

КАТАЛИЗАТОРЫ АДСОРБЕНТЫ

и технологии их использования
в переработке природного газа

Проблемы и перспективы развития



Выездное Заседание секции
НТС ОАО «Газпром»
«Комплексная переработка
газа и газового конденсата»

г. Новосибирск, 29 мая 2014 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

НАУЧНАЯ ПРОГРАММА



**ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ
ОБЩЕСТВО «ГАЗПРОМ»**
(ОАО «ГАЗПРОМ»)



**ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА СО РАН**

ПРОГРАММА

Заседание секции НТС ОАО «Газпром»

«Комплексная переработка газа и газового конденсата»

**Катализаторы, адсорбенты и технологии их использования в переработке
природного газа. Проблемы и перспективы развития**

29 мая 2014 года

Регистрация участников: 09.00. Кофе-брейк 9.00 – 09.30

Начало заседания: 09.30

**9.30 Открытие. Председатель секции «Комплексная переработка газа
и газового конденсата» НТС ОАО «Газпром» Хаджиев С.Н.**

9.45

Пармон В.Н.

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА СЕГОДНЯ

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Сессия 1.

Председатель: начальник Управления ОАО «Газпром»

Ишмурзин Айрат Вильсурович

10.00

Мазгаров А.М.

**ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И СТОЧНЫХ
ВОД ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

ОАО «ВНИИУС», Казань, Россия

Докладчик:

Генеральный директор ОАО «ВНИИУС» Мазгаров Ахмет Мазгарович

10.15

Исмагилов З.Р.^{1,2}, Пармон В.Н.², Мазгаров А.М.³, Хайрулин С.Р.²
**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ СЕРНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ
И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО
ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово,
Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

³ОАО «ВНИИУС», Казань, Россия

Докладчик:

**директор Института углехимии и химического
материаловедения СО РАН,
член-корр. РАН, профессор Исмагилов Зинфер Ришатович**

10.30

Коваленко О.Н.¹, Исупова Л.А.¹, Глазырин А.В.¹, Калинин П.Н.¹,
Данилевич В.В.¹, Носков А.С.¹, Пармон В.Н.¹, Сусликова Н.М.², Ведров В.Н.²
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СЕРЫ

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²ООО «Новомичуринский катализаторный завод», Новомичуринск

Докладчик:

**Старший научный сотрудник группы адсорбционно-каталитических
процессов для топливных элементов Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, к.х.н. Коваленко Ольга Николаевна**

10.45

Хан В.В., Кильдяшев С.П., Сакаева Н.С.
**ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЫ ИЗ
СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ**

ОАО «СКТБ «Катализатор», Новосибирск, Россия

Докладчик:

**Директор по развитию ОАО «СКТБ «Катализатор»
Кильдяшев Сергей Петрович**

11.00 КОФЕ-ПЕРЕРЫВ

11.15

Юзефович В.И.
**РАЗРАБОТКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА УНИВЕРСАЛЬНОГО
ШИРОКОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО АДСОРБЕНТА АС-230Ш**
ОАО «ВНИИ НП», Москва, Россия

Докладчик:

**Заведующий лабораторией ОАО «ВНИИ НП»,
к.т.н. Юзефович Виктор Иосифович**

11.30

**Бодрый А.Б.¹, Мельников А.С.¹, Аджиев А.Ю.², Морева Н.П.²
ПРОИЗВОДСТВО АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕГАЗОХИМИИ**

¹*KNT Group ООО «ИСХЗК», Ишимбай, Россия*

²*ОАО «НИПИгазпереработка, Краснодар, Россия*

Докладчик:

Генеральный директор

***ООО «Ишимбайский специализированный химический завод
катализаторов»***

Бодрый Александр Борисович

11.45

**Мавлиханов Э.Ж., Шульгин И.В., Медведев Д.А., Хамидуллин Р.М.,
Герунова И.А.**

**ОПЫТ СОТРУДНИЧЕСТВА ООО «СкатЗ» И ОАО «ГАЗПРОМ» В
СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

ООО «Салаватский катализаторный завод», Салават, Россия

Докладчик:

Коммерческий директор

ООО «Салаватский катализаторный завод»

Медведев Дмитрий Александрович

12.00 ЭКСКУРСИЯ

12.45 ОБЕД

Сессия 2.

Председатель:

**директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
академик Пармон Валентин Николаевич**

14.00

**Капустин В.М., Чернышева Е.А., Максимова А.В.
ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРЕРАБОТКИ
МАТРИЧНОЙ НЕФТИ
ОАО «ВНИПИнефть», Москва, Россия**

Докладчик:

**Генеральный директор ОАО «ВНИПИнефть», д.т.н., академик РАЕН,
профессор Капустин Владимир Михайлович**

14.15

**Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Алдошин С.М.
НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ
Объединенная лаборатория газохимических процессов ИПХФ РАН и ИХФ
РАН, Москва, Россия**

Докладчик:

**Заведующий лабораторией Института химической физики РАН,
д.х.н., профессор Арутюнов Владимир Сергеевич**

14.30

**Максимов А.Л., Подлесная М.В., Костюкович Ю.Ю., Вахрушин П.А.,
Лин Г.И., Колесниченко Н.В.
ОПТИМАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ GTL – ПРОЦЕССА
ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА И ВЫСОКООКТАНОВОГО
БЕНЗИНА**

Докладчик:

**Заместитель директора Института нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН, д.х.н. Максимов Антон Львович**

14. 45

**Куликова М.В., Кузьмин А.Е.
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС И КАТАЛИЗАТОР
ПРОИЗВОДСТВА ПО ФИШЕРУ – ТРОПШУ В СЛАРРИ – РЕАКТОРЕ
СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ ИЗ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗОВ
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва**

Докладчик:

**Заведующий сектором «Каталитического синтеза на основе оксидов
углерода и углеводородов им. А.Н.Башкирова» Института
нефтехимического синтеза РАН, к.х.н. Куликова Майя Валерьевна**

15.00

Кириллов В.А.¹, Аристович Ю.В.², Снытников П.В.¹, Собянин В.А.¹, Пармон В.Н.¹

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРНОГО ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗОВ МАЛОРЕСУРСНЫХ И МАЛОНАПОРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В МЕТАНОВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ И ТОВАРНЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

²ООО «БИ АЙ Технолоджи», Санкт-Петербург

Докладчик:

**Генеральный директор ООО «БИ АЙ Технолоджи»,
Аристович Юрий Валерьевич**

15.15

Сиротин С.А.

