

УДК 661.939.1+661.715.2+66.097.3

Особенности глубокой переработки природного газа Восточной Сибири

С. Н. ВЕРЕЩАГИН¹, А. Г. АНШИЦ^{1,3}, Е. В. ФОМЕНКО¹, В. М. ФОМИН²¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)E-mail: snv@icct.ru²Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения РАН, ул. Институтская, 4/1, Новосибирск 630090 (Россия)³Сибирский федеральный университет, проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

Аннотация

Рассмотрены особенности химико-технологической переработки природного газа Восточной Сибири с целью получения ценных продуктов. Особое внимание уделено процессам, основанным на использовании микросферических компонентов энергетических зол: некриогенному процессу выделения гелия с использованием цеосфер и процессу окислительной димеризации метана (ОДМ) в этан и этилен в присутствии ферросфер. Предложена схема переработки природного газа, учитывающая особенности состава и включающая стадии ОДМ.

Ключевые слова: природный газ, окислительная димеризация метана, гелий

ВВЕДЕНИЕ

По начальным прогнозным ресурсам углеводородного сырья – нефти, природного газа и конденсата – Красноярский край занимает второе место в России после Тюменской области. Вместе с тем, неразвитая газотранспортная инфраструктура и отсутствие газоперерабатывающих мощностей требуют значительных инвестиций и времени для промышленного освоения углеводородных богатств. Запасы природного газа сконцентрированы в трех основных нефтегазовых районах: Большехетском (Ванкорский, 118.1 млрд м³), Юрубчено-Тохомском (Юрубченский, 383.9 млрд м³) и Собинско-Тэтэринском (Собинский, 158.3 млрд м³). В соответствии с ведомственной целевой программой “Развитие добычи сырой нефти и природного газа на территории Красноярского края на период 2009–2011 годы” к 2011 г. объем добычи природного газа по отношению к 2007 г. должен вырасти в 4.2 раза, в долгосрочной перспективе – более чем в 20 раз, а к 2020 г. будет доведен до 28.5 млрд м³ (рис. 1).

“Энергетическая стратегия России на период до 2020 года” ставит задачи формирования и развития в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке новых крупных центров газодобычи и выхода России на рынки стран Азиатско-Тихоокеанского региона, рассматривая природный газ в основном как энергетическое сырье. Однако в связи со сложным

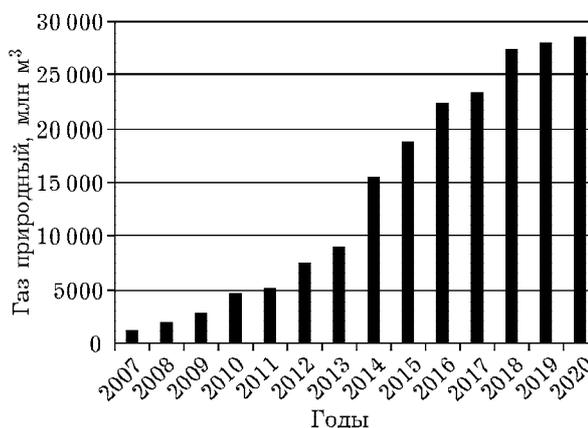


Рис. 1. Планируемые показатели развития добычи природного газа в Красноярском крае на период до 2020 г. [1].

многокомпонентным составом природного газа месторождений Восточной Сибири [2, 3, 5] программа освоения этих газоносных месторождений должна отличаться от соответствующих программ, разработанных в свое время для Западной Сибири, и в первую очередь – нацеленностью на комплексное использование всех содержащихся в добываемом газе компонентов. Состав природного газа в зависимости от месторождения изменяется в достаточно широких пределах: помимо основного компонента – метана (55–92 %) – в его состав также входят этан (1–10 %) и высшие углеводороды (пропан + бутан – до 10 %, C_5 -углеводороды и выше – 1–5 %), а также азот, углекислый газ, сернистые соединения, гелий [4]. В этой связи крупномасштабная добыча природного газа на месторождениях Восточной Сибири должна базироваться на обязательном извлечении этана и других углеводородных компонентов природного газа. Особое внимание необходимо уделить выделению гелия, содержание которого в газах Собинского месторождения Красноярского края достигает 0,6 %, а в газе уникальных Чаяндинского и Ковыктинского месторождений сосредоточено до 70 % запасов гелия в России. Начинать полномасштабную разработку этих месторождений допустимо только при условии полного извлечения гелия.

В настоящее время в мире наблюдается отход от исключительно энергетической роли природного газа. Легкие углеводороды (в том числе метан) рассматриваются в качестве перспективного сырья для нефтехимического синтеза. В первую очередь, это проявляется в повышенном интересе к так называемым технологиям gas to liquid (GTL), позволяющим получать из алканов C_1 – C_4 жидкие углеводороды и моторное топливо [6, 7].

Интерес к этой проблеме проявляют крупные мировые нефтегазовые компании, которые озвучивают планы проектирования и строительства новых предприятий. Рассматривается более полусотни проектов по созданию предприятий, использующих технологию GTL с суммарной мощностью 166 млрд m^3 природного газа в год и производительностью по синтетическим углеводородам около 2 млн барр/сут. Наблюдается высокая патентная активность в этой области [8].

Учитывая отмеченные тенденции, можно выделить две основные задачи химико-технологической переработки природного газа Восточной Сибири: обязательное выделение гелия и создание процессов химической переработки легких алканов с целью получения ценных продуктов, в том числе высококачественных моторных топлив.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ

Проблемы химического превращения компонентов природного газа в тот или иной продукт или полупродукт актуальны только для наиболее легкого углеводорода – метана – и (в определенной степени) этана, тогда как процессы превращения пропана и более тяжелых алканов хорошо изучены и реализованы в промышленном масштабе.

