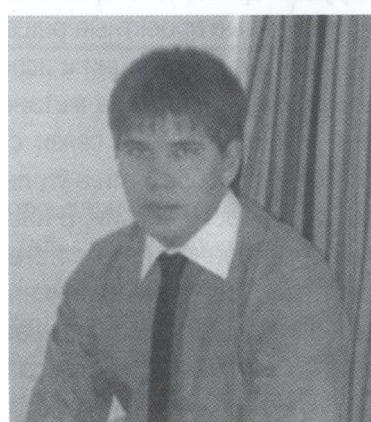
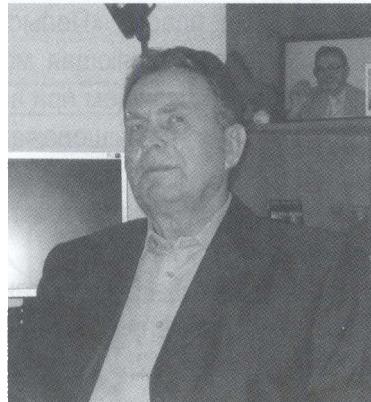


# **Заблаговременная дегазация угольных пластов месторождений. Переработка дегазированного метана**

**А. В. Ремезов,**  
д. т. н., профессор кафедры РМПИ ПС КузГТУ

**А. В. Бедарев,**  
соискатель кафедры РМПИ ПС КузГТУ

**М. А. Бяков,**  
главный геолог шахты «Октябрьская»



Несмотря на принятие различных мер, направленных на снижение возможности возникновения взрывов газа метана, с последующими, как правило, взрывами угольной пыли продолжает существовать высокий риск возникновения подобных аварий, причиной которых является газ метан.

Высокая природная газообильность угольных пластов является главной причиной возникновения катастроф с большими человеческими жертвами.

Для предотвращения возникновения подобных аварий необходимо в первую очередь ликвидировать источник, провоцирующий их возникновение, т. е. до начала ведения горных работ на новом месторождении или участке шахтного поля, угольного пласта уже действующей шахты произвести снижение природной газоносности до безопасной величины за счет применения заблаговременной дегазации месторождения, участка, угольного пласта.

В странах с развитой угольной промышленностью за безопасную величину газоносности принята природная газообильность не выше  $9 \text{ м}^3/\text{т}$ .

В разных странах, добывающих каменный уголь, снижение

природной газоносности угольных пластов применяют различные способы дегазации при бурении дегазационных скважин, как из горных выработок, так и с поверхности.

Так, например, в США ежегодно из неразгруженных угольных пластов извлекается более 40 млрд м<sup>3</sup> метана. При этом эта технология

получила развитие не только для обеспечения и снижения метаноопасности, но и как промысловая добыча газа метана из угольных пластов. Развитию масштабной дегазации послужило снижение налогового бремени и других льгот, обеспечивающих это производство необходимой рентабельностью.

В разных угледобывающих странах привлекательность занятия дегазацией угольных пластов, в том числе и заблаговременной, обеспечивается по-разному.

Например, в Германии этому способствует Горный Закон, по которому угольный метан отнесен к полезному ископаемому и принадлежит шахтам. Кроме того, за-

конодательством Германии метан, содержащийся в угольных пластах, искусственно отнесен к возобновляемым источникам энергии, что позволило установить льготные

цены на электроэнергию с компенсацией разницы в затратах произ-

водителю. Кроме того, во многих странах, в том числе и в России, нет утвержденных требований на угольный метан для того, чтобы его использовать качестве топлива в быту или газогенераторах, котельных и т. д. Согласно принятому законодательству Великобритании газ метан, добытый из угольных пластов и подаваемый потребителю, должен содержать не менее 40 % метана. Технология заблаговременной и других дегазаций угольных пластов многообразна, и в угольной отрасли различных стран применяется по-разному. Но в последнее время наибольшее применение находит технология бурения вертикальных или наклонных скважин в угольных пластах по простирианию или падению на значительные расстояния, в том числе из одного вертикального или наклонного ствола разбуривать целую серию скважин, что позволяет резко увеличить съем метана из угольного пласта. Недостатками вертикальных дегазационных скважин является их незначительный контакт с угольным пластом по мощности пласта, а также по вероятному пространству в угольном пласте, ограниченному радиусом газоотдачи в угольном пласте. Разумеется, эффективность вертикали дегазационных скважин можно увеличить, если дегазационная скважина будет пересекать несколько пластов в свете, и через нее будет осуществляться дегазация нескольких угольных пластов. Но это приведет также и к удорожанию сложного бурения и осадки скважины. Технология заблаговременной дегазации угольных пластов при помощи вертикальных скважин в бывшем СССР разрабатывались и совершенствовались

еще в 60-х годах и испытывались в угольных бассейнах России, Украины и Казахстана. Эта технология была защищена более чем 50 авторскими свидетельствами СССР и патентами, отражена в более 250 публикациях, а также докладывалась на научных конференциях различного уровня. Этой технологией в первую очередь занимались ученые Московского государственного горного университета, позднее ученые ИГД им. А. А. Скочинского.

Такие дегазационные вертикальные скважины в зависимости от природной трещиноватости угольных пластов, глубины залегания пластов, их обводненности бурились с поверхности с определенной частотой. Чем хуже были перечисленные условия, тем гуще была сетка бурения дегазационных скважин и, естественно, затраты на дегазацию возрастали значительно. Необходимо отметить, что в процессе дегазации процесс бурения дегазационных скважин самый дорогой и составляет 60-70 % от всех затрат на дегазацию угольных пластов в целом.

В настоящее время природного газа и нефти значительное развитие получило направленное бурение наклонных и дегазационных скважин, в том числе с разбуривающим их из первоначального вертикального или наклонного ствола в любую сторону под любым углом.

Данная технология бурения дегазационных скважин позволяет резко увеличить контакт дегазационной скважины с пластом угля, увеличить съем газа, позволит увеличить в несколько раз эффективность дегазационных скважин, тем самым увеличить эффективность дегазации угольных пластов до 70-80 % и более процентов. Необходи-

мо также положительно отметить, что, наконец, 21 мая 2010 года Государственная Дума РФ в первом чтении приняла законопроект по проведению обязательной заблаговременной дегазации угольных пластов со снижением природной газоносности угольных пластов до 9 куб. м на 1 т угля. Необходимо отметить, что значительную работу по разработке и принятию данного законодательства про-делать губернатор Кемеровской области Тулеев А. Г. и сенатор от Кузбасса, первый заместитель главы комитета Совета Федерации по промышленной политике С. В. Шатиров. Кроме того, следующий шаг государство должно сделать в направлении принятия закона об отнесении газа метана к природным полезным ископаемым. Также на газ метан, полученный путем дегазации, должен быть ГОСТ для применения его в различных устройствах, котельных, газо-генераторах, как бытовой газ и т. д. Вышеуказанное позволит при передаче во временное пользование собственнику, выигравшему аукцион, не только запасы каменного угля, но и запасы природного газа метана, а если в лицензионное соглашение будет включено также обязательное извлечение в границах полученного участка и ценных природных металлов и минералов, то будет, в конечном итоге решен вопрос о комплексном использовании природных полезных ископаемых. Это решение неминуемо подтолкнет собственников к поиску технологий, если они существуют в мире, или обратиться к науке для их разработки и внедрению.

Вопрос заблаговременной дегазации перспективных участков недр для добычи угля и использо-

