

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКЕ УЗБЕКИСТОН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 665.5.046.2

ДЖАББОРОВ ФАРХОД ХАСАНОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ФАКЕЛЬНЫХ
ГАЗОВ МУБОРЕКЕСКОГО ГАЗОПЕРЕРАБОТИВАЮЩЕГО
ЗАВОДА**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА

на соискание ученой степени магистра по специальности
5A5321303 – машины и аппараты нефти и газа

Научный руководитель:

к.х.н., доц. Каримов К.Г.

Работа рассмотрена и допущена
к защите на заседании кафедры
«Химическая технология переработки
нефти и газа».

Протокол № ____ « ____ » ____ 2013г.

Зав. кафедры

к.х.н. Зиядуллаев О.Э.

Допущен к защите

« ____ » ____ 2013г.

Зав. отдела магистратуры

к.т.н. доц. Мухамедов К.Г.

ТАШКЕНТ -2013

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Факельные установки—источник загрязнения атмосферы.....	7
1.2. Источники и состав факельных газов.....	11
1.3. Способы утилизации факельных газов.....	15
1.3.1. Утилизация факельных газов на катализаторе.....	15
1.3.2. Утилизация факельных газовых выбросов.....	16
1.3.3. Утилизация попутного нефтяного газа.....	18
1.4. Существующие технологии утилизации.....	20
1.4.1. Струйно-компрессорные установки для утилизации факельных, попутных нефтяных и других низконапорных газов.....	21
1.4.2. Возврат факельного газа на производство FGRU (flare gas recovery system).....	23
ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1. Физико-химические свойства компонентов факельных газов.....	26
2.2. Окисление углеводородов.....	30
2.2.1. Окисление легких парафинов.....	31
2.3. Применение кислородсодержащих добавок бензинов	50
ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	
3.1. Использование продуктов окисления в качестве добавок к топливу.....	65
3.2. Рекомендуемая технология переработки факельных газов.....	72
3.3. Подбор оптимальных условий окисления факельных газов с целью получения продуктов нужного состава.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	77
ЛИТЕРАТУРА	81
ПРИЛОЖЕНИЕ	87

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня мы можем сами, без посредничества других стран, представить, чем богат наш действительно прекрасный и уникальный край...Наше стремление к интеграции в мировое сообщество, наша открытость внешнему миру дают прекрасные возможности для использования этих ресурсов. [1]

На заседании Кабинета Министров, посвящённом основным итогам 2011 года и приоритетным направлениям социально-экономического развития Узбекистана на 2012 год Президент Республики Узбекистан Ислам Каримовна повестке дня подвёл итоги за 2011 год и установил важнейшие приоритеты экономической программы на 2012 год.[2]

Газоперерабатывающая отрасль Узбекистана развивается в направлении углубленной переработки нефти и газа с извлечением таких ценных компонентов, как этан, пропан, бутан и газовый конденсат, которые являются источниками производства малотоксичных моторных топлив, развития нефтехимической промышленности, расширения производства хладагентов и т.п .

Извлеченный газовый конденсат используется в качестве сырья при получении бензина, авиакеросина, дизельного и печного топлива; пропан-бутановая смесь применяется в качестве топлива для автомобилей и как хладагент; этан используется для получения полиэтилена. Дальнейшее расширение переработки этих компонентов является основой для развития нефтехимии в республике.

В республике имеются три основных газоперерабатывающих комплекса: Мубарекский газоперерабатывающий завод, газоочистительные установки предприятия «Шуртаннефтегаз» и Шуртанский газохимический комплекс.

Постоянно, со всех установок нефте- и газоперерабатывающих заводов сбрасываются на факельные хозяйства предприятий газообразные углеводороды, а также попутные нефтяные газы, где эти газы сжигаются, загрязняя атмосферу, окружающую среду. Такая ситуация имеет место во всем мире.

Суточный объем сбросов на факела при нормальных режимах работы установок МГПЗ - 2,2 млн. м³сутки.

Сжигание попутного газа на факельных установках приводит к значительным потерям ценного химического сырья. По оценкам Минпромэнерго, в 2004 году в составе попутного газа на факельных установках было сожжено 7,1 млн тонн этана, 4,1 млн тонн пропана, 2,6 млн тонн бутана, 13 млн м³ гелия.

Рациональное использование легких углеводородов природного газа, попутного нефтяного газа, факельных газов и пр., в первую очередь метана — глобальная задача. В настоящее время примерно 5% природного газа (ПГ) перерабатывается в ценные химические продукты, остальное используется как топливо. Из метана (основного компонента ПГ) и легких алканов, входящих в ПГ, можно получать разнообразные ценные продукты. Во всем мире отмечается нарастание проблем, связанных с использованием нефтяного сырья, что ставит задачу переориентации производства продуктов нефтехимии на альтернативное нефти сырьё.

Актуальность работы. В нашей республике создание производства продуктов нефтехимии из газового сырья и использование факельных газов является актуальной проблемой, поскольку имеется обширная сырьевая база для этого процесса. Кроме того, химическая переработка природного и попутных газов решит проблемы ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Эти задачи во многом связаны с проблемами, которые касаются всех и являются прерогативой, как вопросы

безопасности, в первую очередь государства. В конечном итоге, сохранение окружающей среды - это улучшение качества жизни.

В этой связи исследования вышеуказанной проблемы и поиск способов утилизации факельных газов является актуальной проблемой требующей безотлагательного решения. Необходима разработка технологию очистки факельных сбросов для дальнейшего использования их на производстве и в качестве топливного газа.

Известно, что добываемый попутный нефтяной газ обычно включает в качестве примесей совокупно или в отдельности соединения H_2S , NO_2 , CO_2 , CH_4 и другие, которые при сгорании газа в промышленных или бытовых установках образуют ряд вредных и токсичных соединений, попадающих в атмосферу с газовыми выбросами и оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Поступающие в окружающую среду продукты сгорания попутного нефтяного газа представляют собой потенциальную угрозу нормальному функционированию человеческого организма на физиологическом уровне.

Степень изученности проблемы. Анализ и оценка отечественных и зарубежных литературных источников, патентной информации свидетельствует о том, что исследования и практические разработки, посвященные утилизацию факельных газов далеки от совершенства. Кроме того, существующие рекомендации, не обеспечивают рациональной решение проблемы.

Цель и задачи исследования. Поиск способов использования факельных газов, сокращение количества газообразных выбросов через факельную систему, уменьшение загрязнения окружающей среды.

Известно, что добываемый попутный нефтяной газ выбрасываемый на факельную систему состоит в основном из газообразных углеводородов и обычно включает в качестве примесей совокупно или в отдельности соединения H_2S , NO_2 , CO_2 , и другие, которые при сгорании газа в

промышленных или бытовых установках образуют ряд вредных и токсичных соединений, попадающих в атмосферу с газовыми выбросами и оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Известно также, что легкие газообразные углеводороды при окислении образуют смесь кислородсодержащих соединений, т.е. оксигенатов, которые могут быть компонентом топлив или октаноповышающей добавкой к бензину. Решение этих задач должно способствовать утилизации огромного количества сжигаемого углеводородного газа, оздоровлению окружающей среды.

Научная новизна данной работы заключается в том, что впервые используется продукты окисления углеводородсодержащих факельных газов в качестве октаноповышающей и стабилизирующей добавки к бензину.

Практическая значимость результатов исследования. Использование продуктов окисления факельных газов в качестве добавок к бензину экономит расход бензина, сокращает вредных выбросов в окружающую среду, благодаря наличию кислорода в продуктах окисления, способствует более полному сгоранию топлива.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения (основные выводы), списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 71 страницах компьютерного текста, включает 13 таблиц и 1 рисунок. Список использованной литературы состоит из 63 наименований

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1. Факельные установки - источник загрязнения атмосферы.

На многих НПЗ эксплуатируются факельные установки для сжигания газовых выбросов, эколого-экономическое использование которых нецелесообразно [14]. Обычно к газовым выбросам относятся некондиционные газовые смеси, в состав которых входят углеводороды, водород, окись углерода и другие газы, образующиеся при пуске производства, аварийных остановках и нарушениях технологического режима. Количество и состав сбрасываемых на одну факельную установку горючих и токсичных газов могут быть весьма различными [59]. Сбросы токсичных веществ также направляют на факельные установки. При сбросах без сжигания даже небольших количеств таких газов могут создаваться недопустимые санитарные условия и близлежащей зоне, например, при сбросе через трубу высотой 33 м газов, содержащих 10 мг/м³ окиси углерода радиус опасной зоны составит.

Постоянно сбрасываемые горючие и горючеготоксичные газы и пары (из технологического оборудования и коммуникаций, а также сдвиги из предохранительных клапанов и других предохранительных устройств) направляют на сжигание в факельную установку, если эти сбросы невозможно использовать в качестве топлива в специальных печах или котельных установках. Кроме того, на факел направляют также горючий и горючеготоксичные газы и пары в аварийных случаях; в период пуска оборудования в работу, при остановках оборудования на ремонт и наладке технологического режима (периодические сбросы) [31,32].

Требования к факельным установкам

К факельным установкам предъявляют следующие требования:

- полнота сжигания, исключающая образования альдегидов, кислот и других вредных промежуточных продуктов;
- сжигание, исключающее образование дыма и сажи;

- устойчивость факела при изменении расхода и состава сбрасываемых газов;
- безопасное воспламенение;
- отсутствие яркого свечения;
- бесшумность.

Классификация факельных установок

Факельные установки могут быть в составе отдельного производства, цеха или технологической установки или в составе всего предприятия.

По этому признаку их можно разделить на цеховые и объединенные факельные установки предприятия. На общезаводские факельные установки сбросные газы поступают от нескольких цехов. Составы этих сбросов должны быть примерно одинаковыми и не должны содержать компоненты, взаимодействующие один с другим. Например, недопустимо смешение двух сбрасываемых газов, один из которых содержит двуокись углерода, а другой аммиак, так как в этом случае в трубопроводе будет откладываться двууглекислый аммоний [33,34,45].

По месту расположения факельной горелки факельные установки разделяют на висотные и наземные. В висотных факельных установках факельная горелка расположена в верхней части факельной трубы; продукты сгорания поступают сразу в атмосферу. В наземных установках горелка расположена на небольшом расстоянии от земли, а продукты сгорания отводятся в атмосферу через дымовую трубу [56].

При выборе типа факельной установки следует учитывать возможное токсичное действие сбрасываемых газов. Газы, которые уже при незначительной концентрации представляют опасность (например, сероводород, окись углерода, нитрозные отработанные газы и др.) нужно сжигать в висотных установках, позволяющих при погасании пламени и течение короткого времени безопасно отводить их в атмосферу. Особые меры безопасности требуется принимать при сжигании углеводородов в

наземные факельных установках. В этом случае факельную горелку устанавливают в чашу высотой около 2 м и организуют постоянный контроль состава содержащегося в ней газа, чтобы предотвратить вытекание углеводородов в окружающую среду. Для исключения опасности воспламенения газов и паров, выделяющихся из предохранительных клапанов и технологических установок, а также вредного воздействия на персонал теплового излучения пламени вокруг факельных установок предусматривают свободную зону. Обычно для наземных факельных установок требуется свободная зона радиусом не менее 50 м, а для высотных — радиусом 30-40 м. [77]. Высотные факельные установки можно разделить на средние (4-25 м) и высокие (> 25 м). В некоторых факельных установках высота факельной трубы составляет 80-120 м.

В практике эксплуатации НПЗ применяют следующие установки:

- низкого давления - для обслуживания цехов и установок, работающих под давлением до 0,2 МПа;
- высокого давления - для обслуживания цехов и установок, работающих под давлением выше 0,2 МПа;
- локально-аварийные - для обслуживания установок, работающих под низким давлением, исключают прием газов в газгольдер, а также для сжигания сбрасываемых агрессивных газов [18].

На большинстве нефтеперерабатывающих предприятий действуют одновременно факельные установки низкого и высокого давления. Факельные установки низкого давления практически обслуживают установки дегидрирования углеводородов и аварийных случаях. Следовательно, они играют роль локальных аварийных факельных установок.

Газы, сбрасываемые в факельные установки предприятия, могут сильно различаться по молекулярной массе, температуре, давлению и содержанию

воды. Поэтому целесообразно отделять холодные сухие пары (обычно под высоким давлением) от более теплых влажосодержащих паров низкого давления для предотвращения обледенения и закупорки разгрузочных трубопроводов.

Сухая факельная установка предназначена для работы с сухими парами углеводородов молекулярной массой менее $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ при температурах ниже 0°C . Главный коллектор такой установки оканчивается сепаратором, который оборудован испарителем. Испаритель служит для удаления жидкости, которая может скапливаться в сепараторе при пуске установки. В качестве сепаратора используют горизонтальный сосуд с впускным и выпускным патрубками в верхней части, в которой происходит сбор и отделение содержащейся в парах жидкости перед их поступлением в факельную систему. Он служит также в качестве емкости для быстрого опорожнения жидкостных дренажных коллекторов [46].