Можно выделить два основных направления в разработке процессов газохимического превращения:

1) двухстадийные технологии на основе предварительной конверсии углеводородов C_1 – C_2 в синтез-газ с последующей переработкой последнего в синтетические углеводороды (синтез Фишера–Тропша) и получаемое на их основе синтетическое моторное топливо, метанол, диметилловый эфир (хотя содержание оксигенатов в топливе жестко нормируется в последнее время), а также этилен.

2) одностадийные технологии на основе прямого окисления углеводородных газов в спирты (метанол) или окислительной димеризации метана в этилен. Данный процесс разрабатывался рядом научных организаций (ИХФ РАН, ИХХТ СО РАН и др.)

Следует отметить, что классические процессы превращения углеводородных газов, в том числе метана, в синтез-газ методом паровой или парокислородной конверсии с последующим синтезом на его основе метанола или моторных топлив за последнее время доведены до промышленного уровня высокой степени совершенства. Однако, как показывают технико-экономические расчеты, такие производства экономически обоснованы только при значительных объемах. При существующих ценах на сырье, оборудование, энер-

гоносители и сложившейся тенденции к непрерывному росту потребности в производимой товарной продукции масштабы экономически оправданного производства должны составлять 250–300 тыс. т/год [9].

Одностадийная технология на основе прямого окисления углеводородных газов в метанол также хорошо разработана [10], хотя работы по улучшению характеристик процесса и его внедрению в настоящее время не прекращаются [11]. Аналогичные исследования ведутся и в России (см., например, [12]).

Реакция гетерогенно-гомогенного процесса окислительной димеризации метана (ОДМ), открытая в начале 1980-х годов, была детально исследована в последние десятилетия прошлого века. Обширный обзор работ, посвященных ОДМ, выполнен авторами [11, 13–15, 54]. Некоторое уменьшение числа публикаций, посвященных процессу ОДМ, обусловлено сложившейся конъюнктурой на рынке углеводородов и отсутствием экономических преимуществ производства этилена из этана путем ОДМ перед альтернативными процессами – крекингом нефтяного сырья, синтезом Фишера–Тропша и др. Проведенные в 1990-е годы оценки показали, что минимальная экономически оправданная эффективность процесса ОДМ, в зависимости от стоимости этилена, должна составлять 16–30 % по выходу C_2H_4 при селективности превращения метана, превышающей 80 % [16–18].

Кинетическое моделирование, проведенное в разные годы [19, 20], показало, что максимальный выход этилена в процессе ОДМ не может превышать 25–30 % за счет вклада гомогенных реакций глубокого окисления и конкурентного взаимодействия поверхностного активного кислорода с метаном, с одной стороны, и этиленом – с другой. Более позднее теоретическое исследование [21], в котором проведен поиск оптимальных макрокинетических и термохимических характеристик катализатора, подтвердило вывод, что при проведении ОДМ в условиях проточного реактора с неподвижным слоем катализатора при его оптимальных характеристиках верхний предел выхода C_2 составляет 28 %.

В связи с этим в последние годы активность большинства исследований сместилась из области совершенствования катализатора

в сторону модификации и оптимизации проведения процесса. В настоящее время наиболее активно развиваются следующие технологические подходы:

1) Обычная схема, предполагающая совместную подачу метана и окислителя (кислорода) на слой катализатора. При очевидной простоте этого решения его реализация осложняется необходимостью проводить дорогостоящее выделение кислорода из воздуха. Кроме того, в связи с высокими концентрациями O_2 в газовой фазе при совместной подаче в полной мере будут протекать побочные нежелательные газофазные реакции полного окисления, что снижает выход C_2 -углеводородов.

2) Попеременная раздельная подача CH_4 и O_2 в реактор в виде последовательных импульсов. При этом реокисление катализатора можно проводить воздухом, что исключает необходимость дорогостоящей стадии получения кислорода. Реакция димеризации метана протекает в отсутствие газофазного кислорода за счет окислительного потенциала кислорода катализатора, что благоприятно сказывается на селективности процесса, которая может достигать 96–100 % [25]. К недостаткам такого подхода относятся усложнение схемы и снижение производительности.

3) Мембранное проведение процесса. При такой реализации метан и O_2 разделены мембраной, через которую кислород дозированно поступает в углеводородную часть реактора за счет обычной диффузии или ионной (кислородной) проводимости. Катализатор ОДМ может быть нанесен на мембрану либо в качестве катализатора может выступать собственно материал мембраны. Хотя наиболее впечатляющие результаты ОДМ получены при такой реализации процесса (катализатор $Na-W-Mn/Va_{0.5}Ce_{0.4}Gd_{0.1}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$, выход C_2 34.7 % при степени конверсии 51.6 % и селективности 67.4 % [26]), основной проблемой остается стабильность мембраны в восстановительных условиях и величина максимального потока кислорода через мембрану, который определяет производительность аппарата в целом.

Необходимо отметить, что, хотя предлагаемые подходы и приводят к заметному повышению выхода в рамках определенной каталитической системы, преодоление принци-

пиальных ограничений при этом не представляется возможным. Наибольшего увеличения выхода C_2 -продуктов удалось достичь при организации циркуляции реакционной смеси с промежуточным выделением этилена. В таких условиях в полной мере реализуется высокая селективность каталитических систем при низкой конверсии CH_4 за проход. При этом результирующий выход C_2 -продуктов доходил до 70 % [22] и даже до 88 % (85 % для C_2H_4) при степени конверсии метана 97 % и селективности по этилену 88 % [23]. Однако при этом существенно усложнялась схема процесса. Отмечается, что для практических целей необходимо обеспечить не менее чем 15–20 % степень конверсии метана за проход, т. е. кратность циркуляции не должна превышать 5–8 [24].

Несмотря на имеющиеся принципиальные ограничения, в литературе высказывается мнение, что уже в настоящее время процесс ОДМ может быть практически реализован в странах с дешевым природным газом (Россия, Иран) [14, 27]. В связи с этим несомненный интерес представляет развитие новых, более экономичных подходов к реализации процесса ОДМ и поиск общих закономерностей, обеспечивающих в пределах определенной каталитической системы синтез катализаторов с максимальной эффективностью.