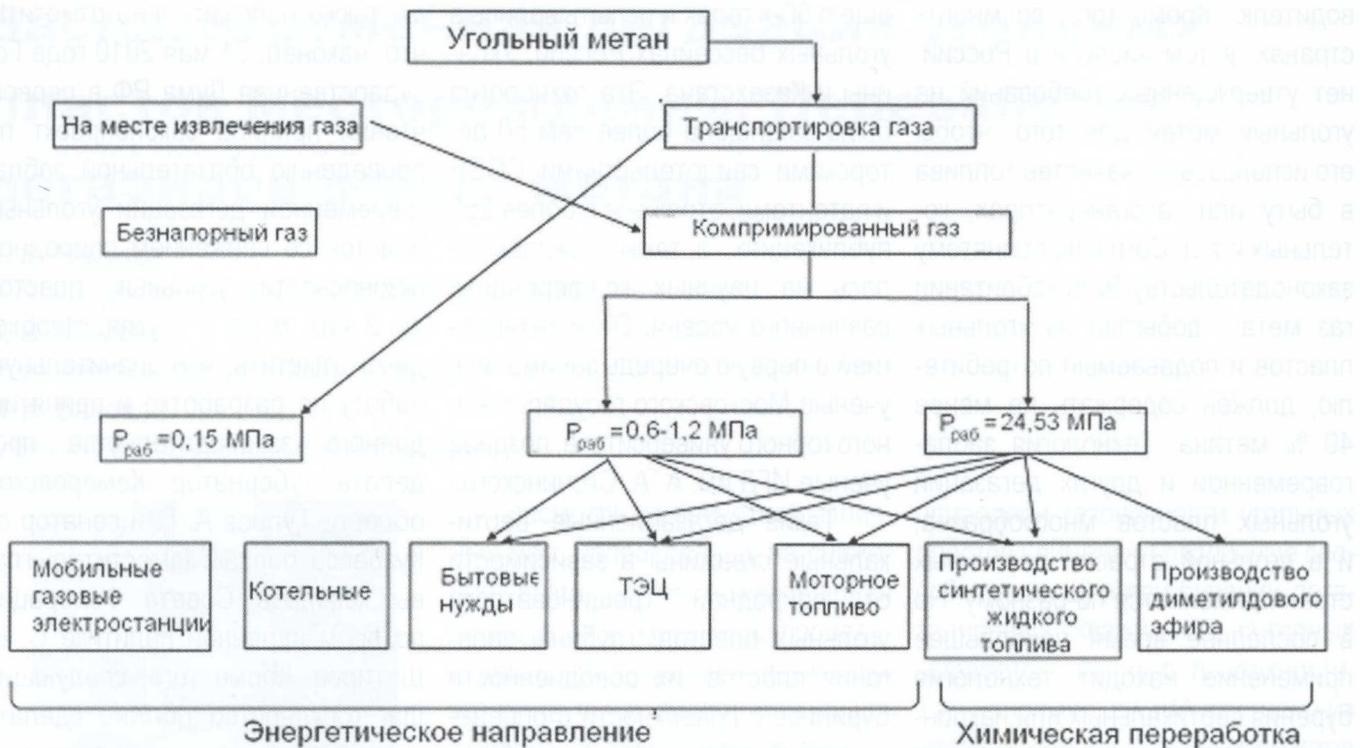


Рис. 1

зования добываемого газа метана в отдаленные времена можно решать по-разному. При определении перспективных участков недр для добычи каменного угля с последующим объявлением аукционов на их передачу частным структурам необходимо объявить аукцион на заблаговременную дегазацию перспективных участков с развитием технологии последующего использования дегазируемого газа метана. Возможно, что такую роль возьмет на себя какая-то государственная или совместная организация (частная структура+государство).

Необходимо отметить, что проект дегазации перспективных участков должен включать в себя целую гамму технологий дегазации пластов и угольных месторождений:

- заблаговременную дегазацию;
- предварительную подземную дегазацию;
- дегазацию отработанных

пространств;

- дегазацию закрытых шахт.

Таким образом, период существования создаваемой структуры по использованию дегазированного газа метана носит длительный перспективный характер, который позволит не только вернуть вложенные в его развитие средства, но и получить значительную выгоду, т. е. прибыль, если использовать комплексную переработку добываемого газа метана, примерно, как показано на рис. 1.

Первоначально в границах данной статьи рассмотрим один из предлагаемых вариантов заблаговременной дегазации угольных пластов и угольных месторождений. Зная размеры угольного месторождения и размеры отдельных перспективных участков, планируемых к выставлению на очередных аукционах, на первом этапе по каждому перспективному участку выполнить первоначальный технический проект вскрытия и подго-

товки каждого участка с определением трассы всех вскрывающих и подготавливающих выработок как основных элементов для дальнейших размышлений о новой технологии дегазацией - заблаговременной дегазации. Затем, используя схему вскрывающих и подготавливающих выработок, принять схему расположения подземных (пластовых) дегазационных скважин, пробуренных в угольном пласте способом направленного подземного бурения.

Принцип, основы построения сети дегазационных скважин для заблаговременной дегазации угольных пластов и в целом угольных месторождений:

- обеспечение безопасности вскрытия, подготовки и отработки запасов угля не только лицензионных границах каждого участка, но и угольно месторождения в целом;
- использование дегазационных скважин в целом на всех этапах строительства, эксплуатации,

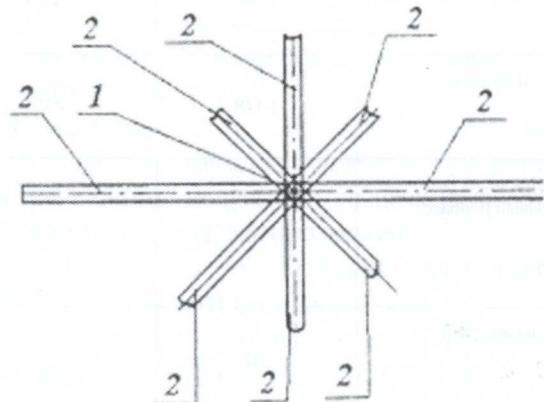
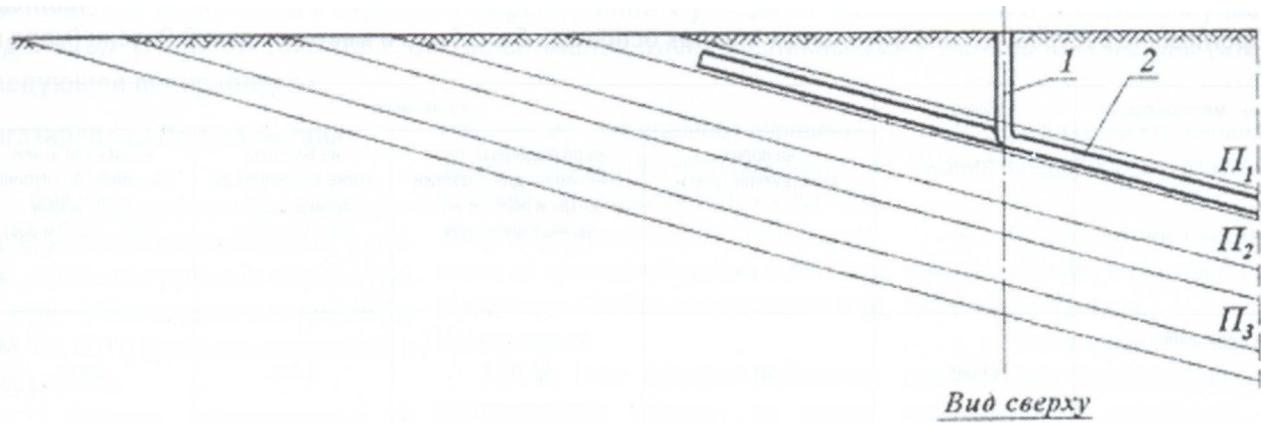


Рис. 2

**Бурение вертикальных скважин до угольного пласта с веерным разбурыванием скважин по пласту из одного забоя: П1, П2, П3 - угольные пласти; 1 - вертикальная часть дегазационной скважины; 2 - наклонная часть дегазационной скважины**

закрытия и ликвидации угольных предприятий и угольных месторождений;

- решить вопросы обоснованного удаления угольной пыли при ведении очистных и подготовительных работ;

- решить вопрос комбинированного проветривания подготовительных выработок.

Приблизительная схема бурения направленным бурением дегазационных скважин для заглубленной дегазации угольных пластов показана на рис. 2.

Анализирует данные о запасах метана в угольных регионах России и Кузбасса в частности [2] таблица 1.

\* в связи со слабой геологиче-

ской изученностью этих бассейнов оценка количества метана в угольных шахтах имеет ориентировочный характер.

В своей статье [2] Малышев Ю. Н. характеризует конкретные объемы распределения газа метана по угольным регионам.

В угольных бассейнах страны содержится 60 трлн м<sup>3</sup> метана – это почти 30 % ресурсов традиционных газовых месторождений страны и около половины мировых запасов метана в угольных пластах. Основная углеметановая

база страны – Кузбасс, в недрах которого до глубины 1,8 км содержится до 13 трлн м<sup>3</sup> газа.

При этом большая его часть сосредоточена в гигантских место-

рождениях с плотностью ресурсов метана, достигающей 600-1200 млн м<sup>3</sup>/км<sup>2</sup>. Это в 4-5- раз выше, чем в известном уже освоенном месторождении Сан-Хуан, США. Высокая плотность газовых ресурсов Кузбасса определяется малой глубиной зоны диметанизации, высокой метаноносностью угольных пластов и высокой угленасыщенностью продуктивных свит.

Эти приведенные данные говорят о том, что проекты по заглубленной дегазации угольных пластов и месторождений в комплексе с последующей переработкой газа метана могут стать актуальными, длительными и рентабельными в конечном итоге.

