

4. Дерябина Г.И., Нечаева О.Н., Потапова И.А. Практикум по органической химии. Часть II. Реакции органических соединений. – Самара.: Универс. групп, 2007. – С. 54 – 55.

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЗОГИДРАТОВ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА ЭНЕРГИИ

В.Е. Ошлыков, В.О. Патракеев

Научный руководитель – доцент Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В связи с постоянно возрастающими объемами производства различных видов продукции для промышленного комплекса актуален вопрос обеспечения энергетических нужд. Так как цены на традиционные источники энергии растут почти пропорционально уменьшению их мировых запасов, развитые страны мира уделяют все больше внимания разработке экономически рентабельных способов добычи энергии от ее альтернативных источников. Одним из таких источников в ближайшем будущем могут выступить газовые гидраты.

У большинства стран, имеющих в своих границах глубоководные части морей и океанов, а также районы вечной мерзлоты на суше, есть доступ к значительным залежам газовых гидратов. Кроме того, газогидраты образуются самопроизвольно в газоперекачивающем оборудовании и линейной части магистральных газопроводов, расположенных в районах вечной мерзлоты с благоприятными условиями для гидратообразования, однако в данном случае они попросту удаляются физико-химическими методами, как побочный продукт, препятствующий дальнейшей транспортировке природного газа. Поэтому долгое время газодобывающие компании рассматривали газогидраты не как ресурс, а как досадную помеху при добыче и транспортировке газа. Однако за последние годы все активнее производят поиск и разведку залежей природного газа, сосредоточенного в виде гидратов.

Стоит отметить, что мировое сообщество рассматривает газогидраты в качестве возможного энергоносителя ближайшего будущего по ряду обоснованных причин. К одной из них относятся огромные запасы, сосредоточенные у океанических и морских побережий, которые многократно превышают запасы других видов углеводородного сырья.

Много сил уделяется разработке экономически рентабельной технологии добычи газа в виде залежей гидратов. Большинство трудностей связано с физическими свойствами газовых гидратов, а также природными условиями их существования. Гидраты представляют собой устойчивые соединения воды с метаном, стабильно существующие при низких температурах и высоком давлении (рис. 1). Их плотность составляет около  $900 \text{ кг/м}^3$ , что практически эквивалентно плотности льда. Помимо этого, для разложения гидрата метана необходимо немалое количество подводимой энергии (от 400 до 600 кДж/кг [1]), что обуславливает стоимость конечного продукта - метана.

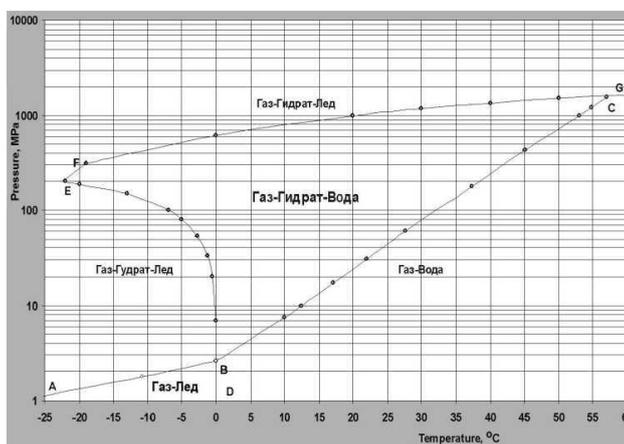


Рис. 1. Существование системы  $\text{CH}_4$  - вода в условиях образования гидратов [2]

В настоящее время выделяют 3 наиболее перспективных метода добычи газа из залежей гидратов:

Повышение температуры в залежи до разложения гидрата при имеющемся в пласте давлении;

Понижение давления в залежи до разложения гидрата при имеющейся в пласте температуре;

Замещение метана в гидрате углекислым газом, закаченным в пласт.

Каждый способ обладает перечнем достоинств и недостатков, которые мы рассмотрим подробнее.

Повышение температуры в залежи гидратов осуществляется закачкой горячей воды, которая при контакте с породами, содержащими газовые гидраты, вызывает разрушение гидратов с последующим выделением газов и воды. Состав выделяющегося газа индивидуален для конкретной залежи, однако в основном главной составляющей полученной газовой смеси является метан. К достоинствам данного подхода относятся

простота, дешевый расходный материал (вода), уже известный рабочий процесс и оборудование. Одним из значительных недостатков является тот факт, что содержание гидратов в породах залежи обычно составляет 30-70 %, так что после их разложения в породах, примыкающих к скважине, необходимы значительные усилия для дальнейшего проталкивания горячей воды вглубь пласта.