СОЗДАНИЕ НОВОЙ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ БАЗЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

Докладчик:

**Директор Центра переработки газа и жидких углеводородов
ООО «Газпром ВНИИГАЗ» Сиротин Сергей Алексеевич**

15.30 КОФЕ-ПЕРЕРЫВ

15.45

Клейменов А.В., Кузнецов С.Е.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ УСТАНОВКИ ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ - МНПЗ» С ОБЕСПЕЧЕНИЕМ ОХРАНЫ ПРАВ НА СОЗДАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

ОАО «Газпромнефть – ОНПЗ», ОАО «Газпромнефть – МНПЗ», Санкт-Петербург, Россия

Докладчик:

**Главный технолог ОАО «Газпромнефть – МНПЗ»
Кузнецов Сергей Евгеньевич**

16.00

Золотарский И.А.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ФОРМИАТНЫХ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ ИЗ МЕТАНОЛА

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

Докладчик:

**Ведущий инженер-технолог лаборатории гетерогенного селективного окисления
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Золотарский Илья Александрович**

16.15

Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В.
**НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ
УГЛЕВОДОРОДЫ НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ**

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Докладчик:

**Научный сотрудник Института химии нефти СО РАН,
к.х.н. Козлов Владимир Валерьевич**

16.30

Марышев В.Б.¹, Осадченко А.И.¹, Кочетов С.В.²
**ОПЫТ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА**

¹ООО НПФ «ОЛКАТ», Россия

²ООО «Газпром переработка», Сургут, Россия

Докладчик:

**Начальник отдела перспективного развития инженерно-технического
центра ООО «Газпром переработка» Кочетов Сергей Владимирович**

16.45

**СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ
ФЛЭШ-ПРЕЗЕНТАЦИИ (5-минут)**

СД-1

Артемова И.И.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ ОСУШКИ И ОЧИСТКИ ГАЗА НА
УСТАНОВКАХ ПОДГОТОВКИ ГАЗА К ТРАНСПОРТУ ОАО «ГАЗПРОМ»**

ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Москва, Россия

СД-2

Садыков В.А., Мезенцева Н.В., Павлова С.Н.

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

СД-3

Ечевский Г.В.

**ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПНГ И ШФЛУ**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

СД-4

Загоруйко А.Н.^{1,2,4}, **Лопатин С.А.**¹, **Цырульников П.Г.**³, **Котолевич Ю.А.**³,
Микенин П.Е.¹, **Писарев Д.А.**^{1,2}

**СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЖИГАНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА
ОСНОВЕ ТКАНЕВЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

⁴*Томский политехнический университет, Томск*

СД-5

Кудряшов С.В.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ МЕТАНА ОТ СЕРОВОДОРОДА

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

СД-6

Хасин А.А., Минюкова Т.П.

**КАТАЛИЗАТОРЫ ЛКПОУ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА В
СИНТЕЗ-ГАЗ, МЕТАНОЛ И УГЛЕВОДОРОДЫ**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

СД-7

Ведров В.Н., Сусликова Н.М.

**СНИЖЕНИЕ СКОРОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА КЛАУСА НА
ОСНОВЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ
КАТАЛИЗАТОРОВ И ПУТИ МИНИМИЗАЦИИ ДЕЗАКТИВАЦИИ**

ООО «Новомичуринский катализаторный завод», Новомичуринск

СД-8

Ведров В.Н., Сусликова Н.М.

**ОСНОВНЫЕ ТИПЫ АДСОРБЕНТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА И ИХ КОМБИНАЦИИ (ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ)**

ООО «Новомичуринский катализаторный завод», Новомичуринск

17.30

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

КОФЕ-ПЕРЕРЫВ

18.30 ЗАКРЫТИЕ ЗАСЕДАНИЯ СЕКЦИИ

ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мазгаров А.М.

ОАО «ВНИИУС», Казань

Фталоцианины металлов переменной валентности являются активными и стабильными катализаторами жидкофазной окислительной очистки углеводородного сырья от сероводорода и меркаптанов. В лаборатории испытаны активность и стабильность более 30 образцов металлофталоцианинов в реакции окисления *n*-пропилмеркаптида натрия и для промышленного производства выбран катализатор ИВКАЗ [$\text{PcCo}(\text{SO}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2$].

В Казани организовано производство ИВКАЗ мощностью 10 тонн/год. Катализатор ИВКАЗ экспортируется в Казахстан, Болгарию, ИРАН, Литву и Нидерланды. В настоящее время в России и за рубежом эксплуатируются более 40 установок ДМС, ДМД и Серокс с использованием катализатора ИВКАЗ.

Разработаны три типа гетерогенных фталоцианиновых катализаторов: КС – на основе полипропилена, УВКО – на основе углеродно-волокнутого материала и ГКО – на основе активированного угля АГ-5. Катализаторы КС из-за низкой активности, УВКО из-за высокой цены не могут быть рекомендованы для промышленного использования. Для демеркаптанизации авиакеросина успешно используется только гетерогенный катализатор ГКО.

Для очистки пропан-бутановой фракции от меркаптанов и сероокиси углерода на Оренбургском ГПЗ успешно проведены промышленные испытания адсорбентов NaX и Selecsorb COS.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ СЕРНИСТЫХ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Исмагилов З.Р.^{1,2}, Пармон В.Н.², Мазгаров А.М.³, Хайрулин С.Р.²

¹*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

³*ОАО «ВНИИУС», Казань*

Сернистые природные и попутные нефтяные газы (ПНГ) образующиеся при добыче сернистых нефтей являются существенным потенциальным ресурсом нефтехимии. Однако, высокое содержание сероводорода (1-6 % об.) исключает его использование в качестве углеводородного сырья.

Наиболее перспективным для очистки таких газов в том числе в местах добычи, является применение реакции прямого окисления сероводорода (1), обеспечивающего следующие преимущества:



- ◆ Высокая избирательность в отношении образования элементарной серы (не ниже 98 %);
- ◆ непрерывность процесса, позволяющего проводить одновременную очистку газов и получение товарной серы;
- ◆ «мягкие» условия реализации процесса (температура, при которой протекает процесс 220-280 °С) благодаря использованию высокоактивных наноструктурированных катализаторов.

