМИНГ)

2.1. Традиционная технология углекислотной конверсии

Интерес к процессу углекислотной конверсии метана (сыхому риформингу) [34], который является еще более эндотермическим, чем паровая конверсия метана, связан с возможностью получения синтез-газа с отношением H_2/CO , близким к 1, что предпочтительно для дальнейшего получения на его основе углеводородов с длинной цепью и диметилового эфира.



Будучи высоко эндотермическим процессом, сухой риформинг осуществляется с использованием катализаторов при температурах выше $900^{\circ}C$. Селективности и конверсии, близкие к 100%, обычно достигаются при $1000-1100^{\circ}C$, а при рабочей температуре $< 640^{\circ}C$ равновесие реакции сдвигается в сторону образования $CH_4 + CO_2$ (так называемая реакция метанирования CO_2). Помимо основной реакции, углекислотная конверсия метана сопровождается реакцией образования углерода, которая также является эндотермической и протекает при высоких температурах.

Для регулирования отношения H_2/CO и создания более мягких условий процесс сухого риформинга обычно сочетают с паровым риформингом или с парциальным окислением.

Катализаторами углекислотной конверсии метана являются металлы и их оксиды. Наибольшей активностью среди благородных металлов обладает никель, однако при повышенных температурах он закоксовывается, и чтобы снизить этот эффект, обычно к никелю добавляют небольшие количества благородных металлов (~0,01–2 %). Как и в случае парового риформинга, для проведения сухого риформинга применяют нанесенные Ni и Co-катализаторы, хотя исследуются возможности применения и других каталитических систем. Наибольшую активность из металлических катализаторов проявляют благородные металлы VIII группы, которые к тому же меньше подвержены закоксовыванию, при этом их каталитическая активность падает в ряду $Rh > Pt > Pd > Ir > Ru$. Активность катализаторов на основе благородных металлов во многом зависит от применяемых подложек-носителей. Так, активность катализаторов с одним и тем же металлом в зависимости от носителя уменьшается в ряду подложек $Al_2O_3 > ThO_2 > SiO_2 > MgO$, что соответствует изменению кислотности используемой подложки, которая способствует образованию более мелких кристаллитов металлов. Основной трудностью для промышленной реализации углекислотной конверсии метана по-прежнему остается зауглероживание применяемых катализаторов, а также образование значительных количеств C_2 -углеводородов.

Хотя процесс сухого риформинга не реализуется в промышленности в качестве самостоятельной технологии конверсии природного газа, компания Haldor Topsoe показала, что с технологической точки зрения добавки CO_2 к смеси $CH_4 + H_2O$ позволяют оптимизировать последующий синтез метанола, однако это выгодно только при наличии больших объемов относительно чистого CO_2 . А японская компания Japan National Oil Corporation предложила использовать для этих целей трубчатый риформер, что снижает потребление энергии и делает процесс эффективным при его реализации на небольших природных месторождениях с высоким содержанием CO_2 , а также при переработке отходящих газов с высоким содержанием CO_2 на заводах по производству сжиженного природного газа.

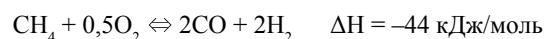
Продолжаются работы по поиску новых катализаторов и способов осуществления углекислотной конверсии метана с получением водорода [35,37]. Например, для этого процесса золь-гель методом синтезированы нанокатализаторы Ni/Al_2O_3 , $Ni-Co/Al_2O_3-MgO$ и $Ni-Co/Al_2O_3-MgO/Nb-Zr$. В качестве промоторов катализаторов использовались Nb и Zr, добавки которых привели к увеличению поверхностной площади синтезированных катализаторов благодаря своей большой удельной поверхности [38]. Самым эффективным катализатором сухого риформинга метана в водород оказался $Ni-Co/Al_2O_3-MgO/Nb-Zr$ (86,96% и 87,84% конверсии CH_4 и CO_2 , соответственно), полученный по золь-гелевой технологии. Его эффективность определяется сильным взаимодействием между активным металлом катализатора и подложкой, стойкостью к закоксовыванию и улучшением стабильности процесса риформинга в целом.

Сухой риформинг метана исследован и на серии катализаторов Co-Me (Me = Ce, Fe, Zr), нанесенных на активированный уголь (AC), промотированный N, и приготовленных методом пропитки [39]. Наблюдалось значительное увеличение активности при проведении сухого риформинга в присутствии промотированного церием кобальтового катализатора $3Co-1Ce/AC-N$, что объяснили присутствием в его составе церия. Сравнительный анализ катализаторов с различным соотношением Co/Ce показал, что катализатор с соотношением, равным единице, проявляет более высокую каталитическую активность.

3. ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА (ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ)

3.1. Традиционные процессы парциального окисления метана

Технология парциального окисления (окислительной конверсии) метана в синтез-газ была разработана в начале 1950-х гг. Это слабо экзотермический процесс, не требующий дополнительного подвода тепла [40]:



Как правило, процесс осуществляют при давлении 30–100 атм с использованием чистого кислорода, который берется в небольшом избытке по сравнению со стехиометрией реакции, чтобы обеспечить более полную конверсию и достигнуть нужной для реакции температуры, однако это приводит к образованию и некоторого количества продуктов глубокого окисления CO_2 и H_2O . Процесс может работать на различном сырье, например на угле и нефтяных остатках.

Окислительная конверсия метана может протекать как в присутствии катализатора, так и без него. В случае некаталитического процесса необходимы температуры 1200–1500°C и давления 2,5–8,0 МПа, при которых происходит полная конверсия углеводорода, предотвращается сажеобразование, а термическая эффективность процесса достигает 60–75%. В каталитическом процессе обычно используют никелевый или родиевый катализатор, чаще всего на цеолитах ZSM-5 [41–43], при этом возможны более мягкие условия (800–900°C, 2,5–3,5 МПа), что позволяет использовать технологию в малотоннажных процессах, а также повышает ее мобильность. В присутствии катализаторов на основе Co и Ni парциальное окисление осуществляется при высоких температурах, при этом катализаторы быстро дезактивируются из-за отложений кокса на их поверхности. Катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Pt) могут работать при более низких температурах, а значит, меньше подвержены дезактивации, однако они намного дороже. Специалистам из Hokkaido University's Institute for Catalysis удалось разработать и приготовить катализатор, который объединяет преимущественные свойства катализаторов на основе благородных и базовых металлов [44]. С использованием такого комбинированного катализатора при 650°C в синтез-газ конвертируется 86 % метана с сохранением активности катализатора в течение 50 часов.

Наиболее популярное направление исследований – использование парциального окисления и комбинированной парокислородной конверсии метана. Помимо снижения энергозатрат, такой метод позволяет получать синтез-газ с соотношением $H_2/CO_2 \approx 2$, что наиболее благоприятно для синтеза Фишера – Тропша и синтеза метанола. Еще одна привлекательная сторона парциального окисления – возможность использования различных видов углеводородного сырья, в том числе тяжелых углеводородов, однако при этом отношение H_2/CO становится равным 1, то есть слишком низким для получения синтетических углеводородов и метанола. При комбинации парциального окисления метана с паровым риформингом отношение $H_2:CO$ уже может быть доведено до 2, что было успешно реализовано на крупнейшем в мире заводе по производству синтетических жидких углеводородов Pearl GTL компании Shell в Катаре.

Как правило, оценку ожидаемых показателей конверсии и выхода синтез-газа проводят на основании термодинамических рас-

четов. Однако в реальных условиях при гомогенном окислении очень богатых газовых смесей трудно добиться равновесного химического состава продуктов, при этом важным фактором, определяющим выход компонентов синтез-газа, является именно состав используемой углеводородной смеси. Рост общего давления приводит к росту парциального давления CH_4 , CO_2 и H_2O в равновесном составе газа (то есть высокие давления неблагоприятны для парциального окисления метана), однако компенсирует высокие температуры, необходимые в некаталитическом процессе.

Главными недостатками парциального окисления метана являются большие капиталовложения в создание установки по разделению воздуха в случае использования кислорода и необходимость рецикла разбавленного азотом синтез-газа при использовании воздуха. В процессе также образуется некоторое количество сажи, которое необходимо удалять. Помимо необходимости затрат на дорогостоящий кислород, существуют проблемы обеспечения взрывобезопасности процесса, а также опасности возникновения локальных перегревов. Сложность процесса заключается еще и в том, что помимо высоких температур и давлений здесь необходимо обеспечивать низкое соотношение $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,6 - 0,7$, то есть приходится работать с очень богатыми смесями, соотношение метана и кислорода в которых фактически лежит вне области воспламенения для нормальных условий, а технически это крайне сложно. Коммерциализацию процесса парциального окисления метана затрудняют также большие размеры реакторов.

Крупнейшими разработчиками и лицензиарами технологии парциального окисления метана являются компании Shell и Chevron Техасо. Согласно данным [45], при реализации процесса некаталитического парциального окисления, разработанного в компании Shell, природный газ ($t = 400^\circ\text{C}$) и кислород ($t = 250^\circ\text{C}$) подаются в горелку (или систему подобных горелок) раздельно и с высокими скоростями (рис. 4). При этом скорость подачи кислорода (50–100 м/с) значительно выше скорости подачи газа (25–60 м/с), так что их соотношение $V_{\text{CH}_4}/V_{\text{O}_2} = 0,25-0,6$. Верхняя часть перегородок, разделяющих потоки газа и кислорода, выполнена из керамического материала или из благородных металлов или их сплавов и, возможно, выполняет роль катализатора, инициирующего процесс окисления.

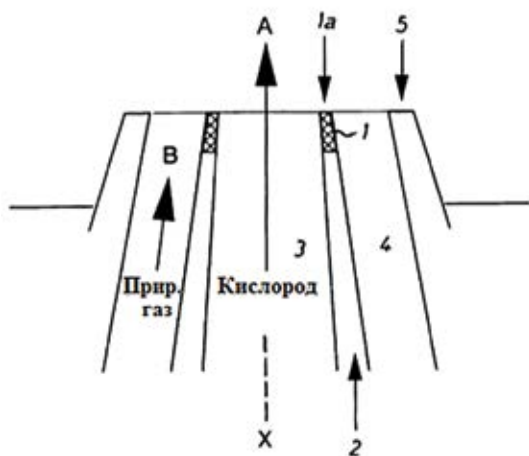


Рис. 4. Схема горелочного устройства компании Shell для некаталитического парциального окисления метана при высоком давлении

- 1 – верхняя часть перегородки, разделяющей каналы, 1a – наружная часть перегородки, разделяющей каналы,
- 2 – перегородка, разделяющая каналы,
- 3 – центральный канал для подачи окислителя, 4 – наружный канал для подачи природного газа, 5 – наружная стенка горелки [45]

Некаталитический процесс Shell Gasification Process компании Shell был реализован на заводе по производству жидких углеводородов производительностью 12,5 тыс. баррель/сут. в Бингулу (Малайзия). Реакция протекает при температуре $1100-1300^\circ\text{C}$ до достижения термодинамического равновесия. На основе этой технологии осуществлен крупнейший в мире проект GTL-предприятия Perl GTL (Рас-Лафан, Катар) для компании Qatar Petroleum (производительность – 140 000 баррель/сут. жидких продуктов, потребление газа – 45,3 млн $\text{m}^3/\text{сут.}$, затраты на реализацию проекта – свыше 24 млрд долл.).

Компания Chevron Техасо владеет непрерывным некаталитическим процессом парциального окисления, позволяющим производить синтез-газ из различного газообразного и жидкого сырья. Углеводородное сырье, модератор (H_2O , CO_2 или N_2) и окислитель (чистый кислород, обогащенный воздух или воздух) подаются в специальную горелку, установленную в работающей под давлением и футерованной огнеупором камере сгорания. Одно из основных преимуществ процесса – возможность увеличения давления в реакторе до 14 МПа и выше, благодаря чему исключается необходимость компримирования получаемого газа. За счет утилизации тепла продуктов реакции тепловой КПД процесса увеличен до 90–94%.

Активные работы по созданию каталитических процессов парциального окисления метана ведет компания Lurgi. Разработанные здесь катализаторы ускоряют достижение термодинамического равновесия. Процесс химической конверсии в разработанном компанией каталитическом реакторе протекает без горелочного устройства и обеспечивает приемлемое соотношение H_2/CO при низкой теплоте реакции 38 кДж/моль. Показано, что H_2 и CO образуются непосредственно как первичные продукты, причем за миллисекундные времена контакта. Селективность образования H_2 и CO превышает 90% при конверсии CH_4 , также превышающей 90%. Однако на практике бывает трудно избежать дальнейшего окисления полученных H_2 и CO . Этот процесс особо популярен среди разработчиков малотоннажных процессов GTL [18].

Каталитический процесс парциального окисления метана может быть осуществлен в присутствии трех различных групп катализаторов: 1) Ni, Co и Fe; 2) благородные металлы; 3) карбиды переходных металлов.

Процесс может протекать по двум механизмам:

- 1) последовательный механизм (через глубокое окисление до CO_2 и H_2O и последующие паровую и углекислотную конверсию метана), чему способствуют высокие температуры, малые времена контакта и катализаторы, восстановленные до металлического состояния;
- 2) прямой механизм (через полную диссоциацию $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_{\text{алс}} + 4\text{H}_{\text{алс}}$ и $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_{\text{алс}}$ на поверхности катализатора с последующим образованием конечных продуктов $\text{C}_{\text{алс}} + \text{O}_{\text{алс}} \rightarrow \text{CO}$ и $2\text{H}_{\text{алс}} \rightarrow \text{H}_2$), наблюдаемый при низких температурах и больших временах контакта на окисленных поверхностях нанесенных катализаторов.

Высокая вероятность самовоспламенения смеси еще до контакта с катализатором, резкий температурный профиль и образование горячих пятен в катализаторе, способствующих его спеканию, дезактивации и уносу металла. Все это отрицательно сказывается на стабильности и безопасности процесса и делает маловероятным создание крупнотоннажных производств на его основе.

3.2. Парциальное окисление при малом времени контакта

Проведение парциального окисления при высоких объемных скоростях на уровне 10000 ч^{-1} и выше обеспечивают хорошее смешение реакционной смеси и минимальное влияние ограничений по массопереносу. Малого времени контакта можно достичь, пропуская реакционные смеси через керамические блоки, на которые нанесен металл-катализатор, либо через металлические сетки, изготовленные из такого катализатора.

Малое время контакта (от 10^{-5} до 10^{-1} с) позволяет осуществлять процесс с высокой селективностью по синтез-газу (выше 90%) при почти полной конверсии метана. При этом исходный метан окисляется по «прямому» механизму, минуя реакции глубокого окисления, паровой и углекислотной конверсии, для протекания которых требуются большие времена контакта. Парциальное окисление метана при малом времени контакта и высоких объемных скоростях представляется перспективным и менее капиталоемким, так как позволяет иметь реакционные аппараты небольшого размера и возможность снизить тепловые нагрузки [46,47].

3.3. Фильтрационное горение применительно к паровой конверсии метана

Особый интерес для конверсии природного газа представляют процессы, основанные на частичной рекуперации тепла продуктов сгорания в свежую смесь реагентов. Это позволяет повысить температуру реагентов, не прибегая к дополнительным внешним источникам тепла (сверхадиабатическое горение). С одной стороны, при получении синтез-газа к реакционной смеси необходимо подводить энергию для инициирования эндотермических стадий, а с другой – нужно утилизировать тепло образующихся продуктов. Одним из подходов к решению этой двойственной задачи является проведение процесса в условиях фильтрации реакционной газовой смеси сквозь инертную пористую среду (режим фильтрационного горения) с сочетанием окислительной и паровой конверсии метана [48-51].