Катализатор является обязательным элементом процесса ОДМ, поэтому его стоимость влияет на общие экономические показатели реализации технологии ОДМ. При прочих равных условиях процессы, использующие недорогие и технологически простые катализаторы, будут иметь несомненные экономические преимущества. Одна из возможностей создания простой эффективной каталитической системы превращения углеводородов продемонстрирована в цикле работ, проведенных в ИХХТ СО РАН [28–30].

На основании предложенных авторами критериев подбора катализаторов [31] высказано предположение, что микросферические железосодержащие компоненты энергетических зол (ферросферы) являются эффективной системой для создания катализаторов процесса ОДМ. Физико-химическое исследование ферросфер, выделенных из различных зол, показало, что они удачно сочетают высокую термическую стабильность, низкую удельную

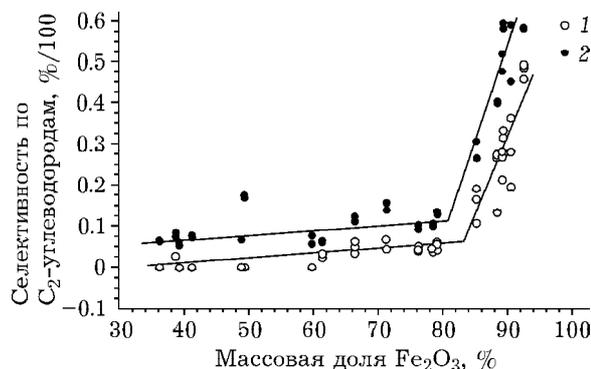


Рис. 2. Зависимость селективности образования C_2 -углеводородов от массовой доли Fe_2O_3 в ферросферах при температуре 700 (1) и 750 °C (2). Реакционная смесь $CH_4 : O_2 : N_2 = 82 : 9 : 9$.

поверхность (необходимую для реакции ОДМ) с наличием железосодержащих оксидных фаз различной структуры (структурный тип шпинели, корунда), с меняющимся распределением катионов железа по неэквивалентным позициям кристаллической решетки и наличием структурных дефектов [55].

Для проверки этого предположения были изучены каталитические свойства ряда узких фракций ферросфер микросфер энергетических зол с массовой долей Fe_2O_3 36.2–92.5 % (рис. 2). В результате выделены три области составов ферросфер, существенно различающихся по каталитическим свойствам – общей активности и селективности образования C_2 -продуктов. К первой группе относятся ферросферы с массовой долей Fe_2O_3 менее 60 %, которые обладают низкой активностью и селективностью (15–18 %) образования C_2H_6 и C_2H_4 . Низкая селективность катализаторов этой группы связана с блокировкой феррошпинельной фазы стеклофазой и ее недоступностью для реагентов, что подтверждается высоким содержанием стеклофазы (22–56 мас. %) в ферросферах и высокой удельной поверхностью образцов. Вторая область включает частицы с массовой долей Fe_2O_3 60–80 %, для которых характерна высокая активность, но низкая селективность образования C_2 -углеводородов. К третьей группе относятся образцы с массовой долей Fe_2O_3 более 80 %, обладающие как высокой активностью, так и значительной селективностью по C_2H_6 , которая возрастает пропорционально содержанию Fe. Наибольшая селективность по C_2 -продук-

там (до 60 %) наблюдается для ферросфер с максимальным количеством Fe, представляющих собой Ca-ферритовую систему с низким содержанием кремния и алюминия. Активность этих образцов определяется увеличением концентрации дефектов железосодержащих фаз, присутствующих в системе, – феррошпинели, гематита и твердых растворов на их основе, стабилизирующих кислород в виде активных атомарных форм. В настоящее время продолжается изучение этих систем, результаты которого будут опубликованы отдельно.

Наибольший интерес вызывает тот факт, что обработка одной из наиболее селективных микросферических систем плавиковой кислотой приводит к увеличению степени превращения метана до 24 % при селективности до 70 %, что соответствует выходу C_2 -углеводородов до 17 % [30].

На рис. 3 приведены данные по каталитическим свойствам некоторых наиболее эффективных систем ОДМ, а также точка, соответствующая модифицированным ферросферам. Видно, что ни одна система в настоящее время не попадает в область промышленно значимых характеристик превращения и лишь для нескольких систем наблюдается превыше-

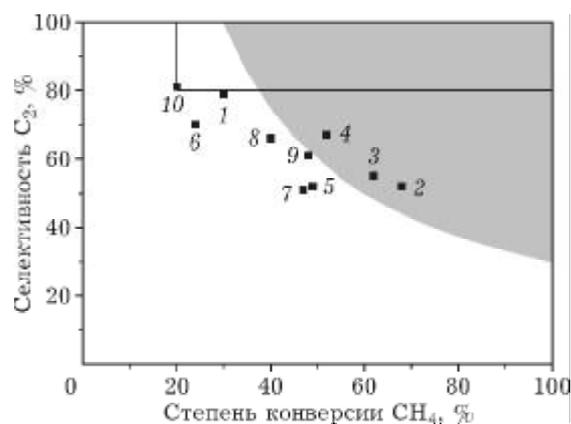


Рис. 3. Степень превращения CH_4 и селективность образования C_2 -углеводородов для некоторых катализаторов. Закрашенная область соответствует выходам C_2 более 30 %, прямоугольник – область, представляющая практический интерес для промышленности в настоящее время: 1 – Rb_2WO_4/SiO_2 [35], 2 – $Ba_{(1-0.5x)}TiO_3SnCl_{2(0.05x)}$ [36], 3 – $Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_{3-d}$ [37], 4 – $Na-W-Mn/Ba_{0.5}Ce_{0.4}Gd_{0.1}Co_{0.3}Fe_{0.2}O_3$ [26], 5 – $Na-Mn-W/SiO_2$ [34], 6 – ферросферы [30], 7 – $NaBaSrTiO_3$ [33], 8 – $K-Mn-W/SiO_2$ [34], 9 – $Rb-Mn-W/SiO_2$ [34], 10 – SrO/La_2O_3 , природный газ [32].