Понижение давления в залежи – это простой и дешевый метод разработки гидратной залежи. Однако сам контроль разложения газовых гидратов в залежи крайне сложен. Также, если в первом случае в залежи остался избыток воды, наполняющий образовавшиеся после разложения гидратов пустоты, то при снижении давления в пласте образующийся газ будет уносить с собой часть воды, способствуя образованию дополнительных пустот в породах пласта, что может стать причиной обрушения пород. Поэтому необходимо тщательно контролировать пластовое давление в ходе процесса.

Закачка в пласт углекислого газа для замещения им метана в гидрате – самый затратный метод из рассмотренных. К его достоинствам стоит отнести возможность захоронения в породах углекислого газа для снижения парникового эффекта и простоту контроля рабочего процесса. Среди недостатков выделяются сложность сбора углекислого газа в необходимом количестве и недоработанность технологии. В частности, при замещении метана в гидрате углекислым газом образуется более устойчивый гидрат, закупоривающий поры, в которых до того находился гидрат метана, тем самым препятствуя дальнейшей закачке углекислого газа в породы.

Однако основные трудности при эксплуатации залежей газогидратов связаны с их большой площадью и мощностью. В качестве примера предположим, что площадь залежи гидрата метана равна 1 Га, ее мощность - 10 м, а гидратонасыщенность - 50 %. Результаты простого расчета показывают, что в данных условиях залежь содержит 50000 м<sup>3</sup> гидрата метана. При пересчете на газ при н.у. (160 м<sup>3</sup> метана на 1 м<sup>3</sup> гидрата) это составит 8 млн м<sup>3</sup> метана. Основываясь на современных ценах на природный газ, реализация данного объема составит около 4 млн долларов США. Очевидно, что при применяемых в настоящий момент технологиях добычи газа из гидратов расходы на его извлечение из залежи будут значительно выше данной цифры. Особенно это касается разработки морских и океанических гидратных залежей на большой глубине, где требуется специальное дорогостоящее оборудование, а также более высокие расходы на строительство и эксплуатацию газопроводов, нежели в условиях суши.

Оптимистичной выглядит оценка перспектив использования гидрата метана в системах промышленности и транспорта, как энергоносителя. Основным критерием является тот факт, что при его разложении выделяется большое количество газа. Так, энергия сгорания метана, полученного из 100 л гидрата, равна энергии сгорания 16 л бензина. При этом эквивалентное по теплотворной способности бензину количество метана вдвое дешевле, а продукты его сгорания в сотни раз менее токсичны. Предположительно, используя редуктор давления, автомобили можно было бы заправлять и от обычной линии, по которой жилые дома снабжаются природным газом, что позволило бы убрать большую часть автозаправочных станций за пределы населенных пунктов и, таким образом, получить дополнительные площади для застройки. Однако эти перспективы труднодостижимы в связи со свойством гидратов к “детонации” при изменении термобарических условий. При быстром распаде газогидратов практически мгновенно образуется объем метана, в десятки раз превышающий исходный, что может привести к резкому повышению давления, и, как следствие, утечкам и авариям на промышленных объектах. Поэтому как никогда актуален вопрос разработки системы безопасной добычи, транспорта и хранения газа в газогидратной форме.

Также одной из важных проблем использования газогидратов в качестве источника энергии является разработка и усовершенствование методов их транспортировки и хранения. Проведенные в последние годы экспериментальные исследования позволили обнаружить эффект самостоятельной консервации газовых гидратов при температуре ниже 0 градусов Цельсия. Данный эффект даёт новые возможности для транспортировки и хранения газовых гидратов, то есть фактически можно хранить и перевозить газогидратный газ автомобильным или железнодорожным транспортом, как уголь или древесину, с использованием специальных рефрижераторов. В настоящее время запущен только один проект по хранению и транспорту газогидратов в Японии компанией Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd (MES) [3]. Суть проекта заключается в производстве плотных таблеток (брикетов) замороженного газогидрата, эти таблетки загружаются в контейнеры с рефрижератором и транспортируются к месту газификации. Затем путём частичного нагрева газогидраты постепенно разлагаются внутри контейнера, выделяя необходимые объёмы газа, после чего контейнеры с остывшей водой транспортируются обратно к месту добычи. Данный проект запущен в качестве пробного для выяснения коммерческой составляющей этой технологии, и поэтому оценить стоимость такой доставки на сегодняшний день пока не представляется возможным как для Японии, так и для нашей страны.

Исходя из всего вышесказанного, можно сделать следующие выводы:

- Мировые запасы газовых гидратов намного выше всех прочих запасов органического сырья;
- Развитые страны активно разрабатывают способы рентабельной добычи газа из гидратных скоплений;
- Существующие технологии не в состоянии обеспечить разработку месторождений газовых гидратов;
- Гидрат метана имеет хорошие перспективы на использование в качестве аккумулятора энергии.