Мокрая факельная установка предназначена для работы с горячими газами, содержащими водяные пары, а также тяжелые углеводороды. Эта факельная установка оканчивается отдельным сепаратором, который должен быть оборудован откачивающим устройством автоматического или ручного действия для удаления жидкости, конденсируемой из паров.

Коллекторы факельных установок должны иметь постоянный уклон в сторону сепаратора без ловушек или карманов, в которых может скапливаться жидкость. Если установка ловушек неизбежна, то в каждой низкой точке необходимо установить сепараторный горшок [79].

Факельные установки могут быть периодического действия к постоянно действующими. При периодической работе факельной установки отдельные периоды могут составлять несколько суток и более.

По месту расположения факельные установки делятся на отдельно стоящие (на расстоянии десятков или сотен метров от сооружений и техно-

логических аппаратов) и размещенных на технологических установках, аппаратах или вблизи.

К последней группе относятся периодически действующие цеховые факельные установки. Дополнительные затраты на коммуникации для отдельно стоящих факельных установок экономически оправданы только в условиях их постоянной эксплуатации. Преимуществом отдельно стоящих факельных установок является их меньшая высота и меньшая вероятность повреждения основного технологического оборудования при аварии на факельной установке [17].

При выборе места расположения факельной установки следует учитывать три основные опасности: радиационно-тепловое воздействие пламени на персонал и оборудование; искрообразование; возможность воспламенения отдельных очагов взрывоопасных смесей с воздухом, образовавшихся при утечке горючих газов.[19].

1.2. Источники и состав факельных газов

На Мубарекском газоперерабатывающем заводе перерабатывается 200000 м³/ч из них 332 м³/ч уходит на факельные система.

Кроме того, исходя из опыта эксплуатации УПБС-3, применение турбодетандерного агрегата проектируется на Мубарекском ГПЗ при реализации проекта переработки природного и факельных (попутные, выветривания, стабилизации и деэтанзации) газов месторождения Кокдумалак (4млрд.м³/год) с производством сжиженного углеводородного газа и газового конденсата. Газы месторождения Кокдумалак характеризуются высоким содержанием пропан-бутановых фракций и имеют следующий состав (%об.): в факельных газах после компримирования (P=5,7 МПа) CH₄ =78,90; C₂H₆=9,45; C₃H₈=3,50; i-C₄H₁₀=0,43;n-C₄H₁₀= 1,26; C₃=1,57; H₂S=0.09; N₂=0,99; CO₂=3,81; в свободном газе с УКПГ (P=5,7 МПа, T=380-410°С CH₄=89,81; C₂H₆=3,41;

$C_3H_8=1,80$; $i-C_4H_{10}=0,20$; $n-C_4H_{10}=0,44$; $C_{5+6} =0,31$; $H_2S = 0,08$; $N_2 = 0,97$; $CO_2= 2,98$.

Потенциал C_3+C_4 в свободном газе месторождения Кокдумалак составляет около 2,3-2,4% об.; попутные нефтяные газы и газы выветривания, стабилизации и деэтанзации с установок подготовки газового конденсата, имеющие относительно низкие давления и сжигаемые в настоящее время на факелах, содержат C_3+C_4 от 2,3 до 5 % об.[11]

Примерный состав газов, сжигаемых на факелах высокого (ВД) и низкого (НД) давлений, приведен ниже:

Высокий процент содержания углеводородов $C_3—C_6$ (80%) в факельном газе подтверждает целесообразность переработки его на ГФУ.

При нормальной работе завода, оборудованного факельным хозяйством, горение факела должно ограничиваться горением запальной свечи. Высокий сброс на факел объясняется нарушением режима работы технологических объектов, неисправностью оборудования и предохранительных клапанов.

Аварийные же ситуации, при которых происходят залповые сбросы, как показала статистика, происходят не чаще 1 раза в 2—3 года и продолжительностью 15—30 мин и не определяют объем годового выброса газов на факел. Чем лучше организована служба наблюдения за работой факельной системы и ремонтом оборудования и строже соблюдается режим работы аппаратов и машин, тем меньше сброс газов и паров нефтепродуктов на факел, а при быстром выявлении причин и места потерь он будет минимальным. Повышение объема сбрасываемого газа и изменения его состава и плотности (или других "регистрируемых параметров)—это сигнал для выявления причин [25].

Состав факельных газов

Таблица 1.2.1.

Компоненты. %(масс.)	Факел ВД	Факел ВН с установок 43-102	Факел ВН с ус- тановок 1-А/1-М
H ₂ S	4,6	0,25	1,1
H ₂	0,8	0,21	4,6
CH ₄	3,6	4,1	4,1
∑ C ₃	20	5,5	8,
C ₃ H ₆	2,5	8,03	14,4
C ₃ H ₈	24,3	13,5	8,2
C ₄ H ₈	1,6	9	16,5
C ₄ H ₁₀	27	30,5	15,4
∑C ₅	15,1	22,61	19,1
∑C ₆ и выше	0,5	6,3	8,6

Однако на большинстве заводов подобные анализы проводятся редко, что и является одной из причин повышенных потерь продуктов на факелах.[21]

Суточных объем сбросов на факела при нормальных режимах работы установок МГПЗ - 2,2 млн. м³сутки.

Необходима разработка технологию очистки факельных сбросов для дальнейшего использования их на производстве в качестве топливного газа.

Сбросы на факел с установок УДП «Мубарекский ГПЗ»

а) Источник - разделители УНТС

Расход 0,008 тыс. м³/ч .

Компонентный состав, % об.

Таблица 1.2.2.

C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆	N ₂	CO ₂	H ₂ S
92,24	3,06	0,66	0,11	0,15	0,05	0,05	0,08	0,40	1,20	0,00

б) Источник узла десорбции установок сероочистки малосернистого газа

Расход 75,5 тыс. м³/ч.

Компонентный состав, % об.

Таблица 1.2.3.

H ₂ S	CO ₂	CH
2-4	94-96	0,0-4,0

в) Источник экспанзеры установок сероочистки

Расход 3,1 тыс. м³/ч

Компонентный состав, % об

Таблица 1.2.4.

Высокосернистый газ				Малосернистый газ			
H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	CH	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O	CH
до 4,0	до 14,1	до 1,0	80,9	до 0,03	до 0,14	до 0,83	99,0

г) Источник установка стабилизации конденсата (газы дегазации)

Расход 0,3 тыс. м³/ч

Компонентный состав, % об.

Таблица 1.2.5.

C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄
65,45	24,32	8,93	0,58	0,72

Сокращение выбросов на факел, предусмотренных проектами установок МГПЗ, возможно только при условии применения новых технологий.

1.3 Способы утилизации факельных газов

1.3.1. Утилизация факельных газов на катализаторе.

Механизм действия факельного выброса основан на дальнотойности свободной затопленной струи и эжекционном вовлечении этой струей окружающего воздуха. Одним из наиболее характерных примеров факельных выбросов могут служить организованные и аварийные выбросы природного газа на газоперекачивающих компрессорных станциях нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), газораспределительных станциях (ГРС) или газораспределительных пунктах (ГРП) тепловых электрических станций (ТЭС). По сложившейся практике градообразования промышленные объекты транспорта природного газа и ТЭС, для которых характерны факельные выбросы, находятся в черте или вблизи населенных пунктов. Основными вредными последствиями воздействия газовых выбросов на человека при факельном выбросе природного газа являются различные степени удушья (от сонливости и головокружения до летального исхода). Предлагаемый процесс предназначен для переработки отходящих углеводородных газов (C_2-C_6), сжигаемых на факелах. Процесс обеспечивает переработку газов, содержащих вредные примеси кислорода, азота и сернистых соединений. В процессе переработки углеводородных газов получают топливный газ (метан) или технический водород. Процесс обеспечивает решение экологических проблем и использование газовых выбросов. Процесс утилизации факельных газов нефтеперерабатывающих предприятий и нефтепромыслов включает следующие технологические стадии: каталитическая очистка от примесей кислород-, азот- и серосодержащих соединений (при необходимости) каталитическая низкотемпературная конверсия углеводородов в метан (топливный газ) с

выходом конечного продукта 98–99% об. каталитическая высокотемпературная конверсия метана с получением водорода и оксида углерода каталитическое метанирование оксида углерода мембранное или короткоцикловое разделение водорода и метана получение технического водорода и метана. Предлагаемый процесс обеспечивает повышение технико-экономических показателей нефтеперерабатывающих предприятий и нефтепромыслов и улучшение экологической обстановки в регионе в целом.

1.3.2 Утилизация факельных газовых выбросов

Специфика добычи попутного газа заключается в том, что он (как и следует из названия) является побочным продуктом нефтедобычи. Потери попутного нефтяного газа связаны с неподготовленностью инфраструктуры для его сбора, подготовки, транспортировки и подготовки, отсутствием потребителя. В этом случае газ просто сжигается на факелах. Известно, что добываемый попутный нефтяной газ обычно включает в качестве примесей совокупно или в отдельности соединения H_2S , NO_2 , CO_2 , CH_4 и другие, которые при сгорании газа в промышленных или бытовых установках образуют ряд вредных и токсичных соединений, попадающих в атмосферу с газовыми выбросами и оказывающих негативное воздействие на окружающую среду. Поступающие в окружающую среду продукты сгорания попутного нефтяного газа представляют собой потенциальную угрозу нормальному функционированию человеческого организма на физиологическом уровне.

Заболеваемость населения по многим классам болезней выше общестатистических показателей (очень высоки показатели по болезням органов дыхания). По ряду заболеваний (новообразования, болезни нервной системы и органов чувств и пр.) наблюдается тенденция к росту. Очень опасны воздействия, последствия которых выявляются не сразу. Таковыми являются влияние загрязняющих веществ на способность людей к зачатию

и вынашиванию детей, развитие наследственных патологий, ослабление иммунной системы, рост числа онкологических заболеваний. Для уменьшения этого нежелательного воздействия на окружающую среду природный газ до сжигания предварительно очищают от упомянутых примесей либо ведут обработку уже отработанных газовых выбросов перед выводом их в атмосферу.[56]

Необходимость утилизации газовых выбросов с помощью методов, отличающихся от простого сжигания газовых выбросов в факелах, заключается в следующем:

1. Сжигание газовых выбросов в факелах и его выброс в атмосферу потенциально опасны для здоровья, так как в результате сжигания газа в воздухе образуются токсичные вещества, которые абсорбируются растениями и могут попасть в пищевую цепь.

2. В экологическом отношении сжигание газовых выбросов имеет такие последствия, как глобальное потепление, кислотные осадки и изменение климата. Газовые выбросы диоксида углерода и факельных газов способствуют усилению парникового эффекта и глобальному потеплению.

3. Затрачиваются ценные невозобновляемые ресурсы.[34]

Перспективен процесс каталитической утилизации газовых выбросов, предназначен для переработки отходящих углеводородных газов ($C_2 - C_6$), сжигаемых на факелах. Процесс обеспечивает переработку газовых выбросов, содержащих вредные примеси кислорода, азота и сернистых соединений. В процессе переработки углеводородных газовых выбросов получают топливный газ (метан) или технический водород.

Процесс каталитической утилизации факельных газовых выбросов обеспечивает решение экологических проблем и коммерческое использование переработанных газовых выбросов. Процесс утилизации факельных газов нефтеперерабатывающих предприятий и нефтепромыслов включает следующие технологические стадии (рис. 1):

- каталитическая очистка газовых выбросов от примесей кислород-, азот- и серосодержащих соединений (при необходимости);
- каталитическая низкотемпературная конверсия углеводородов в метан (топливный газ) с выходом конечного продукта 98 - 99%;
- каталитическая высокотемпературная конверсия метана с получением водорода и оксида углерода;
- каталитическое метанирование оксида углерода;
- мембранное или короткоцикловое разделение водорода и метана.

В зависимости от конкретных условий и предъявляемых требований технология процесса каталитической утилизации факельных газовых выбросов может быть разработана по вариантам:

- получение только метана из газовых выбросов (топливного газа);
- получение технического водорода и метана из газовых выбросов.

Предлагаемый процесс каталитической утилизации газовых выбросов, обеспечивает повышение технико-экономических показателей нефтеперерабатывающих предприятий и нефтепромыслов и улучшение экологической обстановки в регионе в целом.

1.3.3. Утилизация попутного нефтяного газа

Нефтяной попутный газ – побочный продукт при сепарации нефти перед отправкой ее в нефтепроводы. Состав его неоднороден – метан (58-80%), этан (5-15%), пропан (6-12%), бутан (2-6%), пентан (1-2%), углекислый газ (0,26%), азот (0,62%), а также жидкие и твердые примеси. Именно эта неоднородность и наличие примесей не позволяет с легкостью его транспортировать (быстрый выход из строя газопровода) и использовать в качестве готового топлива (снижение КПД и времени жизни установок).

Согласно официальным данным, до недавнего времени первое место по объемам сжигаемого ПНГ занимала Нигерия (24,1 млрд. м³ в год). На втором находилась Россия (14,9 млрд. м³ в год). Далее шли Иран (13,3

млрд. м³ в год), Ирак (8,6 млрд. м³ в год) и Ангола (5,4 млрд. м³ в год). С одной стороны, сжигание НПГ в факелах дает около 1% всех мировых выбросов парникового углекислого газа. С другой, - это уничтожение ценных невозобновляемых природных ресурсов.