ние теоретического предела (28–30 %) по выходу C_2 -углеводородов. Системы на основе ферросфер несколько уступают приведенным катализаторам, однако благодаря существенной дешевизне и возможности дальнейшего модифицирования каталитических свойств они привлекательны в качестве объекта для исследования фундаментальных основ реакции ОДМ с перспективой выхода на промышленное приложение.

Что касается этана, входящего в состав природного газа, то можно указать несколько подходов к его переработке. Один из наиболее простых вариантов заключается в том, что на катализатор ОДМ подается не чистый метан, а природный газ, содержащий некоторое количество алканов C_2-C_5 . В этом случае степень превращения метана снижается, однако селективность по олефинам превышает 80 % при степени конверсии (в расчете на углерод) 18–20 % [32], что близко к параметрам экономически оправданной промышленной реализации.

Второй путь состоит в проведении дегидрирования этана до этилена с последующим превращением последнего в компоненты жидких топлив, полимеры, этанол и другие с использованием разработанных процессов. В этом случае дополнительный выигрыш можно получить, если связать по теплу высокоэкзотермическую реакцию ОДМ и эндотермический процесс неокислительного дегидрирования. Проведенные нами расчеты показали [38], что при таком подходе удастся провести реакцию в “термонеutralном режиме”, т. е. без подвода тепла, а это обеспечивает экономию энергии. Возможным путем превращения этана является также его прямое превращение в жидкие, преимущественно ароматические, углеводороды на Mo-содержащих цеолитных катализаторах с получением компонентов жидких моторных топлив [39–41]. Хотя интерес к ароматическим углеводородам как компонентам моторных топлив значительно снизился в последнее время, работы по изучению дегидроароматизации низших алканов (в основном метана) на Mo-цеолитных катализаторах не прекращаются и в настоящее время [42, 43].

С учетом особенности природного газа Восточной Сибири, а именно высокого содержа-

ния в нем гелия, можно предложить вариант переработки, включающий ОДМ, при котором требования к уровню эффективности каталитической системы могут быть ниже приведенных на рис. 2.

В настоящее время для переработки газа планируется строительство нового Богучанского ГПЗ мощностью 20 млрд м³ газа/год. Предполагается формирование системы производств по сепарации газа с использованием технологий, основанных на криогенном разделении природного газа на фракции с последовательным выделением конденсата, ШФЛУ, пропан-бутановой смеси, отделением метан-этановой фракции с получением этана и гелия [5] (схема 1, блок 1). Дополнительные стадии реакции ОДМ органично вписываются в предлагаемую основную схему (см. схему 1, блок 2), при этом область соотношений селективность–конверсия ОДМ, представляющая интерес для практической реализации (см. рис. 3), может быть расширена за счет следующих факторов:

1) В рамках предлагаемой криогенной технологии удешевляется производство чистого кислорода, необходимого для проведения реакции.

2) Отпадает необходимость строительства установок разделения продуктов ОДМ, поскольку основные продукты реакции – углеводороды C₂–C₃ – являются компонентами природного газа, и их разделение заложено в основной технологии. Поведение дополнительных веществ, образующихся в процессе ОДМ в цикле основного разделения, показано в скобках на схеме 1.

3) В зависимости от доли газа, поступающего на реактор ОДМ, увеличивается концентрация в смеси более ценных по сравнению с метаном углеводородов C₂–C₄ с одновременной экономией низкотемпературного холода, за счет снижения количества перерабатываемого CH₄.

4) Появляется возможность проведения реакции ОДМ с использованием неочищенного природного газа (см. схему 1, блок 2), в том числе и проведение процесса под повышенным давлением, что позволяет планировать некриогенную диффузионно-сорбционную стадию выделения гелия из продуктов ОДМ.

5) Селективное превращение метана в этилен и этан после удаления H₂O и CO₂ сопровождается уменьшением объема, поэтому

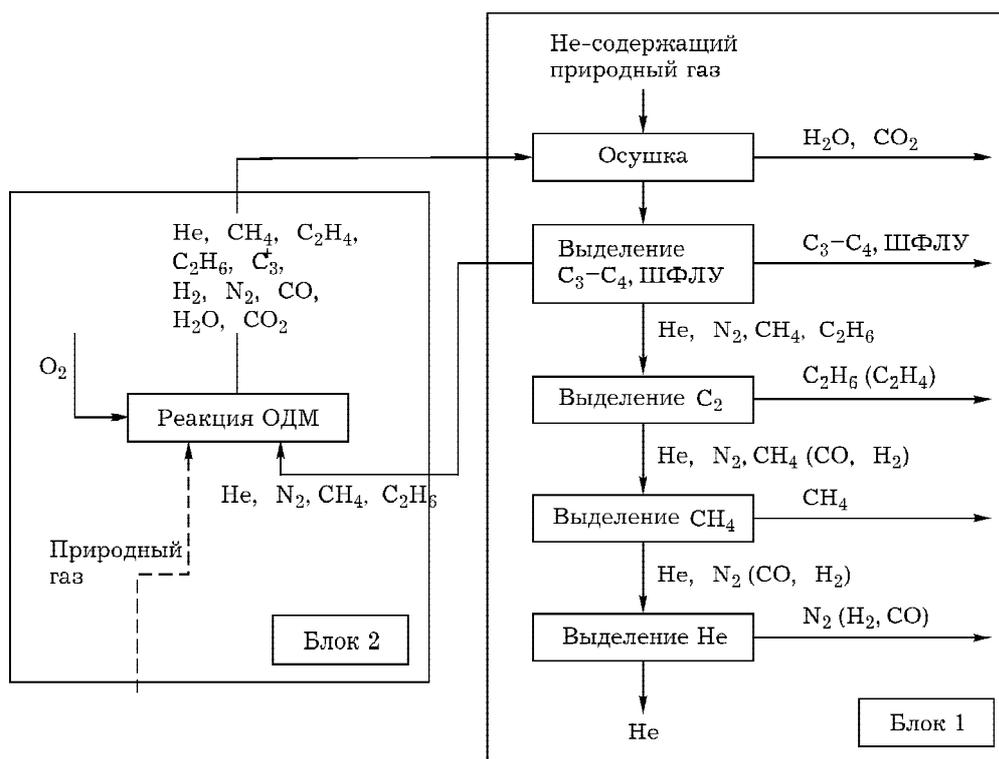


Схема 1.