Таблица 1

Прогнозные ресурсы метана в угольных пластиах основных бассейнов и месторождений России (млрд м<sup>3</sup>)

| Бассейны, месторождения       | Всего          | в том числе               |   |  |  |
|-------------------------------|----------------|---------------------------|---|--|--|
|                               |                | на полях действующих шахт | на разведанных, перспективных для разведки участках и поисково-оценочных площадях | на верхнем этаже бассейнов до глубины 1 200 м (до -900 м абс.) | на нижнем этаже бассейнов до глубины 1 200-1 800 м (-900, -1 500 м абс.) |
| Кузнецкий                     | 13 085         | 211,5                     | 12 873,5  | 7 448  | 5 637  |
| Печорский                     | 1 942          | 26,4                      | 1 915,6   | 1 260  | 682  |
| Донецкий                      | 1 178          | 495,0                     | 683,0   | -  | -  |
| в том числе Восточный Донбасс | 97             | 2,2                       | 94,5  | -  | -  |
| Буреинский                    | 312            | -                         | -   | 223  | 89   |
| Алсатский                     | 55             | 22,0                      | -   | 55   | -  |
| Сахалинский                   | 48             | 4,2                       | 43,8  | 22   | 26   |
| Партизанский                  | 22             | 6,8                       | 15,2  | -  | -  |
| ИТОГО                         | 16 642 (100 %) | 798,9 (4,9 %)             | 15 531,1 (95,1 %)   | 9 008 (58,5 %)   | 6 434 (41,7 %)   |
| Тунгусский*                   | 20 000         | -                         | -   | -  | -  |
| Ленский*                      | 6 000          | -                         | -   | -  | -  |
| Таймырский*                   | 5 500          | -                         | -   | -  | -  |
| Зырянский*                    | 1 234          | -                         | -   | -  | -  |
| ИТОГО                         | 32 734         | -                         | -   | -  | -  |

# Комплексная подготовка к отработке перспективных угольных месторождений отдельных участков и отдельных угольных пластов с целью снижения риска возникновения взрыва газа метана ( $\text{CH}_4$ ) с последующей переработкой

## Дегазированного газа метана

1 Разновидности поэтапной дегазации угольных месторождений, участков, отдельных угольных пластов (ум, уу, оуп). Заблаговременная дегазация (УМ, УУ, ОУП) буровыми скважинами с поверхности.

- бурение дегазационных в границах оставленных различных охранных целиков с последующим их использованием для управления несущей способности оставленных охранных целиков;

- комбинированными скважинами с поверхности (вертикальный ствол с переходом в наклонную или горизонтальную) по падению угольного пласта или простиранию по трассе проектируемых горных выработок (на основании предварительно разработанного проекта вскрытия, подготовки и отработки УМ, УУ, ОУП);

- комбинированными буровыми скважинами по конструкциям как в первом случае, но с расположением горизонтальным или наклонных скважин в теле выемочного пласта с частотой их бурения, определенных радиусом возможной дегазационной способности каждой скважины, в том числе и с учетом проведения в скважинах гидроразрыва и других технических мероприятий;

- другие перспективные по бурению дегазационных скважин.

Предварительная дегазация угольных пластов при отработке

- за счет бурения вертикальных дегазационных скважин в угольный пласт с частотой согласно действующим рекомендациям МГГУ, как для дегазации одиночных угольных пластов, так и одновременно нескольких угольных пластов;

- за счет бурения подземных дегазационных скважин в пространство оконтуриваемого столба из выработок, оконтуривающих выемочный столб

вслед за их подвиганием, параллельно или под углом к очистному забою, в том числе из параллельной ниже или выше проводимой выработки в зависимости от принятого порядка отработки выемочных столбов восходящего или нисходящего;

- за счет бурения подземных дегазационных скважин из параллельных оконтуривающих выемочный столб выработок в кровлю пласта над площадью отрабатываемого выемочного столба, возможно куста скважин под разным углом к плоскости пласта с использованием из как в зоне опережающего горного давления отрабатываемого очистного забоя, так и затем для дегазации отработанного пространства за очистным забоем.

Дегазация закрытых шахт, отработанных участков, блоков пластов

- за счет бурения вертикальных или наклонных дегазационных скважин в наиболее вероятные точки горных выработок, отработанного пространства максимального скопления газа метана и его последующего притока в данные точки;

- за счет обустройства коллекторов в изолирующих перемычках запертых горных выработок, отработанных пространств, с подключением данных коллекторов на вновь пробуренные с поверхности дегазационные скважины или с использованием ранее пробуренных скважин геологоразведочных, энергетических, водоотливных и т. д.

## Дегазация закрытых ликвидированных шахт

За счет дренажных трубопроводов, оставленных при ликвидации шахт в вертикальных или горизонтальных, наклонных вскрывающих выработках, а также бурения дегазационных скважин с поверхности в наиболее вероятные точки с максимальным накоплением газа метана горное пространство ликвидируемых шахт.

## 2. Основные направления использования и переработки газа метана

- Использование газа метана в качестве топлива в тепловых станциях различной мощности.

- Использование газа метана для заправки автомобильного транспорта (городской, карьерный).

- Использование газа метана в качестве топлива в модульных котельных (поселки, промплощадки угольных шахт, разрезов, котеджные поселки и т. д.).

- Использование газа метана в качестве топлива в электротепловых модульных станциях (выработка тепла, электроэнергии).

- Основные пути переработки метана и синтез газа.

Потенциальная ценность газа метана  $\text{CH}_4$  при его использовании в качестве химического сырья значительно целесообразно. Его можно использовать для большинства органических соединений получаемых из нефти. Основные методы переработки метана связаны с его окислением.

Основные направления и масштабы химической переработки и использования газа метана.

Основные направления переработки газа метана можно изобразить в виде простой схемы (рис. 3).

В основном существует два основных направления переработки метана:

- прямая конверсия газа метана в необходимые продукты за счет получения хлорзамещенных метана – хлорметила, метиленхлорида, хлороформа, четыреххлорид углерода и ряда других продуктов, а также нитрометана;

- поэтапная конверсия газа метана через получение синтез-газа. Синтез-газ (смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) является первичным продуктом переработки

газа метана. Вторичная переработка газа метана через получение синтез-газа направлена на получение метанола, синтетического бензина, ДТ, диметилового эфира и других химических продуктов.

Метанол в свою очередь используется для получения формальдегида, уксусной кислоты, растворителей, эфира

Формальдегид является исходным сырьем для производства полимерных продуктов, а также в производстве высокооктановых компонентов моторного масла. В качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания метанол может применяться как в чистом виде, или эмульгированном состоянии в углеводородах, или как один из компонентов при раздельной системе подачи топлива. На метаноле могут работать теплоэлектростанции, котельные установки

Метан также является перспективным сырьем для получения муравьиной и других кисло, этианола, ацетилена и ацетилдигида

Главное преимущество метана перед дистиляторным топливом – отсутствие в нем серы.

Из метана также производят сероводород, основным потребителем которого является производство целлюлозных волокон и резиновая промышленность

Большое значение имеет перспективное направление использования метана для получения из него синтетических жидкых топлив (СЖТ).

За счет дегидратации метанола на специальных катализаторах получают диметиловый эфир (ДМЭ), который применяют для производства аэрозольных упаковок в качестве пропилена, а также как перспективный заменитель бензина дизельного топлива (топливо XII века).

### **Окислительная конверсия метана в синтез-газ**

Окислительная конверсия метана в синтез-газ может быть осуществлена тремя методами

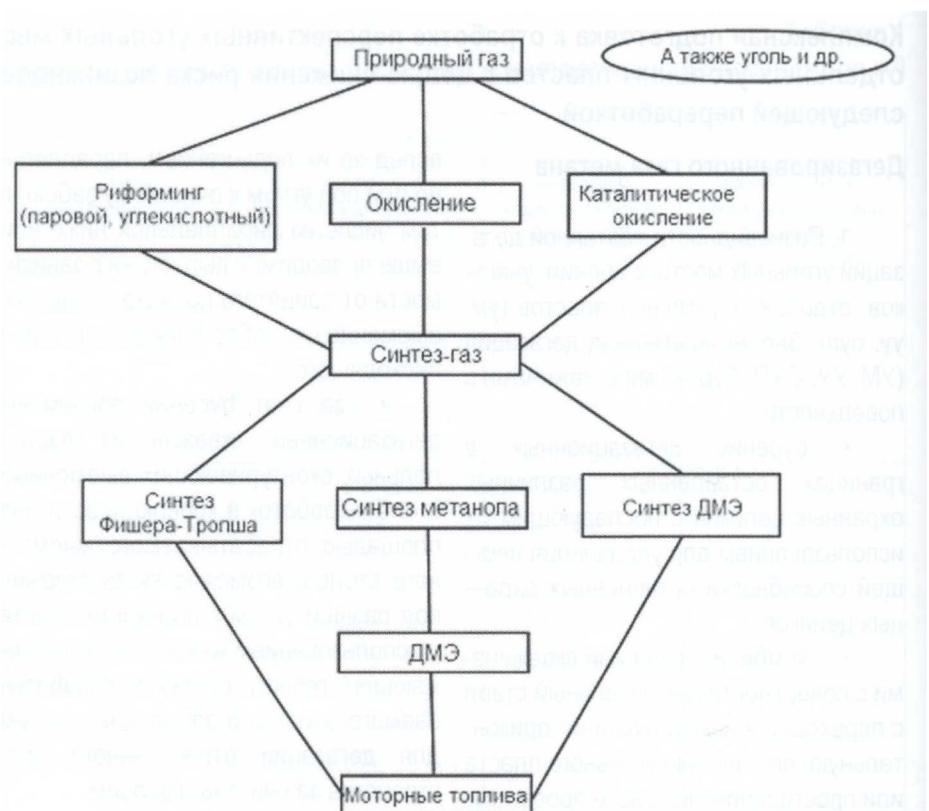
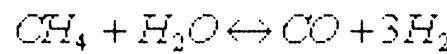