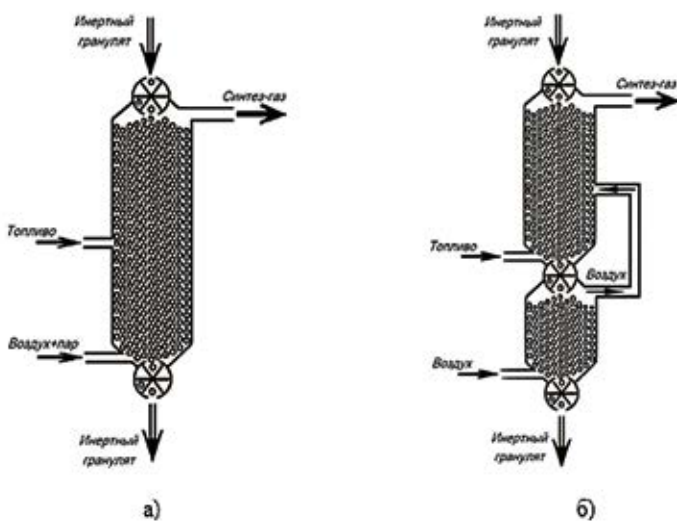


Рис. 5. Противоточные реакторы фильтрационного горения с подвижным слоем инертного теплоносителя:

- а) – без теплообменного устройства с боковым вводом топлива [52];
б) – с теплообменным устройством, с боковым вводом предварительно подогретого воздуха [53]

Для реализации фильтрационного горения углеводородных газов применяют реакторы различной конструкции. Например, теоретическое исследование окисления метановоздушных смесей в реакторе с отдельным вводом реагентов в противоточном реакторе фильтрационного горения с подвижным слоем инертного теплоносителя выполнено в работах [52,53] (рис. 5). Отличительная особенность этих исследований – наличие теплообменного устройства (рис. 5б), которое позволяет более эффективно использовать тепло инертного теплоносителя за счет предварительного подогрева воздуха, а также наличие разнообразных вариантов ввода окислителя в систему.

Изучается также и возможность реализации гибридного фильтрационного горения, при котором сочетается фильтрационное горение газов с твердым топливом (рис. 6) [54]. Объем реактора заполнен смесью пористого инертного материала с твердым топливом, через которую происходит распространение волны горения метановоздушной смеси.

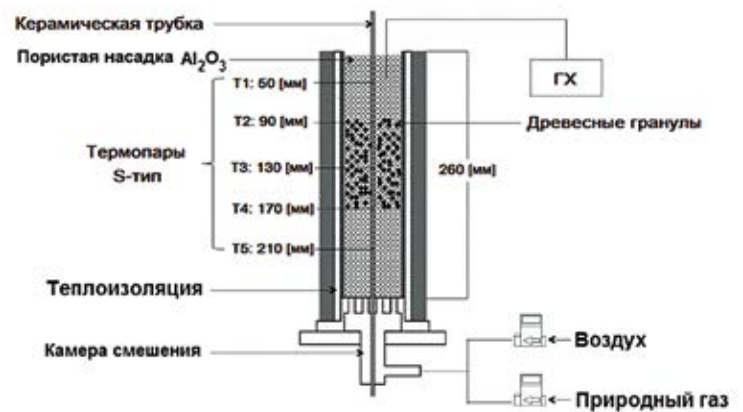


Рис. 6. Реактор гибридного фильтрационного горения [54]

Простейший вариант реализации сверхадиабатической конверсии – системы с передачей тепла продуктов к свежей смеси при теплообмене через стенку реактора, например, при организации встречных потоков. Однако более популярны системы с организацией горения в пористых средах, например проведение процесса в слое твердой инертной засыпки, когда скорость пламени в 10–30 раз превышает скорость ламинарного пламени, что позволяет повысить характеристики термического процесса парциального окисления метана и расширить пределы горения (рис. 7) [55].

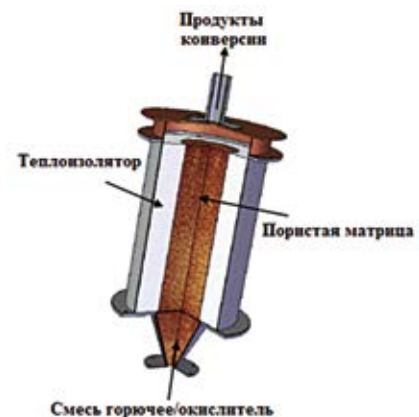


Рис. 7. Риформер на основе парциального окисления метана в термической пористой матрице [55]

Более эффективны два других способа организации процесса в пористых системах – стационарный и динамический. В первом случае, который широко используется в радиационных горелочных устройствах и нагревателях на основе поверхностного горения, зона горения стабилизирована в пределах определенного положения в пористой матрице. В случае использования переходных режимов конверсия происходит в пористой среде в волне горения, которая распространяется в ней попеременно то в одном, то в противоположном направлении.

Для получения синтез-газа конверсией газообразных углеводородов C1–C3 можно использовать сверхадиабатическое фильтрационное горение в пористой среде, когда более высокие, чем при адиабатической конверсии, температуры позволяют конвертировать смеси с большим стехиометрическим избытком метана над кислородом, для которых характерен низкий тепловой эффект. А перенос тепла выходящих газов твердым теплоносителем навстречу потоку обратно в зону реакции и холодного газа снижает потери энергии с выходящими из реактора продуктами.

Возможность конверсии метана с более высокой энергетической эффективностью и при более высокой температуре позволяет отказаться от применения дорогостоящих катализаторов и использовать инертный твердый материал, устраняя тем самым проблемы закоксовывания и отравления катализатора, что является важным преимуществом фильтрационного горения по сравнению с каталитическим парциальным окислением пропана. Концепция термохимической конверсии метана в синтез-газ в самоподдерживающемся режиме была наглядно продемонстрирована на практике. Оптимальные значения эквивалентного соотношения для максимального выхода синтез-газа $\varphi = 2[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 3\text{--}3,5$.

Согласно литературным данным, при фильтрационном горении углеводородных газов максимальное содержание водорода в газообразных продуктах в случае использования в качестве окислителя воздуха может достигать 34% объемных, однако в большинстве исследований этот показатель не превышал 25%. Для увеличения содержания водорода в продуктах реакции можно применять катализаторы и/или обогащенный кислородом окислитель. Конечно, существенно поднять содержание водорода в продуктах можно также при каталитическом разложении метана, при этом содержание получаемого H_2 может достигать 80%, однако для этого необходим значительный внешний подвод энергии.

3.4. Матричная конверсия природных газов на основе объемных матричных горелок как альтернатива традиционным технологиям

Группой ученых из Института химической физики имени Н.Н. Семенова РАН и Института проблем химической физики РАН предложен другой принцип осуществления конверсии природного газа в синтез-газ, получивший название матричной конверсии [56,57]. Разрабатываемый метод, являющийся одним из примеров практического использования сверхадиабатического горения, основан на беспламенном приповерхностном горении углеводородов с частичной рекуперацией тепла продуктов окислительной конверсии обратно в свежий поток реагентов. В отличие от фильтрационного горения, парциальное окисление в матричном конверторе происходит в газовой фазе, но вблизи внутренней поверхности проницаемой для газовой смеси замкнутой объемной матрицы из твердого термостойкого материала.

Суть матричной конверсии заключается в следующем: смесь горючего и окислителя (атмосферный воздух, воздух, обогащенный кислородом, или технический кислород) поступает в полость, сформированную из проницаемого для газа материала, в качестве которого может быть использован термостойкий материал: перфорированная керамика, тугоплавкий пенометалл или прессованная проволока из тугоплавких металлов (металловолок) (рис. 8) [58]. При воспламенении такой смеси вблизи внутренней поверхности матрицы будет наблюдаться «беспламенное» горение. Сама матрица разогревается до 800–900°C и становится интенсивным источником видимого красного и невидимого инфракрасного теплового излучения. Свежая газокислородная смесь, проходя через стенки матрицы, нагревается почти до такой же температуры, что и матрица, и поступает в зону горения уже нагретой до 600–800°C, что позволяет конвертировать в синтез-газ очень богатые смеси, обеспечивающие при окислении высокий выход H_2 и CO. Такая рекуперация тепла продуктов в поток свежих реагентов позволяет реализовать режим сверхадиабатического горения.

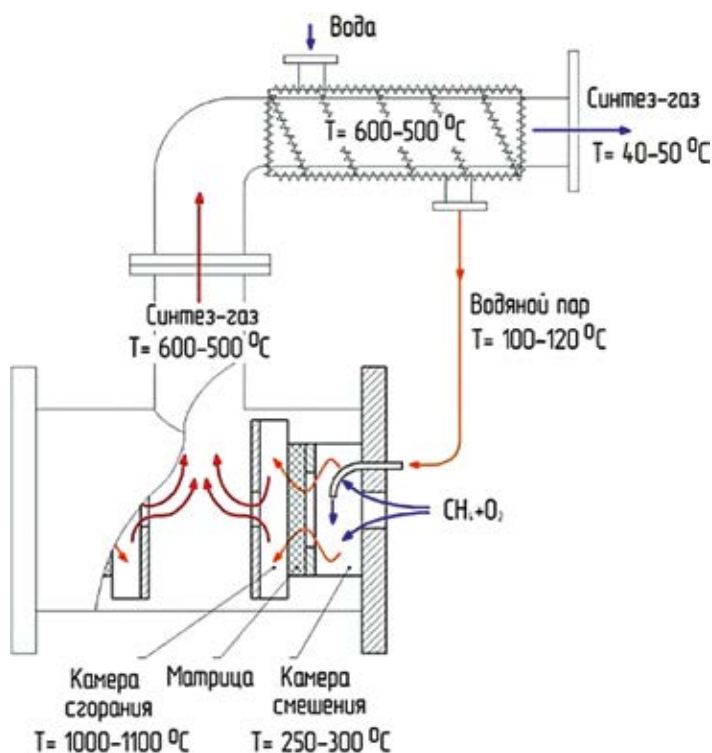


Рис. 8. Принцип работы матричного риформера на основе поверхностного горения [58]

Основные преимущества матричной конверсии: метод технологически прост, не требует применения внешних источников тепла и катализаторов (резко снижаются затраты на очистку и подготовку газа), исходные углеводородные газы могут быть практически любого состава, а главное – процесс имеет очень высокую удельную производительность (в 10 раз выше производительности паровой конверсии). Все это принципиально упрощает процесс и существенно снижает его капиталоемкость. Помимо получения синтез-газа, устройства на основе матричного горения могут использоваться для производства небольших объемов водорода. Предложенный матричный метод был успешно протестирован в условиях работы лабораторных и демонстрационных установок.

Метод матричной конверсии природного газа можно использовать в каскадных схемах получения метанола или продуктов Фишера – Тропша, в том числе на морских платформах, а также для синтеза жидких продуктов в труднодоступных местах добычи. Ряд характеристик матричной конверсии природного газа приведен в *табл. 2*.

Таблица 2. Показатели матричной конверсии природного газа при окислении кислородом воздуха (коэффициент избытка окислителя $\alpha = 0.34$; температура матрицы 900°C)

Параметр	Значение
Конверсия метана, %	94,3
Конверсия кислорода, %	95,0
Концентрация H_2 , %	23,7
Концентрация CO , %	14,2
Концентрация CO_2 , %	3,7
Концентрация CH_4 , %	< 1
Соотношение H_2/CO	1,67
Селективность образования H_2 , %	71,3
Селективность образования CO , %	85,4

Представленные выше варианты некаталитического парциального окисления открывают конкурентоспособные перспективы повышения эффективности конверсии природного газа в синтез-газ и водород. Особенно это относится к автотермическим процессам сверхадиабатического горения, которые обеспечивают возможность более эффективного использования собственной энергии исходного углеводородного сырья для покрытия энергозатрат на получение синтез-газа или водорода.

4. КОМБИНИРОВАНИЕ ТРАДИЦИОННЫХ СПОСОБОВ РИФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА/МЕТАНА

В ряде процессов для повышения эффективности применяют комбинацию двух и более видов традиционных способов конверсии (паровая, кислородная или углекислотная конверсия) природного газа в синтез-газ и водород.

4.1. Автотермический риформинг

Автотермический риформинг (АТР), разработанный компанией Haldor Topsoe, является комбинацией процессов парового риформинга и парциального окисления, что позволяет привести общую энтальпию реакции практически к нулю [59]. Процесс АТР осуществляется в зоне парциального или каталитического парциального окисления, где он получает тепло, необходимое для последующей эндотермической ступени парового риформинга. Рабочие температуры – в пределах $900\text{--}1500^{\circ}\text{C}$, давление – $0,1\text{--}8,0$ МПа с резким повышением температуры в экзотермических областях и равномерным понижением в эндотермических. По сравнению с парциальным окислением процесс АТР обеспечивает более высокий выход водорода, а по сравнению с паровым риформингом – более высокую гибкость в выборе условий проведения процесса.

Преимущество АТР по сравнению с паровым риформингом метана в том, что не требуется внешний обогрев, процесс значительно проще и менее дорогостоящий. АТР обеспечивает максимальный выход водорода и низкое содержание CO в получаемой газовой смеси. В отличие от эндотермического процесса паро-

вого риформинга АТР не требует подачи энергии извне. Другое существенное преимущество АТР по сравнению с паровым риформингом в его технологической гибкости, поскольку его можно очень быстро останавливать и вновь выводить на рабочий режим, получая при этом больше водорода, чем при парциальном окислении.

Коммерческое применение АТР основано главным образом на том, что образующийся в этом процессе синтез-газ имеет соотношение H_2/CO , благоприятное для получения аммиака и метанола. Фактически разработка АТР привела к экономически эффективной возможности при очень низких соотношениях пар/углерод получать синтез-газ с высоким содержанием CO , подходящим для дальнейшего синтеза Фишера – Тропша. Благодаря составу получаемого газа, относительной компактности, низким капиталовложениям и возможности масштабирования АТР представляет интерес для процессов GTL. Термическая эффективность АТР сопоставима с парциальным окислением ($60\text{--}75\%$) и лишь немного ниже, чем в паровом риформинге.

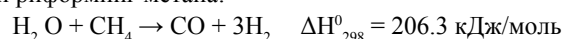
При автотермическом риформинге органическое сырье (например, природный газ) и пар (иногда CO_2) прямо в риформере смешиваются с кислородом и воздухом. Сам реактор-риформер состоит из трех зон: а) горелка – здесь подаваемые потоки газов турбулентно смешиваются в диффузионном пламени; б) зона горения, где по реакции парциального окисления получают смесь CO , водорода и продуктов глубокого окисления; в) каталитическая зона, где газы, выходящие из зоны горения, достигают термодинамического равновесия. Реакции парциального окисления протекают в зоне горения, а выделяемое при этом тепло утилизируется в зоне риформинга. Горячая смесь газов из зоны горения проходит сквозь катализаторный слой, где и происходит риформинг. Когда в автотермическом риформере используются CO_2 , то на выходе получают соотношение $\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$, когда используют пар, то соотношение $\text{H}_2:\text{CO} = 2,5:1$.