концентрация гелия в продуктах ОДМ будет выше, чем в исходном газе, что также способствует повышению экономичности его выделения.

Таким образом, приведенные выше соображения свидетельствуют об актуальности проведения специальных экономических расчетов для оценки целесообразности включения процесса ОДМ в схему переработки природного газа Восточной Сибири и необходимого для этого уровня эффективности каталитической системы с учетом особенностей состава газа.

НЕКРИОГЕННЫЙ СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ГЕЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

В настоящее время гелий производится в промышленном масштабе исключительно с помощью криогенного разделения природного газа с объемной долей гелия 0.1–2 %. Физическую основу криогенной технологии составляет конденсация углеводородных фракций – основных компонентов природного газа. Низкотемпературные технологии капиталоемкие и энергоемкие [44] и потому экономически оправданы только при переработке значительных объемов природного газа.

Отличительная особенность гелия состоит в исключительно высокой проникающей способности, что обеспечивает возможность применения мембранных технологий для процессов разделения He-содержащих газов. Однако для эффективного применения мембран в промышленных процессах обращения с гелий-содержащими газовыми смесями требуется решение ряда прикладных и фундаментальных задач, связанных с селективностью диффузионного процесса, созданием бездефектных мембран значительного размера, обладающих необходимой механической прочностью и термической устойчивостью. Проблема создания объектов, избирательно пропускаемых по отношению к легким газам, актуальна и в настоящий момент с учетом перспективы создания технологии выделения гелия, альтернативной криогенному способу.

Институт химии и химической технологии СО РАН совместно с Институтом теоретической и прикладной механики СО РАН в течение ряда лет разрабатывают новый сорбци-

онно-диффузионный некриогенный способ селективного выделения гелия из природного газа с использованием селективно проницаемых для гелия микросферических мембран, выделенных из летучих зол от сжигания каменного угля [48].

Ценосферы представляют собой полые герметичные сферические образования размером 5–500 мкм, стенка которых состоит из алюмосиликатного стекла (до 90 %), содержащего кристаллы муллита, кварца и шпинели, а также газовые и некоторые другие включения. Известно, что алюмосиликатные стекла сочетают высокую проницаемость для гелия с крайне низкой диффузионной проницаемостью в отношении более тяжелых газов (кислорода, азота, метана), причем селективность разделения может достигать значений 10^6 [45]. Проницаемость существенно меняется при изменении состава стекла, причем проницаемость кварцевого стекла максимальна. Как показали исследования, диффузия гелия внутрь ценосфер действительно происходит с высокой селективностью [47].

В основе предложенного нового подхода к проблеме выделения гелия из природного газа лежит использование сферических мембран. Это позволяет совместить мембранный и сорбционный принципы, причем получение мембранных материалов из ценосфер энергетических зол резко снижает затраты на их производство [46]. Физическую основу процесса составляет избирательное проникновение гелия внутрь ценосфер (диффузионная сорбция). В связи с этим для организации стационарного процесса, в отличие от плоских мембран, необходим либо движущийся слой ценосфер [50], что достаточно сложно технически и повышает требования к прочности и истираемости частиц, либо проведение разделения в режиме “симулированного движения” (simulated moving bed – SMB) с переключением потоков [56]. Наиболее перспективным представляется, однако, вариант выделения гелия из природного газа в режиме сорбции со сбросом давления (pressure swing adsorption – PSA).

Для проверки эффективности такой реализации проведено численное моделирование полного цикла для нестационарных режимов работы колонки с полыми микросферами. Ре-

зультаты показали, что стационарно-периодический режим работы колонки устанавливается достаточно быстро (после 4–10 циклов). При этом в течение определенных промежутков времени около входного или выходного конца колонки можно получить поток смеси с повышенным содержанием гелия. Путем подбора временных параметров нестационарных и циклических процессов можно получать теоретические предельные значения коэффициента обогащения смеси гелием в цикле, примерно равные 3–4 [49].

Экспериментальная проверка результатов теоретического расчета степени обогащения проведена с использованием фракции ценосфер (+0.07–0.1) мм с насыпной плотностью 0.18 г/см^3 , выделенной из концентрата ценосфер Московской ТЭЦ-22; расчетная толщина стенки 1.6 мкм. Разделению подвергалась гелий-аргоновая смесь с объемной долей гелия 1.18 %. При изучении процесса разделения варьировались следующие параметры: температура адсорбера (25–520 °С), предельное давление (3–10 атм), способ удаления поглощенного He (откачка, продувка газовой смесью). Показано, что при циклическом процессе со сбросом давления на ценосферах, выделенных из энергетических зол, происходит разделение гелийсодержащей смеси на два потока – обедненного и обогащенного по гелию относительно исходной смеси. При параметрах, близких к оптимальным в исследованном диапазоне: $T = 352 \text{ °С}$, $P_{\text{max}} = 10 \text{ атм}$, – среднее значение коэффициента обогащения за цикл составило 2.2. Эффективность разделения не изменялась при многократном повторении сорбционно-десорбционных циклов, что указывает на отсутствие заметных разрушений частиц и их перфорации (возникновении дополнительной пористости) в процессе работы. Очевидно, что приведенные характеристики разделения не являются предельными, поскольку полной оптимизации процесса не проводилось.

Существенный недостаток ценосфер как диффузионных сорбентов заключается в недостаточно высокой проницаемости стенки в отношении He при пониженных температурах: проникновение гелия внутрь глобул происходит с заметными скоростями только при температурах выше 350 °С [47].