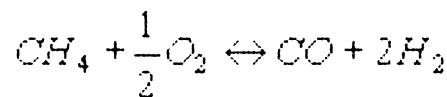
Рис. 3  
Основные пути переработки ПГ (ДМЭ – диметиловый эфир)

### **Паровая конверсия («паровой риформинг»)**



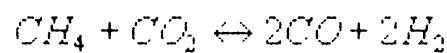
$$\Delta H = +226 \text{ кДж/моль} \quad (1)$$

### **Парциальным окислением метана кислородом**



$$\Delta H = -44 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$

### **Углекислотной конверсией метана («сухой риформинг»)**



$$\Delta H = +261 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Реакции (1) и (3) сильно эндотермические, реакция (2) слабо экзотермическая. В зависимости от дальнейшего использования синтез-газа получают смесь CO+H<sub>2</sub> разного состава.

### **Паровая конверсия метана**

В настоящее время является главным химическим процессом переработки метана.

Схема промышленного процесса паровой конверсии метана приведена на рис. 4

Необходимо отметить, что комбинированная пароуглекислотная конверсия метана имеет определенные преимущества, так как варьируя соотношением окислителей CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O можно управлять соотношением CO : H<sub>2</sub> в синтез-газе.

На заводах по производству метанола применяют двухстадийный процесс: высокотемпературную (400°C) конверсию CO на катализаторе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и низкотемпературную (200°C) конверсию на катализаторе Si-ZnO. Непреагировавшая вода возвращается в цикл.

Основные недостатки паровой конверсии:

- 1) высокая стоимость перегрето-

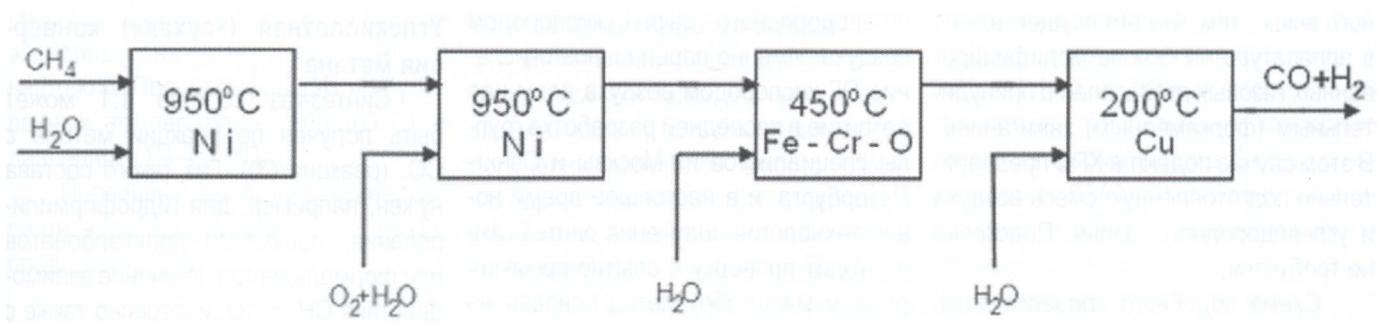


Рис. 4  
Схема промышленного процесса паровой конверсии метана

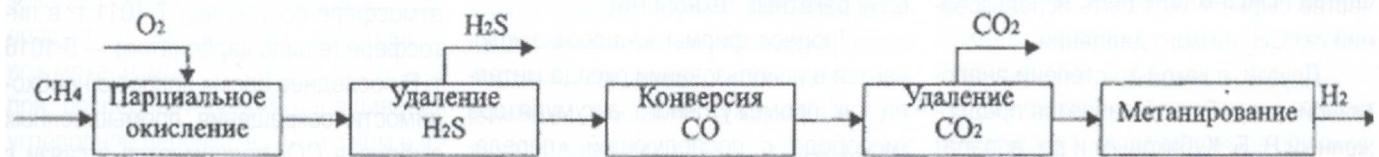


Рис. 5  
Схема получения синтез-газа некаталитическим окислением метана (фирма «Шелл», Малайзия)

го пара,

2) образование значительных избыточных количеств  $\text{CO}_2$ .

#### Парциальное окисление метана кислородом воздуха

Наиболее простым представляется прямое газофазное или гетерогенное-катализитическое окисление природного газа кислородом.

В конце 1980-х гг. возобновился интерес к кислородной конверсии метана. Сравнительно недавно был введен в строй первый промышленный процесс получения синтез-газа, основанный на реакции (2). Промышленным процессом получения синтез-газа, основанным на парциальном окислении метана кислородом, является процесс, реализуемый на заводе по получению ДТ фирмы «Шелл» в Малайзии. Схема процесса приведена на рис. 5. Это некаталитический гомогенный процесс. Реакция протекает при температуре  $1100\text{--}1300^\circ\text{C}$  до достижения термодинамического равновесия. После очистки от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  синтез-газ состава  $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$  поступает на синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша, который протекает вплоть до образования высокомолекулярных воскообразных углеводородов. Затем на цеолитных катализаторах они под-

вергаются крекингу и гидрокрекингу с получением ДТ. По оценкам, себестоимость получения синтез-газа парциальным окислением метана примерно в 1,5 раза ниже, чем при паровой конверсии метана.

Процесс ИНХС РАН — ИВТ РАН Ю. А. Колбановским и др. предложен метод газофазного окисления метана в синтез-газ кислородом воздуха при использовании для этой цели модифицированного дизельного или компрессионного двигателя, являющегося одновременно химическим реактором (химический реактор сжатия — ХРС).

По этой технологии предварительно подогретая смесь воздуха с углеводородным сырьем подается в цилиндры ХРС, где происходит ее воспламенение от сжатия. Характерные значения отношения  $\text{H}_2:\text{CO}$  лежат в пределах 1,5–1,7. Это отношение несколько возрастает при добавках водяного пара. Теплота процесса парциального окисления непосредственно преобразуется в электроэнергию при помощи генератора, посаженного на ось двигателя (рис. 6).

Процесс ИНХС РАН — «СИБУР-НН» отличается от процесса, описан-

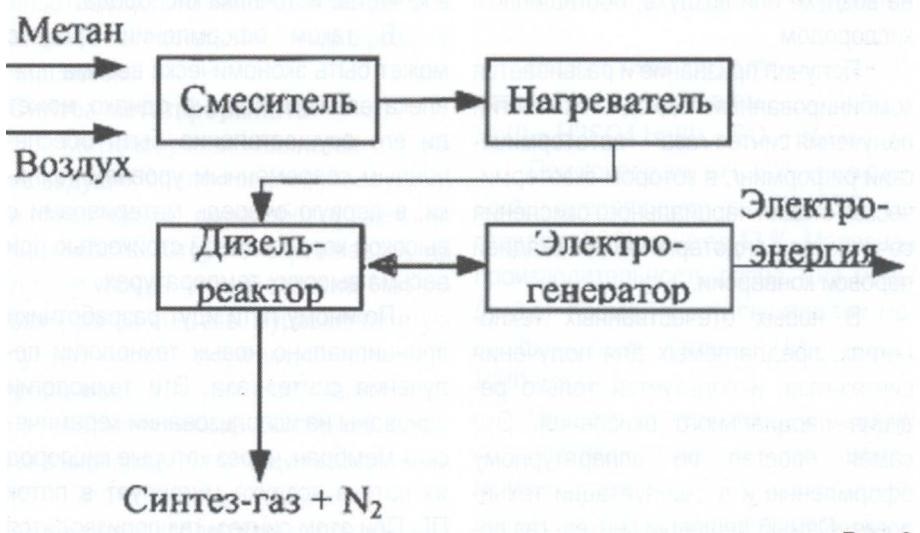


Рис. 6

ного выше, тем, что его осуществляют в аппаратуре на основе модифицированных газовых двигателей с принудительным (форкамерным) зажиганием. В этом случае подают в ХРС предварительно подготовленную смесь воздуха и углеводородного сырья. Подогрева не требуется.