#### Литература

1. Романовский Н. Н. и др. Многолетняя динамика толщ мерзлых пород и зоны стабильности гидратов газов в рифтовых структурах арктического шельфа Восточной Сибири (Сообщение 2) //Криосфера Земли. – 2006. – Т. 10. – №. 1. – С. 29-38.

2. Макогон Ю. Ф. Газогидраты. История изучения и перспективы освоения //Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – №. 2.
3. Nakata T. Study of natural gas hydrate (NGH) carriers //Proceeding of 6th International Conference on Gas Hydrate, Vancouver, Canada, 2008.

### ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ВОЛЬФРАМ-КОБАЛЬТОВОГО ПОРОШКА В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

В.А. Пивовар, Е.В. Попок

Научный руководитель – к.х.н., гл.технолог, С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Значительная часть нефтяных и газовых месторождений России, одного из мировых лидеров по добыче природного газа, находится на удалении от газотранспортных сетей и газоперерабатывающих заводов и поэтому нуждается в решении проблемы утилизации попутного газа. Одним из возможных решений может стать признанная наиболее перспективной технологией переработка газа по методу Фишера-Тропша (СФТ) в жидкие углеводороды. Они будут использованы для обеспечения топливом и маслами как самого завода, так и для отправки в другие регионы.

В СФТ одну из ведущих ролей играет катализатор. От выбора катализатора зависит выход различных фракций и полнота переработки исходного сырья, а также другие особенности процесса.

Свойства катализатора зависят от его структуры в подавляющей степени. Электроискровое диспергирование металлических гранул в воде или другой жидкости [1] позволяет получить частицы с высокой удельной поверхностью заданного фазового состава, многоуровневой организацией структуры и значительным запасом свободной энергии.

Целью данной работы является изучение каталитической активности вольфрам-кобальтового порошка, в процессе синтеза жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша.

Исследования проводились на лабораторной установке разработанной проектной организацией ЗАО «Катакон», работающей при повышенном давлении, схема которой представлена на рисунке 1.

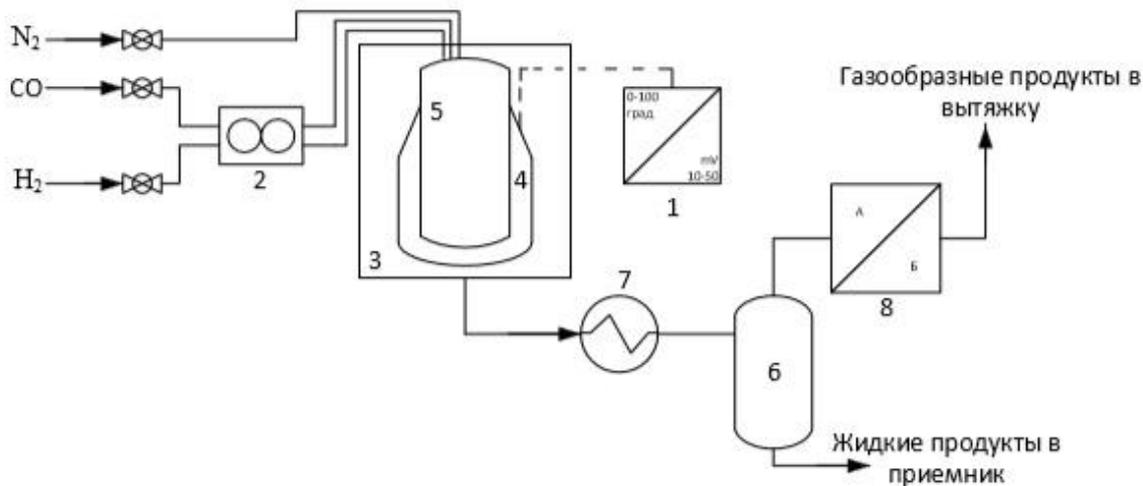


Рис. 1 Схема каталитической установки: 1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – холодильник, 8 – хроматографический комплекс

Объем загружаемого катализатора составлял 10 см<sup>3</sup>, суммарный расход реагентов – 300 мл/мин. Все опыты проводились под давлением 13,5 бар. Для проведения исследования использовалось соотношение реагентов Н<sub>2</sub>:СО = 2:1. Газообразные продукты синтеза анализировались непосредственно во время проведения опытов на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000». Жидкие продукты синтеза отбирались и хранились в морозильной камере для их анализа по ГОСТ Р 52714-2007 «Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии».

При обработке результатов экспериментальных исследований было выявлено, что рабочая температура для данного порошка находится в температурном интервале 320–370 °С [2]. Общая степень конверсии пропорционально растет с повышением температуры, и достигает своего максимума 10,67% при 370°С. С дальнейшим повышением температуры, порошок ведет себя не стабильно. Увеличение температуры приводит не только к росту общей степени конверсии, но и к увеличению концентрации побочного продукта синтеза – углекислого газа и метана, рисунк 2.