4.2. Тройной риформинг

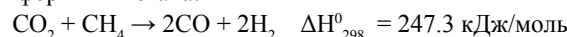
В последние годы большое внимание вновь привлек так называемый три-риформинг (tri-reforming) метана, впервые предложенный в 2000 г. [60]. Три-риформинг комбинирует традиционные процессы парового риформинга, сухого риформинга и парциального окисления метана ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) и до некоторой степени сохраняет основные преимущества и недостатки этих процессов. Фактически он объединяет эндотермический риформинг CO_2 и паровой риформинг с экзотермическим окислением метана в едином реакционном аппарате.

Согласно обзору, посвященному исследованиям три-риформинга с получением синтез-газа и водорода [61], схема превращений при три-риформинге метана выглядит следующим образом:

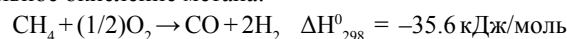
Паровой риформинг метана:



Сухой риформинг метана:



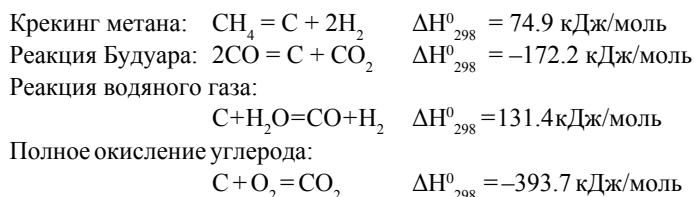
Парциальное окисление метана:



Полное окисление метана:



Одновременно с этими реакциями при три-риформинге может происходить образование и деструкция углерода:



Процесс три-риформинга сложен, поэтому для анализа его кинетики требуется точная информация о многих параметрах, таких, как состав исходной газовой смеси, парциальные давления сырья и другие. Катализаторам три-риформинга посвящено большое количество исследований, при этом обычно используются никелевые катализаторы, нанесенные на различные подложки, среди которых наиболее популярны Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , TiO_2 , CeO_2 , CeZrO и SiO_2 [62-64].

Особое значение сейчас придается способам утилизации и хранения диоксида углерода, поскольку он относится к парниковым газам, вызывающим парниковый эффект. Процесс три-риформинга метана как раз можно отнести к одному из способов утилизации CO_2 . В частности, эти проблемы затрагиваются в [65], где обсуждаются два сценария использования три-риформинга метана, а именно: 1) три-риформинг как эффективный путь для химической утилизации CO_2 без его выделения из топочных газов электростанций, работающих на ископаемом топливе; 2) сухой риформинг метана, улучшенный добавками воды и кислорода, который можно рассматривать как процесс химического накопления энергии.

Активно создаются и используются для оптимизации параметров три-риформинга математические модели. В их числе математическая модель для анализа новых маршрутов термохимической конверсии метана в метанол, включая процессы би-риформинга (комбинация парового риформинга и сухого риформинга) и три-риформинга (реакции парциального окисления наряду с реакциями риформинга) CO_2 [66]. Проведен экономический анализ предлагаемых маршрутов реализации риформинга, который показал, что стоимость оборудования составляет 40 % от общих капиталовложений для обоих способов, а что касается текущих расходов, то в обоих случаях наиболее значительная часть из них (61 %) приходится на стоимость сырья. Процессы риформинга на основе CO_2 привлекательны и с экологической точки зрения, поскольку значительно снижают эмиссию CO_2 в окружающую среду.

Таким образом, тройной риформинг метана позволяет радикальным образом снизить отложения углерода, снизить закоксовывание катализатора и потерю им активности. Более того, присутствие O_2 в исходной газовой смеси позволяет генерировать энергию *in situ* за счет экзотермического окисления метана, что повышает энергетическую эффективность процесса. А возможность изменения состава реагентов позволяет осуществлять универсальный синтез газовых композиций, наиболее удобных для последующих применений получаемого синтез-газа [67]. Также тройной риформинг позволяет напрямую производить синтез-газ из топочных газов с использованием метана при их совместном присутствии в исходной газовой смеси [68]. Правда, коммерческие катализаторы и промышленные производства для процессов три-риформинга метана пока отсутствуют, что стимулирует исследования в этой области.

5. НОВЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ H_2 ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Процессы риформинга часто классифицируют по величине энергетических и капитальных затрат, при этом каждому из них присущи свои преимущества и недостатки. Так, при паровом риформинге получают высокое соотношение синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO} = 3$), что удобно для производства аммиака. Но процесс эндотермический и требует высоких инвестиций. Парциальное окисление, являющееся экзотермической реакцией, снижает капитальные и эксплуатационные расходы, однако требуется подача кислорода, стоимость производства которого составляет около 50 % от капиталовложений в процесс, а кроме того, существует опасность взрыва системы при повышенных температурах. Сухой риформинг хорош для утилизации биогаза и превращения газов, вызывающих парниковый эффект (CH_4 и CO_2), в продукты с высокой добавленной стоимостью, при этом получают синтез-газ с низким соотношением ($\text{H}_2/\text{CO} = 1$), который удобен для синтеза диметилового эфира (ДМЭ) [34].

Практически все современные промышленные процессы конверсии природного газа в синтез-газ характеризуются высокой сложностью и энергоемкостью, при этом расходы на получение синтез-газа в себестоимости продукции составляют не менее 50–55%, а доля капиталовложений в технологическое оборудование на его получение достигает 60–65% от общей суммы инвестиций. Кроме того, для получения различных конечных целевых продуктов (водород, аммиак, метанол, продукты GTL) необходим различный состав синтез-газа. Необходимость преодоления этих проблем стимулирует поиск принципиально новых решений для создания более эффективных и рентабельных технологий риформинга природного газа в синтез-газ и водород. Ниже приводятся краткие сведения о тенденциях в области таких исследований.

5.1. Система с отдельной подачей сырья и окислителя и циркулирующим переносчиком кислорода на основе микросферического носителя

В качестве способа избежать недостатков традиционных технологий конверсии природного газа предложен метод получения водорода с отдельной подачей сырья и окислителя, одна из версий которого разрабатывается в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН) [69,70]. Предлагаемый процесс (chemical looping process) осуществляется в двух пространственно разделённых аппаратах – реакторе и регенераторе, сообщаемых между собой (рис. 9).

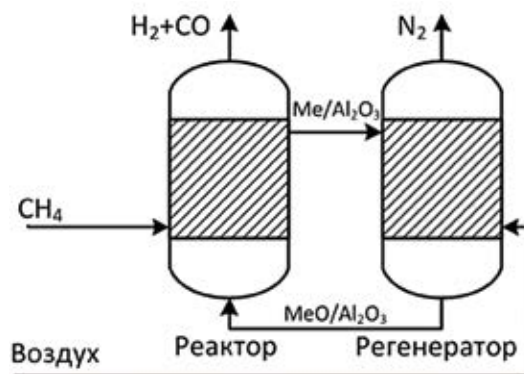
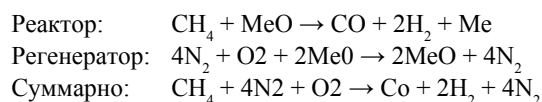


Рис. 9. Схема производства синтез-газа и водорода в системе реактор-регенератор

Между реактором и регенератором непрерывно циркулирует микросферический переносчик кислорода (оксидно-металлическая система, нанесенная на окись алюминия). Переносчик доставляет кислород, входящий в его состав, от регенератора к реактору и окисляет метан до водорода и оксидов углерода. При этом отсутствует непосредственный контакт сырья и газообразного окислителя, которым может служить воздух, а образующиеся продукты реакции не содержат азота. Ниже приводятся реакции, протекающие в реакторе и регенераторе:



Что касается процессов очистки водорода от оксидов углерода (конверсия CO и удаление CO₂), то они хорошо отработаны. Реакцию водяного газа WGSR проводят в двухступенчатых shift-реакторах; для стадии очистки от CO₂ применяют аминовую очистку, карбонатную очистку либо короткоцикловую адсорбцию (КЦА).

Процесс конверсии метана в системе с отдельной подачей сырья и окислителя протестирован на пилотной установке в ИНХС РАН. Проведен широкий комплекс исследований по созданию научных основ технологии процесса, подбору оборудования, разработке принципиальной технологической схемы и режимных параметров процесса. Достигнутые значения конверсии метана превышали 95%, мольное отношение в синтез-газе составило H₂/CO ≈ 2.

К общим проблемам традиционных способов конверсии природного газа можно отнести большие энергозатраты, необходимость предриформинга углеводородов C₂₊, взрывоопасность смесей метан-кислород, высокую стоимость выделения кислорода из воздуха, повышенное сажеобразование, образование балластного азота при использовании воздуха в качестве окислителя и пр.

Сравнение ключевых характеристик разрабатываемого процесса конверсии в системе реактор-регенератор с традиционными промышленными технологиями выявляет ряд потенциально-конкурентных преимуществ:

- возможность переработки природного газа, содержащего примеси этана, пропана и более тяжелых углеводородных газов без традиционно применяемого в таких случаях предриформинга;
- высокая взрывобезопасность (исключено образование взрывоопасных метан-воздушных смесей);
- высокая энергоэффективность, так как циркулирующий переносчик кислорода обеспечивает приток тепла из регенератора в реактор и обратно, обеспечивая нагрев сырья и воздуха;
- относительно низкий уровень капитальных затрат (отсутствует необходимость разделения воздуха, основное реакторное оборудование изготавливается из простой углеродистой стали);
- использование воздуха в качестве окислителя без разбавления синтез-газа азотом;
- предотвращение дезактивации катализатора в результате удаления кокса на стадии регенерации;
- получение значительного объема технического азота, который можно использовать в различных процессах.

5.2. Плазменные риформинг и переработка углеводородных газов

Стимулирование химических процессов различными типами электрических разрядов, которые могут обеспечить сверхравновесные концентрации активных частиц в объеме образующейся плазмы, давно применяется в ряде химических технологий. Благодаря этому реакции с высокой энергией активации можно осуществлять при комнатной температуре и атмосферном давлении без участия катализаторов [71]. Значителен интерес исследователей к возможности использования плазмохимии и для переработки углеводородных газов в синтез-газ и водород [72-74].

В случае реализации плазменного риформинга цепочка превращений такая же, что и при традиционном риформинге углеводородных газов, однако энергия и свободные радикалы для проведения процесса здесь поставляет плазма, которая генерируется электричеством или теплом. Когда в сырьевую смесь вводится вода или пар, то помимо электронов образуются радикалы H[•], OH[•] и O[•], создавая таким образом условия для протекания как реакций восстановления, так и реакций окисления. Само привлечение технологий плазменного риформинга для переработки природного газа и метана связано с желанием усовершенствовать традиционные процессы риформинга.

Плазменный риформинг, подразделяющийся на две основные группы (риформинг в тепловой плазме и риформинг в нетепловой плазме), осуществляется в плазменных аппаратах, называемых плазматронами, которые могут генерировать очень высокие температуры (>2000°C) при высокой экономии используемого электричества. Генерируемое тепло не зависит от механизма реакции, а оптимальные рабочие условия процесса зависят как от скорости подачи, так и от состава исходного газового сырья. Компактность плазменных риформеров обеспечивается высокой энергетической плотностью, присущей самой плазме, и пониженными временами протекания реакции, что приводит к очень малым временам пребывания реагентов в риформере. Используемые обогащенные водородом газовые потоки можно получать из различного углеводородного сырья (природный газ, бензин, ракетное и дизельное топливо, нефть, биомасса и др.) с конверсией, близкой к 100 %.

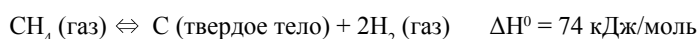
В [75] предлагается проводить неокислительную конверсию метана в плазме барьерного разряда с получением водорода, а также других газообразных и жидких углеводородов. Авторы подобрали специальные условия проведения процесса, которые препятствуют образованию полимероподобных отложений на стенках реактора, что обычно наблюдалось в работах других исследователей. В поток газа добавляли воду, в результате чего создавались условия для вывода продуктов из разрядной зоны реактора. Авторами предложена математическая модель процесса для анализа кинетики и механизма плазмохимической конверсии [76].

Выяснение закономерностей превращения пропана и его смеси с метаном в присутствии воды в барьерном разряде было продолжено этими же авторами в [77]. Установлено, что основными продуктами превращения являются водород и газообразные углеводороды C₁–C₄. Были обнаружены жидкие углеводороды, представленные алканами C₅–C₁₂ изомерного строения. С ростом концентрации пропана в исходной смеси увеличивалось содержание газообразных олефинов и жидких углеводородов в продуктах реакции, а содержание молекулярного водорода и алканов C₂–C₄ снижалось, что объясняется кинетикой конверсии пропана и его смеси с метаном в плазме.

Однако общим и практически непреодолимым недостатком большинства плазмохимических методов конверсии природного газа в целевые продукты (за исключением производства ацетилена и технического углерода в электрической дуге) является их крайне низкая энергетическая эффективность.

5.3. Получение водорода пиролизом метана без образования CO₂

В качестве альтернативы паровому риформингу метана предлагается получать водород пиролизом метана [78] без образования CO₂ по реакции:



Показано, что в результате растворения активных в конверсии метана катализаторов на основе металлов (Ni, Pt, Pd) в неактивных металлах с низкой температурой плавления (In, Ga, Sn, Pb) образуется катализатор на основе расплавленного металлического сплава, активный и стабильный в проведении пиролиза метана с получением водорода и углерода. И если все твердые катализаторы в процессе конверсии метана обычно дезактивируются из-за зауглероживания, то в системе с катализатором из расплавленных металлов нерастворимый в системе углерод всплывает на поверхность, откуда его можно легко удалять, предотвращая его отложение на поверхности катализатора и тем самым исключая потерю катализатором активности. В присутствии сплава 27% Ni – 73% Вi конверсия метана достигала 95% при 1065°C с получением чистого водорода без образования CO₂ или каких-либо других побочных продуктов. Для пиролиза метана использовались барботажные колонны, заполненные смесью расплавленных металлов различного состава, при этом образующийся углерод непрерывно удалялся из реакционной среды. Установлено, что активные металлы в сплаве расплавленных металлов находятся в атомарно диспергированной форме и отрицательно заряжены, при этом наблюдается корреляция между количеством заряда на атомах и их каталитической активностью в проведении конверсии метана.

6. ВЫДЕЛЕНИЕ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Для выделения чистого водорода из продуктов конверсии природного газа/метана применяют мембранную адсорбцию, короткоцикловую адсорбцию (КЦА) и криогенное разделение. Основные показатели этих технологий представлены в *табл. 3*.

При мембранном разделении используется различие способности газов проникать сквозь мембрану (обычно полимерную), когда газ сначала растворяется в полимерной мембране, затем диффундирует сквозь ее толщину, перед тем как опять выйти в объеме с противоположной стороны мембраны. Растворимость газов в полимере определяется его структурой и составом, а скорость диффузии – разностью давлений. Ограничения для использования систем мембранной сепарации: такие системы могут отделять водород от примесей, однако не в состоянии обеспечить высокую чистоту водорода. Поэтому они в основном применяются в тех случаях, когда не требуется высокочистый H₂. Кроме того, вызывающие коррозию соединения и сероводород могут вызывать разрушение материала мембраны.