Важным преимуществом предложенного технического решения является возможность создания на его базе компактных установок очистки сернистых газов непосредственно в местах добычи.

На основе разработанной в Институте катализа, совместно с ОАО «ВНИИУС», технологии создана промышленная установка прямого каталитического окисления сероводорода. Установка пущена в промышленную эксплуатацию в 2011 году. Процесс реализуется в псевдоожиженном слое сферических гранул катализатора, при постоянном съёме избыточного тепла реакции (1) с помощью теплообменных поверхностей, размещенных непосредственно в слое катализатора.

Основные результаты эксплуатации установки:

- ◆ Степень очистки газа от сероводорода составляла более 99 % (по техническому заданию ≥ 97 %);
- ◆ получено свыше 100 млн. м³ товарного газа;
- ◆ утилизировано 1000 тонн сероводорода в виде элементарной серы;
- ◆ предотвращен выброс в атмосферу 2000 тонн диоксида серы;
- ◆ сумма предотвращенного экологического ущерба составила ~ 750 млн. рублей.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Коваленко О.Н.¹, Исупова Л.А.¹, Глазырин А.В.¹, Калинин П.Н.¹,
Данилевич В.В.¹, Носков А.С.¹, Пармон В.Н.¹, Сусликова Н.М.², Ведров В.Н.²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
E-mail: oven@catalysis.ru

²ООО «Новомичуринский катализаторный завод», Новомичуринск

Для преобразования сероводорода, присутствующего в газах различного происхождения (природный газ, газ нефтепереработки, газ газификации угля) в элементарную серу в мировой практике используют процесс Клауса. Каталитическая стадия процесса Клауса заключается в пропускании смеси H_2S и SO_2 в мольном соотношении 2:1 через слой алюмооксидного катализатора с размером гранул 3-8 мм при температуре 210-350 °С. Реакция окисления сероводорода диоксидом серы (реакция Клауса) протекает в области внутридиффузионного торможения, и степень использования зерна катализатора определяется его пористой структурой.

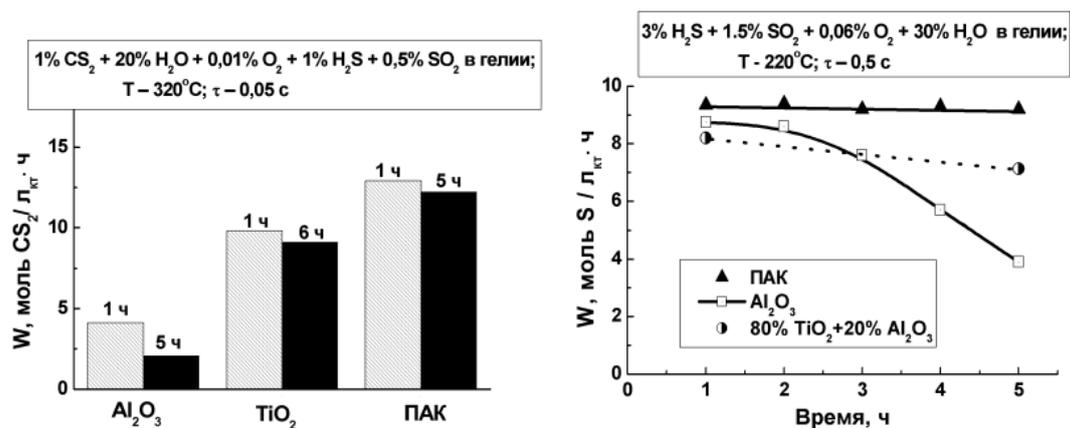
В технологическом газе, поступающем на каталитическую стадию, как правило, присутствуют примеси CS_2 , COS (до 5 % об.) и 0.1-0.2 % O_2 . Превращение COS и CS_2 происходит по реакциям гидролиза, протекающим в кинетическом режиме. Достижимая в настоящее время степень очистки газов от серосодержащих соединений не соответствует современным экологическим требованиям.

Целью работы является повышение степени очистки газов за счет повышения эффективности реакции Клауса и реакций гидролиза COS и CS_2 .

Одним из основных путей повышения степени извлечения серы в процессе Клауса является оптимизация физико-химических характеристик и химического состава катализаторов, используемых в реакторах Клауса.

В Институте катализа разработан новый алюмооксидный катализатор процесса Клауса сферической формы с объемом мезопор ($d = 3-10$ нм) не менее $0,12$ см³/г и соотношением объема мезопор ($d = 3-10$ нм) к объему ультрамакропор ($d > 1000$ нм) не менее 5. Катализатор имеет высокую прочность (> 6 МПа) и низкий насыпной вес – $0,63-0,66$ г/см³. Показано, что катализатор за счет оптимизированной пористой структуры превосходит известные аналоги по выходу серы в реакции Клауса на реальном зерне.

Создана и освоена на ООО «Новомичуринский катализаторный завод» бессточная технология его получения. Нарботанная опытно-промышленная партия катализатора в количестве 180 тонн в сентябре 2013 г. загружена в реактор первой ступени установки 2У 350 на ООО «Газпром добыча Оренбург». Катализатор после 6 месяцев эксплуатации находится в нормальном рабочем состоянии и обеспечивает теоретически возможную степень конверсии H_2S и SO_2 . Достигаемая степень конверсии COS и CS_2 соответствует норме. В настоящее время испытания продолжают.



Предлагается к разработке и освоению на предприятиях ГАЗПРОМ новый промотированный пентаоксидом ванадия алюмооксидный катализатор (ПАК) (рис.). Применение предлагаемого катализатора позволит без существенных капитальных затрат и реконструкции производств увеличить степень извлечения серы на 0.1-0.2 % и, таким образом, снизить хвостовые выбросы диоксида серы на 20-30 %.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРЫ ИЗ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Хан В.В., Кильдяшев С.П., Сакаева Н.С.

ОАО «СКТБ «Катализатор», Новосибирск, Россия

spk@katcom.ru

В докладе представлена линейка катализаторов, производимых в ОАО «СКТБ «Катализатор» (Новосибирск), и применяемых для извлечения серы из газов различного происхождения.

В докладе обсуждаются возможные варианты загрузок различных пакетов катализаторов на установках извлечения серы и достигаемая степень очистки в зависимости от выбранного варианта.