Схема подобного процесса показана на рис. 4

Процесс имеет два очевидных преимущества. Во-первых, в нем в качестве сырья может быть использован низкого давления,

Другой, в какой-то степени аналогичной, разработкой является предложенный В. Б. Кубиковым и др. аппарат для окисления ПГ кислородом с получением синтез-газа, выполненный на основе опыта создания ракетных двигателей. Производительность единицы объема такого аппарата в десятки раз превышает производительность известных промышленных аналогов.

Процесс ПО «Энергомаш» заключается в получении синтез-газа парциальным окислением ПГ кислородом в аппаратуре на основе ракетных технологий. Именно эта аппаратура (генератор синтез-газа — ГСГ) является основной особенностью данной технологии. По имеющейся информации, в синтез-газе этого процесса характерные значения отношения  $H_2:CO$  лежат в пределах 1,5-1,7. Возможны модификации этого процесса для работы на воздухе или воздухе, обогащенном кислородом.

Получил признание и развивается комбинированный подход к технологии получения синтез-газа — автотермический риформинг, в котором экзотермическая стадия парциального окисления сочетается с эндотермической стадией паровой конверсии.

В новых отечественных технологиях, предлагаемых для получения синтез-газа, используется только реакция парциального окисления. Это самая простая по аппаратурному оформлению и в эксплуатации технология. Самый дешевый синтез-газ получается при парциальном окислении

углеводородного сырья кислородом воздуха. Именно парциальное окисление ПГ кислородом воздуха получило развитие в последней разработке группы специалистов из Москвы и Санкт-Петербурга, и в настоящее время новая технология получения синтез-газа проходит проверку в опытно-промышленном масштабе. Метод основан на процессе парциального окисления ПГ кислородом воздуха в оригинальном химическом реакторе, созданном на базе ракетных технологий.

Процесс фирмы «Амосо» заключается в использовании оксида металла как промежуточного аккумулятора кислорода с последующей «передачей» кислорода метану. Например, могут быть использованы свинец и его оксид посредством системы превращений:

$$2Pb + O_2 = 2PbO$$


В результате риформинга метана с полученной смесью  $CO_2+2H_2O$  получают синтез-газ, а регенерацию  $PbO$  проводят, окисляя свинец кислородом воздуха. Предлагается проводить окисление и регенерацию с участием расплавов металла и его оксида. Тогда появляется возможность организовать непрерывный процесс с циркуляцией расплава между зоной окисления метана, расплавом оксида металла и зоной окисления металла воздухом. Процесс позволяет ползать «богатый» синтез-газ при использовании воздуха в качестве источника кислорода.

В таком оформлении процесс может быть экономически весьма привлекательным. Не ясно, однако, может ли его осуществление быть обеспеченным современным уровнем техники, в первую очередь материалами с высокой коррозионной стойкостью при весьма высоких температурах.

По иному пути идут разработчики принципиально новых технологий получения синтез-газа. Эти технологии основаны на использовании керамических мембранных, через которые кислород из потока воздуха мигрирует в поток ПГ. При этом синтез-газ производится парциальным окислением.

## Углекислотная («сухая») конверсия метана

Синтез-газ состава 1:1 может быть получен по реакции метана с  $CO_2$  (реакция (3)). Газ такого состава нужен, например, для гидроформилирования, получения поликарбонатов или формальдегида. Изучение взаимодействия  $CH_4$  с  $CO_2$  интересно также с точки вовлечения в практику такого неисчерпаемого источника сырья, как оксид углерода (IV), запасы которого в атмосфере составляют 7-1011 т, в литосфере (в виде карбонатов) — 5 1016 т. В последнее время вопрос о необходимости сокращения промышленных выбросов  $CO_2$  поднимается в связи с возможным влиянием их на повышение температуры атмосферы (так называемый парниковый эффект).

Оба компонента реакции  $CH_4+CO_2$  дешевы, и можно надеяться на создание многотоннажных производств на их основе.

Углекислотная конверсия метана (реакция (3)) — это еще более эндотермическая реакция, чем паровая конверсия.

## Современные процессы получения химических продуктов из синтез-газа

Переработка синтез-газа осуществляется исключительно каталитически. Основным процессом, производящим углеродсодержащие продукты, является синтез метанола, мировые мощности по которому приближаются к 30 млн т (в РФ — около 3 млн т)

В качестве потенциальных конкурентов можно рассматривать синтез углеводородов по Фишеру-Тропшу и прямой (одностадийный) синтез диметилового эфира.

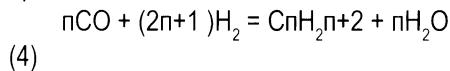
В настоящее время одно из самых перспективных направлений использования синтез-газа — получение из него синтетических моторных топлив.

## Синтез Фишера— Тропша

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) или близкий к нему синтез алифатических спиртов по Башкирову является наиболее прямым путем превращения синтез-газа в углеводороды и/или

смесь алифатических спиртов. Иногда этот продукт называют «синтетической нефтью»). Процесс проводят при умеренных температурах (200-300°C) и давлениях (1,4-4,0 МПа).

Первичные реакции конверсии синтез-газа до углеводородов можно представить как



В этом процессе наблюдаются и другие реакции, приводящие к образованию олефинов и спиртов. Состав продуктов ФТ-синтеза обусловлен его механизмом – реакция протекает при последовательном наращивании углеродной цепочки, в связи с чем распределение образующихся углеводородов строго регламентировано и отвечает экспоненциальному убыванию содержания углеводородов по длине цепи, так называемому распределению Шульца-Флори.

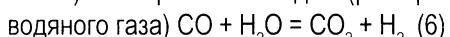
### Синтез метанола

Метанол широко используется в качестве сырья для органического синтеза, а также для получения синтетического жидкого топлива. Современный синтез метанола проводится на так называемых низкотемпературных катализаторах, оснащенных медью. Лишь после развития методов тщательной сероочистки стала возможной технология синтеза метанола с использованием Cu-Zn-Al-оксидных катализаторов. Современные катализаторы позволяют осуществлять процесс при относительно низкой температуре (220-280°C) и умеренном давлении (5-10 МПа) при исключительно высокой селективности — содержание суммы примесей в метаноле обычно не превышает 0,1 %. Исследование механизма процесса показало, что метанол на медносодержащих катализаторах образуется при гидрировании только CO<sub>2</sub>, но не CO, и, таким образом, в условиях синтеза метанола играют роль две реакции:

1) собственно синтез метанола



2) конверсия CO водой (реакция

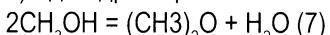


### Синтез диметилового эфира

Диметиловый эфир (ДМЭ) приобретает все большее значение в промышленности, т. к. его используют для получения аэрозолей вместо разрушающих озон хлорфторуглеродов, в качестве исходного сырья при синтезе метилацетата, уксусного ангидрида и олефинов, а также в роли промежуточного продукта при производстве бензина. Последние исследования показали, что физические свойства и характеристики горения ДМЭ позволяют применять его как топливо в транспортных средствах, использовать в домашних условиях, а также для производства энергии. В настоящее время ДМЭ получают дегидратацией метанола на оксидах алюминия и других дегидратирующих катализаторах. Начиная с разработок фирм «Mobil» и «Haldor Topsoe», осуществлен гетерогенно-кatalитический газофазный процесс прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа. Аналогичная разработка выполнена ИНХС РАН. В условиях синтеза нужно реализовать три реакции:

1) синтеза метанола (реакция (5)):  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ,

2) дегидратации метанола:



3) конверсии CO водой (реакция (6)):  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

Все эти реакции экзотермичны, поэтому для осуществления процесса требуется реактор с интенсивным теплоотводом. Это явилось поводом для разработки технологий с жидкофазным процессом.

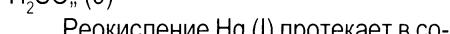
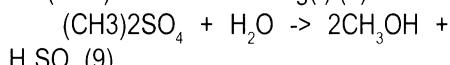
### Синтез метилформиата

Метилформиат является одним из ведущих продуктов (полупродуктов) в химической переработке метана, значимость которого оценивается на том же уровне, что и метанола. На нем базируются синтезы муравьиной и уксусной кислот, формамида, диметилформамида и других соединений.