Системы короткоцикловой адсорбции могут производить сверхвысокочистый (до 99,999%) водород. Они работают при низком или повышенном давлении, характеризуются сложными схемами контроля и высокими капитальными и эксплуатационными затратами. Принцип работы системы состоит в том, что сырье проходит над слоем адсорбента под высоким давлением, где тяжелые компоненты, имеющие значительно более высокую адсорбционную способность, чем у водорода, адсорбируются на ней, оставляя чистый поток водорода в конце слоя адсорбента. Адсорбент постепенно насыщается примесями, потому что эти системы способны адсорбировать такие соединения, как сероводород, углеводороды, оксиды углерода и вода. После сырья подают на свежий слой адсорбента, а насыщенный примесями адсорбент направляется на регенерацию, где все тяжелые компоненты десорбируются в поток остаточного газа. Обычно система КЦА состоит из двух адсорберов, каждый из которых содержит от четырех до шести слоев адсорбента. Очищенный водород удаляется под давлением, близким к давлению сырья, тогда как остаточный газ с целью увеличения степени извлечения водорода находится под очень низким давлением (около 0,03 МПа). Для достижения максимального извлечения H₂ эти действия обычно повторяются от 4 до 12 раз.

Криогенное разделение является намного более капиталоемким процессом по сравнению с двумя вышеперечисленными методами выделения очищенного водорода, а также характеризуется сложностями при эксплуатации, поэтому этот процесс не столь популярен. Обычно такой метод применяют для выделения и очистки синтез-газа со значительным количеством примесей, в частности, криогенная сепарация проявляет высокую эффективность при выделении водорода из метан-содержащего синтез-газа. В этом случае применяются две основные схемы процесса: парциальная конденсация метана и отмывка метана. При парциальной конденсации водород отделяется от диоксида углерода в серии сепараторов дегазирования, после ко-

Таблица 3. Технологии выделения-очистки водорода при конверсии природного газа [79]

Параметр	Мембранное разделение	КЦА	Криогенное разделение
Чистота H ₂	90–98 %	99,9+ %	95–99 %
Выделение H ₂	85–95 %	75–92 %	90–98 %
Давление исходного сырья	2–16 МПа	1–4 МПа	> 0,5–7,5 МПа
Содержание H ₂ в сырье	> 25–50 %	> 40 %	> 10 %
Производительность H ₂	1000–60 000+ м ³ /ч	1000–250 000 м ³ /ч	10 000 – 90 000+ м ³ /ч
Подготовка сырья	минимальная	не требуется	удаление CO ₂ , H ₂ O
Капитальные затраты	низкие	средние	высокие
Выход на рабочий режим	минуты	минуты	часы

торых установлена колонна по разделению смеси CO/H₂ для достижения высокой чистоты выделенного водорода. Решающим фактором для использования этой методики является наличие таких примесей, как метан и углеводороды, без присутствия которых для выделения водорода более эффективно применять мембранные технологии.

Заключение

В ближайшей перспективе основным промышленным процессом крупнотоннажного получения водорода останется конверсия природного газа/метана в синтез-газ и водород, технологически сложный процесс, остающийся наиболее энерго- и капиталозатратной стадией всей технологической цепочки превращения природного газа в химические продукты. Стремление

преодолеть недостатки традиционных методов получения водорода и повысить эффективность его получения стимулирует разработку новых технологий конверсии углеводородного газового сырья в синтез-газ и водород. Наиболее перспективными в настоящий момент представляются некаталитические автотермические процессы, характеризующиеся минимальными капитальными и операционными затратами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», Мероприятие 1.3, соглашение № 05.607.21.0311 от 02.12.19, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0311.

Литература

1. *Staffell I., Scamman D., Valazquez A.A., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shan N., Ward K.R.* The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 463 – 491. doi: 10.1039/c8ee01157e.
2. Hydrogen Council. [Электронный ресурс]. – URL: <https://hydrogencouncil.com/en/> (дата обращения 04.12.2019).
3. Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. [Электронный ресурс]. – URL: <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf> (дата обращения 02.12.2019).
4. Водородная энергетика: инновационный проект XXI века. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.eprussia.ru/epg/71/4879.htm> (дата обращения 20.12.2019).
5. России предстоит занять нишу на зарождающемся глобальном рынке энергетического водорода. [Электронный ресурс]. – URL: <https://ntinews.ru/news/khronika-rynkov-nti/energynt/rossii-predstoit-zanyat-nishu-na-zarozhdayushchemsya-globalnom-rynke-energeticheskogo-vodoroda.html> (дата обращения 12.12.2019).
6. *Azwar M.Y., Hussain M.A., Abdul-Wahab A.K.* // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2014. – V. 31. – P. 158–173.
7. *Munich C.L., Ehrhart B.D., Al-Shankiti I., Ward B.J., Musgrave C.B., Weimer A.W.* // *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* – 2016. – V. 5. P. – 261–287.
8. *Buttler A., Spliethoff H.* // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2018. – V. 82. P. 2440–2454.
9. *Kalamaras C.M., Efstathiou A.M.* Hydrogen production technologies: current state and future developments // *Conf. Pap. Energy.* – 2013. – P. 1–9. doi:10.1155/2013/690627.
10. *Солодова Н.Л., Черкасова Е.И., Салахов И.И., Тутубалина В.П.* Водород – энергоноситель и реагент. Технологии его получения // *Проблемы энергетики.* – 2017. – Т. 19. – № 11 – 12. – С. 39–50.
11. *Saeidi S., Fazollah F., Najari S., Iranshahi D., Baxter L.L.* Hydrogen production: perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: a state-of-the-art review. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2017. – V. 59. – P. 11 – 25. doi: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.
12. *Nikolaidis P., Poullikkas A.* A comparative overview of hydrogen production processes // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2017. – V. 67. – P. 597–611. doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.044.
13. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Органическая химия: окислительные превращения метана: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. М.: Издательство Юрайт, 2017, 371 с.
14. *Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y.*, An overview of hydrogen production technologies // *Catal. Today.* 2009. – 139. – P. 244 – 260. doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
15. *Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R., Benesch R., Barrio M., Mølnevik M.J.* Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2009. – V. 34. – P. 2350 – 2360. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.12.071.
16. *Liu Ge.* Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Wiley: Blackwell, Oxford, 2010, 533 p.
17. *LeValley T.L., Richard A.R., Fan M.* The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – P. 16983–17000. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
18. *Арутюнов В.С.* Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. – 640 с.
19. *Yun S., Oyama S.T.* Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 375. – P. 28 – 45. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2011.03.057.
20. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal membranes // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2015. – V. 47. – P. 540–551. doi: 10.1016/J.RSER.2015.03.026.
21. Патент РФ 2 527 785 (2014).
22. *Диденко Л.П., Семенцова Л.А., Чижов П.Е., Дорофеева Т.В.* Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из сплава Pd-Ru. // *Нефтехимия.* – 2019. – Т. 59. – № 3. – С. 271–281. doi: 10.1134/S0028242119030055.
23. *Shigarov A.B., Kirillov V.A., Amosov Y.I., Brayko A.S., Avakov V.B., Landgraf I.K., Urusov A.R.* Membrane Reformer Module with Ni-Foam Catalyst for Pure Hydrogen Production from Methane: Experimental Demonstration and Modeling // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42. – No. 10. – P. 6713–6726. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.

24. Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Амосов Ю.И., Беляев В.Д., Герасимов Е.Ю. Получение чистого водорода из дизельного топлива путем парового предриформинга и последующей конверсии в мембранном реакторе // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 1. – С. 3 – 14. doi: 10.1134/S2218117218010029.
25. Malerod H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanon R., Catalan-martinez, Beeaff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Nordy T., Haugsrud R., Serra J.M., Kjolseth Ch. Thermo-electric chemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss // Nature Energy. – December 2017. – V. 2. – P. 923–931. doi: 10.1038/s41560-017-0029-4.
26. Yao X, Zhang Y., Du L., Liu J., Yao J. Review of the applications of microreactors // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 47. – P. 519–539. doi: 10.1016/j.rser.2015.03.078.
27. Mazanec T., Perry S., Tonkovich L., Wang Y. Microchannel gas-to-liquids conversion – thinking big by thinking small. In: Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium, June 6-10 2004, Dalian, China. Studies in Surface Science and Catalysis. Vol. 147. Natural Gas Conversion VII. X.Bao and Y.Xu (Editors). Elsevier. Amsterdam et al. 2004. P. 169.
28. Hargreaves N., McDaniel J., Dritz T. Modular GTL – Economic Solution for Distributed Gas // 10th Natural Gas Conversion Symposium NGCS-10. Doha, Qatar, 2 – 7 March 2013. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ngcb.org/index.asp?bid=441> (дата обращения 29.02.2020).
29. Макаришин Л.Л., Пармон В.Н. Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 19–25.
30. Патент РФ 2 433 862 С1 (2011).
31. Макаришин Л.Л., Андреев Д.В., Грибовский А.Г. Комбинированный микроканальный реактор для парциального окисления метана // Ползуновский вестник. – 2018. – №4. – С. 100 – 105. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.020.
32. Водородный ренессанс. Страна РОСАТОМ. [Электронный ресурс]. – URL: <http://strana-rosatom.ru/2018/03/09/> (дата обращения 30.01.2020).
33. «Росатом» проработает идею промышленного производства водорода на АЭС. 27.08.2018. [Электронный ресурс]. – URL: <https://ria.ru/20180827/1527263617.html> (дата обращения 30.01.2020).
34. Usman M., WanDaud W.M.A.W., Abbas H.F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 45. – P. 710 – 744. doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
35. Omoregbe O., Danh H.T., Abidin S.Z., Setiabudi H.D., Abdullah B., Vu K.B. Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming // Procedia Eng. – 2016. – V. 148. – P. 1388–1395.
36. Muraza O, Galadima A. A review on coke management during dry reforming of methane // Int J Energy Res. – 2015. – V. 39(9). – P. 119–1216.
37. Abdullah B., Ghani N.A.A., Vo D.N. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalyst // J. Clean Prod. – 2017. – V. 162. – P. 170–185.
38. Ghani N.A.A., Azapour A., Muhammad A.F., Bawadi Abdullah B. Dry reforming of methane for hydrogen production over Ni-Co catalysts: Effect of Nb-Zr promoters // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – Issue 37. – P. 20881 – 20888. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.153.
39. Sun Y., Zhang G., Xu Y., Zhang Y., Yongkang Lv., Zhang R. Comparative study on dry reforming of methane over Co-M (M = Ce, Fe, Zr) catalysts supported on N-doped activated carbon // Fuel Processing Technology. – 2019. – V. 192. – P. 1–12.
40. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas // Topics in Catalysis. – 2003. – V. 22(3). – P. 345–358. doi:10.1023/A:1023552709642.
41. Snyder B.E., Vanelderden P., Bols M.L., Hallaert S.D., Böttger L.H., Ungur L., Pierloot K., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I. The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites // Nature. – 2016. – V. 536. – P. 317–321.
42. Dinh K.T., Román-Leshkov Y. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites // ACS Catal. – 2018. – V. 8. – P. 8306–8313.
43. Jackson R.B., Solomon E.I., Canadell J.G., Cargnello M., Field C.B. Methane removal and atmospheric restoration // Nature Sustainability. – 2019. – V. 2. – P. 436 – 438.
44. Hokkaido University. Methane to syngas catalyst: two for the price of one. ScienceDaily. (accessed December 25, 2019) [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.sciencedaily.com/releases/2018/09/180905113230.htm> (дата обращения 19.12.2019).
45. Патент WO 97/22547 (1997).
46. Schmidt L.D. Modeling millisecond reactors. In: Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium. Girdwood, Alaska, 2001. Studies in Surface Science and Catalysis. V.136. 2001. Natural Gas Conversion VI. Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam-London-New York-Oxford-Paris-Shannon-Tokyo. 2001.
47. Goetsch D.A., Schmidt L.D. Microsecond catalytic partial oxidation of alkanes // Science. – 1996. – V. 271. – P.1560–1562.
48. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 292. – P. 183–189.
49. Toledo M., Utria K.S., Gonzalez F.A., Zuniga J.P., Saveliev A.V. Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – No. 8. – P. 6942–6948.
50. Gonzalez H., Caro S., Toledo M., Olguin H. Syngas production from polyethylene and biogas in porous media combustion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – No. 9. – P. 4294–4304.
51. Toledo M., Ripoll N., Cespedes J., Zbogar-Rasic A., Fedorova N., Jovicic V., Delgado A. Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 172. – P. 381–390.
52. Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O. Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 8. – P. 4079 – 4089.
53. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 11. – P. 30039 – 30052.

54. Toledo M., Vergara E., Saveliev A.V. Syngas production in hybrid filtration combustion // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – No. 6. – P. 3907–3912.
55. Al-Hamamre Z., Voß S., Trimis D. Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer // *Int. J. Hydr. Energy*. – 2008. – V. 34. – P. 827–832.
56. Арутюнов В.С. Идея российских ученых позволит удешевить важнейшее звено метановой газохимии // *Коммерсантъ Наука*. – 2017. – № 2. – С. 30. [Электронный ресурс] – URL: <https://www.kommersant.ru/doc/3256047>.
57. Никитин А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., Шмелев В.М., Арутюнов В.С. Матричная конверсия метана в синтез с низким содержанием азота // *Горение и взрыв*. – 2017. – Т. 10. – № 1. – С. 28–33.
58. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // *Chemical Engineering Journal*. – 2019. – V. 377. – P. 120883. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.162.
59. Sharma S., Ghoshal S.K. Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2015. – V. 43. – P. 1151–1158. doi: 10.1016/j.RSER.2014.11.093.
60. Song C. Tri-reforming: A New Process Concept for Effective Conversion and Utilization of CO₂ in Flue Gas from Electric Power Plants // *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr.* – 2000. – V. 45(4). – P. 772–776.
61. Amin M., Patel J., Sage V., Lee J., Periasamy S., Dumbre D., Mozammel T., Prasad V., Samanta C., Bhargava S. Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism // *Proceedings of the 6th Asian Pacific Confederation of Chemical Congress 2015 (APCCChE 2015), incorporating (CHEMECA 2015), Melbourne, Australia, 27 September – 01 October 2015*, P. 128–136.
62. Pino L., Vita A., Cipiti F., Laganà M., Recupero V. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – V. 104. – P. 64–73.
63. Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–(Ce,Zr)O₂ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – V. 445–446. – P. 61–68.
64. Halmann M., Steinfeld A. Hydrogen production and CO₂ fixation by flue-gas treatment using methane tri-reforming or coke/coal gasification combined with lime carbonation // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – P. 8061–8066.
65. Swirk K., Grzybek T., Motak M. Tri-reforming as a process of CO₂ utilization and a novel concept of energy storage in chemical products // *E3S Web of Conferences 14, 02038 (2017)*. *Energy and Fuels*, 2016. doi: 10.1051/e3sconf/20171402038.
66. Nguyen B.H.T., Zondervan E. Modeling and Simulation of Novel Bi- and Tri-reforming Processes for the Production of Renewable Methanol // *Chemical Engineering Transactions*. – 2019. – V. 74. – P. 655–660. doi:10.3303/CET1974110.
67. García-Vargas J.M., Valverde J.L., Dorado F., Sánchez P. Influence of the support on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming reaction and tri-reforming processes // *Journal of Molecular Catalysis A*. – 2014. – V. 395. – P. 108–116. doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.019.
68. Campos Roseno K.T., Alves R.M., Giudici R., Schmal M. Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View. *Biofuels – State of Development*. March 13th 2018 // [Электронный ресурс]. – URL: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74605> (дата обращения 11.12.2019).
69. Герзелиев И.М., Попов А.Ю., Усачев Н.Я., Хаджиев С.Н. Применение математического планирования эксперимента при парциальном окислении метана в синтез-газ решётчатым кислородом микросферического контакта-оксиданта в лифт-реакторе // *Вестник научно-технического развития*. – 2012. – № 8 (60). – С. 12–17.
70. Попов А.Ю. Окислительная конверсия метана на оксидно-металлическом микросферическом катализаторе в лифт-реакторе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата наук. Москва, 2013.
71. Fridman A. *Plasma Chemistry*. NY: Cambridge University Press. 2012, 979 p.
72. Lim M.S., Chun Y.N. Carbon Dioxide Destruction with Methane Reforming by a Novel Plasma-Catalytic Converter // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2016. – V. 36. – No. 5. – P. 1211–1228.
73. Moshrefi M.M., Rashidi F. Hydrogen Production from Methane Decomposition in Cold Plasma Reactor with Rotating Electrodes // *Plasma Chem. Plasma Process.* – 2018. – V. 38. No. 3. – P. 503–515.
74. Khoja A.H., Tahir M., Amin N.A.S. Recent developments in non-thermal catalytic DBD plasma reactor for dry reforming of methane // *Energy Convers. Manag.* – 2019. – V. 183. – P. 529–560.
75. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. Conversion of hydrocarbon gases in dielectric barrier discharge in the presence of water // *High Energ. Chem.* – 2017. – V. 51. – No. 2. – P. 128–131.
76. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. Simulation of the kinetics of methane conversion in the presence of water in a barrier discharge // *High Energ. Chem.* – 2018. – V. 52. – No. 2. – P. 167–170.
77. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередыко А.Н. Особенности превращения пропана и его смеси с метаном в присутствии воды в барьерном разряде (barrier discharge) // *Нефтехимия. (Petroleum Chem.)* – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 417–422.
78. Upham D.Ch., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // *Science*. – 2017. – V. 358 – Issue 6365. – P. 917–921. doi: 10.1126/science.aao5023.
79. Benson J., Celin A. Recovering Hydrogen – and Profits – from Hydrogen-Rich Offgas // *CEP*. – January 2018. – P. 55–59. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.aiche.org/cep> (дата обращения 12.02.2020).