Показано, что представленная линейка катализаторов позволяет осуществлять самые современные варианты загрузок и формировать пакет катализаторов в зависимости от требуемой степени очистки и стоимости пакета катализаторов.

РАЗРАБОТКА И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВА УНИВЕРСАЛЬНОГО ШИРОКОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТНОГО АДСОРБЕНТА АС-230Ш

Юзефович В.И.

ОАО «ВНИИ НП», Москва

В настоящее время сфера применения алюмосиликатных адсорбентов достаточно многофункциональна: от применения в качестве компонента носителя и носителя в катализаторах крекинга, гидрокрекинга и изомеризации до адсорбента в адсорбционных процессах получения и доочистки смазочных масел, в том числе специальных масел для военной и космической техники, регенерации отработанных масел, очистки газового конденсата, очистки сточных вод и т.д.

Ранее существовали два производства по синтезу аморфного алюмосиликатного адсорбента, которые в постперестроечный период по различным причинам прекратили выпуск адсорбента.

Исследования, проводимые в ОАО «ВНИИ НП» в области создания специальных маломасштабных масел для военной и космической техники, а также в области регенерации ценных отработанных масел, потребовали продолжение исследований по усовершенствованию адсорбентов и созданию нового алюмосиликатного адсорбента АС-230Ш с улучшенными структурными показателями, позволяющими длительно использовать его в системах адсорбции-десорбции-регенерации.

Адсорбент АС-230Ш был получен на производстве силикагеля на ОАО «Химический завод им. Карпова Л.Я.» в г.Менделеевске (Республика Татарстан). Выбор производства был обусловлен близостью технологии производства силикагеля на этом производстве к технологии производства адсорбента АС-230Ш. Установка синтеза силикагеля была дооборудована необходимым оборудованием для перехода на производство адсорбента АС-230Ш. Был проведен опытно-промышленный пробег, в результате которого была получена опытно-промышленная партия нового адсорбента, которая прошла испытания на многих предприятиях топливно-энергетического комплекса с положительными результатами. Полученный адсорбент имел насыпную плотность от 0,48 до 0,55 г/см³, удельный объем пор – не менее 0,75 см³/г, удельную поверхность – 400 г/см³, активность по толуолу – 130 %, обесцвечивающую способность по маслу – 120 %.

На основании полученных результатов качества были разработаны ТУ 38.401-58-409-2013.

ОПЫТ СОТРУДНИЧЕСТВА ООО «СкатЗ» И ОАО «ГАЗПРОМ» В СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Мавлиханов Э.Ж., Шульгин И.В., Медведев Д.А., Хамидуллин Р.М., Герунова И.А.

ООО «Салаватский катализаторный завод», Салават, Россия, hnv@skatz.ru

ООО «СкатЗ» является одним из крупнейших российских производителей катализаторов и сорбентов. Основные направления производства – шариковый катализатор крекинга для установок ТСС, силикагели различных марок, цеолитные сорбенты, сорбенты на основе оксида алюминия и керамические изделия.

В линейке цеолитных сорбентов основными продуктами являются сорбенты типа NaX, NaA, KA, CaA и их модификации. Одними из основных потребителей цеолитных сорбентов являются гелиевый и газоперерабатывающий заводы ООО «Газпром добыча Оренбург». Используемые на этих предприятиях сорбенты на основе цеолита NaX позволяют достигать высокой степени очистки товарного газа от меркаптанов, сероводорода и водяных паров. При тесном взаимодействии с технологами заводов и специалистами ООО «ВолгоУралНИПИгаз» проводится работа по испытанию новых модификаций сорбентов и применению различных схем загрузок с целью усовершенствования продукции в соответствии с требованиями заказчика и повышения устойчивости сорбционных систем к возможным изменениям в составе сырья, нагрузок, температурных режимов и давления. Испытания проводятся на специальной мобильной сорбционной установке, присоединенной к газопроводам завода. Установка состоит из 4-х адсорберов с объемом сорбента 10 литров в каждом. Прямое подключение к газовой сети завода позволяет проводить циклы сорбции и регенерации, идентичные рабочим на основных сорбционных системах. Данные, получаемые при тестировании на пилотной установке, и данные эксплуатации сорбентов в реальных условиях используются для математического моделирования сорбционных процессов, позволяющего определить действия по усовершенствованию и оптимизации сорбционных процессов, повышению эффективности работающих установок и снижению эксплуатационных расходов предприятий.

Силикагелевые сорбенты, производимые ООО «СкатЗ», применяются в различных областях. Силикагели КСКГ и КСМГ, соответствующие ГОСТ, успешно применяются в процессах сорбционной осушки воздуха, в том числе и в КЦА аппаратах.

На основании многолетнего опыта производства и применения силикагелей и результатах научно-исследовательских работ освоено производство микропористого силикагеля АСМ для осушки и «отбензинивания» газа при подготовке к транспортировке. Опытный пробег на КС «Краснодарская» ОАО «Газпром» показал полное соответствие заявленным характеристикам на уровне импортных аналогов. Совместно со специалистами ООО «ГазпромВНИИГАЗ» осуществляется мониторинг работы силикагеля, при этом отмечается его высокая динамическая емкость по углеводородам, что способствует максимальному удалению жирных компонентов из сырьевого газа, поступающего в газотранспортную сеть.

В результате модернизации производства силикагелей ООО «СкатЗ» увеличилась чистота растворов и стабильность их концентраций, повысилась точность дозирования компонентов, что привело к повышению качества продукции и увеличению производительной мощности установки. Сегодня мощности ООО «СкатЗ» позволяют обеспечить все внутренние потребности ОАО «ГАЗПРОМ» в сорбентах, применяемых для подготовки газа к транспортировке.

Применение катализатора серии Ц-600 на установках крекинга 43-102 ООО «Газпром нефтехим Салават» позволяет стабильно получать выход светлых нефтепродуктов (бензин + ЛКГ) на уровне 72-74 %. Шариковый катализатор крекинга имеет ряд преимуществ перед импортными аналогами (развитая поверхность, неабразивность, высокая прочность и т.д.), что позволяет значительно увеличивать выход целевых нефтепродуктов, при этом снижая эксплуатационные затраты. При переводе нескольких российских установок 43-102 с импортного катализатора на катализатор Ц-600 выход светлых нефтепродуктов на 6-8 %, что делает применение катализатора Ц-600 экономически более выгодным, чем применение импортного аналога даже при бесплатной поставке импортного катализатора. В соответствии с требованиями потребителей, ООО «СкатЗ» разработаны модификации катализатора – ц-600ВО, повышающий октановое число и увеличивающий селективность по выходу бензина и ЛКГ, и ц-600д, нацеленный на увеличение выхода ЛКГ, при этом выход суммы светлых нефтепродуктов сохраняется.