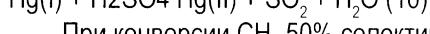
Кatalитическое окисление метана в кислородсодержащие соединения

Кatalитическое окисление метана в кислородсодержащие соединения (оксигенаты), в особенности формаль-

дегид и метанол, давно пытались осуществить многие специалисты по катализу. Одним из первых теоретически рассмотрел окислительную конверсию метана в формальдегид Дауден с соавторами. Среди изученных катализаторов наиболее активными были оксиды Cr<sub>3</sub>+ и Mn<sub>3</sub>+, фосфат Fe<sub>3</sub>+ имел умеренную активность, но наивысшую селективность. Выходы желательных продуктов были небольшими. Попытки получить приличные выходы формальдегида и метанола из метана продолжаются. Окисление метана в метанол в присутствии водорода. Оцука с соавторами обнаружил интересный эффект увеличения выхода метанола при окислении CH<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>OH на Fe-содержащих катализаторах (FeZSM-5, Fe-SAPO, FePO<sub>4</sub>, Fe0,5Al0,5PO<sub>4</sub> феррисиликат) в присутствии водорода. Наиболее уникальными свойствами обладал FePO<sub>4</sub>. При добавлении 8-50 кПа H<sub>2</sub> к смеси CH<sub>4</sub> (34 кПа) + O<sub>2</sub> (3,4 кПа) или CH<sub>4</sub>+N<sub>2</sub>O на нем получили выход CH<sub>3</sub>OH 25,7 % при конверсии 0,4-1,5 %. С ростом температуры конверсия росла, а селективность падала. Жидкофазное окисление. Фирма «Каталитика» предложила получать метанол окислением метана в гомогенной системе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HgSO<sub>4</sub>. При окислении метана образуется диметилсульфат (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, дальнейшим гидролизом которого получают CH<sub>3</sub>OH: CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Hg(II) → (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O + Hg(I) (8)



Реокисление Hg (I) протекает в соответствии с уравнением



При конверсии CH<sub>4</sub> 50% селективность превращения в (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> составляет 85 % и выход 43 %. Молярная производительность равна 10-3 моль/(см<sup>3</sup>·с). Кроме Hg катализаторами могут быть также катионы Ti(III), Au(III), Pt(II), Pd(II).

Процесс, предложенный фирмой «Каталитика», приводит к максимальным выходам CH<sub>3</sub>OH. С технологической точки зрения его очевидный недостаток – использование таких вредных

Таблица 2  
Селективное окисление метана

| Катализатор  | Конверсия,<br>% | Состав продуктов, % |     |                 |                |
|--|-----------------|---------------------|-----|-----------------|----------------|
|  |                 | CH <sub>2</sub> O   | CO  | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
| SiO <sub>2</sub>   | 19              | 1,2                 | 1,7 | —               | 0,1            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 17              | 0,5                 | 1,5 | 1,8             | 0,05           |
| NaX  | 13              | 0,3                 | 2,0 | —               | 0,08           |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>  | 67              | 0,04                | 1,5 | 13,0            | 0,0            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>   | 25              | 0,03                | 0,4 | 4,8             | —              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 46              | 0,03                | 2,4 | 6,5             | —              |

веществ, как концен-трированная серная кислота и соли ртути.

### Катализитическое окисление метана формальдегид

Катализитическое парциальное окисление метана формальдегид изучено значительно лучше, чем ггалическое окисление метана в метанол.

Заметную активность в образовании формальдегида показывают оксидные катализаторы. Данные по селективной активности оксидных катализаторов приведены в табл. 2

Примечание. Состав смеси: 20 об % CH<sub>4</sub>, 20 % O<sub>2</sub>, 60 % N<sub>2</sub>, = 0,5 с, 650–670°C. Кроме оксидных предлагаются использовать железо-, молибден- и ванадийсодержащие катализаторы. В качестве носителей используют, как правило, оксид кремния, который сам по себе показал некоторую активность. В табл. 3 приведена сводка данных по активности различных катализаторов окисления метана в формальдегид. Как правило, выходы везде небольшие и высокие селективности наблюдались только при малых конверсиях.

### Катализитическое окисление метана другие оксигенаты

Данных об образовании других кислородсодержащих соединений в одну стадию практически нет. Предложена комбинация трех реакторов для получения пропаналя окислением метана. В первом реакторе на катализаторе K/BaCO<sub>3</sub> при 860°C получают этан окислительной конденсацией метана.

Во втором, параллельном реакторе на 1 % Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> синтез-газ получают окислением метана. В третьем реакторе на катализаторе RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>), в растворе дигидрофталата при 120°C осуществляют гидроформилирование с образованием C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO. Получены селективности: 5,9 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 6,4 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 30,2 % CO<sub>2</sub>, 3 % CO, 32,6 % H<sub>2</sub>, 26,8 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO при конверсии CH<sub>4</sub> 49,8 %. Стоимость процесса лимитируется выделением этана в первой стадии процесса.

Пармальяна соавторами предложили двухстадийный процесс получения метилформиата. В первой стадии при 650°C получают формальдегид на V/SiO<sub>2</sub>-катализаторе. Если использовать рецикл, выход CH<sub>2</sub>O можно поднять до 10–18 %. Вторая стадия — димеризация CH<sub>2</sub>O в CH<sub>3</sub>OOCH или реакция Тищенко — протекает при 130–200°C. Получен ряд активностей катализаторов димеризации: ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > SO<sub>4</sub> /ZrO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> > 5 % V/SiO<sub>2</sub>. На первой стадии с рециклом на V/SiO<sub>2</sub> получили конверсию CH<sub>4</sub> 27 % и селективность в CH<sub>2</sub>O 55 %. Для второй стадии при 170°C на ZrO<sub>2</sub> конверсия CH<sub>4</sub> составляет 97 %, а селективность в метилформиат 82,4 %. Общий выход метилформиата был 12,0 %. Фирма «Снампрожетти» предложила получать МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) и другие эфиры в многостадийном процессе, используя в качестве сырья только метан и кис-

лород.

Процесс состоит из стадий.

- 1) получение синтез-газа;
- 2) синтез метанола и высших спиртов, главным образом изобутанола;
- 3) отделение метанола от высших спиртов;
- 4) дегидратация высших спиртов в олефины;
- 5) этерификация олефинов метанолом.

Катализаторы не сообщаются. В полученном продукте содержалось 73–80 % МТБЭ.

### Прямое газофазное окисление метана кислородсодержащие соединения

Прямое окисление метана (природного газа) в кислородсодержащие соединения (метанол, формальдегид и др.) может быть проведено и в отсутствие катализатора, в гомогенных условиях. В этом случае для получения достаточно высокого выхода целевых продуктов, как правило, используют высокие (десятки атмосфер) давления.

### Влияние давления на выход продуктов

При газофазном окислении метана при высоких давлениях, кроме метанола, образуются два других жидкофазных продукта — вода и формальдегид. Стабильно обнаруживаются в небольших количествах такие жидкие продукты, как этанол (до 1,5–2 %), ацетон (до 1 %), муравьиная кис-

Таблица 3  
Окисление метана в формальдегид на различных катализаторах

| Катализатор                                | $T, ^\circ\text{C}$ | Конверсия, % | Селективность, % |
|--|---------------------|--------------|------------------|
| $\text{SiO}_2$                             | 570                 | 0,15         | 34               |
| $\text{MgO}$                               | 750                 | 2            | 60               |
| $\text{MoO}_3$                             | 600                 | 1            | 85               |
| $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$          |                     | 9,0          | 96               |
| $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_7$          |                     | 5,1          |                  |
| $\text{FePO}_4$                            | 725                 | 0,1          | 42,5             |
| $\text{Fe-LaPO}_4$                         | 680                 | 3,7          | 30,3             |
| $\text{Mg-P-O}$                            | 650                 | 0,45         | 26               |
| $\text{Fe-Nb-O}$                           | 800                 | 2,7-14       | 70-80            |
| $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$              | 770                 | 7,2          | 30,3             |
| $\text{Cu-Fe-Zn-O}$                        | 550                 | 4,2          | 43               |
| $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$                | 600                 | 1            | 83,4             |
|  |                     | 2,6          | 100              |
|  | 500                 | 1-2          | 67               |
|  | 570                 | 1            | 45               |
|  | 590                 | 8            | 30               |
| $\text{MoO}_3/\text{USY}$                  | 550                 | 0,4          | 88               |
| $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$        | 650                 | 0,06         | 68               |
|  |                     | 4,73         | 13,1             |
|  | 550                 | 2-4          | 45               |
|  | 600                 | 1            | 57               |
| $\text{Sn-P-MoO}_3/\text{SiO}_2$           | 550                 | 7,7          | 64,6             |
| $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$       | 600                 | 2,6          | 98               |
| $\text{Mo-P-Al/SiO}_2$                     | 650                 | 12,5         | 65               |
| $\text{Sr/La}_2\text{O}_3+\text{Mo/SiO}_2$ | 630                 | 6,7          | 4,1              |

лота до 0,8 %). Отмечено также образование небольших количеств высших спиртов, альдегидов и органических кислот. При окислении газов с высокой концентрацией этана и других алканов выход спиртов, альдегидов и кислот  $\text{C}_2\text{-C}_3$  может значительно возрастать.