Возможно несколько направлений полезного использования непосредственно попутного нефтяного газа (т.е. без предварительного сжатия).

1. Энергетическое Это направление доминирует, потому что энергетическое производство имеет практически неограниченный рынок. Попутный нефтяной газ — топливо высококалорийное и экологически чистое. Учитывая высокую энергоемкость нефтедобычи, во всём мире существует практика его использования для выработки электроэнергии для промышленных нужд. Теплотворная способность газов нефтяных попутных колеблется от 9300 до 14000 ккал/м³. При постоянно растущих тарифах на электроэнергию и их доли в себестоимости продукции, использование попутного нефтяного газа для выработки электроэнергии можно считать экономически вполне оправданным. При электрокрекинге из метана образуется ацетилен, при конверсии метана перегретым водяным паром или СО в присутствии катализаторов - смесь СО и Н₂, применяющаяся во многих органических синтезах. Этан и пропан могут служить источником получения этилена, бутилена, ацетальдегида, других кислородсодержащих соединений. Бутан может быть использован для получения дивинила, бутиловых спиртов, метилэтилкетона и других соединений.

2. Нефтехимическое . Попутный нефтяной газ может быть переработан с получением сухого газа, подаваемого в систему магистральных трубопроводов, газового бензина, широкой фракции лёгких углеводородов и сжиженного газа для бытовых нужд. Франция является сырьём для производства целого спектра ценных продуктов нефтехимии: каучуков, пластмасс, компонентов высокооктановых бензинов и др.

3. Повторная закачка. Повторная закачка газовых выбросов в нефтяной коллектор для повышения нефтеотдачи пласта. Этот вариант заключается в повторном нагнетании отходящего газа в пласт для поддержания пластового давления при добыче. Повторная закачка газовых выбросов используется в качестве вторичного механизма, для которого необходима очистка и компримирование газа. Это требует дополнительных расходов, но в то же время продлевает срок эксплуатации нефтяного месторождения. Таким образом, газовые выбросы можно многократно использовать в течение всего периода активной эксплуатации нефтяного месторождения.

1.4. Технология утилизации факельных газов

1.4.1. Струйно-компрессорные установки для утилизации

факельных, попутных нефтяных и других низконапорных газов

Назначение: Разработанный ООО «Техновакуум» струйный компрессор (СК) предназначен для сжатия низконапорных (например, факельных или попутных нефтяных) газов, образующихся в ходе технологических процессов на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях, а также в процессе нефтегазодобычи.

Применение СК позволяет улучшить экологическую обстановку в местах расположения предприятий за счет исключения сжигания на факелах значительного количества низконапорных газов.

Принцип работы струйного компрессора. Сжимаемый низконапорный газ, например, факельный газ нефтезавода, поступает на вход струйного аппарата. Рабочая жидкость подается в струйный аппарат с помощью насоса. В качестве рабочей жидкости могут быть использованы различные жидкости, имеющиеся в технологическом процессе, которые допустимо смешивать с откачиваемым газом.

В результате процесса эжектирования в струйном аппарате парогазовая

смесь сжимается до требуемого давления. Одновременно со сжатием в струйном аппарате может происходить процесс абсорбции рабочей жидкостью паров, содержащихся в откачиваемом газе.

После струйного аппарата образовавшаяся газо-жидкостная смесь попадает в сепаратор , где происходит отделение газа от рабочей жидкости. Сжатый газ из сепаратора выводится для дальнейшей утилизации, например, направляется в топливную сеть завода. Рабочая жидкость из сепаратора подается на охлаждение в холодильник 3, после чего она поступает на прием насоса . Избыток рабочей жидкости через клапан-регулятор уровня в сепараторе отводится из установки, например, на вторичную переработку.

Целесообразно использовать в качестве рабочей жидкости технологические потоки, поступающие на дальнейшее разделение, что позволяет выделить из нее абсорбированные компоненты низконапорного газа.

В случае переменного расхода сжимаемого газа к одному сепаратору подключается несколько струйных аппаратов и насосов рабочей жидкости.

Регулирование производительности струйного компрессора производится автоматическим включением в работу (выключением из работы) насосов и струйных аппаратов. Такая схема позволяет эффективно реагировать на изменение расхода газового потока и отказаться от использования газгольдеров.

Основные преимущества струйного компрессора. По сравнению с традиционно используемыми механическими компрессорами струйные компрессоры обладают рядом преимуществ:

- значительный экономический эффект при сжатии газов, абсорбирующихся рабочей жидкостью: при сжатии парогазовых смесей существенное количество паров может быть абсорбировано рабочей

жидкостью, что позволяет увеличить выход целевых продуктов и повысить КПД струйного компрессора;

- возможность селективной очистки сжимаемых газов с помощью рабочей жидкости: в качестве рабочей жидкости может быть использован специально подобранный абсорбент (например, моноэтаноламин, диэтиленгликоль, нефтяная фракция и др.), что позволяет очищать сжимаемый газ от агрессивных и экологически опасных веществ;

- возможность сжатия взрывоопасных газов, а также газов, содержащих твердые частицы и капли жидкости: обеспечивается применением двухфазных струйных аппаратов, в которых газ сжимается холодной жидкостью;

- автоматическое регулирование в широком диапазоне производительности СК с одновременной экономией электроэнергии: обеспечивается системой управления производительностью СК, реализованной на специальных средствах АСУ ТП;

- высокий уровень взрывопожаробезопасности: обеспечивается отсутствием в струйных аппаратах контакта движущихся механических элементов со сжимаемым газом и возможностью размещения СК на открытой площадке, что позволяет исключить образование взрывоопасных смесей;

- высокий уровень эксплуатационной надежности: обусловлен использованием в СК струйных аппаратов, сепарационных емкостей, центробежных насосов, уровень надежности которых выше, чем у механических компрессоров;

- отсутствие необходимости в специально оборудованных компрессорных помещениях: оборудование СК размещается на открытой площадке, что снижает капитальные затраты.

Области применения струйного компрессора

- Сжатие, очистка и утилизация факельных газов нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических производств.

- Сжатие и утилизация попутных нефтяных газов.

- Сжатие и очистка газов коксования.
- Закачка смеси нефтяного газа с водой в пласт для повышения нефтеотдачи.

Опыт промышленного применения струйного компрессора

Установка с применением струйного компрессора достигла проектные параметры и в настоящее время находится в эксплуатации. Максимальная производительность струйного компрессора - 6000 нм³/час факельного газа, сжимаемого до давления 0.5 МПа.

В качестве рабочей жидкости струйного компрессора используется легкий коксовый газойль–сырье каталитического крекинга. Растворенные в рабочей жидкости углеводородные фракции C₃₊ факельного газа выводятся из струйного компрессора вместе с балансовым избытком рабочей жидкости на установку каталитического крекинга, где происходит их выделение.

Совмещение процессов сжатия факельного газа и абсорбции в СК позволяет получить необходимую степень очистки газов от фракции C₃₊ при их сжатии до давления 0,5-0,6 МПа в топливном коллекторе завода. В случае применения механических компрессоров такую же степень очистки факельных газов от фракции C₃₊ можно получить при сжатии факельных газов до давления 1,8-2,4 МПа и их охлаждении до 30°С. Это позволяет СК экономить электроэнергию и утилизировать из факельных газов большое количество фракции C₃₊.

1.4.2. Возврат факельного газа на производство FGRU (flare gas recovery system).

Восстановление факельных газов – процесс переработки сбрасываемых на факел газов, которые обычно сжигаются, и их подачи обратно на производство для дальнейшего использования в технологическом процессе завода, что приводит к экономии денежных средств и уменьшает выбросы

вредных веществ, что в свою очередь приводит к экономии с экологической точки зрения.

Применение: Система восстановления факельных газов FGRU объединяет следующие процессы:

- Изоляция факельного коллектора с помощью гидрозатвора, являющегося интеллектуальной собственностью Zeeco или стадийного клапана;
- Восстановление обычно сжигаемых газов;
- Удаление жидких фаз;
- Сжатие до определённого давления;
- Охлаждение газа, если требуется;
- Доставка газа на производство, где он может быть использован в качестве топливного газа.

Безопасность завода зависит от правильной интеграции Системы восстановления факельного газа с коллектором и факельной системой. Компрессор – лишь один элемент системы, где все компоненты должны быть правильно рассчитаны и изготовлены для гарантированной безопасности и надёжной работы всей системы. Имеено поэтому необходимо использовать весь экспертный опыт ZEESCO при заказе системы восстановления факельных газов.

Типовые параметры:

- Производительность от 0 до 11 100 нм³/час;
- Диапазон давлений от 0 до 20.7 Бар;

Предоставляемый сервис:

- Инженерная проработка – оказываем консультации по возможности использования системы FGRU на конкретном производстве. Наши инженеры порекомендуют размер системы, компрессорную технологию и дополнительное оборудование. Будет выполнена оценка стоимости и срока

окупаемости системы для принятия решения о необходимости строительстве системы с экономической точки зрения;

Систем восстановления факельных газов. Мы можем оценить существующие факельные системы по производительности сбросов, рассчитать Систему восстановления газов, спроектировать гидрозатвор и рекомендовать как правильно интегрировать оборудование и систему управления для конкретного применения. Пусть наш опыт в области восстановления факельных газов работает на вас.

ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-химические свойства компонентов факельных газов

К рассматриваемой группе соединений обычно относят насыщенные углеводороды, имеющие 1—4 атома углерода в молекуле. Основанием для этого является наличие некоторых общих физико-химических и химических свойств:

1) при нормальных условиях (атмосферное давление, близкая к комнатной температура) они являются газами; при этом только для метана критическая температура существенно ниже комнатной (около-82,1°С), а C_2 - C_4 алканы могут конденсироваться при комнатной температуре при повышении давления;

2) эти соединения обладают наиболее низким сродством к веществам других классов (отсюда их другое название—парафины), что наряду с другими факторами определяет их относительно высокую распространенность в природе—на являются основными компонентами природного и попутного нефтяного газов;

3) из-за низкого сродства к другим веществам на слабо растворимы во многих жидкостях, причем не только в полярных (например, в воде); их растворимость при атмосферном давлении относительно низка даже в жидких углеводородах, что определяет способность нефти к дегазации и существование попутных газов как таковых;

4) реакционная способность на более низка по сравнению со всеми другими органическими соединениями; важно и то, что число типов реакций, в которые могут вступать эти соединения, также минимально.

Совокупность приведенных факторов приводит к тому, что, являясь весьма распространенными в природе, эти соединения до сих пор по-настоящему не вовлечены в практическое использование в качестве технологического сырья, в отличие, например, от их ближайших гомологов— углеводородов нефти, имеющих гораздо более высокую

реакционную способность. Подавляющая часть добываемых алканов **СГС4** используется в качестве топлива, а значительная доля просто безвозвратно теряется (в том числе сжигается в факелах) при добыче, транспортировке потребителям и переработке.

Причина столь неблагоприятного положения — низкая реакционная способность, особенно в сравнении с соединениями, которые можно было бы получать из низших алканов, например, в процессах их парциального окисления. Это определяет низкую селективность по целевым продуктам при степенях превращения, которые могут представлять практический интерес. В итоге максимально достижимые выходы таких продуктов, как спирты, альдегиды, органические кислоты не превышают, как правило, единиц процентов. Тем не менее, в течение нескольких десятилетий процессы окисления низших алканов являются традиционными объектами исследования в химической кинетике. Имеется обширная литература — как по гомогенным газофазным процессам, так и по каталитическим реакциям этого класса. Написаны десятки монографий и обзорных статей, посвященных этой тематике. Не перечисляя все установленные факты и обобщения, сформулируем лишь краткое резюме, относящееся к некаталитическим реакциям окисления C_1 - C_4 алканов.[8].

Водород (H_2). Бесцветный нетоксичный газ без вкуса и запаха, масса 1 м^3 которого равна $0,09\text{ кг}$. Он в $14,5$ раза легче воздуха. Удельная теплота сгорания водорода составляет: высшая $-12\ 750\text{ кДж/м}^3$, $33\ 850\text{ ккал/кг}$ и 68260 ккал/моль ; низшая - соответственно 10800 кДж/м^3 , 28640 ккал/кг и 57740 ккал/моль и превышает на теплоту, затрачиваемую на испарение воды, образующейся при сгорании водорода; 1 м^3 водорода, сгорая в теоретически необходимом количестве воздуха, образует $2,88\text{ м}^3$ продуктов горения.

Водородно-воздушные смеси легко воспламенимы и весьма пожаро- и взрывоопасны.

Метан (CH₄). Бесцветный нетоксичный газ без запаха и вкуса. В состав метана входит 75% углерода и 25% водорода; масса 1 м³ метана равна 0,717 кг. При атмосферном давлении и температуре -162° С метан сжижается и его объем уменьшается почти в 600 раз. Поэтому сжиженный природный газ является перспективным энергоносителем для многих отраслей народного хозяйства.