Для повышения проницаемости стенки глобул с сохранением высокой селективности разделения было предложено несколько способов:

1. Снижение толщины стенки частиц за счет выделения из концентрата ценосфер узких фракций при их разделении по размеру, кажущейся плотности (в процессе аэро- и гидродинамической сепарации) и магнитным свойствам. При этом происходит дополнительная стабилизация по химическому составу, что обеспечивает более однородное распределение диффузионных характеристик для разных частиц внутри фракций. Проведенная работа по выделению узких фракций ценосфер показала, что при толщине стенки менее 1–1.5 мкм заметно уменьшается механическая прочность частиц; кроме того, ценосферы с тонкой стенкой сосредоточены во фракциях –0.05 мм. Прочность отдельных глобул может быть несколько увеличена за счет

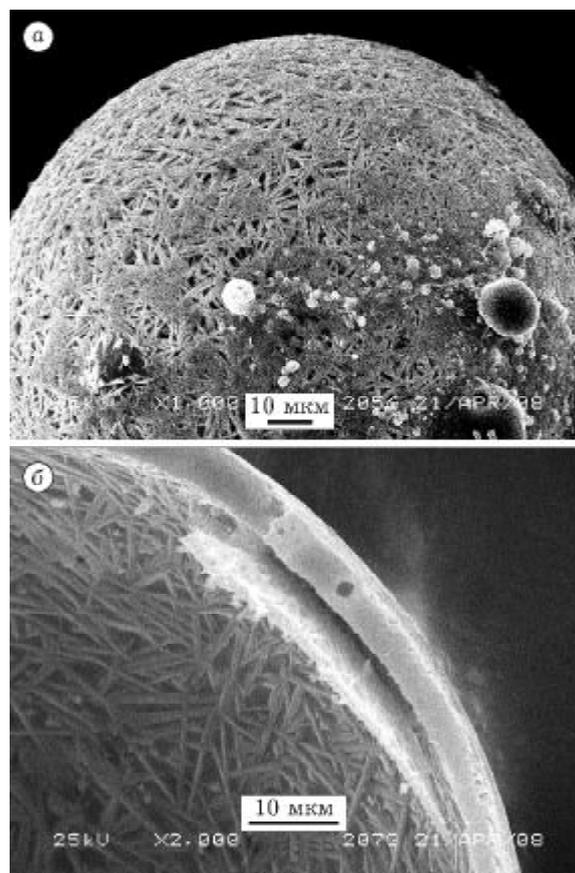


Рис. 4. РЭМ-снимки исходных ценосфер, выделенных из концентрата Московской ТЭЦ-22, фракция (–0.16+0.125) мм с планарно-ориентированными кристаллитами муллита на внешней (1) и внутренней (2, частица искусственно разрушена) поверхностях.

выделения из концентрата ценосфер, которые содержат на поверхности слой планарно-ориентированных кристаллов муллита (рис. 4), а неудобства при работе с мелкими фракциями можно преодолеть за счет образования из мелких частиц более крупных гранул (формованием со связующим, спеканием и др.), с сохранением целостности оболочки и формированием внутри гранулы системы крупных транспортных пор.

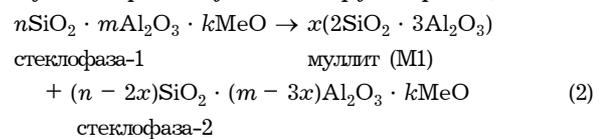
2. Изменение химического состава стенки и внесение искусственной неоднородности (направленная раскристаллизация). Возможности регулирования проницаемости путем изменения брутто-химического состава стенки достаточно ограничены, поскольку он определяется составом минеральной части сжигаемого угля и дисперсией состава внутри фракции, а вариации содержания основных компонентов в ценосферах с тонкой стенкой не существенны, мас. %: SiO_2 58–65, Al_2O_3 21–36, оксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2.5$, щелочные и щелочноземельные металлы < 7 .

Однако путем определенных обработок можно создать в стенке локальные неоднородности химического и фазового составов, причем проницаемость образовавшегося композитного материала будет превосходить аддитивную величину проницаемости составных частей, как это наблюдалось, в частности, для полых волокон (мембран) YSZ-SiO_2 [51]. В случае алюмосиликатных стекол увеличение проницаемости материала при образовании полифазной системы может быть обусловлено рядом факторов.

Известно, что проницаемость гелия связана с составом стекла эмпирическим соотношением [52]
$$K_{\text{He}} = 1.54 \cdot 10^{-13} e^{-(15040 - 126G)/T} \quad (1)$$
 где K_{He} – проницаемость по гелию, моль/(м · с · Па); T – температура, К; G – молярная доля оксидов-стеклообразователей ($\text{SiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$), %.

Экспериментальное значение проницаемости образцов кварцевого стекла при 25 °С для гелия составляет $5.7 \cdot 10^{-17}$ [53], а рассчитанное по уравнению (1) – $4.3 \cdot 10^{-17}$ моль/(м · с · Па), что является вполне удовлетворительным соответствием. Из уравнения (1) очевидно, что при изменении состава стекла, а именно при увеличении доли SiO_2 , должна возрастать и величина диффузионного потока гелия.

Нами было экспериментально показано, что термообработка ценосфер приводит к уменьшению доли стеклофазы в образце за счет ее частичного преобразования в фазу муллита (M1), который отличается от исходного муллита (M0, см. рис. 4) параметрами кристаллической решетки и соотношением Si/Al. Образующиеся кристаллиты M1 размером 10–15 нм локализованы внутри стенки частицы, т. е. раскристаллизация стекла происходит с образованием стекломуллитного композиционного материала. Если процесс преобразования алюмосиликатного материала стенок с образованием муллита реализуется по брутто-реакции



становится очевидным, что образующаяся стеклофаза-2 обогащена SiO_2 по сравнению с исходной стеклофазой-1 и, соответственно, должна иметь более высокие значения K_{He} .