UDC 547.211; 661.961

CURRENT TRENDS IN THE PRODUCTION OF HYDROGEN FROM HYDROCARBON FEEDSTOCK

I.A. Makaryan¹, I.V. Sedov^{1,3}, A.V. Nikitin^{1,2}, V.S. Arutyunov^{1,2,3}

¹Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences

²N.N. Semenov Federal Research Center for chemical Physics, Russian Academy of Sciences

³Lomonosov Moscow State University

About the authors

Iren Armenovna Makaryan,

Ph.D. in Chemistry, Leading researcher

Igor Vladimirovich Sedov,

Ph.D. in Chemistry, Head of Department

Alexey Vitalyevich Nikitin,

Ph.D. in Chemistry, Senior researcher

Vladimir Sergeevich Arutyunov,

Doctor of Chemistry, Chief researcher

The review deals with industrial technologies for producing hydrogen in the processes of steam, oxidative and dry reforming of natural gas/methane to syngas. Information on alternative methods of conversion of hydrocarbon gases into syngas and hydrogen, which is in demand on the market, is presented, and fundamentally new promising research directions in this area are analyzed.

Key words: hydrogen, syngas, production process, natural gas, methane, conversion.

References

1. Hydrogen Council. URL: <https://hydrogencouncil.com/en/> (date of access 04.12.2019).
2. Hydrogen scaling up. A sustainable pathway for the global energy transition. Hydrogen Council. November 2017. URL: <https://hydrogencouncil.com/wp-content/uploads/2017/11/Hydrogen-scaling-up-Hydrogen-Council.pdf>. (date of access 02.12.2019).
3. Hydrocarbon energetics: innovation project of XXI century. URL: <https://www.eprussia.ru/epr/71/4879.htm> (date of access 20.12.2019).
4. Russia is to take a niche in the arising world market of energetic hydrogen. URL: <https://ntinews.ru/news/khronika-rynkov-nti/energynet/rossii-predstoit-zanyat-nishu-nazazhdayushchemsya-globalnom-rynke-energeticheskogovodoroda.html> (date of access 12.12.2019).
5. Staffell I., Scamman D., Valazquez A.A., Balcombe P., Dodds P.E., Ekins P., Shan N., Ward K.R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – V. 12. – P. 463 – 491. doi: 10.1039/c8ee01157e.
6. Azwar M.Y., Hussain M.A., Abdul-Wahab A.K. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2014. – V. 31. – P. 158 – 173.
7. Munich C.L., Ehrhart B.D., Al-Shankiti I., Ward B.J., Musgrave C.B., Weimer A.W. // *Wiley Interdiscip. Rev.: Energy Environ.* – 2016. – V. 5. P. – 261 – 287.
8. Buttler A., Spliethoff H. // *Renewable Sustainable Energy Rev.* – 2018. – V. 82. P. 2440 – 2454.
9. Kalamaras C.M., Efstathiou A.M. Hydrogen production technologies: current state and future developments // *Conf. Pap. Energy.* – 2013. – P. 1–9. doi:10.1155/2013/690627.
10. Solodova N.L., Cherkasova E.I., Salachov I.I., Tutubalina V.P. Hydrogen – energy carrier and reagent. Technologies of its production // *Problems of Energetics.* – 2017. – V. 19. – No. 11 – 12. – P. 39 – 50.
11. Saeidi S., Fazollah F., Najari S., Iranshahi D., Baxter L.L. Hydrogen production: perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: a state-of-the-art review. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2017. – V. 59. – P. 11 – 25. doi: 10.1016/j.jiec.2016.12.003.
12. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2017. – V. 67. – P. 597 – 611. doi: 10.1016/J.RSER.2016.09.044.
13. Arutyunov V.S., Krylov O.V. Organic chemistry: oxidative transformations of methane. Teaching aid for universities. 2nd edition. Moscow: Urait Publishing House, 2017, 371 p.
14. Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. An overview of hydrogen production technologies // *Catal. Today.* 2009. – 139. – P. 244 – 260. doi: 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
15. Besancon B.M., Hasanov V., Imbault-Lastapis R., Benesch R., Barrio M., Mølnvik M.J. Hydrogen quality from decarbonized fossil fuels to fuel cells // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2009. – V. 34. – P. 2350 – 2360. doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2008.12.071.
16. Liu Ge. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. Wiley: Blackwell, Oxford, 2010, 533 p.
17. LeValley T.L., Richard A.R., Fan M. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – A review // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – P. 16983 – 17000. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.08.041.
18. Arutyunov V.S. Oxidative conversion of natural gas. Moscow: KRASAND Publishing House, 2011. – 640 p.
19. Yun S., Oyama S.T. Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: a review // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 375. – P. 28 – 45. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2011.03.057.
20. Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R. Hydrogen selective membranes: a review of palladium-based dense metal

¹ Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences

1, IPCP RAS, Chernogolovka, Russian Federation, 142432

² Semenov Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences

4 Kosygina Street, Building 1, Moscow, Russian Federation 119991

³ Lomonosov Moscow State University

Moscow State University named after MV Lomonosov,

1, Leninskie Gory, Moscow, 119991, Russian F

- membranes // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2015. – V. 47. – P. 540 – 551. doi: 10.1016/J.RSER.2015.03.026.
21. Russian Patent 2 527 785 (2014).
 22. *Didenko L.P., Sementsova L.A., Chizhov P.E., Dorofeeva T.V.* Steam Reforming of Methane and Its Mixtures with Propane in a Membrane Reactor with Industrial Nickel Catalyst and Palladium–Ruthenium Foil // *Petroleum Chemistry*, 2019, Vol. 59, No. 4, pp. 394–404. Original Russian Text: *Neftekhimiya*, 2019, Vol. 59, No. 3, pp. 271–281.
 23. *Shigarov A.B., Kirillov V.A., Amosov Y.I., Brayko A.S., Avakov V.B., Landgraf I.K., Urusov A.R.* Membrane Reformer Module with Ni-Foam Catalyst for Pure Hydrogen Production from Methane: Experimental Demonstration and Modeling // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – No. 10. – P. 6713 – 6726. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.12.057.
 24. *Kirillov V.A., Shigarov A.B., Belyalev V.D., Gerasimov E.Y.* Production of Pure Hydrogen from Diesel Fuel by Steam Pre-Reforming and Subsequent Conversion in a Membrane Reactor // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58. – No. 2. – P. 103 – 113. doi: 10.1134/S0965544118020020.
 25. *Malerod H., Clark D., Yuste-Tirados I., Zanon R., Catalan-martinez, Beeaff D., Morejudo S.H., Vestre P.K., Nordy T., Haugsrud R., Serra J.M., Kjolseth Ch.* Thermo-electrochemical production of compressed hydrogen from methane with near-zero energy loss // *Nature Energy*. – December 2017. – V. 2. – P. 923 – 931. doi: 10.1038/s41560-017-0029-4.
 26. *Yao X, Zhang Y., Du L., Liu J., Yao J.* Review of the applications of microreactors // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 47. – P. 519 – 539. doi: 10.1016/j.rser.2015.03.078.
 27. *Mazanec T., Perry S., Tonkovich L., Wang Y.* Microchannel gas-to-liquids conversion – thinking big by thinking small. In: *Proceedings of the 7th Natural Gas Conversion Symposium*, June 6–10 2004, Dalian, China. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Vol. 147. Natural Gas Conversion VII. X.Bao and Y.Xu (Editors). Elsevier. Amsterdam et al. 2004. P. 169.
 28. *Hargreaves N., McDaniel J., Dritz T.* Modular GTL – Economic Solution for Distributed Gas // *10th Natural Gas Conversion Symposium NGCS-10*. Doha, Qatar, 2 – 7 March 2013. URL: <http://www.ngcb.org/index.asp?bid=441> (date of access 29.02.2020).
 29. *Makarshin L.L., Parmon V.N.* Microchannel catalytic systems for hydrogen energetics // *Ros. Chim. J.* – 2006. – V. L. – No 6. – P. 19 – 25.
 30. Russian Patent 2 433 862 C1 (2011).
 31. *Makarshin L.L., Andreev D.V., Gribovsky A.G.* Combined microchannel reactor for partial oxidation of methane // *Polzunovskiy vestnik*. – 2018. – No 4. – p. 100 – 105. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.04.020.
 32. Hydrogen Renaissance. ROSATOM Country. URL: <http://strana-rosatom.ru/2018/03/09/> (date of access 30.01.2020).
 33. “Rosatom” works out an idea to commercialize hydrogen production at atomic power stations. 27.08.2018. URL: <https://ria.ru/20180827/1527263617.html> (date of access 30.01.2020).
 34. *Usman M., WanDaud W.M.A.W., Abbas H.F.* Dry reforming of methane: Influence of process parameters – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – V. 45. – P. 710 – 744. doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.
 35. *Omogrebe O., Danh H.T., Abidin S.Z., Setiabudi H.D., Abdullah B., Vu K.B.* Influence of lanthanide promoters on Ni/SBA-15 catalysts for syngas production by methane dry reforming // *Procedia Eng.* – 2016. – V. 148. – P. 1388 – 1395.
 36. *Muraza O, Galadima A.* A review on coke management during dry reforming of methane // *Int J Energy Res.* – 2015. – V. 39(9). – P. 1196 – 1216.
 37. *Abdullah B., Ghani N.A.A., Vo D.N.* Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalyst // *J. Clean Prod.* – 2017. – V. 162. – P. 170 – 185.
 38. *Ghani N.A.A., Azapour A., Muhammad A.F., Bawadi Abdullah B.* Dry reforming of methane for hydrogen production over Ni-Co catalysts: Effect of Nb-Zr promoters // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – Issue 37. – P. 20881 – 20888. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.05.153.
 39. *Sun Y., Zhang G., Xu Y., Zhang Y., Yongkang Lv., Zhang R.* Comparative study on dry reforming of methane over Co-M (M = Ce, Fe, Zr) catalysts supported on N-doped activated carbon // *Fuel Processing Technology*. – 2019. – V. 192. – P. 1–12.
 40. *York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H.* Brief Overview of the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas // *Topics in Catalysis*. – 2003. – V. 22(3). – P. 345 – 358. doi:10.1023/A:1023552709642.
 41. *Snyder B.E., Vanelderden P., Bols M.L., Hallaert S.D., Böttger L.H., Ungur L., Pierloot K., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I.* The active site of low-temperature methane hydroxylation in iron-containing zeolites // *Nature*. – 2016. – V. 536. – P. 317 – 321.
 42. *Dinh K.T., Román-Leshkov Y.* Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites // *ACS Catal.* – 2018. – V. 8. – P. 8306 – 8313.
 43. *Jackson R.B., Solomon E.I., Canadell J.G., Cargnello M., Field C.B.* Methane removal and atmospheric restoration // *Nature Sustainability*. – 2019. – V. 2. – P. 436 – 438.
 44. Hokkaido University. Methane to syngas catalyst: two for the price of one. ScienceDaily. (accessed December 25, 2019). URL: <http://www.sciencedaily.com/releases/2018/09/180905113230.htm> (date of access 19.12.2019).
 45. Patent WO 97/22547 (1997).
 46. *Schmidt L.D.* Modeling millisecond reactors. In: *Proceedings of the 6th Natural Gas Conversion Symposium*. Girdwood, Alaska, 2001. *Studies in Surface Science and Catalysis*. V.136. 2001. Natural Gas Conversion VI. Ed. E.Iglesia, T.H.Fleish. Elsevier Science B.V. Amsterdam–London–New York–Oxford–Paris–Shannon–Tokyo. 2001.
 47. *Goetsch D.A., Schmidt L.D.* Microsecond catalytic partial oxidation of alkanes // *Science*. – 1996. – V. 271. – P. 1560 – 1562.
 48. *Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V.* Conversion of hydrocarbon gases to synthesis gas in a reversed-flow filtration combustion reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 292. – P. 183–189.
 49. *Toledo M., Utria K.S., Gonzalez F.A., Zuniga J.P., Saveliev A.V.* Hybrid filtration combustion of natural gas and coal // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – No. 8. – P. 6942–6948.
 50. *Gonzalez H., Caro S., Toledo M., Olguin H.* Syngas production from polyethylene and biogas in porous media combustion // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – No. 9. – P. 4294 – 4304.