Вследствие содержания в метане 25% водорода (по массе) имеется большое различие между его высшей и низшей удельной теплотой сгорания. Высшая удельная теплота сгорания метана составляет 39820 кДж/м³, 13 200 ккал/кг и 212 860 ккал/моль; низшая - соответственно 35880 кДж/м³, 11 957 ккал/кг и 191 820 ккал/моль.

Содержание метана в природных газах достигает 98%, поэтому его свойства практически полностью определяют свойства природных газов.

Природные и попутные газы, состоящие в основном из метана, представляют собой не только высококалорийное топливо, но ценное сырье для химической промышленности.

Метан обладает сравнительно низкой реакционной способностью. Это объясняется тем, что на разрыв четырех связей С-Н в молекуле метана требуется большая затрата энергии. Кроме метана в горючих газах могут содержаться этан С₂Н₆, пропан С₃Н₈, бутан С₄Н₁₀ и др.

Углеводороды метанового ряда имеют общую формулу С_nН_{2n+2}, где n — углеродное число, равное 1 для метана, 2 для этана и 3 для пропана. С увеличением числа атомов в молекуле тяжелых углеводородов возрастают ее плотность и удельная теплота сгорания.

Оксид углерода (CO). Бесцветный газ без запаха и вкуса, масса 1 м³ которого составляет 1,25 кг; удельная теплота сгорания 13 250 кДж/м³, 2413 ккал/кг или 67590 ккал/моль. Увеличение содержания оксида углерода за счет снижения балласта (СО₂ + N₂) резко повышает удельную теплоту сгорания и температуру горения низкокалорийных газов. В

высококалорийных газах, содержащих метан и другие углеводороды, увеличение процентного содержания оксида углерода понижает удельную теплоту сгорания газа. При этом образуется $2,88 \text{ м}^3$ продуктов горения. Вследствие малого их объема на каждый кубический метр оксида углерода приходится больше теплоты, чем на 1 м^3 продуктов горения углеводородов.

Оксид углерода легко вступает в соединение с гемоглобином крови. При содержании в воздухе $0,04\%$ CO примерно 30% гемоглобина крови вступает в химическое соединение с оксидом углерода, при $0,1\%$ CO - 50% , при $0,4\%$ -более 80% . Оксид углерода относится к высокотоксичным газам, и находясь в помещении, воздух которого содержит $0,2\%$ CO, в течение одного часа вредно для организма, а при содержании $0,5\%$ CO находясь в помещении даже в течение нескольких минут опасно для жизни.

В негорючую часть газообразного топлива входят азот, углекислый газ и кислород.

Азот (N_2). Бесцветный газ без запаха и вкуса. Плотность азота равна $1,25 \text{ г/м}^3$. Атомы азота соединены между собой в молекуле тройной связью $\text{N} = \text{N}$ на разрыв которой расходуется $170,2$ тыс. ккал/моль теплоты. Азот практически не реагирует с кислородом, поэтому при расчетах процесса горения его рассматривают как инертный газ. Содержание азота в различных газах колеблется в значительных пределах.

Углекислый газ (CO_2). Бесцветный газ, тяжелый, малореакционный при низких температурах. Имеет слегка кисловатый запах и вкус. Концентрация CO_2 в воздухе в пределах $4-5\%$ приводит к сильному раздражению органов дыхания, а в пределах 10% вызывает сильное отравление.

Плотность CO_2 составляет $1,98 \text{ г/м}^3$. Углекислый газ тяжелее воздуха в $1,53$ раза, при температуре $- 20^\circ \text{ C}$ и давления $5,8 \text{ МПа}$ (58 кгс/см^2) он

превращается в жидкость, которую можно перевозить в стальных баллонах. При сильном охлаждении CO_2 застывает в белую снегообразную массу. Твердый CO_2 , или сухой лед, широко используется для хранения скоропортящихся продуктов и в других целях.

Кислород (O_2). Газ без запаха, цвета и вкуса. Плотность его составляет $1,43 \text{ г/м}^3$. Присутствие кислорода в газе понижает удельную теплоту сгорания и делает газ взрывоопасным. Поэтому содержание кислорода в газе не должно быть более 1% от объема.

Сероводород (H_2S). Бесцветный газ с сильным запахом, напоминающим запах тухлых яиц, обладает высокой токсичностью. Масса 1 м^3 сероводорода равна 1,54 кг. Сероводород, действуя на металлы, образует сульфиды. Он оказывает сильное корродирующее воздействие на газопроводы, особенно при одновременном присутствии в газе H_2S , H_2O и O_2 . При сжигании сероводород образует сернистый газ, вредный для здоровья и оказывающий коррозионное воздействие на металлические поверхности. Содержание сероводорода в газе не должно превышать 2 г на 100 м^3 газа.

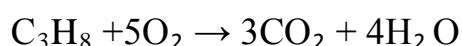
2.2.Окисление парафиновых углеводородов

Процессы окисления. Процессы окисления органических веществ занимают очень важное место в промышленности органического и нефтехимического синтеза, так как позволяют получить большое количество кислородосодержащих соединений, являющихся промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями, мономерами и исходными веществами для производства полимерных материалов, пластификаторов и т.д. [5]

Доступность и низкая стоимость большинства окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха, определяют более высокую экономичность синтеза некоторых продуктов методами окисления по сравнению с другими возможными методами их

производства. К реакциям окисления способны все классы углеводородов и многие их производные.

Классификация реакций окисления. В органической химии и технологии процессами окисления считают превращения веществ под действием тех или иных окислительных агентов. Окисление может быть полным или неполным. Под полным окислением понимают сгорание веществ с образованием диоксида углерода и воды:



В органическом синтезе полное окисление является нежелательным побочным процессом. Для синтеза важны лишь реакции неполного окисления, которые можно разделить на три главные группы.

1) Окисление без разрыва углеродной цепи, когда число атомов углерода остаётся таким же, как в исходном соединении.

2) Деструктивное окисление, протекающее с расщеплением углерод-углеродных связей. К нему способны углеводороды (и их производные) ряда парафинов, нафтенов, олефинов и ароматические углеводороды.

3) Окисление, сопровождающееся связыванием молекул исходных реагентов (окислительная конденсация или окислительное сочетание)

Процессы окисления проводят в жидкой или газовой фазе с использованием инициаторов или катализаторов. В качестве инициаторов процессов окисления служат ультрафиолетовый свет, органические гидропероксиды и др.; в качестве катализаторов – металлы (Ag, Cu), оксиды металлов и их смеси (Cu_2O , V_2O_5 , $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{MoO}_3$), соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu, Pd).[4]

2.2.1. Окисление легких парафинов

В промышленности окисляют главным образом метан, пропан и бутан. Скорость окисления возрастает от метана к бутану. Трудность регулирования процесса связана с тем, что продукты окисления (спирты,

альдегиды и кетоны) окисляются легче, чем исходное сырье. Процессы окисления газообразных углеводородов можно разделить на сравнительно низкотемпературные (150—250°C) и высокотемпературные (400—600°C). В этих условиях с применением избытка углеводорода и малого времени пребывания продуктов в реакционной зоне удастся направить процесс в нужную сторону. Для преимущественного получения формальдегида в качестве катализаторов применяют соединения марганца или меди.

При окислении метана в присутствии платины или палладия получается преимущественно муравьиная кислота. Некаталитическое окисление метана при атмосферном давлении приводит в основном к образованию оксида углерода(II) через стадию образования метанола. Скорость зарождения цепей по реакции формальдегида с кислородом при 425°C на пять порядков больше, чем при реакции метана с кислородом. При 340 °C, давлении 10,6 МПа и соотношении метан : кислород 9:1 конверсия метана составляет 22%; выход метанола 17 %, формальдегида 0,75%. Образуются также диоксид углерода и вода. Преимущественное образование метанола объясняется протеканием следующих бимолекулярных реакций в объеме. При низких давлениях процесс протекает в основном на поверхности реакционного сосуда и образуется формальдегид. Окисление метана с 3—13% O₂ при 350°C, 15—20 МПа на медном или серебряном катализаторе позволяет достичь 75%-ной конверсии его в метанол (конверсия метана 5%).

В промышленной практике окисление алкаинов в газовой фазе ведут в условиях значительного избытка углеводорода без катализаторов под давлением при 330—370°C. Затем продукты окисления быстро охлаждают (закалка), впрыскивая воду. Кислородсодержащие соединения абсорбируются водой, а непрореагировавшие углеводороды возвращают в цикл окисления. Соотношение углеводорода и воздуха существенно изменяет выход целевых продуктов. Концентрация кислорода

составляет 4—5%.

Снижение температуры окисления увеличивает выход кислородсодержащих соединений, но при этом резко уменьшается скорость реакции.

Увеличение давления приводит к возрастанию скорости окисления и выхода спиртов. Время пребывания реакционной смеси в реакционной зоне 1,0—1,5с. При увеличении времени пребывания выход кислородсодержащих соединений снижается за счет более интенсивного образования диоксида углерода.

Окисление бутана и бензинов. В США получают более 100 тыс. т/год ацетальдегида окислением пропана и бутана при общем объеме производства ацетальдегида ~1млнт. Большой интерес представляют процессы окисления пропана и бутана при 150—200 °С в жидкой фазе. Окисление бутана в нашей стране в промышленных условиях осуществляют в растворе уксусной кислоты в присутствии кобальтовых или марганцевых солей (0,3 % катализатора) при 165—200 °С и 6—8 МПа при непрерывной подаче реагентов. Из 100 ч. (по массе) бутана получается около 80—100 ч. уксусной кислоты, 12,6 ч. Метилацетата, 7,6 ч. этилацетата и 6,6 ч. метилэтилкетона. В меньших количествах образуются ацетон, ацетальдегид, диацетил, бутилацетат, муравьиная кислота, метиловый, этиловый, бутиловый спирты и бифункциональные соединения. В 1956 г. Н. М. Эмануэль на примере окисления бутана показал, что с использованием газового инициирования (1 % NO₂) можно осуществить окисление ожигенных газов при температуре несколько ниже критической (153°С, давление 0,3—0,5 МПа).

Механизм образования продуктов окисления бутана определяется двумя направлениями реакции продолжения цепи: взаимодействием RCV с бутаном и распадом RCV с образованием продуктов, содержащих в молекуле меньшее число атомов углерода, чем в исходной молекуле.

Ацетальдегид сразу же окисляется до уксусной кислоты. Для пероксидного радикала возможен распад с образованием ацетальдегида, ацетона, метанола и этанола. Метилацетат и этилацетат образуются в результате этерификации соответствующих спиртов уксусной кислотой. Радикалы CH_3O - и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ - продолжают цепь, реагируя с исходным бутаном. Для получения уксусной кислоты необходим бутан чистотой 98—99 %. Наличие в бутане примеси изобутана приводит к образованию ацетона и метилацетата. Из пропана образуются ацетон и метилацетат. Введение воды в зону реакции способствует возрастанию селективности процесса по уксусной кислоте, хотя процесс и замедляется. Разработано жидкофазное окисление бензинов. Сырьем для производства низкомолекулярных карбоновых кислот могут служить фракции прямогонных бензинов и рафинатов риформинга. Окислению подвергается широкая фракция бензина, перегоняющаяся в пределах 30—115 °С, при этом до 80% сырья перегоняется до 75—80 °С. По сравнению с окислением бутана в этом процессе увеличивается выход уксусной и пропионовой кислот.[46]

При работе с газообразными парафиновыми углеводородами очень важно знать пределы их взрываемости, чтобы проводить окисление в условиях, лежащих вне этих пределов (табл. 2). Для этого необходимо применять большой избыток воздуха или углеводорода. Поскольку концентрации желаемых продуктов окисления в конечном газе будут в первом случае невелики, их выделение потребует больших затрат; во втором случае вследствие малых степеней превращения углеводорода за один проход через реактор необходимо осуществлять рециркуляцию газов. Выходы, как правило, невелики, так как образуются значительные количества окиси и двуокиси углерода[6].

Теоретически из метана можно получить лишь три продукта окисления: метанол, формальдегид и муравьиную кислоту; наиболее желаемым из них является формальдегид.

Пределы взрываемости смесей паров углеводорода с воздухом
(% объемн. углеводорода)

Таблица 2.2.1. 1 .

Углеводород	Нижний предел взрываемости	Верхний предел взрываемости
Метан	5,35	14,85
Этан	3,12	14,95
Пропан	2,37	9,05
Бутан	1,6	85,00
Пентан	1,12	8,00

Но при окислении пропана и бутана получается большое число различных кислородных соединений, разделение которых и переработка в чистые продукты требуют многих стадий. Применение давления расширяет пределы воспламенения и увеличивает опасность взрывов.