Уравнение (1) позволяет оценить изменение проницаемости при протекании реакции (2). Так, например, при исходном составе стеклофазы-1 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MeO} = 60 : 31 : 9$ (мас. %) и составе стеклофазы-2 $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MeO} = 70 : 21 : 9$ (мас. %), что соответствует переходу 34 % Al_2O_3 из стекла в фазу муллита M1, расчетное значение проницаемости собственно стекла при 25 °С увеличится в 27 раз. Реальное увеличение проницаемости образовавшейся двухфазной системы муллит – стекло будет ниже расчетной величины, поскольку диффузия He в муллите существенно затруднена по сравнению с диффузией в стеклофазе. Тем не менее, приведенные данные расчета свидетельствует о том, что перевод части стеклокристаллического алюмосиликатного материала в муллит существенно изменяет проницаемость материала по отношению к гелию. При этом в соответствии с уравнением (1) величина эффекта растет при снижении температуры.

Дополнительным фактором, увеличивающим скорость проникновения газов через композитный материал, может быть наличие межфазных границ, диффузия вдоль которых существенно облегчена.

Экспериментальная проверка, проведенная с использованием фракции ценосфер

($-0.063+0.05$) мм (массовая доля SiO_2 и Al_2O_3 60 и 31 % соответственно), выделенных из концентрата Московской ТЭЦ-22 последовательным применением гранулометрической и магнитной сепарации, показала, что термообработка при 1000 °С приводит к возрастанию в образце массовой доли фазы муллита с 9 % в исходных ценосферах до 32 % в термообработанных. При этом проницаемость частиц в отношении гелия возрастает в 14 раз при 23 °С. Таким образом, экспериментальное увеличение проницаемости по порядку величины соответствует теоретически предсказанному, а раскристаллизацию материала стенки можно рассматривать как перспективный путь увеличения проницаемости. Это открывает новые возможности для разработки на основе ценосфер энергетических зол диффузионно-сорбционного материала для процесса некриогенного обогащения гелий-содержащих смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в работе новые материалы на основе модифицированных микросферических продуктов – ферросфер и ценосфер, выделенных из летучих зол, – могут быть успешно применены в процессах углубленной химико-технологической переработки природного газа Восточной Сибири с целью получения ценных продуктов (компонентов моторных топлив и гелия). Процесс окислительной димеризации метана с использованием синтезированных на основе ферросфер эффективных катализаторов органично вписывается в планируемую криогенную технологию сепарации природного газа, а микросферические сорбенты для гелия, приготовленные на основе ценосфер, могут стать основой для разработки некриогенных стадий процесса обогащения гелийсодержащих смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке СО РАН (интеграционные проекты № 12 и 77), а также МНТЦ (проект № 3535).

Авторы выражают благодарность сотруднику ИК СО РАН А. Н. Саланову за проведение микроскопических исследований и сотруднику ИХХТ СО РАН Л. А. Соловьеву за проведение количественного фазового анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ведомственная целевая программа “Развитие добычи сырой нефти и природного газа на территории Красноярского края на период 2009–2011 годы”. URL: <http://www.krskstate.ru/econom/vcp/prir/0/id/727> (дата обращения 03.02.10).
- 2 Минеральные ресурсы Красноярского края / Под ред. С. С. Сердюк. Красноярск: КНИИГиМС, 2002. 150с.
- 3 Орлов В. П. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 1999. No 2. С. 2–10.
- 4 Kuznetsov L. L., Kontorovich A. A., Sibgatulin V. G. // “Third Workshop C₁-C₃ Hydrocarbon Conversion”: Book of Abst. Krasnoyarsk, Russia, 1997. A0.
- 5 Коржубаев А. Г., Филимонова И. В., Эдер Л. В. Стратегия комплексного освоения ресурсов и запасов газа Восточной Сибири и Дальнего Востока. URL: <http://www.vipstd.ru/journal/content/view/25/39/> (дата обращения 01.02.10).
- 6 Krylov O. V. // Kinet. Catal. 2005. Vol. 46, No. 1. P. 159–164.
- 7 Арутюнов В. С., Лапидус А. Л. // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47, № 2. С. 23–32.
- 8 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Твердохлебов В. П. // Журн. Сиб. фед. ун-та, сер. “Техника и технологии”. 2008. Т. 1, № 2. С. 168–180.
- 9 Арутюнов В. С., Чайка С. Е., Шкода А. М. Газохимические технологии в системах утилизации природных газов. // Тр. РГУ им. И. М. Губкина. Москва, 2007. URL: <http://www.ameng.ru/publ.php> (дата обращения 08.06.10).
- 10 Бухгалтер Э. Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. М.: Недра, 1986.
- 11 Kondratenko E. V. // Future Feedstocks for Fuel and Chemicals DGMK Conf. Berlin, Germany, 2008. P. 45–58.
- 12 Чайка С. Е., Шкода А. М. Малотоннажное производство метанола для размещения на промыслах. URL: http://www.ameng.ru/publ_prom.php (дата обращения 08.06.10).
- 13 Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
- 14 Арутюнов В. С., Крылов О. В. // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1216–1245.
- 15 Choudhary V. R., Uphade B. S. // Catal. Surv. Asia. 2004. Vol. 8, No. 1. P. 15–25.
- 16 Tomlinson G. D. Contractor Rep. SAND-88-7110, 1988.
- 17 Field S., Niruta S. C., McCarthy J. G. SRI Int. Project Rep. 6: 9129-01-SQ, 1989.
- 18 Gradassi M. J., Green N. W. // Fuel Proc. Technol. 1995. Vol. 42. P. 65–83.
- 19 Labinder J. // Catal. Lett. 1988. Vol. 1, No. 11. P. 371–375.
- 20 Arutyunov V. S., Basevich V. Ya., Vedeneev V. I. Natural Gas Conversion IV. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam etc.: Elsevier, 1997. Vol. 107. P. 351.
- 21 Su Y. S., Ying J. Y., Green W. H. // J. Catal. 2003. Vol. 218. P. 321–333.
- 22 Lansford J. H., Cordy E. M., Qin P., Rosinek M. P. // Proc. 5th Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardin-Naxos, Sicily, 1998. Vol. 119. P. 5.
- 23 Jiang Y., Yentekakis I. V., Vayenas C. G. // Science. 1994. Vol. 264. P. 1563–1566.
- 24 Makri M., Jiang Y., Yentekakis I. V., Vayenas C. G. // Proc. XI Int. Congr. on Catalysis. Amsterdam: Elsevier, A, 1996. P. 387.