51. Toledo M., Ripoll N., Cespedes J., Zbogar-Rasic A., Fedorova N., Jovicic V., Delgado A. Syngas production from waste tires using a hybrid filtration reactor under different gasifier agents // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – V. 172. – P. 381 – 390.
52. Polianczyk E.V., Dorofeenko S.O. Conversion of hydrocarbons to synthesis gas in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 8. – P. 4079 – 4089.
53. Dorofeenko S.O., Polianczyk E.V. Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – No. 11. – P. 30039 – 30052.
54. Toledo M., Vergara E., Saveliev A.V. Syngas production in hybrid filtration combustion // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – No. 6. – P. 3907 – 3912.
55. Al-Hamamre Z, Vofß S., Trimis D. Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer // Int. J. Hydr. Energy. – 2008. – V. 34. – P. 827 – 832.
56. Arutyunov V.S. The idea of Russian scientists will make it possible to reduce the price of methane in the gas-chemistry industry // Kommersant Science. – 2017. – No. 2. – P. 30. URL: <https://www.kommersant.ru/doc/3256047>.
57. Nikitin A.V., Savchenko V.I., Sedov I.V., Timifeev K.A., Shmelev V.M., Arutyunov V.S. Matrix conversion of methane in syngas with low content of nitrogen // Combustion and Explosion. – 201278. – V. 10. – No. 1. – P. 28 – 33.
58. Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V.S. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 377. – P. 120883. doi: 10.1016/j.cej.2019.01.162.
59. Sharma S., Ghoshal S.K. Hydrogen the future transportation fuel: from production to applications // Renew. Sust. Energ. Rev. – 2015. – V. 43. – P. 1151–1158. doi: 10.1016/J.RSER.2014.11.093.
60. Song C. Tri-reforming: A New Process Concept for Effective Conversion and Utilization of CO₂ in Flue Gas from Electric Power Plants // Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep. – 2000. – V. 45(4). – P. 772 – 776.
61. Amin M., Patel J., Sage V., Lee J., Periasamy S., Dumbre D., Mozammel T., Prasad V., Samanta C., Bhargava S. Tri-reforming of methane for the production of syngas: Review on the process, catalysts and kinetic mechanism // Proceedings of the 6th Asian Pacific Confederation of Chemical Congress 2015 (APCChE 2015), incorporating (CHEMECA 2015), Melbourne, Australia, 27 September–01 October 2015, P. 128 – 136.
62. Pino L., Vita A., Cipiti F., Laganà M., Recupero V. Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni-ceria catalysts: Effect of La-doping // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – V. 104. – P. 64 – 73.
63. Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–(Ce,Zr)O₂ catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 445-446. – P. 61 – 68.
64. Halmann M., Steinfeld A. Hydrogen production and CO₂ fixation by flue-gas treatment using methane tri-reforming or coke/coal gasification combined with lime carbonation // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P. 8061 – 8066.
65. Swirk K., Grzybek T, Motak M. Tri-reforming as a process of CO₂ utilization and a novel concept of energy storage in chemical products // E3S Web of Conferences 14, 02038 (2017). Energy and Fuels, 2016. doi: 10.1051/e3sconf/20171402038.
66. Nguyen B.H.T., Zondervan E. Modeling and Simulation of Novel Bi- and Tri-reforming Processes for the Production of Renewable Methanol // Chemical Engineering Transactions. – 2019. – V. 74. – P. 655 – 660. doi:10.3303/CET1974110.
67. García-Vargas J.M., Valverde J.L., Dorado F., Sánchez P. Influence of the support on the catalytic behavior of Ni catalysts for the dry reforming reaction and tri-reforming processes // Journal of Molecular Catalysis A. – 2014. – V. 395. – P. 108 – 116. doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.019.
68. Campos Roseno K.T., Alves R.M., Giudici R., Schmal M. Syngas Production Using Natural Gas from the Environmental Point of View. Biofuels – State of Development. March 13th 2018. URL: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74605> (date of access 11.12.2019).
69. Gerseliev I.M., Popov A.Yu., Usachev N.Ya., Khadzhiev S.N. Mathematical modelling of partial oxidation of methane in syngas by lattice oxygen in shift-reactor // Vestnik nauchno-tekhnicheskogo rasvitiya. – 2012. – No. 8 (60). – P. 12 – 17.
70. Popov A.Yu. Oxidative conversion of methane in shift-reactor in the presence of microspherical oxide-metal catalyst. PhD thesis, Moscow, 2013.
71. Fridman A. Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press. 2012, 979 p.
72. Lim M.S., Chun Y.N. Carbon Dioxide Destruction with Methane Reforming by a Novel Plasma-Catalytic Converter // Plasma Chem. Plasma Process. – 2016. – V. 36. – No. 5. – P. 1211 – 1228.
73. Moshrefi M.M., Rashidi F. Hydrogen Production from Methane Decomposition in Cold Plasma Reactor with Rotating Electrodes // Plasma Chem. Plasma Process. – 2018. – V. 38. No. 3. – P. 503 – 515.
74. Khoja A.H., Tahir M., Amin N.A.S. Recent developments in non-thermal catalytic DBD plasma reactor for dry reforming of methane // Energy Convers. Manag. – 2019. – V. 183. – P. 529 – 560.
75. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. Conversion of hydrocarbongases in dielectric barrier discharge in the presence of water // High Energ. Chem. – 2017. – V. 51. – No. 2. – P. 128 – 131.
76. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. Simulation of the kinetics of methane conversion in the presence of water in a barrier discharge // High Energ. Chem. – 2018. – V. 52. – No. 2. – P. 167 – 170.
77. Ryabov A.Y., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N. Features of conversion of propane and its mixtures with methane in the presence of water in a barrier discharge // Petroleum Chem. – 2020. – V. 60. – No. 3. – P. 417 – 422.
78. Upham D.Ch., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Science. – 2017. – V. 358 – Issue 6365. – P. 917 – 921. doi: 10.1126/science.aao5023.
79. Benson J., Celin A. Recovering Hydrogen – and Profits – from Hydrogen-Rich Offgas // CEP. – January 2018. – P. 55 – 59. URL: <http://www.aiche.org/cep> (date of access 12.02.2020).

ИЗБРАННЫЕ ТРУДЫ «ГУБКИ»

К 90-летию РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. Хронология научных достижений

В 2020 году исполняется 90 лет любимому всеми выпускниками «альма матер» – Российскому государственному университету (национальному исследовательскому университету) нефти и газа имени И.М. Губкина. С момента создания это не только флагманский вуз нефтегазового образования бывшего СССР и сегодняшней России, это также средоточие научной мысли. Это 300 докторов наук, 600 кандидатов наук, 400 доцентов, 200 профессоров. Это длинный флейм открытий, теорий, практических разработок, научных достижений, только небольшую часть которых мы приводим в данном хронологическом наброске.

Редакция и Редакционная коллегия «Научного журнала Российского газового общества» присоединяется к многочисленным поздравлениям со славным юбилеем Университета!

1929–1930 – профессор В.А. Соколов обосновал метод газовой съемки нефтяных месторождений, основанный на улавливании газообразных углеводородов, мигрирующих из залежей через покрывающие породы.

1930-е – группа ученых с участием В.С. Яблонского и П.П. Шумилова создала теорию последовательной перекачки нефтепродуктов (моторных топлив) прямым контактированием, благодаря чему обеспечивается максимально возможное использование пропускной способности трубопровода.

1931 – завкафедрой профессор Л.В. Пустовалов разработал методы корреляции геологических разрезов, использующиеся для расчленения толщ в скважине на интервалы по различным признакам.

1932 – основатель и первый директор МНИ им. Губкина издал свою знаменитую монографию «Учение о нефти».

1932 – экспедиция во главе с завкафедрой профессором А.А. Блохиным открыла Ишимбайское нефтяное месторождение в Волго-Уральской нефтегазонос-



ной провинции («Второе Баку», первое открытие башкирской нефти).

1932 – профессор И.А. Стрижов и геолог Н.Н. Тихонович открыли Ярегское месторождение вязкой нефти в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции; через несколько лет, в 1940 году, под руководством завкафедрой А.Я. Кремса впервые осуществлена шахтная добыча на этом месторождении.

1934 – создан первый комплексный план разработки месторождений Краснодарского края, основанный на теории рациональной разработки нефтяных месторождений, созданной И.М. Губкиным, Л.С. Лейбензоном и Б.Б. Лапуком.

1934 – Г.А. Гамбурцев и Л.А. Рябинкин на озере Байкал впервые в СССР зарегистрировали записи сейсмических отраженных волн, а уже в следующем году этот метод начали применять при поиске месторождений нефти и газа.



Г.А. Гамбурцев

Л.А. Рябинин

1934–1939 – сконструирован новый забойный двигатель – многоступенчатый турбобур (П.П. Шумилов, Э.И. Тагиев, М.Т. Гусман, Р.А. Иоаннесян); метод турбинного бурения стал основным в СССР.



1936 – академик, завкафедрой С.С. Наметкин открыл реакцию каталитической гидрополимеризации непредельных углеводородов, используемую для получения высокооктановых компонентов бензина.

1938 – опубликована монография завкафедрой В.М. Сенюкова «Река Толба и нефтеносность северного склона Алданского массива», которая способствовала открытию ряда нефтяных месторождений в Восточной Сибири.



С.С. Наметкин

1939–1940 – разработан и внедрен в промышленность эффективный метод

Уважаемый Виктор Георгиевич!

От всей души поздравляем Вас лично и весь коллектив Российского Государственного Университета нефти и газа им. И.М. Губкина с 90-летним юбилеем!

Все эти годы Университет и его филиалы стабильно являлись кузницей высококвалифицированных кадров для нефтегазовой промышленности нашей страны. Из стен Университета вышли видные научные деятели, руководители нефтегазовых компаний, специалисты самых разных направлений нефтегазового сектора. Выпускники РГУНГ не только поддерживают на высочайшем уровне отечественную нефтегазовую промышленность, но востребованы и конкурентоспособны в нефтяных и газовых проектах по всему миру и являются достойными представителями специалистов, подготовленных Российским ВУЗом. Все это благодаря высочайшей квалификации, профессионализму, творческому и инновационному подходу профессорско-преподавательского состава, ученых, которые вписаны в историю отечественных исследований нефти и газа, среди которых И.М. Губкин, Л.В. Пустовалов, М.М. Чарыгин, А.А. Бакиров, В.Н. Виноградов и многие другие.

Ваш ВУЗ сохраняет высокие стандарты образования и сегодня, по созданным на базе РГУНГ образовательным программам и стандартам обучаются студенты многих профильных ВУЗов и смежных, в том числе горно-геологического профиля подготовки. Такие направления подготовки, как, например, «Прикладная геология», являются площадкой для взаимного обмена опытом подготовки специалистов ВУЗов нефтегазового и горно-геологического профилей, где востребован опыт Санкт-Петербургского Горного университета. Знания и наследие таких выдающихся педагогов-исследователей, как Бакиров А.А., Брод И.О., Бакиров Э.А., Жданов М.А., Гаврилов В.П., Халимов Э.М., Басниев К.С., Филиппов В.П. и многих других, создали основу для подготовки высококвалифицированных и нестандартно мыслящих геологов-нефтяников, что в современных условиях навязывания альтернативных – «зеленой», «водородной» и «био-» энергетики позволяет сохранить промышленность, обеспечивающую благосостояние страны.

Публикации Ваших педагогов и специалистов злободневны и не раз становились основой для обсуждения новых важных направлений исследований. Площадка журнала Российского Газового общества с особым вниманием относится к разработкам РГУНГ и всегда рада представлять новые достижения и разработки.

Хочется высказать самые теплые слова благодарности за Вашу деятельность на благо нефтегазовой промышленности России! Желаю Вам, всем сотрудникам Университета и обучающимся здоровья, стабильности, процветания, новых открытий, успехов во всех сферах деятельности, мира и добра!

О.М. Прищепа,

д.г.-м.н., профессор, зав. кафедрой Санкт-Петербургского горного университета, член Редакционной коллегии «Научного журнала Российского газового общества»

увеличения глубины переработки нефти – за счет увеличенной выработки авиабензинов на действующих установках НПЗ (А.И. Скобло).

1941 – в Саратовской области открыто Елшанское газовое месторождение (выпускник Губкинского института А.И. Кутуков). Во время войны елшанский газ обеспечивал работу НПЗ, снаб-

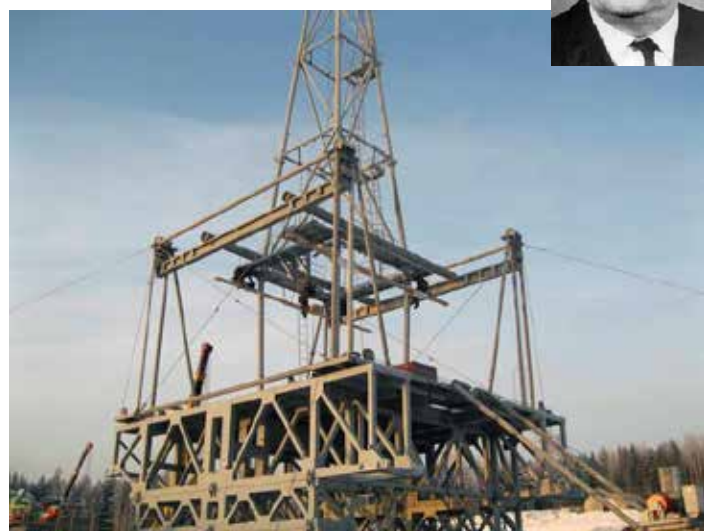
жавшего нефтепродуктами Сталинград, а после войны стал поступать в столичный регион по газопроводу Саратов – Москва.

1944 – сотрудники МНИ имени И.М. Губкина участвовали в открытии первых месторождений девонской нефти в нескольких точках Самарской Луки в Жигулевских горах. На буровой № 41 в Яблоневом овраге из скважины, достигнувшей глубины 1522,1 м, ударил мощный фонтан дебитом 500 т/сут.

1944 – в Башкортостане реализован проект разработки Туймазинского нефтяного месторождения, одного из крупнейших в мире. Проект был основан на рекомендациях по рациональному размещению скважин, которые двумя годами ранее разработали сотрудники МНИ им. Губкина для треста «Бугурусланнефть». Экономический эффект в масштабах СССР был оценен в миллиарды рублей.

1944–1946 – завкафедрой Г.М. Панченков предложил дополнения к теории вязкости жидкостей, уточняющие закономерности изменения вязкости жидкостей в зависимости от плотности, давления, температуры, молекулярной массы и объема молекул; разработал формулу, объединяющую внешние параметры системы и свойства жидкостей и молекул.

1945 – завкафедрой Я.М. Кершенбаум с коллегами разработал революционный метод скоростного строительства вышек для бурения нефтяных скважин (подъемник Кершенбаума).



1947 – разработаны новые методы окисления нефтяных продуктов и применения в качестве деэмульгаторов сырых нефтей и присадок к смазкам, предложена рецептура и технологии производства антикоррозионных присадок, масел и смазок (Н.И. Черножуков, Д.С. Великовский).

1948 – в Татарстане было открыто Ромашкинское нефтяное месторождение (М.Ф. Мирчинк, И.А. Шпильман); с участием губкинцев А.П. Крылова, В.Н. Щелкачева спроектирована система разработки этого крупнейшего на тот момент в СССР месторождения.

1950 – разработан метод интенсификации добычи нефти путем законтурного заводнения, примененный на Туймазинском нефтяном месторождении (профессор В.Н. Щелкачев, выпускники-губкинцы М.И. Максимов, С.И. Кувыкин, Г.Ф. Кипсар, Т.М. Золотов).

1950–1980-е – созданы теоретические основы неизотермических неустановившихся режимов магистральных трубопроводов, а также методы теплогидравлических расчетов, развита методо-

логия применения депрессорных присадок для транспортировки нефтей с аномальными свойствами. Эти достижения обеспечили бесперебойную работу магистральных нефте- и газопроводов на внутренних и экспортных маршрутах.

1949–1951 – открытие ряда нефтяных и газовых месторождений в Нижнем Поволжье с участием выпускника-губкинца Ф.А. Алексева, управляющего трестом «Сталинграднефтегазразведка».

1953 – тюменские геологи, в числе которых была выпускница Губкинского С.Г. Белкина, открыли Березовский газоносный район, примыкающий к восточному склону Уральских гор.

1956 – в Узбекистане открыто Газлинское месторождение с применением предложенного профессором А.А. Бакировым метода бурения опорных скважин с целью планомерного выявления перспектив нефтегазоносности малоисследованных районов.