Реакции окисления низших парафиновых углеводородов изучались с научной точки зрения уже давно и часто. Так, например, Ньюитт и Хаффнер [32] нашли, что при 360° и 100 ат смесь метана и кислорода, взятая в отношении 9:1, дает 70% метанола и 0,6% формальдегида; остальное количество кислорода переходит в CO, CO₂ и воду. Большей частью окислению подвергали не чистый метан, а природный газ, содержащий также этан и пропан. Фролих и Вицевич обнаружили, что добавка этана к чистому метану сильно повышает выход метанола, а именно: почти в 2 раза по сравнению с тем количеством, которое получилось бы, если бы весь метан превратился в метанол [12]. Метан со значительными количествами этана можно с успехом окислять уже при 300—400e и 130—135 ат, в то время как для окисления чистого метана требуется при прочих равных условиях температура 520° . Благоприятно действует добавка малых количеств окислов азота в качестве переносчиков

кислорода. Бибб и Лука с [18] окисляли метан с 7% этана при 700—750° без давления в присутствии небольших количеств двуокиси азота и получили смесь метанола и формальдегида в отношении 8:1. В результате окисления этана при 100 ат и 260—270° получается смесь 2 молей этилового спирта и 1 моля метанола. Пропан окисляется легче этана. Влияние давления и процессы окисления этана, пропана и бутана обсуждались Ньюиттом [9].[6]

Окисление пропана кислородом (7,9% в смеси) при 170 ат и 350° приводит к образованию метанола, этанола, пропанола, ацетальдегида, формальдегида, ацетона, уксусной и муравьиной кислот [5].

Влияние давления на состав (в % от прореагировавшего пропана) продуктов окисления пропана воздухом (пропан:воздух = 1:3,6)

Таблица 2.2.1. 2.

Продукт	1 ат	20 ат	60 ат	100 ат
	373 °	281°	252°	250°
Альдегиды	20,5	21,8	13,5	13,7
Нормальные спирты	19,7	21,0	17,5	15,2
Изопропиловый спирт	1,3	2,8	6,2	16,0
Ацетон	0,5	4,3	12,5	7,9
Кислоты	4,3	17,0	19,0	18,9
Двуокись углерода	7,3	17,1	21,4	20,6
Окись	21,3	16,0	9,9	7,7
Пропилен	25,1	0,0	0,0	0,0
Отношение А : В	22,3	6,0	1,7	1,2

Окисление пентановых смесей (60% н-пентана и 40% изопентана) при 135 ат и 300—500° дает мало метанола и формальдегида и много

ацетальдегида, метил-этилкетона, этилового и пропиловых спиртов, а также вторичных амиловых спиртов [5].

Кислород воздуха является наиболее доступным и дешевым окислителем. Алканы очень устойчивы к действию таких сильных окислителей, как KMnO_4 и хромовая смесь. Окисление их проводят кислородом воздуха при повышенной температуре. Низшие парафины окисляются в газовой фазе ($350\text{...}400\text{ }^\circ\text{C}$), образуя смесь низших спиртов, альдегидов, кетонов и кислот. За последнее время все большее значение приобретает окисление органических соединений кислородом воздуха в присутствии катализаторов (оксиды или соли металлов с переменной валентностью: Pb, Mn, Cu и др.). Например, уксусную кислоту в промышленности получают окислением бутана.

Окисление высших парафиновых углеводородов, например гептана, изучали Видмайер и Маусс [56]. При $143\text{—}173^\circ$ и давлении до 67 ат первичными продуктами являются перекиси, разлагающиеся затем в альдегиды (ацетальдегид, пропионовый и масляный альдегиды), и другие соединения.

В случае окисления метана принципиальным затруднением является относительно высокая устойчивость этого углеводорода. Последний реагирует в таких условиях, в которых продукты его окисления термодинамически неустойчивы. Поэтому делались попытки снизить температуру процесса, применяя катализаторы, но даже в этих условиях продукты окисления настолько еще лабильны, что никаких существенных преимуществ не было достигнуто, хотя для этих целей запатентовано бесчисленное множество катализаторов.

Например, для окисления этана, или еще лучше, пропана, которые сами по себе легче окисляются, чем метан, имеет смысл применять в качестве катализаторов медь или ее окись.

Влияние давления на состав продуктов окисления бутана

Таблица 2.2.1.3.

Продукт	Количество кислорода (в % от прореагировавшего), которое пошло на образование данного продукта	
	33 ат	133 ат
Ацетон	1,4	0,7
Метанол	15,0	8,4
Этанол	2,5	6,3
Пропиловые спирты	3,2	8,9
Бутиловые	0,6	2,5
Альдегиды	6,9	15,9
Кислоты*	16,7	4,6
CO ₂	9,4	6,1
CO	3,8	9,4

* Муравьиная и уксусная кислоты образуются в отношении 1:6 .

Способность парафиновых углеводородов к окислению увеличивается с ростом молекулярного веса, что видно уже по снижению температур воспламенения углеводородов, которые приведены в табл.5 [42].

Процессы окисления низших алканов протекают по свободно-радикальному разветвленно-цепному механизму. Они осуществляются, как правило, при высоких температурах, так как, во-первых, этого требует необходимость активировать исходные молекулы алканов, а во-вторых, к росту температуры при окислении приводит его высокая экзотермичность.

Основные закономерности газофазного окисления низших алканов

В ходе процесса образуется большое число (как правило, в неравновесных концентрациях) промежуточных частиц—молекул, атомов, радикалов, принадлежащих к различным классам и обладающих гораздо

более высокой реакционной способностью по сравнению с исходными молекулами алканов. Кинетика этих процессов может быть описана в рамках сложных многостадийных схем и, с той или иной степенью точности, промоделирована с использованием современных вычислительных возможностей (как технических, так и программных); анализ возможностей и сложностей, возникающих при моделировании, см., например, в [15].

Влияние молекулярного веса на температуру воспламенения
парафиновых углеводородов

Таблица 2.2.1.4.

Углеводород	Температура воспламенения, °С
Метан	695—742
Этан	534-594
Пропан	514—588
н-Бутан	489-569
н-Пентан	476-548

Конечными—термодинамически устойчивыми—продуктами окисления являются CO_2 и вода. При этом следует иметь в виду, что из-за высоких температур процесса равновесный состав реакционной смеси должен включать, помимо продуктов глубокого окисления, и другие соединения, например, CO и молекулярный водород, количество которых определяется, в том числе, соотношением углеводород : кислород в исходной смеси. Обычно при проведении реакций парциального окисления используются смеси с большим недостатком кислорода против стехиометрического отношения даже для реакции парциального окисления. В связи с этим конечная реакционная смесь содержит, как правило, высокие концентрации как исходного алкана, так и продуктов его неполного окисления.

Анализ стадийных схем показывает, что образование тех или иных промежуточных соединений, как правило, не может быть описано единственным маршрутом, и в зависимости от условий процесса могут преобладать различные последовательности реакций, приводящих к образованию данного промежуточного соединения и его последующим превращениям. Поскольку каждая из реакционноспособных промежуточных частиц одновременно участвует в нескольких (иногда — многих) превращениях различных типов, вся кинетическая схема может рассматриваться как совокупность сложносопреженных реакций. Например, при окислении метана образуется метанол, который в тех же условиях также претерпевает окислительные превращения. В этих двух процессах образуются промежуточные активные частицы радикальной природы, в том числе и одинаковые (например, радикалы CH_3O , HO_2 , OH), что делает процесс окисления метанола не только последовательным по отношению к окислению метана, но и сопряженным с ним по промежуточным продуктам. В этих условиях не имеет смысла говорить о том, что тот или иной промежуточный или конечный продукт образовался по той или иной брутто-реакции или исключительно из определенного исходного или промежуточного соединения. Состав реакционной смеси в любой момент времени определяется всей совокупностью протекающих последовательно-параллельных реакций всех присутствующих в реакционной зоне частиц, а скорость этих реакций — условиями, т. е. температурой и концентрациями всех участников процесса, или — тем же составом реакционной смеси.

Каталитическое окисление газообразных парафиновых углеводородов в гомогенной фазе.

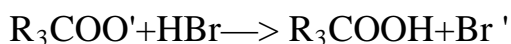
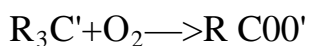
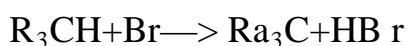
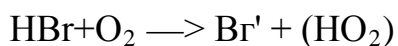
Работы лаборатории «Шелл девелопмент компани» в Эмеривилле (США) привели к интересным результатам в области процессов окисления. Раст и Воган со своими сотрудниками в целом ряде исследований

изучили влияние газообразного бромистого водорода на процессы окисления низших парафиновых углеводородов и установили его поразительное каталитическое действие [20].

Они нашли, что парафиновые углеводороды с третичным атомом углерода, например изобутан, уже при 160° гладко окисляются в присутствии бромистого водорода, давая трет-бутилгидроперекись с выходом 75%. Для окисления вторичных атомов углерода требуется 190°, а для первичных -220°. При этом из пропана получают с 75%-ным выходом ацетон, а из этана получают с тем же выходом уксусную кислоту.

Поскольку третичные гидроперекиси являются наиболее устойчивыми, а температуру при окислении третичных углеводородов можно поддерживать на наиболее низком уровне, эти гидроперекиси можно выделить из продуктов реакции, так как расщепление по связи С—С проходит в незначительной степени.

Нагревание смеси, состоящей из 10 объемных частей кислорода, 10 объемных частей изобутана и 1 объемной части бромистого водорода, с пребыванием в зоне реакции в течение 3 мин. при 160° дает 75%-ный выход трет-бутилгидроперекиси наряду с трет-бутанолом и трет-бутилперекисью. Бромистый водород может быть регенерирован; некоторое количество его теряется за счет образования брома и органических соединений брома. Реакция протекает как радикально-цепная по следующей схеме:

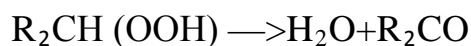


Получающийся в последней стадии атом брома может вызвать продолжение цепи. Обрыв цепи происходит в результате рекомбинации радикалов, реакций со стенками и т. п. Характерной особенностью

превращений этого рода является то, что гидроперекисный радикал, сам по себе мало устойчивый, стабилизируется водородом, который получается из бромистого водорода.

При окислении пропана в первую очередь реагирует вторичный атом водорода. В этом случае оптимальное соотношение равно 2 объемным частям пропана, 2 объемным частям кислорода и 1 объемной части бромистого водорода; время пребывания в зоне реакции составляет около 3 мин.

Механизм реакции аналогичен приведенному для изобутана. Однако вторичная гидроперекись менее стойка, чем третичная, и сразу же распадается на кетон и воду:



Наконец, этан, у которого имеются только первичные атомы водорода, реагирует при 220°. Первичная гидроперекись разлагается на воду и альдегид; последний является при этом лишь промежуточным продуктом и тотчас же окисляется с участием бромистого водорода в кислоту. В результате происходящего в последней стадии восстановления Перкислоты бромистым водородом появляется молекулярный бром, что находится в согласии с экспериментом. В табл. 6 в качестве примера приведен результаты окисления пропана и н-бутана в присутствии бромистого водорода.

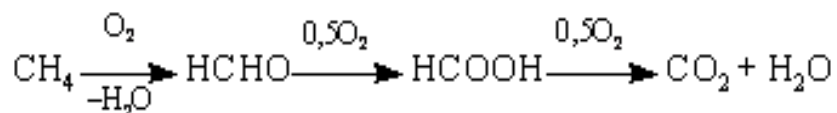
Практическим результатом окисления нового типа является пока только получение ди-трет-бутилперекиси, которую можно применять в качестве катализатора полимеризации, добавки к дизельным топливам и т. п. [21]. Обзор по применению и свойствам органических перекисей опубликован Перри и Зельтцер [22].[6].

Окисление низших парафинов в газовой фазе

Способность низших парафинов к окислению зависит от длины цепи. Так, в отсутствие катализаторов и при обычном давлении метан начинает

окисляться при 420 °С, этан при 285 °С, пропан при 270 °С. С повышением давления начальная температура окисления снижается, например метан при давлении 10 МПа реагирует с кислородом уже при 330 °С. Гомогенные инициаторы (оксиды азота, NBr), а также гетерогенные контакты позволяют ускорить процесс и осуществить его при более низкой температуре. Окисление в газовой фазе может происходить с сохранением или с деструкцией углеродной цепи.

До последнего времени большие и напрасные усилия были затрачены на разработку процесса прямого окисления метана в формальдегид, сопряженного с относительной легкостью дальнейшего окисления и разложения формальдегида:



Поэтому удовлетворительная селективность по формальдегиду достигалась только при очень малой степени окисления метана в условиях недостатка кислорода. Под руководством Т.А. Маракаева (Россия) впервые разработан и неоднократно запатентован процесс каталитической конверсии метансодержащих газов в формальдегид на гетерогенных катализаторах (гетерополикислоты на оксиде кремния). Гетерополикислоты представляют собой молибден-кобальт-цирконий-вольфрамовую композицию. Температура процесса в зависимости от состава катализатора—550–650 °С; отношение метан : кислород воздуха—9объемных долей, объемная нагрузка — 6000–7000 ч⁻¹ при содержании метана в рабочей смеси до 30 %.