Повышение давления интенсифицирует процесс окисления метана,

уменьшая время его протекания или начальную температуру. Однако главным следствием окисления богатых смесей метана при высоких давлениях является высокая селективность образования метанола. Рост давления с 10 до 106 атм в 20 раз увеличивает, а повышение давления с 5 до 50 атм приводит к падению температуры на-

чала регистрации этого продукта с 450 до 375°С. Результаты исследований показывают, что суммарный выход жидких продуктов неполного окисления метана монотонно растет с увеличением давления вплоть до 200 атм. Повышение температуры приводит к сокращению индукционного периода реакции. Повышение температуры до

500°C и более приводит к перераспределению продуктов реакции в пользу этана, этилена и небольших количеств ацетилена, суммарная селективность образования которых при 100 атм и 515°C достигает 37 %. Сочетание высоких температур и относительно низких давлений благоприятствует повышению выхода формальдегида. При 625°C, давлении 5 атм, отношении метан/воздух = 1:5 и времени контакта 2,3 с удавалось получить в газофазном процессе окисления метана выход формальдегида до 3,5 % при 50 % и конверсии метана 7 %, что даже больше, чем при использовании в этом процессе оксидных катализаторов. Выход продуктов ПОММ очень чувствителен к составу смеси, прежде всего к соотношению метана и кислорода. С ростом концентрации кислорода увеличивается конверсия метана, но одновременно очень быстро падает селективность образования метанола. Материал поверхности реактора также оказывает влияние на стабильность продуктов окисления. На меди метанол распадается почти полностью. В пирексовом реакторе распад метанола не заметен даже при 500°C, нержавеющая сталь пригодна до температур, не превышающих 400°C. Кварц и тefлон входят в число оптимальных материалов для реакторов.

### **Парциальное газофазное окисление метануглеродородных смесей и гомолога метана**

Реальные ПГ содержат примеси различных углеводородов, в основном гомологов метана.

Обобщены экспериментальные данные и сделаны выводы об общих закономерностях окисления алканов и их смесей при высоких давлениях:

1. При окислении всех алканов C1-C5 в оптимальных условиях может быть достигнута селективность образования жидких органических продуктов не ниже 50 %

2. Повышение концентрации кислорода снижает селективность образования жидких органических продуктов, но при переходе от метана к

пентану резко уменьшается отношение углеводород : кислород (~30 для метана, ~10 для этана и ~1 для пропана, бутана и пентана), при котором высокая селективность еще достигается. Одновременно повышается степень превращения углеводорода в полезные продукты (~2% для метана, ~5% для этана и 20 % для пропана, бутана и пентана).

3. В ряду метан-пентан монотонно снижаются оптимальные для получения жидких углеводородных продуктов давление и температура (100 атм и 450°C для метана, 50 атм и 360°C для этана, 20 атм и 280°C для пропана, 9 атм и 260°C для бутана). Как правило, эти данные соответствуют протеканию процесса в струевых условиях при длительности реакции не более нескольких секунд.

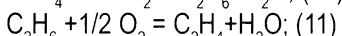
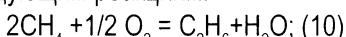
4. В ряду метан-пентан уменьшается влияние давления на состав продуктов.

5. При окислении смесей алканов даже небольшие примеси высших алканов понижают температуру процесса практически до свойственной им температуры окисления.

### **Окислительная конденсация метана**

Окислительная конденсация метана представляет собой взаимодействие двух молекул метана в присутствии O<sub>2</sub> или другого окислителя с образованием C<sub>2</sub>-углеводородов, реже — более тяжелых углеводородов, например бензола. Хотя при этом образуются не такие ценные продукты, как метанол или формальдегид, получаемые выходы значительно выше, а поэтому по числу исследований окислительная конденсация превышает другие окислительные процессы.

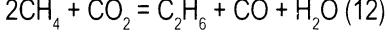
Окислительная конденсация метана (10) и окислительное дегидрирование этана в этилен (11) протекают по следующим reactionам:



Реакции (10) и (11) экзотермические и протекают с уменьшением свободной энергии.

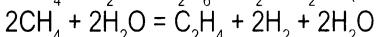
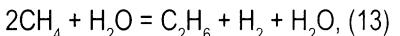
Окислительную конденсацию мож-

но провести и за счет других окислителей: CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>. С практической точки зрения наиболее интересна реакция двух дешевых газов CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>:

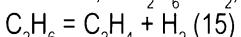


Равновесный выход C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в этой реакции при 800°C равен 13 %; это достаточно большая величина

Окислительная конденсация метана возможна и за счет воды:



Неокислительная конденсация метана: 2CH<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>; (14)



маловероятна. Для реакции (15) при всех разумных температурах катализа свободная энергия положительна. ΔG = 0 лишь при 1350°C. Эти трудности пытаются обойти, например, проводя попаренное взаимодействие катализатора с метаном (при этом на поверхности образуются углеродистые осадки или карбид) и водородом (при этом получаются C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и другие высшие углеводороды).

В качестве катализаторов этого процесса использовались различные соединения: оксиды металлов I-VI групп, сложные оксиды, пероксиды, некислородные бинарные катализаторы, твердые кислоты.

В табл. 4 приведены лучшие показатели по наиболее широко изучаемым катализаторам окислительной конденсации.

По совокупности данных можно найти общие закономерности.

1. Все хорошие катализаторы проявляют активность и селективность в интервале температур 700-850 °C.

2. Максимальные выходы C<sub>2</sub>-углеводородов 20-23 % достигаются как на оксидах щелочноземельных или редкоземельных металлов, так и на сложных оксидах

### **Дополнительные направления химической конверсии метана. Конверсия метана в высшие углеводороды**

Прямая конверсия метана в высшие углеводороды, согласно реакции nCH<sub>4</sub> + C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> + (n-2) H<sub>2</sub>, (16) — термодинамически очень невы-

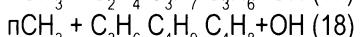
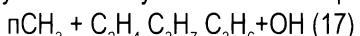
Таблица 4  
Катализаторы окислительной конденсации метана

| Катализатор                    | T, °C | Конверсия, % | Селективность, % | Выход, % | Скорость, молекул/(м³·с) |
|--------------------------------|-------|--------------|------------------|----------|--------------------------|
| 20% PbO/MgO                    | 700   | 13,1         | 56,2             | 7,2      | $3 \cdot 10^{19}$        |
| Li <sub>2</sub> O·PbO/MgO      | 750   | 13,6         | 73               | 13,6     | -                        |
| Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 800   | 21,0         | 66,8             | 14,0     | $6 \cdot 10^{17}$        |

годный процесс. Она может протекать (при  $n=2$ ) лишь при температурах выше 1350°C. Показано, что при пропускании CH<sub>4</sub> над Pt при 250°C в течение 8 мин выделяются C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> с селективностью 20-30 % и водород потоком CH<sub>4</sub>.

Считается, что метод может быть перспективным благодаря тому, что температура реакции намного ниже температуры окислительной конденсации, при этом необходимо постоянно удалять водород потоком CH<sub>4</sub>.

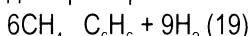
При окислительной конденсации метана наряду с этаном и этиленом образуются C<sub>3</sub>- и C<sub>4</sub>-углеводороды в количестве нескольких процентов по отношению к C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Их образование может быть объяснено дальнейшими реакциями радикалов CH<sub>3</sub> с C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и другими молекулами в газовой фазе:



После восстановления различных катализаторов метаном наблюдалось одинаковое распределение углеводородов. Например, при 800°C при восстановлении PbO/SiO<sub>2</sub> получена селективность, %: в C<sub>2</sub>-углеводороды — 38,0, в C<sub>3</sub> — 3,5, в C<sub>4</sub> — 2,0, в C<sub>5</sub> — 0,2, в бензол — 1,9 и в толуол — 0,2.

### Ароматизация метана

Неокислительная ароматизация бензола термодинамически не очень выгодная реакция:



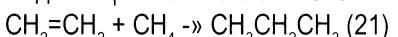
Для нее AG = 0 лишь при 1035°C, но и при 700-900°C возможно образование заметных количеств бензола. При 700°C максимальная равновесная конверсия метана в бензол 19 % — достаточно большая величина.