1961 – выпускник университета Ф.Г. Гулари предсказал возможность обнаружения в баженовской свите промышленных скопления нефти в трещинных коллекторах по итогам исследований Сибирской платформы; через семь лет его прогноз подтвердился мощными фонтанами нефти на Салыме.



А.А. Бакиров



1962 – группа специалистов-губкинцев была удостоена Ленинской премии за разработку и внедрение нового метода интенсификации добычи нефти внутриконтурным заводнением (на Ромашкинском месторождении).

1960-е – разработаны теоретические основы проектирования и сооружения газохранилищ. Группа ученых университета (А.И. Ширковский, Е.В. Левыкин, И.А. Чарный) были привлечены к проектированию и сооружению Гатчинского ПХГ. Уникальность работ заключалась в решении – впервые в мире –

проблемы закачки газа в малоамплитудные ловушки горизонтальных пологозалегающих водоносных пластов.

1964 – открыто Базайское газовое месторождение в Западном Казахстане с участием выпускника-губкинца Р.Г. Горещкого.

1966 – С.П. Максимов, выпускник университета, открыл Оренбургское газоконденсатное месторождение.

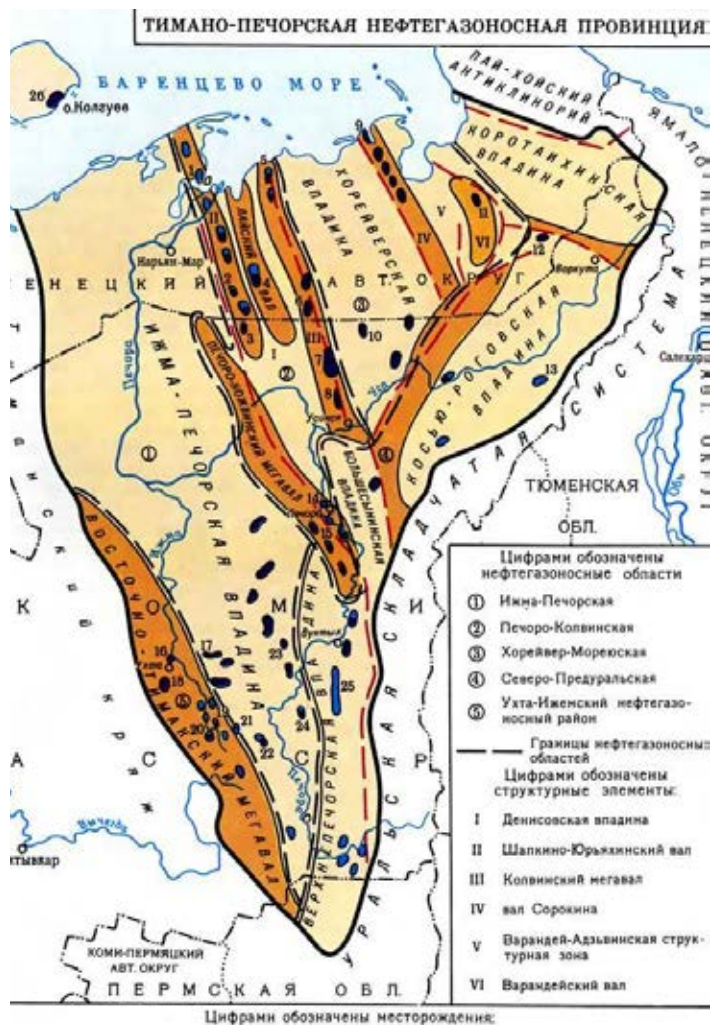
1968 – открыто уникальное газовое месторождение Шатлык в Каракумской пустыне в Туркмении; работами руководил выпускник М.А. Аширмамедов.

Конец 1960-х – начало 1970-х – разработана единая методика подсчета запасов нефти и газа под руководством профессора В.М. Добрынина.

1970 – создан метод регулируемого направленного приема сейсмических волн для поиска и разведки полезных ископаемых в сложных геологических условиях (профессор Л.А. Рябинкин, доцент Ю.В. Напалков-Софинский, профессора Ю.Н. Воскресенский, В.В. Знаменский).

Начало 1970-х – под руководством профессоров В.Л. Березина и П.П. Бородавкина разработаны скоростные методы строительства трубопроводных систем (метод «поточного» строительства, метод бесштраншейной вибропрокладки трубопроводов над насыпями авто- и жд дорог, др.). Эти методы были применены при строительстве нефтепровода Ямбург – Самотлор и газопровода Медвежье – Москва.

1970-е – открыты нефтегазовые месторождения в Республике Коми, Харьгинского в НАО в результате ГРП под руководством выпускника С.А. Дюсуше.



1970-е – кафедра машин и оборудования университета под руководством Г.В. Молчанова и отраслевая лаборатория разработали новую конструкцию глубинно-насосной штанговой установки АГН-Л с гидроприводом, менее металлоемкую и более эффективную, увеличивающую забор нефти из скважины на 10%.

1971 – сотрудники МНИ им. Губкина открыли первые в мире залежи газогидратов, экспериментально установив ранее неизвестное свойство природных газов образовывать в земной коре при определенных термодинамических условиях (температура до 295°K, давление 250 атм.) залежи в твердом газогидратном состоянии.



Слева направо – Н.В. Черский, Ю.Ф. Мухомов, В.Г. Васильев, А.А. Трофимчук, Ф.А. Гребен

1971 – открыто крупнейшее газовое месторождение на Ямале, названное в честь выпускника-губкинца В.Д. Бованенко, первого организатора и руководителя ГРП в ЯНАО, участвовавшего в открытии Тазовского, Новопортовского, Губкинского, Заполярного, Уренгойского месторождений, автора изобретения сухопутного сейсморазведочного бона.



В.Д. Бованенко



1975–1978 – группа выпускников «Губки» предложила сайклинг-процесс как эффективный метод повышения конденсатоотдачи пластов при разработке газовых и газоконденсатных месторождений. Комплекс научно-технических решений по ускоренному вводу в разработку был применен на Медвежьем месторождении.

1977 – Госпремии удостоен выпускник Р.И. Кузоваткин, сыгравший выдающуюся роль в освоении крупнейшего в стране Самотлорского нефтяного месторождения. Он разработал и внедрил новые высокоэффективные научно-технические и инженерные решения для ускоренного освоения месторождения. В частности, освоен метод газлифта.

1978 – профессор С.А. Ловля получил признание за разработку и внедрение более экологически безопасного метода сейсморазведки для акваторий с помощью «невзрывных» источников.

Первая половина 1980-х – коллектив сотрудников университета во главе с академиком А.Н. Дмитриевским разработал и внедрил методы повышения эффективности освоения нефтегазовых месторождений в сложных горно-геологических условиях (Восточная Сибирь).



Слева направо: Л.К. Мухин, Ю.П. Каротаев, А.Н. Дмитриевский, О.К. Ангелопулто, С.Н. Закиров, М.Б. Рапопорт, В.Д. Городнов

Конец 1980-х – выпускник-губкинец Я.П. Маловицкий научно обосновал новую крупную нефтегазоносную провинцию на шельфе Западной Арктики (Штокмановское газоконденсатное и Приразломное нефтяное месторождения).



1994 – под редакцией В.Я. Кершенбаума издана «Международная инженерная энциклопедия» (более 40 томов).

1998 – создана первая в России кафедра освоения морских нефтегазовых месторождений, собравшая ведущих ученых и специалистов страны в этой области.

1998 – признание получил цикл исследований «Прогноз, разведка и разработка газовых месторождений Крайнего Севера Сибири» авторского коллектива с участием А.Н. Дмитриевского, Ф.Г. Гурари, а также академика С.В. Гольдина, Ю.Н. Карагодина (СО РАН), Ю.В. Неелова (в то время главы ЯНАО), других специалистов, в том числе представителей «Газпрома».



А.Н. Дмитриевский Ф.Г. Гурари

Начало 2000-х – по заказу ПАО «Газпром» коллектив под руководством академика А.Г. Дедова разработал новые технологии и новые катализаторы для окисления метана в процессах «синтез-газ» и для получения высокооктановых компонентов бензина.

Начало 2000-х – под руководством И.Т. Мищенко разработаны теоретические основы эксплуатации скважин с осложненными условиями при разработке нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами, с использованием геолого-гидродинамических моделей.

2001 – коллектив ученых в составе В.И. Грайфера, профессоров М.А. Силина и В.Н. Кошелева, а также Е.Г. Гаевого, Р.С. Магадова, Л.А. Магадовой получил правительственную премию за разработку новых химреагентов – гелеобразных жидкостей на водной и углеводородной основах для гидроразрыва пласта (ГРП), позволяющих повысить КИН и увеличить площадь фильтрации.



Слева направо стоят: В.Н. Кошелев, Е.Г. Гаевой, М.А. Силин, В.Б. Заволжский; сидят: В.И. Грайфер, Л.А. Магадова, Р.С. Магадов

2002 – ректор университета А.В. Владимиров, а также С.В. Мещеряков и Г.Л. Гендель получили госпремию за работу «Комплексное решение проблемы безопасного освоения уникальных сероводородосодержащих нефтегазовых ресурсов Прикаспийского региона», подразумевающую автоматический мониторинг загрязнений воздушного пространства. На основе данной работы создана система контроля.

2002 – признание получила разработка новых эффективных технологий производства присадок для высокооктановых бензинов коллективом с участием завкафедрой профессора В.М. Капустина.

2005 – коллектив университета начал разработку полномасштабного диспетчерского тренажерного комплекса по управлению режимами магистральных трубопроводов. Данные комплексы являются для диспетчерских служб «Газпрома» и «Транснефти» инструментами принятия оптимальных решений.

2006 – выпускник-губкинец Р.В. Маганов получил признание за разработку и внедрение рациональных комплексов геолого-геофизических исследований и экоэффективных технологий строительства морских скважин, обеспечивших открытие новой крупной нефтегазонасыщенной субпровинции в российском секторе Каспийского моря и за ускоренную подготовку сырьевой базы нефтегазодобычи.

2007 – университет осуществил прорыв в области цифровизации образовательного процесса – создал виртуальные промыслы и использует их в качестве среды обучения в мультидисциплинарном обучении.



2019 – группа молодых ученых под руководством завкафедрой академика А.Г. Дедова завершила работу над экспресс-методом, позволяющим службам контроля топлив на АЗС и нефтебазах определять содержание металлов в топливе.

2019 – правительственную премию получили профессора А.С. Лопатин и Н.Х. Халлыев с коллегами из «Газпрома» за внедрение комплекса технологий, обеспечивающих механическую целостность трубопроводных систем: разработаны и внедрены новые технологии обнаружения потенциально опасных участков, способы ресурсосберегающего ремонта (без остановки транспорта газа), новый класс изоляционных материалов, образующих защитный барьер.

Использованы данные и иллюстрации РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, а также фото «Газпром нефти», «Салым Петролеум Девелопмент», «Роснефти», «Газпрома» и др.

ПАМЯТИ ВАЛЕРИЯ ИСААКОВИЧА ГРАЙФЕРА,

Человека, посвятившего жизнь воплощению научно-технических идей в нефтегазовую практику



24 апреля 2020 года в возрасте 90 лет ушел из жизни известный российский нефтяник, председатель совета директоров компании ПАО «ЛУКОЙЛ», создатель компании «РИТЭК» **Валерий Исаакович Грайфер**.

Советский, российский нефтяник, заместитель министра нефтяной промышленности СССР (1985–1992), председатель совета директоров ОАО «ЛУКОЙЛ», лауреат Ленинской премии и премии правительства РФ, почетный нефтяник, заслуженный работник нефтяной и газовой промышленности РФ, мудрый наставник, опытный руководитель и просто обаятельный человек. Смелый в решениях, творческий по натуре, твердый в принципах. Его жизнь – это энциклопедия современного нефтегазового комплекса России.

В.И. Грайфер родился 20 ноября 1929 года в Баку. В 1952 году окончил Московский нефтяной институт имени И. М. Губкина по специальности «горный инженер по разработке нефтяных и газовых месторождений». В 1967 году Валерий Исаакович защитил кандидатскую диссертацию. В 1976 году заочно окончил Институт народного хозяйства.

«Татнефть»: эффективность и автоматизация

С 1952 года, сразу после окончания Губкинского института, в течение двадцати лет В.И. Грайфер работал на предприятиях производственного объединения «Татнефть». Начиная помощником мастера по добыче нефти, далее – инженер по труду и нормированию, заведующий внутривыпускной перекачкой, мастер по добыче нефти, начальник производственно-технического отдела (1952–1956); начальник отдела добычи нефти и газа – заместитель главного инженера объединения (1956–1957).

В 1957–1962 годах работал в управлении нефтяной промышленности Татарского совнархоза (начальник отдела добычи, переработки нефти и газа). В 1962–1964 – управляющий трестом «Татнефтегаз», в 1964–1972 – главный инженер – заместитель начальника производственного объединения «Татнефть».

Под техническим руководством Грайфера «Татнефть» заняла ведущие позиции в отрасли по автоматизации производства. Теме технического совершенствования и автоматизации он всегда уделял большое внимание. В 1976 году в составе группы специалистов был удостоен Ленинской премии за работу «Перевооружение нефтедобывающего производства на основе новых научно-технических решений и комплексной автоматизации, обеспечившие высокие темпы роста добычи нефти».

Миннефтепром, Западная Сибирь

В 1972–1985 годах В.И. Грайфер работал начальником планово-экономического управления Министерства нефтяной промышленности СССР. В то время это была ключевая должность по подготовке отраслевых планов добычи нефти и финансированию отрасли.

В течение 1985–1990 годов В.И. Грайфер был заместителем министра нефтяной промышленности СССР, и это его пятилетие сыграло роль в судьбе одного из важнейших нефтегазодобывающих регионов страны, а также в общем подходе государства к нефтегазовому потенциалу недр.

Светлая память!

Валерий Исаакович Грайфер был легендой российской нефтяной отрасли. Его можно смело назвать одним из ее отцов, его вклад в освоение Западно-Сибирской нефтегазовой провинции, а затем в становление компании «ЛУКОЙЛ» как одной из самых передовых компаний страны невозможно переоценить. Настоящий профессионал, способный заглянуть в будущее, специалист высокого класса, руководитель, умеющий увлечь людей и внушить им уверенность в завтрашнем дне, прекрасный, порядочный, светлый человек – таким запомнят его все, кто причастен к работе отрасли, кто знал его лично.

П.Н. Завальный,
Президент Российского газового общества,
Председатель комитета Государственной Думы по энергетике

В середине восьмидесятых годов начала снижаться добыча нефти в Тюменской области. Нагрузка на несколько гигантских месторождений превысила все допустимые нормы, и надо было переходить к разработке обычных месторождений, для чего требовались соответствующие капитальные вложения. Политика освоения тюменских недр, делавшая ставку на разработку только сверхкрупных месторождений, привела к сбою. Социальная сфера в регионах добычи также не развивалась.

Встал вопрос: кто может стать антикризисным управляющим в этой ситуации? В.И. Грайфера пригласили в ЦК КПСС и предложили возглавить Тюменское производственное объединение по нефтяной и газовой промышленности «Главтюменнефтегаз» в ранге заместителя министра нефтяной промышленности. Для этой должности он был подготовлен лучше, чем кто-либо другой. Что нужно делать для спасения Западной Сибири, он знал – его этому учили выдающиеся нефтяники страны В.Д. Шашин и В.И. Муравленко.