Достигнута конверсия метана 45–50 % за проход при селективности до 80 %. Производительность — 65–70 г/мл катализатора в час. Расходные показатели на 1 т формальдегида: метан —812 нм³ (или попутный газ по первой ступени сепарации — 971 нм³); воздух — 1800 нм³; катализатор —

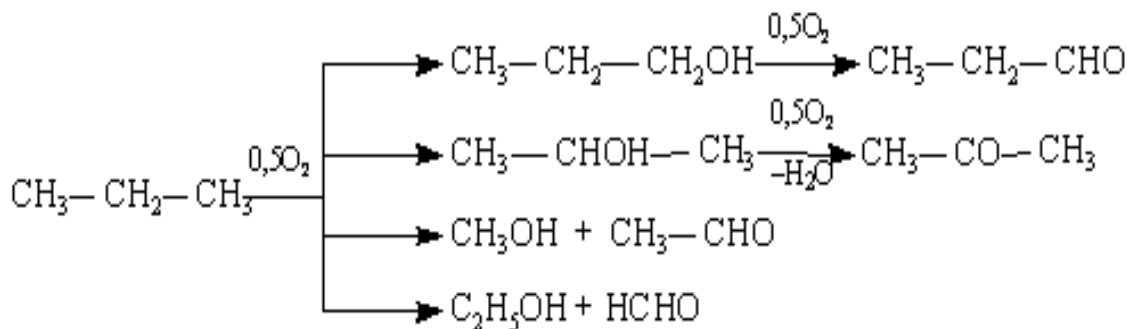
0,425 кг. Пока процесс не получил промышленного воплощения в России из-за отсутствия инвестиций.

Продукты, получаемые при окислении пропана и н-бутана в присутствии бромистого водорода

Таблица 2.2.1.5.

Продукт	Выход продукта от Прореагировавшего углеводорода, % мол.
Окисление пропана при 189°	71,0
Ацетон	2,9
Бромацетон	3,8
Уксусная кислота	6,7
Пропионовая кислота	5,5
Бромистые алкилы	5,7
Этилен	0,1
Пропилен	2,3
CO ₂	5,5
CO	42,2
Окисление н-бутана при 183°	26,5
Метилэтилкетон	9,6
Кислоты (уксусная кислота) . .	7,2
Диацетил	6,0
Бромкетоны	3,6
втор-Бутилбромид	14,5
Дибромбутан	1,2
CO+CO ₂ ,	13,3

Газофазное окисление парафинов C₃–C₄ дает смесь спиртов и карбонильных соединений с сохраненной и/или с более короткими углеродными цепями:



Количество продуктов деструкции растет с повышением температуры, составляя, например, для пропана 76 и 98 % соответственно при 250 и 373 °С. Данный процесс реализован только в США для получения формальдегида, ацетальдегида, метанола и так называемого смешанного растворителя, содержащего спирты C₂–C₄, ацетон и метилэтилкетон. Окисление парафинов C₃–C₄ ведут при 400°С и недостатке кислорода в пустотелом адиабатическом реакторе под давлением 0,7–2,0 МПа. Недостаток процесса — сложность получаемой смеси, что вызывает повышенные капитальные и энергетические затраты на стадии разделения.

Большой интерес представляют процессы окисления пропана и бутана при 150—200 °С в жидкой фазе. Окисление бутана в нашей стране в промышленных условиях осуществляют в растворе уксусной кислоты в присутствии кобальтовых или марганцевых солей (0,3 % катализатора) при 165—200 °С и 6—8 МПа при непрерывной подаче реагентов. Из 100 ч. (по массе) бутана получается около 80—100 ч. уксусной кислоты, 12,6 ч. метилацетата, 7,6 ч. этилацетата и 6,6 ч. метилэтилкетона. В меньших количествах образуются ацетон, ацетальдегид, диацетил, бутилацетат, муравьиная кислота, метиловый, этиловый, бутиловый спирты и бифункциональные соединения. В 1956 г. Н. М. Эмануэль на примере окисления бутана показал, что с использованием газового инициирования (1 % NO₂) можно осуществить окисление охлажденных газов при температуре несколько ниже критической (153°С, давление 0,3—0,5 МПа).

Механизм образования продуктов окисления бутана определяется двумя направлениями реакции продолжения цепи: взаимодействием RCV с бутаном и распадом RCV с образованием продуктов, содержащих в молекуле меньшее число атомов углерода, чем в исходной молекуле. Ацетальдегид сразу же окисляется до уксусной кислоты. Для пероксидного радикала возможен распад с образованием ацетальдегида, ацетона, метанола и этанола. Метилацетат и этилацетат образуются в результате этерификации соответствующих спиртов уксусной кислотой. Радикалы CHO- и $\text{CHCH}_2\text{O-}$ продолжают цепь, реагируя с исходным бутаном. Для получения уксусной кислоты необходим бутан чистотой 98—99 %. Наличие в бутане примеси изобутана приводит к образованию ацетона и метилацетата. Из пропана образуются ацетон и метилацетат. Введение воды в зону реакции способствует возрастанию селективности процесса по уксусной кислоте, хотя процесс и замедляется.

Разработано жидкофазное окисление бензинов. Сырьем для производства низкомолекулярных карбоновых кислот могут служить фракции прямогонных бензинов и рафинатов риформинга. Окислению подвергается широкая фракция бензина, перегоняющаяся в пределах 30—115°C, при этом до 80% сырья перегоняется до 75—80 °C. По сравнению с окислением бутана в этом процессе увеличивается выход уксусной и пропионовой кислот .

Окисление разветвленных алканов. Особенностью окисления алканов с разветвленной структурой является то, что атака кислорода на 75–85 % (при длине основной цепи 3–6 атомов углерода) направлена на третичный атом углерода. Образующийся при этом третичный гидропероксид — достаточно стабильный продукт. Этим и пользуются для его получения в процессах жидкофазного окисления.

Процессы окисления изобутана в трет-бутилгидропероксид разработаны фирмами «Halcon», «Shell» и др. Проработки на уровне опытно-промышленных установок осуществлены в России для окисления как изобутана, так и изопентана.

Трет-алкилгидропероксиды— прекрасные эпоксилирующие агенты для получения пропиленоксида, изопентиленоксидов и т. п. Окисление трет-алкилгидропероксидами алканов в эпоксид сопровождается их селективным превращением в третичные спирты, которые можно использовать как для получения соответствующих алкенов, так и в качестве высокооктановых добавок к бензинам вместо тетраэтилсвинца (примером является метил-трет-бутиловый эфир).

Давление выбирают таким, чтобы процесс протекал в жидкой фазе (обычно оно составляет 5–10 МПа); температура процесса 100–140 °С, глубина конверсии ~30 %.

Эфиры отделяют и гидролизуют водой, а борную кислоту возвращают на окисление. Полученные спирты, образующиеся без деструкции углеродной цепи, являются преимущественно вторичными и содержат примеси гликолей и кетоспиртов.

Окисление алканов в карбоновые кислоты

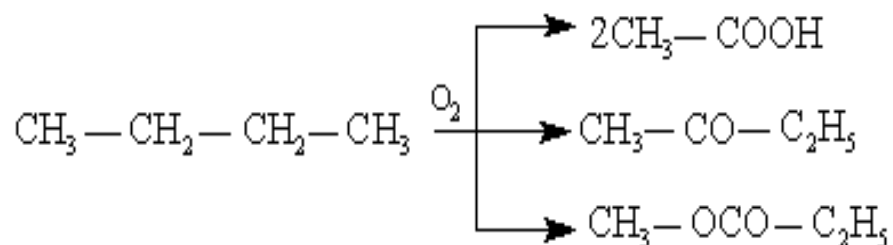
Этот путь окисления алканов всегда связан с деструкцией углерод-углеродных связей. Процесс протекает в жидкой фазе термически или в присутствии катализатора (при температуре от 105–120 до 170–200 °С). Имеются два направления:

окисление низших парафинов (C_4 – C_8) преимущественно в уксусную кислоту;

окисление твердого парафина в так называемые синтетические жирные кислоты (СЖК) с прямой цепью углеродных атомов C_{10} – C_{20} , являющиеся сырьем для синтеза ПАВ.

Окисление алканов C_4 – C_8

Деструкция цепи при окислении н-парафинов происходит преимущественно по связям между вторичными углеродными атомами. Поэтому из н-бутана образуется главным образом уксусная кислота, а в качестве побочных веществ — метилэтилкетон и этилацетат:



Окисление н-бутана

Процесс был реализован впервые фирмой «Celanese» в США, а далее с некоторыми особенностями получил развитие в ФРГ, Нидерландах и ряде других стран. Его осуществляют в растворителях, вернее, в продуктах окисления, где основным компонентом является уксусная кислота. Окисление проводят при давлении 5 МПа и 140–180 °С с использованием таких катализаторов, как соли Co, Mn, V (или без применения катализаторов). На 1 т уксусной кислоты расходуется 752–875 кг бутана, причем уксусная кислота составляет 80–90 масс. % от всех кислородсодержащих продуктов реакции.

Система окисления снабжена автоматической регулировкой подачи воздуха, которую корректируют по содержанию кислорода на выходе из реактора, чтобы предотвратить возможность образования взрывоопасных смесей. Уносимые с отработанным воздухом продукты сначала попадают в систему котла-утилизатора для выработки пара низких параметров, затем в систему конденсации, обеспечивающую минимальность уноса органических примесей. Газ используют для производства электроэнергии и холода, необходимых при проведении процесса, а отработанный воздух после каталитического дожигания сбрасывают в атмосферу. Оксидат поступает в блок разделения, где получают уксусную, муравьиную и

пропионовую кислоты (с преобладанием уксусной кислоты), фракцию растворителя (смесь метилэтилкетона и этилацетата), а также метиловый и этиловый спирты, ацетон. Очищенная реакционная вода с незначительными примесями органических солей поступает на очистные сооружения.

Окисление бензиновых фракций C_5-C_8 в низкомолекулярные кислоты

Окисление бензина проводят термически при 170–200 °С и давлении 5 МПа или с катализатором в присутствии солей Co, Cu, Mg, V. В целом схема установки близка к описанной для бутана. Специфика проявляется на стадии разделения продуктов. Здесь важен принцип получения очищенной водно-кислотной фракции, разделение которой с использованием водоуводящих и других азеотропных агентов позволяет получать уксусную, пропионовую и муравьиную кислоты высокого качества. Иногда пропионовую кислоту дополнительно гидрируют на палладиевом катализаторе, что приводит к стабилизации перманганатного индекса продукта. Нейтральные кислородсодержащие продукты возвращают на повторное окисление в низкомолекулярные кислоты. Суммарный выход кислот C_1-C_3 достигает 100 масс. % на превращенный бензин; уксусная кислота при этом составляет 60–75 %, получается также янтарная кислота.

Процесс реализован в Англии (1961 г.) и в России. Используют фракции бензинов 25–70 и 25–110 °С. В Англии, на установке в Гулле, реализована модификация процесса, где получают не только муравьиную, уксусную, пропионовую и янтарную кислоты, но и ацетон высшего качества. Процесс проводят при давлении 5 МПа и 140–180 °С. Небольшие количества кубовых продуктов возвращают на окисление; сточные воды (реакционная вода) с допустимым содержанием натриевых солей кислот C_1-C_4 подают на биоочистные сооружения.

2.3. Применение кислородсодержащих добавок бензинов

Оксигенаты - собирательное название кислородсодержащих соединений, применяемых в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив; оно принято в химмотологической литературе. Их вырабатывают из альтернативного нефтяным топливам сырья: метанола, этанола, фракций бутиленов и амиленов, получаемых из угля, газа, растительных продуктов и тяжелых нефтяных остатков. Использование оксигенатов расширяет ресурсы топлив, часто позволяет повысить их качество и снизить токсичность продуктов сгорания. Бензины с оксигенатами характеризуются улучшенными моющими свойствами, характеристиками горения, при сгорании образуют меньше оксида углерода и углеводородов. Основным оксигенатом является МТБЭ, мировое производство и потребление которого составило 26,5 млн т [53].

В России оксигенаты вводятся только в автомобильные бензины [55], чему способствуют их хорошие антидетонационные свойства и температуры кипения, вписывающиеся во фракционный состав бензинов. В других странах, испытывающих недостаток нефтяного сырья, их используют и в дизельных топливах, несмотря на плохую воспламеняемость (исключение составляют диметиловый и диэтиловый эфиры), повышенную коррозионную агрессивность и низкую смазывающую способность. В последние годы в России и за рубежом возник большой интерес к диметиловому эфиру как топливу или компоненту топлив для дизельных двигателей.

Рекомендуемая концентрация оксигенатов в бензинах составляет 3-15 об. % и выбирается с таким расчетом, чтобы содержание кислорода в топливе не превышало 2.7%. Установлено, что добавка такого количества оксигенатов не требует дополнительной регулировки и тем более изменения конструкции существующих двигателей. В 2001 г. в России был введен в действие ГОСТ Р.51866, представляющий собой аутентичный

перевод евронормали EN-228. Согласно этим документам содержание оксигенатов в автомобильных бензинах не может превышать следующих значений (%): метанол - 3, этанол - 5, изопропиловым и изобутиловый спирты - 10, *трет*бутиловый спирт - 7, эфиры C_5 и выше - 15. другие оксигенаты - 10 [11]. Ограничение содержания оксигенатов актуально только для карбюраторных двигателей, требующих перерегулировки. Высказывается мнение [58]. что с увеличением парка автомобилей, оборудованных системами электронного впрыска, концентрация этанола в бензинах всех типов может быть доведена до 10% (как в газохоле, используемом в США).