ООО «СкатЗ» тесно сотрудничает с ведущими научными центрами и НИИ в области усовершенствования и модернизации катализаторной продукции. Совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН была проведена оптимизация технологических режимов катализаторного производства с целью уменьшения производственных затрат и повышения качества получаемой продукции.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПЕРЕРАБОТКИ МАТРИЧНОЙ НЕФТИ

Капустин В.М., Чернышева Е.А., Максимова А.В.

ОАО «ВНИПИнефть», Москва

Данная работа, выполняемая в рамках договора между ОАО «Газпром» и ОАО «ВНИПИнефть» «Разработка и технико-экономический анализ технологии комплексной переработки матричной нефти с максимальным извлечением ценных продуктов», направлена на исследование свойств матричной нефти, разработку технологий ее переработки и извлечения из нее наиболее ценных продуктов.

Матричная нефть является собственным углеводородным сырьем, произведенным карбонатной нефтегазоматеринской системой газоконденсатных месторождений. В 2005 г. Экспертно-технический совет федерального государственного учреждения «Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых» Роснедра Министерства природных ресурсов определил количественное содержание высокомолекулярного сырья в недрах Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения в объеме 2,59 млрд. т н.э., в том числе 0,6 млрд. т – масляные компоненты, которые относятся к хорошо растворимым в конденсатах жидким углеводородам, наиболее извлекаемым вместе с конденсатом.

Высокомолекулярные компоненты матричной нефти (асфальтены, смолы) содержат большие концентрации микроэлементов, редких и редкоземельных металлов, причем концентрация в них галлия, целого ряда благородных, редких и редкоземельных металлов характеризуется аномально высокими значениями. Некоторые металлы, например титан, никель, хром, свинец, цинк, ванадий и галлий, содержатся в матричной нефти по предварительным оценкам в промышленных концентрациях. Предполагается, что в 1 т матричной нефти может содержаться до 3 кг титана, до 1,5 кг никеля и хрома, до 1 кг ванадия, до 200 г галлия.

Традиционные технологии добычи для матричной нефти неприменимы. Она относится к трудноизвлекаемым ресурсам, оценить экономическую целесообразность ее разработки можно будет только после опытной

эксплуатации соответствующих технологий добычи, транспортировки и разработке технологии ее глубокой переработки.

В настоящее время наиболее приемлемый метод извлечения ВМС – технология «промыва» продуктивного пласта растворителем от нагнетательной скважины к добывающим с дополнительной прокачкой газообразного агента для вытеснения. Вместе с тем, часть углеводородов матричной нефти растворяется в углеводородах газоконденсата и извлекается в виде затемненной газоконденсатной смеси утяжеленного состава.

В результате проведенных теоретических исследований в работе уточнены ресурсы матричной нефти суммарные и дифференцированные по ее отдельным компонентам: жидким углеводородам, маслам, смолам, асфальтенам.

На основе компонентного состава сырья предложена концепция его переработки с включением в схему установок гидроконверсии и извлечения металлов. Для извлечения металлов из остатков матричной нефти предложен совершенно новый процесс выделения ценных металлов и их соединений в волне фильтрационного горения.

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ

Арутюнов В.С.¹, Савченко В.И.², Седов И.В.², Алдошин С.М.²

¹*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

Прогресс в технологиях добычи нетрадиционных ресурсов природного газа привел к резкому росту их добычи и снижению цены газа по отношению к нефти. Ожидается, что к 2040 г. нетрадиционные источники обеспечат 30 % мировой добычи газа. В США этот рубеж уже достигнут и к 2040 г., по прогнозам, превысит 50 %. Большие и доступные ресурсы дешевого газа делают крайне привлекательным его использование не только в качестве энергетического топлива, но и нефтехимического сырья. Наблюдаемое сейчас быстрое развитие газохимии, в т. ч. на базе нетрадиционных ресурсов, сопровождается ее перемещением в районы дешевого газа – Ближний Восток и особенно в США, где за последние годы анонсировано около 100 инвестиционных проектов в области газохимии с общим объемом капитальных затрат 71,7 млрд долл. К 2020 г. ожидаемая стоимость производимой ими продукции достигнет 66,8 млрд долл.

Россия также входит в число стран с огромными ресурсами дешевого природного газа, для которых благоприятно развитие собственной газохимии. Однако современные газохимические технологии слишком сложны и капиталоемки для практического применения в специфических условиях российских газодобывающих регионов. Даже в наиболее благоприятных условиях Ближнего Востока эти технологии рентабельны только при очень больших объемах производства, а инвестиции в крупные GTL проекты последних лет в несколько раз превысили первоначальные ожидания. Так для крупнейшего в мире газохимического предприятия Pearl GTL в Катаре мощностью 140 000 bpd (~800 т/ч) объем инвестиций уже превысил 21 млрд долл., что соответствует удельным инвестициям 150 000 долл. за баррель в сутки. Для менее крупного предприятия Escravos GTL (Нигерия) производительностью 32 400 bpd стоимостью 8,4 млрд долл. удельные инвестиции достигают почти 260 000 долл. за баррель в сутки. Из-за

необходимости огромных инвестиций в ближайшее время не ожидается существенного прироста традиционного производства GTL, в частности, компания Shell отказалась от продолжения работ по проекту GTL мощностью 140 000 b/d на побережье Мексиканского залива. В условиях же России, согласно имеющимся технико-экономическим оценкам, удельные капитальные затраты на традиционные заводы GTL минимум вдвое выше, чем в США или Ближнем Востоке. Поэтому в мире быстро растет интерес к «малым» GTL–процессам.

Главной проблемой существующих GTL–технологий являются большие затраты на получение синтез-газа. На их долю приходится до 70 % всех затрат на получение метанола или жидких углеводородов. Малотоннажная переработка газа в жидкие продукты требует либо принципиально новых технологий получения синтез-газа, либо альтернативных технологий, не требующих предварительной конверсии природного газа в синтез-газ.