Всего за три года тюменские нефтяники вышли на рекордные уровни. Если в 1985 году бурили 17 млн метров и вводили 5650 новых скважин, то в 1988 году эти показатели составили соответственно 27,6 млн метров и 9954 скважин. Если в середине 1980-х годов «Главтюменнефтегаз» добывал 365 млн тонн, то в 1988 году – почти 409 млн тонн.

Именно при Валерии Исааковиче начался переход к разумному планомерному развитию Западной Сибири. В этом его историческая заслуга. Пятилетие В.И. Грайфера сломало пагубный курс исключительного освоения нефтяных гигантов, сумело переломить негативную тенденцию падения добычи в самом крупном и важном нефтегазовом регионе страны и обеспечило задел на многие годы вперед.

«Нефтянка» новой России

Валерий Исаакович Грайфер внес большой личный вклад в структурное развитие нефтедобывающей промышленности. В 1990–1991 годах он был заместителем председателя Научно-технического совета Министерства нефтяной промышленности СССР. В сложных условиях перехода к рыночной экономике он, один из немногих, поддержал идею создания первой в России вертикально-интегрированной нефтяной компании.

В 1992 году – исполнительный директор по научно-техническому прогрессу и экологии НК «ЛУКОЙЛ». С 1996 года член Совета директоров, с 2000 – председатель Совета директоров ОАО «ЛУКОЙЛ», активно участвует в решении сложнейших вопросов стратегии развития компании.

Президент ПАО «ЛУКОЙЛ» В.Ю. Алекперов называет В.И. Грайфера своим мудрым учителем, соратником, единомышленником, считает его уникальным человеком, инженером от Бога, блестящим организатором и прирожденным новатором, отдающим все свои знания, энергию и опыт любимому делу – добыче нефти.

Инновационный «РИТЭК»

В 1992 году В.И. Грайфер создал «Российскую инновационную топливно-энергетическую компанию» («РИТЭК»). С 1992 по 12 января 2010 года – генеральный директор, а с 2010 – председатель совета директоров ОАО «РИТЭК».

Целью компании с момента создания стало внедрение инновационных технологий в области увеличения нефтеотдачи месторождений, развитие нефтесервисного направления деятельности. По словам Грайфера, в то время слово «инновация» резало слух, чтобы разобраться, люди смотрели толковые словари.

Первоначально компания сосредоточилась на сервисных работах, ремонтировала простаивающие скважины. В стране – огромный фонд простаивающих скважин. Структуры «РИТЭК» их ремонтируют в ХМАО, ЯНАО, Пермской области, Татарстане. Среди новых видов работ – гидроразрыв пласта, бурение горизонтальных скважин, замена заводнения закачкой газа на баженновской свите. «РИТЭК» стал полигоном по разработке и испытанию многих высокоэффективных технологий и оборудования для нефтедобычи. Инновационные технологии с маркой «РИТЭК» пользуются спросом на месторождениях известных российских компаний «ЛУКОЙЛ-Западная Сибирь», «ЛУКОЙЛ-Пермь», «Удмуртнефть», «Татнефть» и др.

В интеллектуальном портфеле «РИТЭКа» десятки запатентованных объектов интеллектуальной собственности – уникальных технологий (водогаз, парагаз, совместно-раздельная разработка многопластовых месторождений, термогазовый метод увеличения нефтеотдачи и др.).

Компания предложила использовать технологию термогазового воздействия. В пласте инициируются высокотемпературные окислительные процессы, в результате чего появляется те-

Грайфер, история знакомства: пропанты, премия и фото...

Знакомство с человеком такого масштаба всегда является значимым событием в жизни. Мне выпало счастье участвовать вместе с Валерием Исааковичем во внедрении одной отечественной разработки, и это осталось ярким воспоминанием навсегда.

В начале 90-х мы стали заниматься разработкой реагентов для добычи нефти – тем, что мы сегодня называем «промышленной химией». Это длинная история о том, как научные сотрудники из учебного вуза начинают заниматься производством. Мы организовали на базе одного из нефтеперерабатывающих заводов производство поверхностно-активных веществ (ПАВ) для интенсификации добычи нефти и затем стали расширять ассортимент продукции. В это время в Россию вернулась пласт в западном оформлении, российская технология гидроразрыва пласта (ГРП), которая стала развиваться быстрыми темпами. ГРП давал быстрый и значительный результат и стал (и остается до сих пор) очень популярным методом интенсификации притока.

Вскоре российские инженеры начали заниматься процессом, как его сейчас называют, импортозамещения – появились разработки насосного оборудования (ОАО «СММ»), программного обеспечения (ВНИИнефть), рабочие жидкости (ВНИИнефть, РГУ нефти и газа им. Губкина, ЗАО «Химекс-ГАНГ»), пропант (Боровичский комбинат).

Наша группа, состоящая из сотрудников ВНИИнефть и Губкинского университета, занималась разработкой рабочих жидкостей. Были испытаны эмульсионные жидкости, загелированное дизельное топливо, затем нефть и, наконец, гели на водной основе. Каждое из этих решений кардинально отличается от предыдущего и, соответственно, требует организации производства новых реагентов. Но благодаря хорошему взаимодействию и машиностроителей, и математиков, и химиков, и, конечно, нефтяников удалось внедрить эту комплексную технологию.

Это были смелые ростки российских технологий, которые пытались подняться во времена всеобщего падения производства, сокращения финансирования науки. И именно в это время возглавляемая Валерием Исааковичем Грайфером российская компания «РИТЭК» стала владельцем ОАО «Пурнефтеотдача», которому было поручено объединить вокруг себя всех разработчиков техники, химии, материалов и ПО.

Это было очень рискованное решение, так как любая новая разработка проходит сложный цикл апробирования и выхода в производство. А тут – сразу четыре составляющих, каждая из которых сама по себе сложная задача, а все вместе – целый комплекс задач.

Было очень много сложностей, непредвиденных обстоятельств, но опыт Валерия Исааковича и его огромный авторитет среди руководителей нефтегазовых компаний позволили их преодолеть и технология вышла на производство, дала толчок развитию российских разработок и существует до сих пор.

В 2001 году, когда мы получали Премию Правительства РФ за внедрение данной технологии, сидя в красивых интерьерах Белого Дома, я сказал Валерию Исааковичу, что завидую тем, кто работает в этой красоте. Мудрый В.И. Грайфер быстро разубедил меня в этом счастье: «Вы не представляете нагрузки и стрессы, которые испытывают люди, работающие в правительстве. Не завидуйте им». Он имел полное право так сказать, так как в самые сложные годы становления добычи нефти в Западной Сибири именно он держал на своих плечах решение сложнейших задач нефтяников страны.

В моем кабинете всегда висит фотография, которую мы сделали в кабинете Валерия Исааковича вскоре после вручения премии. В тот день он забыл в суете свою медаль дома, а фотограф торопился и я отдал Валерию Исааковичу свою медаль для фотографии, так как он сидел в первом ряду, а я стоял за спинами. Эта маленькая интрига, связанная с данной фотографией, делает ее для меня еще дороже.

Для Губкинского университета кончина Валерия Исааковича – огромная потеря. Долгие годы он был Председателем Попечительского совета. Крепчайшими многочисленными связями мы обросли с АО «РИТЭК» и ПАО «ЛУКОЙЛ» во многом благодаря именно ему.

Светлая память!

М.А. Силин,

заведующий кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности Российского университета нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина

Обаяние и масштаб

Дополнить то, что уже сказано-пересказано и написано о Грайфере, казалось невозможным. Как минимум три обстоятельные книги с множеством отличных фотографий, два снятых с большим тактом документальных фильма, десятки журналов с сотней интервью его коллег, сподвижников, друзей – по большей части выдающихся нефтяников, крупных руководителей, ученых. И все главные черты его характера, особенности личности, жизненные приоритеты, учителя, увлечения, круг друзей, семья, свершения, планы на будущее – все описано, обо всем рассказано и проиллюстрировано примерами поступков.

И, тем не менее, о Грайфере хочется говорить еще. Потому что он как явление – огромен и неисчерпаем. Глыба. Титан. Гигант. Человек!

Мы слышали это от десятков людей, знающих его, причем людей разных поколений – и друзей, имеющих счастье общаться с ним в течение 60 лет, и более молодых коллег по работе – и больших начальников, и лишь недавно принятых на работу совсем молоденьких специалистов, и студентов, впервые увидевших и услышавших Грайфера. Спросите ритейковцев, и они дружно ответят вам: «Грайфер – это наше все».

Для тех, кто хоть однажды ощутил мощь и притягательную силу биополя Грайфера, каждая последующая встреча с Валерием Исааковичем, даже коротенькая беседа, даже если состоялся трудный разговор, остается в памяти как событие. Вы чувствуете, что вам доверяют, и вы безоговорочно верите в то, что слышите. Его интонацией передается его доброжелательность, уважительность к собеседникам, готовность к диалогу, способность к самоиронии, восприимчивость к юмору. Жестикуляция ограничена, глаза с прищуром. Это – Грайфер!

В.С. Шейнбаум,

советник при ректорате, профессор, ответственный секретарь Попечительского совета РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

пловой газовый фронт повышенного давления, который вытесняет углеводороды в добывающие скважины.

Оптимизация добычи и ТРИЗ

Много внимания В.И. Грайфер уделял развитию отраслевой науки, разработке и внедрению современных технологий и оборудования по добыче нефти и газа, совершенствованию законодательно-правовой базы в этой области. Среди множества его научных трудов можно выделить работу над оптимизацией добычи нефтяных ресурсов глубинными насосами, благодаря которой была серьезно повышена эффективность предприятий, занимающихся нефтедобычей.

В начале нового тысячелетия, еще до первых результатов сланцевой революции в США, В.И. Грайфер увлекся темой освоения низкопроницаемых коллекторов баженовской свиты, где сосредоточено до 30 млрд тонн запасов нефти.

Грайфер считал главным достижением «РИТЭКа» разработку и внедрение технологий добычи тяжелых нефтей, трудных нефтей, которые расположены в низкопроницаемых пластах. Эта не имеющая аналогов технология, объединяющая термический и газовый методы воздействия на нефтяной пласт, позволяет вести высокоэффективную добычу высоковязкой нефти на больших глубинах.

В.И. Грайфер – лауреат премии Правительства РФ за разработку и промышленное внедрение новых технологий гидроразрыва пласта с использованием гелеобразных рабочих жидкостей на водной и углеродной основах (2000), лауреат премии имени академика И.М. Губкина и премии им. Н.К. Байбакова (2004).

С 1995 года – профессор кафедры экономики нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, читает лекции по дисциплине «экономика нефтяной и газовой промышленности». Член Попечительского совета РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина.

Академик Академии горных наук (с 1995), Международной топливно-энергетической академии (с 1997), автор около 100 научных работ, 40 изобретений; заслуженный деятель науки и техники Татарской АССР (1966), заслуженный работник нефтяной и газовой промышленности РСФСР (1967).

Награжден орденом «За заслуги перед Отечеством» 3-й степени (2007), орденом Александра Невского (2015), еще пятью орденами, четырьмя медалями.

В ноябре 2019 года именем В. Грайфера названо нефтегазо-конденсатное месторождение (ранее – Ракушечное) компании «ЛУКОЙЛ», расположенное в российском секторе Каспийского моря.

Избранные труды

Грайфер В.И. Вопросы разрушения нефтяных эмульсий. – Казань : Таткнигоиздат, 1967. – 108 с.

Грайфер В.И. Некоторые особенности эксплуатации нефтяных месторождений в условиях прогрессирующей обводненности продукции скважин. (На примере Ромашкинского месторождения): Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – М., 1967. – 34 с.

Грайфер В.И. Оптимизация добычи нефти глубинными насосами. – Казань : Татар. кн. изд-во, 1973. – 214 с.

Грайфер В.И. Подготовка нефти к переработке. – Казань : Таткнигоиздат, 1961. – 35 с. – (Библиотечка нефтяника; [2])

Грайфер В.И., Галустянц В.А., Виницкий М.М. Методология и практика управления инновационной деятельностью. на примере нефтедобывающей промышленности. – М.: Нефть и газ, 2002. – 348 с. – ISBN 5-7246-0186-9

Грайфер В.И., Галустянц В.А., Виницкий М.М. Перспективное планирование и методы инновационной деятельности: на примере ОАО «РИТЭК». – М.: Нефть и газ, 2007. – 308 с. – ISBN 5-7246-0403-5

Грайфер В.И., Галустянц В.А., Виницкий М.М., Шейнбаум В.С. Управление разработкой нефтяных и газовых месторождений. инновационная деятельность: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки бакалавров и магистров 130500 «Нефтегазовое дело». – М.: Недра, 2008. – 299 с. – (Приоритетные национальные проекты. Образование). – ISBN 978-5-8365-0324-6

Грайфер В.И., Даниленко М.А. Малый и средний бизнес в нефтяной промышленности России. – М.: Джет Пресс К, 2000. – 176 с. – ISBN k5-901423-01-1

Грайфер В.И., Левин С.М. Совершенствование системы экономического механизма управления в нефтяной промышленности. – М.: ВНИИОЭНГ, 1976. – 55 с. – (Тематические научно-технические обзоры. Серия «Экономика нефтяной промышленности»)

Грайфер В.И., Левин С.М., Фетисов А.А. Совершенствование хозяйственного механизма в нефтяной промышленности. – М.: ВНИИОЭНГ, 1982. – 36 с. – (Нефтяная промышленность: Обзор. информ. по основным направлениям развития отрасли / ВНИИ орг., упр. и экономики нефтегазовой пром-сти. Серия «Экономика нефтяной промышленности»; Вып. 3 (8)).

Грайфер В.И., Шумилов В.А., Каменев В.Н. Организация и технология капитального ремонта скважин. – М.: Недра, 1979. – 187 с.

Лысенко В.Д., Грайфер В.И. Разработка малопродуктивных нефтяных месторождений. – М.: «Недра-Бизнес-центр», 2001. – 562 с. – ISBN 5-8365-0074-6

Лысенко В.Д., Грайфер В.И. Рациональная разработка нефтяных месторождений. – М.: Недра, 2005. – 607 с. – ISBN 5-8365-0177-7

6-9 ОКТЯБРЯ 2020



Х ПЕТЕРБУРГСКИЙ
МЕЖДУНАРОДНЫЙ
ГАЗОВЫЙ
ФОРУМ

ПРИЗНАННАЯ ПЛОЩАДКА ДЛЯ ДИСКУССИИ
О РАЗВИТИИ МИРОВОЙ ГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

ОРГАНИЗАТОР

EXPOFORUM

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



МИНПРОМТОРГ
РОССИИ

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ
ПАРТНЕР



ПАРТНЕРЫ



КОНГРЕССНО-ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
ЭКСПОФОРУМ
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ, ПЕТЕРБУРГСКОЕ ШОССЕ, 64/1

+7 (812) 240 40 40 (ДОБ. 2160, 2122)
GF@EXPOFORUM.RU

GAS-FORUM.RU 18+





**XVIII международный форум
ГАЗ РОССИИ 2020**

XVIII international forum
GAS OF RUSSIA 2020

Российское Газовое Общество

Москва, декабрь

Мероприятие, проводимое Российским газовым обществом, — это признанная площадка для открытой и профессиональной дискуссии о наиболее актуальных проблемах развития российской газовой индустрии. В форуме традиционно участвуют профессионалы и эксперты газовой отрасли, руководители профильных органов государственной власти России, крупнейших российских нефтегазовых компаний, отраслевых общественных организаций и экспертных институтов.