Механизм действия оксигенатных добавок. Хотя этиловый спирт в ДВС используется с конца 19 века, его действие как оксигената отдельно не рассматривалось. Считалось, что содержание кислорода в составе кислородсодержащих добавках (спирты, эфиры, альдегиды) не должно превышать 2,5 - 3 %.

В составе так называемых спиртовых топлив этиловый спирт выполняет две основные функции: повышение октанового числа бензина (основной прирост октанового числа наблюдается при содержании спирта в топливе до 10-15 %), является горючим компонентом топлива. Содержание спирта в спиртовых топливах варьировалось в широком интервале 10-50 % масс.

При переходе на метанол стабилизация смесового топлива усложнялась, даже практически свободный от воды метанол (воды не более 0.05 % масс.) требовал стабилизации с помощью бутиловых спиртов. Особое внимание обращалось на крепость спирта (содержание воды) и способность образовывать гомогенные растворы с бензином при низких температурах. Широко использовали смеси авиабензинов с абсолютизированным этиловым спиртом крепостью 99,9°, которые не расслаивались при отрицательных температурах до минус 75 °С [46].

Рост октанового числа спиртов в ряду $C_8 - C_4 - C_1$ можно связать с повышением доли кислорода в молекуле спирта. Это хорошо согласуется с действием воды, имеющей максимальную долю кислорода в молекуле, на снижение детонации. Было известно, что спирты и спиртобензиновые смеси мало восприимчивы к добавке тетраэтилсвинца, что могло означать несовпадение маршрутов окисления [86].

И. Пригожин в книге [55] относил процессы горения углеводородов, в том числе этилена и пропилена, к автокаталитическим процессам со сложной системой самоорганизации, включая колебательные циклы по типу реакции Белоусова-Жаботинского. Воздействие на систему достигается изменением концентрации промежуточных продуктов по этапам реакций, а также скорости (реакции или температуры). На сегодняшний день не описан механизм действия оксигенатов. Известно только, что метанол улучшает процесс сгорания благодаря образованию радикалов, активизирующих цепные реакции окисления [24].

Высокое содержание спиртов в спиртобензиновых смесях затрудняет воспламеняемость топлива, поэтому спирты стали заменять эфирами, имеющими большую летучесть (МТБЭ) и низкую температуру воспламенения. В качестве однокомпонентных топлив были изучены циклические эфиры олефинов: окиси этилена и пропилена. Скорость их горения оказалась на много больше, чем углеводородов и превышала таковую для спиртов. Есть американский патент 1963 г. [61], в котором модификатор воспламенения метилнитрат заменен на окись этилена. При умеренных температурах 300-400 °С окись этилена, по данным Л.Д. Степуховича [53], ускоряет крекинг алканов до непредельных соединений.

При разработке процессов прямого окисления этилена и пропилена в окиси наряду с целевыми эпоксидами образуется большое количество альдегидов, оксиды углерода и вода. Выход окиси пропилена на много

ниже, чем окиси этилена вследствие появления дополнительных цепей окисления. Окисление циклогексана в барьерном разряде может заканчиваться концентрацией эпоксида до 62% [38].

Предпламенное окисление топлива на примере пропана по Г.Ф. Большакову проходит стадии первичного и вторичного радикал пропила, перекисей типа эпокси и метокси радикалов метилового и этилового спиртов, пропилена.

Для привлечены данные по низким потенциалам ионизации этих соединений. Окись пропилен и спирты работают на этапах предпламенного горения, а вода при пламенном горении. Показатели эффективности окислительных добавок

Оксигенаты как компоненты автомобильных бензинов характеризуются прежде всего октановыми числами смешения, давлением насыщенных паров ($p_{\text{нм}}$) и теплотворной способностью. Эти показатели определяются стандартными методами.

Имеет практическое значение также гигроскопичность оксигенатов, т. е. способность «притягивать» влагу из воздуха. Она влияет на фазовую стабильность содержащих их топливных смесей, что проявляется как топлив при пониженных температурах с последующим расслаиванием. Ассортимент оксигенатных добавок. На практике используют спирты, простые эфиры, их смеси, спиртосодержащие отходы пищевых и нефтехимических производств. Встречаются также рецептуры, содержащие ацетон, эфиральдегидные фракции и разнообразные отходы нефтехимии. Как правило, композиции подобного типа используются малыми предприятиями, выпускающими сравнительно небольшие количества топлив. Спирты характеризуются следующими показателями, приведенными в таблице 1.7. (19]

Октановые числа смешения спиртов понижаются с увеличением длины углеводородного радикала [54] Метанол MeOH выпускают по ГОСТ 2222-

78E (метанол технический синтетический) в виде продуктов двух марок: А - как сырье для органического синтеза и поставок на экспорт; Б - для других целей. В качестве добавки к бензинам метанол используется нечасто. Этому препятствуют его токсичность, плохая растворимость в углеводородах и высокая гигроскопичность. Как и все спирты, он отрицательно действует на материалы уплотнений и коррозионно агрессивен по отношению к цветным металлам. Последнее приводит, с одной стороны, к снижению ресурса деталей двигателя, а с другой - к ухудшению качества топлива.

В бензин можно вводить около 5 об. % безводного метанола; при этом бензинометанольная смесь (БМС) остается гомогенной. При использовании БМС приходится решать проблему ее высокой чувствительности к влаге. БМС может растворить не более 0,1 масс.% воды, при больших ее концентрациях смесь расслаивается, причем объем водно - метанольной фазы превышает объем добавленной воды. При охлаждении БМС сначала мутнеет, а затем также расслаивается. Поэтому существует минимальная температура, при которой БМС может использоваться на практике.

Чтобы бензометанольные смеси не расслаивались, в них добавляют в качестве стабилизаторов высшие спирты, например трет-бутиловый спирт (смесь примерно равных количеств трет-бутилового спирта и метанола называется оксинолом) или изобутиловый спирт. В России исследовались бензометанольные смеси БМС-5 и БМС-15 с содержанием метанола соответственно 5 и 15 об. %, но к применению они допущены не были [19].

БМС-5, в принципе, может использоваться в двигателях, но его стабильность невысока: срок хранения наиболее оптимальных составов, содержащих около 50% ароматических углеводородов, не превышает 3 мес. При этом должны обеспечиваться условия, исключая попадание влаги. Если же БМС-5 хранится в контакте с атмосферным воздухом, то

расслаивание наблюдается уже через несколько суток (50). Перед расслаиванием БМС мутнеет. Температура помутнения также зависит от концентрации ароматических углеводородов. Поэтому надо иметь в виду, что для приготовления БМС-5 следует использовать метанол, практически не содержащий влаги [64].

Все вышесказанное исключает использование БМС-5 как топлива для автомобилей.

БМС-15 представляет собой товарный бензин, содержащий 15% метанола и 7-9% стабилизатора изобутилового спирта. Его стабильность достаточно высока. На БМС-15 были разработаны временные ТУ 6.21-13-82 «Бензин метанольный», в которых предусматривались те же требования к БМС, что и к бензину. Дополнительно устанавливались показатели: содержание воды - не более 0,1 об.%; температура помутнения не выше -45 С. Введение 15 об.% метанола в бензин несколько повышает давление насыщенных паров, плотность и увеличивает ОЧ. Другие показатели остаются практически неизменными [29].

Метанол, содержащийся в БМС-15, окисляется до муравьиной кислоты, которая вместе с бензином может попадать в смазочное масло. Кислота разрушает щелочные присадки, хотя и в разной степени. Наиболее подвержены разложению алкилсалицилаты, наименее - алкилсульфонаты [41]. Однако испытания показали, что при использовании БМС-5 за весь срок службы масел (были взяты М8В, М6/10В) заметного снижения их качества не происходит. Наблюдалась лишь тенденция к снижению щелочности и повышению сульфонатной зольности масел [77]. В связи с приведенными выше ограничениями на содержание спиртов в автомобильных бензинах смеси типа БМС-15 практического применения найти не могут [19].

В настоящее время во ВНИИНП на базе метанола разработана добавка ОДЭ-М (ТУ 0258-072- 11726438-2000), представляющая собой композицию 80% метанола и 8-17% N-метиланилина с добавками антидетонаторов соединений железа или марганца.

Этанол EtOH в России выпускается по нескольким нормативно-техническим документам. Технический этанол вырабатывают по ГОСТ 17299-78 (марки А и Б), синтетический денатурированный этанол - по ТУ 2421-117- 00151727-98%, гидролизный с содержанием этанола не менее 96,2 об.% - по ГОСТ 18300-87.

В качестве добавки к топливам этанол представляет большой интерес, чем метанол, так как лучше растворяется в углеводородах и менее гигроскопичен. Смеси этанола с бензином менее токсичны по сравнению с БМС, менее коррозионно агрессивны и лучше совмещаются с герметиками. Широко известны газохол (смесь бензина с 10% этанола) в США и Бразилии и этанолсодержащие топлива E-10 и E-15 (соответственно с 10 и 15% этанола), продаваемые в США и странах Западной Европы. С 2004 г. в России действует стандарт на «бензанол» (ГОСТ Р 52201) [12], содержащий 5-10% этанола. Вообще этанол представляет интерес в качестве добавки к топливу в странах, богатых растительными ресурсами, например в Бразилии или Украине. В России допущено к применению несколько бензинов, вырабатываемых в небольшом количестве с этанолсодержащими добавками. Показано, что добавка 5% этанола к бензину не приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик двигателя и не требует предварительной регулировки карбюратора. Одновременно наблюдается существенное снижение выбросов СО и небольшое - углеводородов. С другой стороны, растут выбросы альдегидов и наблюдается тенденция к увеличению эмиссии оксидов азота. Увеличение концентрации этанола в бензине до 10% приводит к

обеднению бензовоздушной смеси и ухудшает ездовые характеристики автомобиля практически на всех режимах [26].

Сравнительно невысокая фазовая стабильность спиртобензиновых смесей повышается при использовании стабилизаторов, наиболее эффективными из которых являются, как показали исследования ВПИИ НП, алифатические спирты C_4-C_5), в частности сивушные масла и композиции на их основе, дополнительно содержащие ароматический амин, оксиэтилированные ПАВ. Во ВНИИ НП разработан ряд спиртобензиновых топлив, содержащих бензин, этанол, стабилизатор, а также антикоррозионную добавку.

Этанолу в нашей стране не слишком повезло. Работа с этанолом в России обставляется рядом строгих правил и ограничений. Основным является Федеральный закон «О государственной регистрации производства и оборота этилового спирта и алкогольной продукции», согласно которому бензины, содержащие более 1,5 об.% этанола, подпадают под определение *спирт*-содержащей непищевой продукции, что требует соблюдения соответствующих законодательных норм. Спирт, используемый для производства бензинов, должен быть денатурирован специальными добавками, делающими невозможным его применение в качестве алкогольного напитка. Перечень денатурирующих добавок утвержден постановлением Правительства РФ № 303 от 16.03.1999 г.

Денатурирующие добавки используются в композициях кислородсодержащих присадок к бензинам. Например, в присадке ОДЭ содержатся кротоновый или уксусный альдегиды, а в ВОКЭ - диэтилфталат. Денатурированный спирт может также содержать красители в концентрации не менее 0,01 %.

Ассортимент добавок к бензину на основе этанола, используемых в России, достаточно обширен, но суммарный объем их производства невелик, поскольку они вырабатываются на большом количестве мелких

(но сравнению с нефтеперерабатывающими) гидролизных и бродильных предприятий. Часто появление этих добавок объясняется стремлением заводов выгодно утилизировать отходы собственного производства.

ОДЭ (ТУ 0258-072-11726438-2000) - композиция этанола с N-метиланилином, иногда - с добавками соединений железа или марганца для усиления антидетонационного эффекта. Требования к добавкам ОДЭ (на базе этанола) и ОДЭ - М (на базе метанола) за единственным исключением одинаковы.

ВОКЭ (продукт спиртосодержащий для повышения октанового числа бензина) представляет собой технический этанол с содержанием воды до 5% и сивушных масел (высших спиртов) до 10%.

Многофункциональная добавка на основе этанола (ТУ 38.401- 58- 260-2000) представляет собой смеси этанола и N-метиланилина и выпускается в виде продукта трех марок.

Высокооктановая кислородсодержащая добавка к автомобильным бензинам «Гилрохол» (ТУ 38.401-58-318-2002) представляет собой этанол или смесь этанола с N-метиланилином, с добавкой стабилизатора СТЭ-1.

В 2001г. организовано производство многофункциональной присадки к автобензинам СТЭ-1 (ОАО «Волгасинтез»), предназначенной для стабилизации бензоэтанольных смесей при температурах до -40 С.

Основу СТЭ-1 составляет изобутиловый спирт с добавкой моющей присадки Автомат. СТЭ-1 выпускается как продукт трех марок. Марка А представляет собой непосредственно стабилизатор, а марки Б и В дополнительно содержат N-метиланилин, улучшающий их антидетонационные свойства.