Возможна также окислительная ароматизация, термодинамически выгодная в широком интервале температур: 6CH<sub>4</sub> + 4,5O<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + 9H<sub>2</sub>O (20)

Например, селективность реакции на пентасиле (российском аналоге цеолита ZSM-5) была 3 % при 600°C, но она может достичь 90 % при конверсии 10 % при 400°C, если заменить O<sub>2</sub> на N<sub>2</sub>O.

### Кросс-конденсация (окислительное метилирование)

Соконденсация метана с олефинами термодинамически более выгодна, чем олигомеризация. Например, при конденсации метана с этиленом:

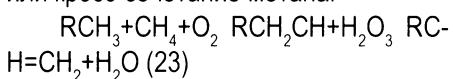


AG = 0 при 220°C, и при более низкой температуре можно получить пропан с равновесным выходом 100 % при давлении 0,1МПа и 130°C и 36 % — при 330°C.

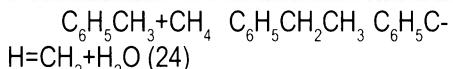
При конденсации метана с пропиленом:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (22)

Равновесный выход бутана при 0,1МПа и 130°C 54 % и при 330°C — 1 %. Равновесный выход растет с ростом давления. При 500°C выход ничтожно мал. Кatalитические реакции (21) и (22) осуществил Ола с помощью сверхкислых катализаторов. При 70°C и отношении CH<sub>4</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=9:1 на катализаторе TaF<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(F) была получена 30 % конверсия за один проход в смесь C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Больше всего в смеси было изобутана (38,6 %).

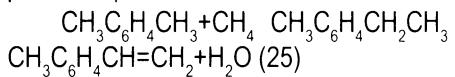
Окислительное метилирование различных органических соединений или кросс-сочетание метана:



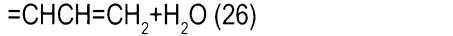
где R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>), N=C- и т. д. — термодинамически выгодная реакция. Она была впервые открыта Х. Е. Хчяном в 1970-х гг., иногда ее называют реакцией Хчяна. Таким методом были получены этилбензол и стирол из толуола:



параэтилбензол и параметилстирол из параксиола:

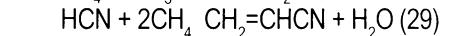


Бутилен и бутадиен из пропилена:

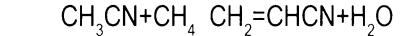


изоамилен и изопрен из изобутилена:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (27)$

акрилонитрил из метана и аммиака:  $2\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \quad (28)$



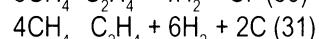
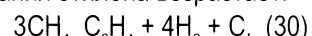
акрилонитрил из ацетонитрила:



Указывалось, что стирол, получаемый окислительным метилированием, по расчетам, должен быть, по крайней мере, вдвое дешевле рыночной стоимости. Однако, несмотря на очевидную перспективность открытых реакций, публикации на эту тему в последние 20 лет прекратились.

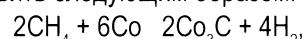
### Двухстадийный процесс конверсии метана в высшие углеводороды

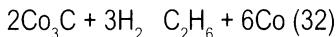
Как отмечалось выше, прямая олигомеризация метана в олефины термодинамически маловероятна. Однако, если одновременно выделять углерод и водород, вероятность образования этилена возрастает:



Возможность дегидрирования метана в этан:  $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$

Был предложен непрямой циклический метод получения C<sub>2</sub>-углеводородов из метана на переходных металлах. Например, реакцию на кобальтовом катализаторе можно представить следующим образом:





Высокие выходы  $\text{C}_2$ -углеводородов были получены на Pt-катализаторе, к которому поток  $\text{CH}_4$  был ограничен, а водород постоянно удалялся из реактора. Перспективность процесса двухстадийного превращения метана в высшие углеводороды связана еще и с тем, что наряду с  $\text{C}_2$ -продуктами в процессе образуется водород, дефицит которого в различных производствах в ближайшее время возрастет. Этот процесс протекает при низкой температуре, и, в принципе, не должно быть бесполезного расхода метана. Следует отметить, что прямое разложение метана на углерод и водород на металлах используют для получения углеродных вискеров и нитей. Из полученного таким образом нитевидного углерода производят пористый углерод, в том числе носители с различными свойствами. Таким образом, если еще лет 20-25 назад было известно и в той или иной мере практически использовалось лишь небольшое число реакций с участием метана (глубокое окисление до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , паровая конверсия в синтез-газ, хлорирование и парциальное окисление в метanol), то к настоящему времени открыт и изучен ряд новых реакций гетерогенной и гомогенной активации метана, позволяющих надеяться на их практическое использование, т. е. реальное превращение ПГ в химическое сырье. В связи с ростом объемов ПГ, используемого как химическое сырье, в последнее время значительно возрос интерес к получению из него синтез-газа. Поскольку в различных химических процессах необходим синтез-газ различного состава, изучаются все три реакции: паровая, углекислотная и кислородная конверсия метана, приводящая к синтез-газу с разным соотношением  $\text{CO}_2:\text{H}_2$ . Кроме того, в условиях прогнозируемого дефицита водорода его важнейшим источником, несмотря на высокую стоимость процесса, остается синтез-газ, получаемый конверсией метана. Поэтому значительные усилия предпринимаются для поиска новых

инженерных решений по созданию реакторов с более эффективным теплообменом. Особенно реальны перспективы появления на базе прямого окисления ПГ новых малотоннажных технологических процессов получения химических продуктов из ПГ, позволяющих решить региональные проблемы на основе местных источников углеводородного сырья. Малогабаритные установки на основе новых процессов могут быть привязаны непосредственно к районам газодобычи с учетом местного сырья и потребности в продукции на углеводородной основе. Оценки показывают, что для работы установки производительностью ~ 3 тыс. т продуктов в год в течение 10-15 лет минимальные запасы ПГ в месторождении должны составлять 0,3-0,5 млрд  $\text{m}^3$  и обеспечивать суточный дебит газа 30 тыс.  $\text{m}^3$  в течение всего срока эксплуатации. Этим минимальным требованиям удовлетворяет подавляющее большинство уже открытых и вновь открываемых месторождений. В частности, по состоянию на 1992 г. из 1195 месторождений углеводородных газов на территории СНГ 880 являются мелкими — со средневзвешенными запасами газа на единичное месторождение примерно 1,5 млрд  $\text{m}^3$ . Подключение их к магистральному трубопроводу нерентабельно. Единственный способ промышленной эксплуатации таких месторождений — это переработка на месте добываемого сырья.

#### Список литературы

- Пучков, Л. А. Реальность промыслового добычи метана из неразруженных угольных пластов. – М., МГГУ, 1996.
- Перспективы промысловой добычи метана из угольных пластов в России. / Б. М. Зимаков, Н. Г. Матвиенко, Е. А. Козловский и др. // Международная конференция «Горная промышленность России на рубеже XX-XXI веков». ИГД им. А. А. Скочинского, 1994
- Ножкин, Н. В. Гидравлический разрыв пласта и возможности его использования для предварительной дегазации мощного сильногазового пласта. – Сб. статей по вопросам горного дела и горной механики ЦИТИ угля – М., 1961.
- Ножкин, Н. В. Временное руководство по проведению направленного гидравлического расщепления свит пластов / Карагандинского угольного бассейна в целях заблаговременной дегазации. – МИРГЭМ. – М., 1965
- Ножкин, Н. В. Заблаговременная дегазация угольных месторождений. Докторская диссертация. – М., 1971
- Ножкин, Н. В. Объемы и направления использования метана, полученного при дегазации с использованием способа гидравлического расщепления свит пластов в Карагандинском угольном бассейне. Доклад на семинаре по обмену передовым опытом использования метана, получаемого при дегазации – М. Изд-во МГИ., 1973.
- Пудак, В. В. Дегазация углепородного массива направленными скважинами, пробуренными с поверхности – М.: МГГУ, 1993. – 111с.
- Руководство по дегазации угольных пластов – М: Недра, 1975 – 189с.
- Сластунов, С. В. Заблаговременная дегазация и добыча метана из угольных месторождений. – Изд-во МГГУ, 1996. – 441с.
- Айруни, А Т. Закономерности газоотдачи из сближенных угольных пластов при их подработке и надработке / Проблемы разработки угольных месторождений – М · Недра, 1969. – С 124-142.
- Журнал «Современное машиностроение». - № 1 (5). – 2008
- Основные пути переработки метана и синтез-газа. Состояние и перспективы / И В Соколова, А. П Софьян // Природный газ метан. Справ / С. Ю. Пирогов, Л. А. Акулов, М. В. Ведерников и др. – СПб.: НПО «Профессионал», 2006, 2008. – С. 585-588
- Методические рекомендации о порядке дегазации угольных шахт (РД-15-09-2006)