В докладе представлены работы ИПХФ РАН и ИХФ РАН по обоим указанным направлениям, включая конверсию природных и попутных газов в синтез-газ на основе объемных матричных конверторов, а также альтернативные процессы:

- Прямое окисление метана в метанол и процессы на его основе;
- Окислительный крекинг жирных и попутных газов;
- GTL процессы на базе комплексного использования продуктов парциального окисления и окислительного крекинга природных и попутных газов;
- Получение олефинов на базе окислительной конденсации метана в этилен и его последующего взаимодействия с продуктами окисления метана.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ОТЕЧЕСТВЕННЫЙ ПРОЦЕСС И КАТАЛИЗАТОР ПРОИЗВОДСТВА ПО ФИШЕРУ – ТРОПШУ В СЛАРРИ – РЕАКТОРЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ ИЗ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗОВ

Куликова М.В., Кузьмин А.Е.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

На факелах российских месторождений ежегодно сгорает до 20 млрд м³ природного газа. Однако из любого углеродсодержащего сырья, через стадию его конверсии в синтез-газ, методом Фишера-Тропша может быть получена синтетическая или белая нефть (смесь жидких алифатических углеводородов), имеющая ряд экологических преимуществ перед природным аналогом. Наиболее перспективными в настоящий момент считаются технологии синтеза Фишера-Тропша с трехфазными сларри-реакторами.

В ИНХС РАН создана высокоэффективная отечественная технология получения синтетической нефти по Фишеру-Тропшу в трехфазном сларри-реакторе с наноразмерным катализатором. Катализатор представляет собой суспензию активных наноразмерных Ме-содержащих частиц, диспергированных в углеводородной среде сларри-реактора.

Технологическая схема пилотной установки для предлагаемой технологии, разработанная совместно ИНХС РАН и ЭЛиНП, предусматривает как циркуляцию по углеводородным газам, так и по катализаторной суспензии.

Данная технология предполагает достижения следующих показателей: мощность по жидким синтетическим углеводородам – не ниже 1,0-2,0 л/сутки при селективности по жидким углеводородам – не ниже 85 %.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИРНОГО ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗОВ МАЛОРЕСУРСНЫХ И МАЛОНАПОРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В МЕТАНОВОДОРОДНЫЕ СМЕСИ И ТОВАРНЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ

Кириллов В.А.¹, Аристович Ю.В.², Снытников П.В.¹,
Собянин В.А.¹, Пармон В.Н.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
²*ООО «БИ АЙ Технолоджи», Санкт-Петербург*

Процесс мягкого парового риформинга (МПР) органично сочетает в себе преимущества хорошо отработанного метода каталитического риформинга метана с новыми свойствами катализатора, разработанного специально для решения новых практических задач. Основная цель разработанного процесса – одностадийная конверсия попутного нефтяного газа (ПНГ) и жирных видов природного газа (ПГ) в нормализованный газ, годный к непосредственной транспортировке и/или использованию в качестве энергоносителя для квалифицированного сжигания с получением энергии или генерации других видов энергии (электрическая, механическая). Кроме основного использования у процесса МПР сложились и другие рыночные ниши применения с появлением новых концепций использования углеводородных газов на современном рынке энергоресурсов. МПР как нельзя лучше подходит для сразу нескольких вариантов производства метано-водородных смесей (МВС), которые получают всё более заметное распространение в мировой практике. Применение МВС рассматривается ОАО «Газпром», как одно из перспективных направлений развития отрасли.

В области квалифицированного использования ПНГ процесс МПР имеет крайне широкие перспективы. В некоторых случаях применение МПР не имеет экономически сравнимых альтернатив. Это касается удалённых месторождений, мест добычи с возможностью генерации электрической энергии, регионов с инфраструктурой топливного газа (посёлки), где другие способы газификации оказываются дороже в несколько раз. При использовании МПР для подготовки газа для генерации электроэнергии значительно увеличивается межремонтный пробег двигателей, что окупает оборудование быстрее, чем традиционное резервирование мощностей.

Процесс МПР отличается сравнительно простой аппаратурной организацией, возможностью исполнения и эксплуатации в небольших (от 2-3 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$) модульных размерах, мягкие условия проведения процесса, низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

В общем случае в результате конверсии все углеводородные компоненты газа переходят в метан и водород с небольшим количеством CO . Соотношение получаемых компонентов можно регулировать условиями проведения процесса.

Процесс МПР прошел полную технологическую апробацию на реальном сырье в стендовых испытаниях. Стартовал проект промышленного внедрения процесса с изготовлением опытно-промышленного комплекса. Проект заканчивается проектированием линейки блочно-модульных установок для широкомасштабного промышленного выпуска на машиностроительных предприятиях.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ УСТАНОВКИ ОАО «ГАЗПРОМНЕФТЬ – МНПЗ» С ОБЕСПЕЧЕНИЕМ ОХРАНЫ ПРАВ НА СОЗДАННЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ

Клейменов А.В.¹, Кузнецов С.Е.²

¹ОАО «Газпромнефть», Санкт-Петербург

²ОАО «Газпромнефть-МНПЗ», Москва

Процессы термokatалитической переработки нефтяного сырья занимают ведущее место на современных нефтеперерабатывающих заводах. Состояние и их уровень развития определяют технический прогресс в нефтепереработке и нефтехимии. К числу таких технологических процессов относится переработка заводских газов методом олигомеризации – каталитическое превращение низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов (C₄): димеризация, изомеризация, циклизация и незначительный процент ароматизации с получением высокооктанового компонента моторных топлив.

Для ОАО Газпромнефть МНПЗ процесс олигомеризации бутан-бутиленовой фракции является одним из основных процессов переработки непредельных газов вторичных процессов для получения высокооктанового компонента моторного топлива в силу невозможности строительства серноокислотного или фтористоводородного алкилирования.

Причинами инициирования научно – исследовательской работы по разработке нового катализатора олигомеризации явились:

- низкая стабильность используемого в настоящее время катализатора БАК-70У – 25-30 суток;
- необходимость уменьшения лицензионных платежей при использовании промышленного катализатора БАК-70У.

В ходе проведения научных исследований разработан цеолитный модифицированный катализатор Ga-ZSM-5/Al₂O₃ с оптимальной структурой.