- 25 Il'chenko N. I., Pavlenko N. V., Raevskaya L. N., Bostan A. I. // *Theor. Exp. Chem.* 2000. Vol. 36, No. 1. P. 48–53.
- 26 Bhatia S., Thien C. Y., Mohamed A. R. // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 148, No. 2–3. P. 525–532.
- 27 Меньшиков А. В., Синев М. Ю. // *Катализ в промышленности.* 2005. № 1. С. 25–35.
- 28 Vereshchagin S. N., Anshits N. N., Salanov A. N., Sharonova O. M., Vereshchagina T. A., Anshits A. G. // *Chem. Sust. Dev.* 2003. No. 11. P. 303–308.
- 29 Fomenko E. V., Kondratenko E. V., Salanov A. N., Bajukov O. A., Talyshev A. A., Maksimov N. G., Nizov V. A., Anshits A. G. // *Catal. Today.* 1998. No. 42. P. 267–272.
- 30 Fomenko E. V., Kondratenko E. V., Sharonova O. M., Plekhanov V. P., Koshcheev S. V., Boronin A. I., Salanov A. N., Bajukov O. A., Anshits A. G. // *Catal. Today.* 1998. No. 42. P. 273–277.
- 31 Voskresenskaya E. N., Roguleva V. G., Anshits A. G. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1995. Vol. 37, No. 1. P. 101–143.
- 32 Choudhury V. R., Mulla S. A. R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36, No. 9. P. 3520–3527.
- 33 Fakhroueian Z., Farzane F., Afrookhteh N. // *Fuel.* 2008. Vol. 87, No. 12. P. 2512–2516.
- 34 Нипан Г. Д., Дедов А. Г., Локтев А. С., Кецко В. А., Кольцова Т. Н., Тюняев А. А., Моисеев И. И. // *Докл. РАН.* 2008. Т. 419, № 5. С. 646–649.
- 35 Palermo A., Vazquez J. P. H., Lambert R. M. // *Catal. Lett.* 2000. Vol. 68, No. 3–4. P. 191–196.
- 36 Pat. 2005005042 WO, 2005.
- 37 Akin F. T., Lin Y. S. // *Catal. Lett.* 2002. Vol. 78, No. 1–4. P. 239–242.
- 38 Фомин В. М., Верещагин С. Н., Аншиц А. Г., Гупалов В. К. // *Тр. Первой науч.-практ. конф. “ФЦП развития Нижнего Приангарья”.* Красноярск, 1997. С. 269–273.
- 39 Верещагин С. Н., Шишкина Н. Н., Аншиц А. Г. // *Тез. докл. I Сов.-инд. семинара по катализу.* Новосибирск, 1984. С. 230–232.
- 40 А. с. 1004335 СССР, 1983.
- 41 Vereshchagin S. N., Shishkina N. N., Anshits A. G. // *Catal. Today.* 1998. No. 42. P. 303–310.
- 42 Vosmerikov A. V., Echevskii G. V., Korobitsyna L. L., Barabashin Ya. E., Arbuzova N. V., Kodenev E. G., Zhuravkov S. P. // *Kinet. Catal.* 2005. Vol. 46, No. 5. P. 724–728.
- 43 Yide Xu, Liwu Lin // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 188, No. 1–2. P. 53–67.
- 44 Андреев И.Л. // *Хим. нефт. машиностр.* 1995. № 2. С. 16–28.
- 45 Беррер Р. *Диффузия в твердых телах.* М.: Химия, 1948. 504 с.
- 46 Фомин В. М., Долгушев С. В., Верещагин А. С. и др. // *Технология ТЭК.* 2004. № 6. С. 89–95.
- 47 Верещагин С. Н., Куртеева Л. И., Рабчевская А. А., Верещагин А. С., Фомин В. М., Аншиц А. Г. // *Тр. Всерос. конф. “Процессы горения и взрыва в физико-химии и технологии неорганических материалов”.* Москва, 2002. С. 70–73.
- 48 Пат. 2291740 РФ, 2005.
- 49 Долгушев С. В., Фомин В. М. // *Выч. механика сплошных сред.* 2008. Т. 1, № 3. С. 66–75.
- 50 Верещагин С. Н., Аншиц А. Г., Верещагин А. С., Фомин В. М. // *Матер. 19 Всерос. конф. по численным методам решения задач теории упругости и пластичности.* Бийск–Новосибирск, 2005. С. 274–277.
- 51 Wang Bo, Wu Zhentao, Livingston A. G., Li K. // *J. Membrane Sci.* 2009. Vol. 339, No. 1–2. P. 5–9.
- 52 Tsugawa P. T., Moem J., Roberts P. E., Souers P. G. // *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 47, No. 5. P. 1987–1993.
- 53 Altemose V. O. // *Ibid.* 1961. Vol. 32, No. 7. P. 1309–1316.
- 54 Kondratenko E. V., Baerns M. // *Handbook of Heterogeneous Catalysis.* / G. Ertl, F. Schuth and J. Wietkamp (Eds). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. Vol. 8. P. 3010–3023.
- 55 Bayukov O. A., Anshits N. N., Petrov M. I., Balaev A. D., Anshits A. G. // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, No. 1. P. 495–503.
- 56 Balannec B., Hotier G. // *Preparative and Production Scale Chromatography.* / G. Ganetsos, P. E. Barker (Eds). NY: Marcel Dekker, 1993. P. 301–358.