Установлены условия олигомеризации, разработана методика регенерации катализатора, технологический регламент на опытную партию катализатора; проект технических условий на катализатор Ga-ZSM-5/Al₂O₃.

Сравнительные испытания разработанного и промышленного катализатора в лабораторных условиях показали, что:

- катализатор обеспечивает уровень конверсии бутиленов не менее 85 %, селективность – выход C_{5+} превращенные в олефины – не менее 90 %;
- олигомеризация с катализатором Ga-ZSM-5/ Al_2O_3 проходит при температурах на 20-25 °C ниже, чем на промышленном аналоге;
- ресурс работы разработанного катализатора примерно в 2,5 раза больше по сравнению с промышленным образцом БАК-70У.

Проведены квалификационные испытания полученного олигомеризата, которые показали что Ga-ZSM-5/ Al_2O_3 позволяет получить высокооктановую добавку к моторными топливам с октановыми характеристиками не менее 91 пунктов (ИОЧ).

Для подтверждения высокого качества разработанного катализатора в настоящее время проводятся дополнительные ресурсные испытания, с длительностью 30 суток в условиях, воспроизводящих промышленное использование.

Экономический эффект от замены применяемого катализатора БАК-70У на разработанный Ga-ZSM-5/ Al_2O_3 может быть получен от:

- дополнительной выработки высокооктанового компонента моторного топлива, выработанной вследствие высокой селективности и стабильности разработанного катализатора;
- уменьшения лицензионных платежей благодаря использованию собственной технологии производства катализатора;
- продажи лицензий на производство катализатора другим компаниям.

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ

Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В.

ИХН СО РАН, пр-т Академический, 4, Томск, 634021, Россия

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти особое внимание привлекают новые технологии получения практически важных продуктов из нетрадиционного сырья, зачастую дешевого или не нашедшего рационального применения: газовых конденсатов, природного и попутного нефтяного газов, отходящих нефтезаводских газов, ШФЛУ и др.

Неокислительная конверсия метана, основного компонента природного и попутного газов, на цеолитных катализаторах представляет собой эффективный способ получения ценных углеводородов. В конце прошлого столетия исследователями различных стран было показано, что метан может превращаться в ароматические соединения в одну стадию без участия кислорода при температурах выше 700 °С. В качестве катализаторов предлагались различные цеолиты, модифицированные ионами переходных металлов, но особое внимание уделялось цеолитам типа ZSM-5, модифицированным молибденом.

Сотрудниками ИХН СО РАН совместно с коллегами из других научных организаций проведены исследования по разработке катализаторов для процесса ароматизации метана в неокислительных условиях, оптимизации их состава и условий проведения процесса. Установлено, что наибольшей активностью обладают цеолиты типа ZSM-5, модифицированные Mo (степень превращения метана за один проход достигает более 15 %). Активность других изученных каталитических систем снижается при использовании модификаторов в ряду Mo > W > Fe > V > Cr.

В ИХН СО РАН разработан эффективный способ получения катализаторов путем сухого механического смешения цеолита с наноразмерным порошком соответствующего элемента-модификатора с последующей активацией приготовленной смеси. Для модифицирования используются нанопорошки различных металлов, полученные методом электрического взрыва проводника в инертной среде. Приготовленные катализаторы обладают большей активностью и стабильностью по сравнению с системами, полученными

традиционными способами введения промотирующих добавок: импрегнирование металлов из растворов соответствующих солей, ионный обмен, введением металлов на стадии гидротермального синтеза цеолита. Установлены кинетические закономерности протекания процесса превращения метана на металлсодержащих цеолитах.

Исследованы физико-химические и кислотные свойства катализаторов, их текстурные характеристики и морфология поверхности, а также определены природа и количество образующихся в процессе превращения метана продуктов уплотнения. Установлено, что в ходе протекания процесса происходит изменение состава молибденсодержащих цеолитов, вследствие частичной сублимации Mo, в связи с чем, большим преимуществом обладают W-содержащие цеолиты, несмотря на их меньшую активность.

Детально изучен механизм дезактивации катализаторов в ходе неокислительной конверсии метана под воздействием высокой температуры и реакционной среды. Снижение активности обусловлено образованием углеродных отложений на активных центрах металлсодержащих цеолитов. Разработаны способы окислительной регенерации дезактивированных катализаторов. Установлено, что активность катализаторов с ростом количества циклов «реакция-регенерация» постепенно снижается.

Исследовано влияние введения второго элемента (Ni, Ce, Ag, Cu, Fe, La) в молибден- и вольфрамсодержащие цеолиты и показано, что незначительная добавка Ni и Ag снижает продолжительность индукционного периода катализаторов и повышает срок их службы.

ОПЫТ ДЛИТЕЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Марышев В.Б.¹, Осадченко А.И.¹, Кочетов С.В.²

¹ООО НПФ «ОЛКАТ», Санкт-Петербург

²ООО «Газпром переработка», Сургут

Уже более тридцати лет на отечественные установки риформинга полурегенеративного типа загружают полиметаллические катализаторы, содержащие главным образом платину и рений в качестве металлических активных компонентов. Носителем таких катализаторов является хлорированный гамма-оксид алюминия.

Одновременно, достаточно продолжительное время, ведутся исследования катализаторов риформинга на носителях, содержащих цеолиты. По ним опубликовано много работ и патентов на изобретения. Однако, в настоящее время крайне мало информации о промышленном использовании платиновых катализаторов риформинга на цеолитсодержащем носителе.

Единственной в России крупнотоннажной установкой риформинга является секция риформинга (с. 100) комплекса облагораживания моторных топлив Сургутского ЗСК ООО «Газпром переработка» мощностью по сырью 1,0 млн тонн в год, которая запроектирована и в настоящее время успешно эксплуатируется с использованием катализатора, носитель которого содержит эрионит.

За достаточно длительный период на секции риформинга усовершенствована как технология процесса, так и характеристики используемых катализаторов, что позволило не только существенно повысить проектные показатели процесса, но и получить базовый компонент для производства бензинов класса К5 по Техническому регламенту Таможенного союза.

Условия процесса и качество стабильного риформата при использовании платиноэрионитного катализатора имеют существенные отличия. Прежде всего, процесс проводят при объёмной скорости втрое большей, чем на традиционном платинорениевом катализаторе, а также при температуре на входе в реакторы почти на 40 °С ниже. При этом такие показатели как

«октановая характеристика риформата» и «концентрация водорода в циркулирующем ВСГ» имеют высокие и стабильные значения.

Особенности процесса риформинга на эрионитсодержащем катализаторе также влияют на состав водородсодержащего газа, углеводородная часть которого содержит преимущественно пропан. Таким образом, и это является существенной разницей, выход стабильного риформата при одинаковом октановом числе на платиноэрионитном катализаторе примерно на 5 % масс. ниже, чем при риформинге на платинорениевом катализаторе.

Помимо всего прочего, отличие технологии риформинга с использованием цеолитного катализатора заключается в том, что процесс проводят с существенно меньшей дозировкой хлора и воды, что снижает коррозионную агрессивность среды. Продолжительность ежегодной окислительной регенерации катализаторов на основе цеолитов обычно составляет всего лишь 1-2 суток.

Таким образом, на установке риформинга большой мощности в течение длительного времени можно успешно эксплуатировать платиновые катализаторы на основе цеолитов. В настоящее время на Сургутском ЗСК ООО «Газпром переработка» при использовании катализаторов серии ГПС устойчиво вырабатывается стабильный риформат с октановым числом по исследовательскому методу 96-97 пунктов, содержанием ароматических углеводородов менее 60 % масс. и бензола около 1,5 % масс. и выходом в расчёте на сырьё выше 86 % масс.

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЖИГАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТКАННЫХ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Загоруйко А.Н.^{1,2,4}, Лопатин С.А.¹, Цырульников П.Г.³, Котолевич Ю.А.³,
Микенин П.Е.¹, Писарев Д.А.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
e-mail: zagor@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск

³Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

⁴Томский политехнический университет, Томск

В последние годы интенсивно развиваются каталитические процессы на основе катализаторов, использующих в качестве носителя стеклотканые материалы [1]. Перспективным методом синтеза таких катализаторов является импульсный поверхностный термосинтез ИПТ [2], заключающийся в том, что активный компонент на поверхности стекловолоконного носителя формируется при взаимодействии прекурсора с органической топливной добавкой в условиях быстрого повышения температуры, что обеспечивает высокую дисперсность активных центров.

В данной работе была разработана опытно-промышленная технология производства платинового катализатора ИК-12-С111 (содержание платины ~0.1 %) глубокого окисления углеводородов по этому методу. Катализатор обладает высокой активностью и высокой термостабильностью (он не теряет активности после прокаливания при 700-750 °С, а также в ходе длительной работы при 500 °С). Он может использоваться для дожигания СО, углеводородов и других вредных органических примесей в отходящих и факельных газах предприятий нефте/газопереработки и нефте/газохимии, а также для сжигания органических и углеводородных топлив в системах локальной энергетики.

Также в работе рассматривается создание катализатора селективного окисления сероводорода в серу. В этом случае пятиокись ванадия наносится на стекловолоконный носитель, предварительно модифицированный дополнительным слоем вторичного носителя (SiO₂). Такой катализатор отличается высокой активностью, особенно в области низких температур (ниже 200 °С), а также приемлемой селективностью окисления H₂S в серу, по

суммарному выходу серы превосходя в этой области все известные промышленные катализаторы. Он может применяться в процессах доочистки хвостовых газов установок Клауса.

Описанные катализаторы могут производиться в виду картриджей, структурированных металлическими сетками [3]. Такие картриджи отличаются хорошей пространственной однородностью, низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью массообмена. Их специфическая структура позволяет использовать их в загрязненных и запыленных реакционных потоках. Кроме того, на их основе возможно формирование каталитических слоев практически любой конфигурации и любого размера [4].



Литература

- [1] А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинимаев. *Хим. Пром. Сегодня*, 2011, **2**, 2.
- [2] Ю. Котолевич, Е. Супрун, М. Шарафутдинов, П. Цырульников, А. Саланов, В. Гончаров, *Известия Высших учебных заведений. Физика*. 2011, **12/2**, 48.
- [3] Патенты РФ № 66975, 2007 и № 101652, 2010.
- [4] Патенты РФ №№ 124888, 124924, 124925, 125094, 2013.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ МЕТАНА ОТ СЕРОВОДОРОДА

Кудряшов С.В.

*Институт химии нефти СО РАН,
634021, Томск-21, проспект Академический, 4,
e-mail: ks@ipc.tsc.ru*

В настоящее время для очистки отходящих промышленных и углеводородных газов в основном используются абсорбционные методы и процесс Клауса. Общими недостатками этих методов являются многостадийность, ресурсоемкость, чувствительность к исходному составу сырья, необходимость в дорогостоящих реагентах и катализаторах и их последующей регенерации.

Исследован процесс очистки метана от сероводорода в барьерном разряде. Процесс протекает в одну стадию, без применения дополнительных реагентов и катализаторов.

Полное удаление сероводорода достигнуто при его концентрации 0,5 % об. и активной мощности разряда 7 Вт. Газообразные продукты реакции содержат водород, этан, этилен и пропан. Водород является основным продуктом – до 77 % об., суммарное содержание углеводородов в продуктах почти в 2 раза меньше. В зависимости от концентрации сероводорода энергозатраты на его удаление варьируются от 325 до 45 эВ·молекула⁻¹, а на превращение метана и получение водорода от 18 до 12,5 эВ·молекула⁻¹. Процесс сопровождается образованием отложений на поверхности электродов реактора, элементный состав близок к брутто-формуле C_{1,5}H₃S. В растворимых компонентах отложений идентифицированы органические полисульфиды линейного и циклического строения.

Отложения, образующиеся на электродах реактора, могут представлять интерес для различных практических применений, например, в качестве добавки в серобетон, резину, сульфидирующего агента катализаторов гидроочистки. Плазмохимическую очистку метана от сероводорода можно рассматривать как перспективный способ подготовки исходного сырья для последующей каталитической переработки.

Катализаторы, адсорбенты и технологии их использования в
переработке природного газа. Проблемы и перспективы развития.
Заседание секции НТС ОАО «Газпром»
«Комплексная переработка газа и газового конденсата»

Научная программа. Тезисы докладов.

Подписано в печать 27.05.2014. Заказ № 36. Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 70 экз.
Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН.
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

<http://www.catalysis.ru> Email: bic@catalysis.ru