Доставка СТЭ-1 к смесям бензина и этанола, содержащим воду, позволяет снизить их температуру помутнения на 15 ... 20 С [57]

Изопропиловый спирт (ИПС) вырабатывается по ГОСТ 9805-84 как продукт двух марок: абсолютизированный и технический.

Добавка ИПС в модельные смеси «70» (70 об.% изооктана и 30 об.% *n*-гептана) и КТ-2 (62 об. % толуола и 38 об.% *n*-гептана) позволяет получить следующие значения ОЧ.

Смесевые добавки. Оксигенаты хорошо сочетаются с антидетонационными присадками, что используют при создании смесевых добавок, позволяющих существенно повысить ОЧ бензинов. К таким добавкам относятся фэтеролы марок В, Г и Д, различные композиции, представленные ниже.

Фэтеролы И, Г и Д изготавливаются на базе фэтерола Б с добавлением марганцевого антидетонатора. Марки различаются содержанием марганца и соответственно разным антидетонационным эффектом [54].

БВД (беззольная высокооктановая добавка) представляет собой смесь *N*-метиланилина, МТБЭ и моющей присадки Автомаг. Существует разновидность присадки - марка БВД-Э, содержащая этанол и антикоррозионную присадку.

Отмечают, что применение БВД позволяет снизить эмиссию углеводородов и СО соответственно на 8 и 30 отн.%.

Каскад-3 (ТУ 0257-009-56491903-2003) - смесь *N*-мстиланилина, моющей добавки (амида алкилсалициловых кислот), производных железа и марганца и МТБЭ.

АДА-КМ и АДА-СМ, вырабатываемые ОАО «Пигмент», представляют собой смесью кислородсодержащего соединения с добавкой МЦТМ.

ВОД (высокооктановая добавка) вырабатывается Стерлитамакским НХЗ по ТУ 0000-1-12751119-95 и представляет собой смесью МТБЭ и абсорбента, стабилизированную антиоксидантом фенольного типа.

Абсорбент (ТУ 0000-418-05742686-95) на Стерлитамакском НХЗ - отход производства диеновых каучуков, представляющий собой прозрачную жидкость желтоватого цвета, выкипающую при температурах от 27 до 220 °С. Он используется в качестве компонента автомобильных

бензинов. Однако массовая доля фактических смол (до 50 мг/100 см³) не позволяет вводить его в бензины в концентрациях, превышающих 10%.

ДАКС (добавка антидетонационная кислородсодержащая) - это композиция присадки АДА с высшими алифатическими спиртами, которая, по заявлению ее авторов, проявляет синергические эффекты.

ДАКС-2 (ТУ 0251-005-02066612-96) - смесь равных объемов прямогонного бензина и ДАКС. Используется в качестве компонента товарных бензинов. При этом достигается некоторое снижение токсичности выхлопа ОГ: содержание СО и СИ уменьшается на 15-20 отн. %.

Максимальная концентрация ДАКС в бензине - 5 об. %. Выше этой концентрации дальнейший прирост антидетонационного эффекта очень мал [36].

Лимпозиция ликара и ацетона). Разработчик рекомендует вводить эту добавку в бензин в концентрации до 3 об.%. При этом достигаемый прирост ОЧ составляет 1,5-2 (тем больше, чем ниже ОЧ исходного бензина).

Ацетон, являющийся компонентом опытной присадки Литон, выпускается рядом предприятий по ГОСТ 2768-84.

Ограничения и недостатки применение оксигенатов

Общим для всех оксигенатов является то, что их теплота сгорания ниже, чем углеводородов, поэтому их количество в топливе ограничивается возможностью работы двигателя без дополнительной регулировки. Соответствующая концентрация в расчете на кислород не превышает 2,7%. Несколько уменьшается и пробег автомобиля на одной заправке, однако это уменьшение невелико.

Большим недостатком является высокая гигроскопичность оксигенатов, прежде всего спиртов. Связанные с ней проблемы и технические решения обсуждались выше. БМС, как отмечалось выше,

характеризуются повышенным давлением насыщенных паров. Поэтому при испытаниях в Ворошиловграде (Луганске) летом отмечались случаи отказов двигателя из-за паровых пробок. При использовании оксигенатов в 2-4 раза возрастают выбросы альдегидов и наблюдается тенденция к увеличению эмиссии оксидов азота. Метанол легко диффундирует через некоторые полимеры. С учетом этого необходимо подбирать материал топливопроводов [93].

Нельзя обойти вниманием полемику о коррозионной агрессивности МТБЭ и его попадании в грунтовые воды из протекающих резервуаров. Эта полемика привела к тому, что согласно решению сената США от 5 июня 2003 г. с 2012 г. этанол должен будет полностью заменить МТБЭ при производстве автомобильных бензинов, для чего ежегодно будет вырабатываться около 15 млн т этанола [17]]. Вместе с тем имеются основания полагать, что запрет на применение МТБЭ инициирован аграрным лобби в законодательных учреждениях. В Евросоюзе, например, опасностей от использования МТБЭ не видят и рекомендуют, прежде всего заботиться о техническом состоянии резервуаров. Пока же МТБЭ в США продолжают применять, и его применение обуславливают определенными требованиями. Например, регламентировано, чтобы трубопроводы и заправочные станции, работающие с МТБЭ, располагались не ближе 300 м от источников питьевой воды [49]. Власти Калифорнии предложили жесткое ограничение нормы на содержание МТБЭ в питьевой воде (не более 5 млн¹), которое базируется не на медицинских показаниях, а на органолептических характеристиках воды (присутствие МТБЭ начинает ощущаться при концентрации 40 млн [10])

Еще одним недостатком, как отмечалось выше, является повышенная коррозионная агрессивность низших спиртов по отношению к цветным металлам. И хотя при эксплуатационных испытаниях существенной

коррозии не замечалось, этому вопросу уделено достаточно много внимания. Установлено [57], что по интенсивности коррозии в спиртсодержащих топливах металлы располагаются следующим образом: РЬ » Сталь-3 > Си > А1.

На присутствие спиртов в бензине они также реагируют неоднозначно. Ниже в таблице представлены данные по скорости коррозии металлов (г/(м²ч) г условиях испытания [47] в прямогонном бензине, содержащем 25% спиртовой композиции состава, %: метанол - 40 ... 65; этанол - 9 ... 24; пропанола - 6... 16; спирты C₄... C* - 20 ... 45:

Показано, что коррозию можно эффективно подавить специально подобранными присадками [47].

В отработавших газах двигателей, работающих на метаноле, при холодном пуске обнаружен метилнитрит, который образуется в результате реакции между метанолом и КОг в присутствии катализатора. Чем ниже температура пуска, тем его концентрация выше. С прогревом двигателя концентрация метилнитрита в ОГ снижается, а через 180 с после пуска он в ОГ не обнаруживается[26].

Все простые эфиры в процессе хранения при доступе воздуха образуют взрывоопасные пероксиды, которые иногда можно заметить визуально в виде осадка. Поэтому содержание пероксидов в эфирных добавках часто контролируют, нормируя их отсутствие. Наиболее склонен к образованию пероксидов днизопропиловый эфир, наименее - МТБЭ.

Токсичность и пожароопасные свойства. Спирты, за исключением метанола, не особенно ядовиты. Низшие спирты обладают наркотическим действием. Метанол чрезвычайно опасен в обращении. Он действует на нервную и сосудистую системы, обладает сильным кумулятивным действием. Хотя по сравнению с другими ядами это не слишком сильный яд, метанол представляет опасность из-за внешней для неопытного человека схожести с этиловым спиртом, а также вследствие больших

количеств, с которыми приходится иметь дело. Дня человека прием внутрь 5-10 мл вызывает тяжелое отравление, а 30 мл могут привести к смерти. Первая помощь заключается в удалении метанола из организма всеми возможными способами, в частности промыванием желудка. Наиболее доступное и эффективное противоядие - этиловый спирт, вводимый внутривенно, а затем перорально малыми порциями. Он вытесняет метанол из реакций с окисляющими ферментами. Чаще всего отравление происходит при приеме внутрь, вредными являются также вдыхание паров и проникновение через неповрежденную кожу.

Для МТБЭ: ПДК_{рл} - 100 мг/м³, ПДК_{сс} - 0,5 мг/м\ ПДК в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения - 0,3 мг/л, в рыбохозяйственных водоемах - 0,001 мг/л. ПДК паров фэтерола - 10 мг/м' (по третбутиловому спирту), 100 мг/м (по МТБЭ). Установлено [42], что природных условиях МТБЭ медленно подвергается биоразложению до трет-бутилового спирта. Частично процесс протекает через стадию образования третбутилформиата.

В плане пожарной опасности спирты и эфиры не более опасны, чем бензин, исключение составляет метанол.

Применение к перепектины для окенгенатных добавок. Объемы применения оксигенатов в России сравнительно с зарубежными странами невелики, но быстро увеличиваются и в перспективе приблизятся к значениям, определяемым их максимально допустимыми в топливах концентрациями. Производство МТБЭ отечественными заводами составляет 250-300 тыс. т/год и в ближайшее время сохранится на этом уровне, определяемом количеством доступного изобутилена. Производство других эфиров сравнительно невелико. Хорошие перспективы у этанола. Отметим, что в США этанол постепенно становится основным оксигенатом. Что касается России, то имеющиеся технологии позволяют получать несколько сотен тысяч тонн гидролизного

этанолом в год. Введение этанола в бензин допускается в концентрации до 5%. при этом достигается прирост ОЧ на 2-5 ед. Всего для производства автобензинов (с учетом других оксигенатов) потребуется до 1 млн т/год этанола. Добавка этанола в бензин потребует ряда технических и организационных мер: обеспечения чистоты резервуаров и топливных систем, защиты их от коррозии, выработки специальных норм расхода топлива и его потерь, наконец, урегулирования налоговых вопросов. Использование метанола сопряжено с большими техническими проблемами и вряд ли имеет будущее, несмотря на заманчивые экономические перспективы.

ГЛАВА III. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Использование продуктов окисления в качестве добавок к топливу

Рациональное использование легких углеводородов природного газа, попутного нефтяного газа, факельных газов и пр., в первую очередь метана — глобальная задача.

Оксигенаты-собирающее название кислородсодержащих соединений, применяемых в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив. Их вырабатывают из альтернативного нефтяным топливам сырья: метанола, этанола, фракций бутиленов и амиленов, получаемых из угля, газа, растительных продуктов и тяжелых нефтяных остатков.

Хотя этиловый спирт в ДВС используется с конца 19 века, его действие как оксигената отдельно не рассматривалось. Считалось, что содержание кислорода в составе кислородсодержащих добавках (спирты, эфиры, альдегиды) не должно превышать 2,5 - 3 %.

В составе так называемых спиртовых топлив этиловый спирт выполняет две основные функции: повышение октанового числа бензина (основной прирост октанового числа наблюдается при содержании спирта в топливе до 10-15 %), является горючим компонентом топлива. Содержание спирта в спиртовых топливах варьировалось в широком интервале 10-50 % масс.

Решение проблемы топлива для двигателей внутреннего сгорания с помощью метанола рассматривается с нескольких точек зрения:

- 1) метанол — заменитель бензина;
- 2) метанол — добавка к бензинам;

3) метанол — сырье для производства высокоэффективных антидетонаторов — трет-бутилметилового и третпентилметилового эфиров.

Метанол — заменитель бензина. Метанол по ряду важных характеристик превосходит лучшие сорта углеводородных топлив, но обладает и недостатками: высокой гидрофильностью, токсичностью, агрессивностью по отношению к некоторым металлам и пластикам. Поэтому использование в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания чистого метанола потребует существенной реконструкции двигателя. Тем не менее в ряде стран проводят испытания автомобилей, работающих на чистом метаноле (топливо М-100). Исследования, проведенные в ФРГ и США, показали, что к.п.д. имеющихся метанольных двигателей на 20% выше к. п. д. традиционных.

Метанол — добавка к бензину. При добавлении метанола к бензину в небольших количествах (2—7%) реконструкции двигателя не потребуется, так как в этом случае даже пластмассовые детали, не стойкие по отношению к метанолу (бензопровод, прокладки и т. д.), не претерпевают каких-либо изменений. При увеличении же количества метанола до 15% (топливо М-15) эта смесь уже начинает воздействовать и на различные сплавы.

Добавление метанола приводит к уменьшению вредных выбросов в атмосферу, а октановое число смеси с увеличением содержания метанола повышается, что в конечном счете приводит к увеличению к. п. д. двигателя.

Кроме прямого использования метанола в качестве моторного топлива или его компонента все больший интерес метанол приобретает как исходное сырье для производства трет-бутил метилового и трет-пентил метилового эфиров — высокоэффективных антидетонаторов. Добавка 5—15% эфиров даст возможность практически отказаться от подмешивания к бензинам ТЭС (тетраэтилсвинца), ароматических углеводородов или

алкилата. Добавление метанола приводит к уменьшению вредных выбросов в атмосферу, а октановое число смеси с увеличением содержания метанола повышается, что в конечном счете приводит к увеличению к. п. д. двигателя.

Кроме прямого использования метанола в качестве моторного топлива или его компонента все больший интерес метанол приобретает как исходное сырье для производства трет-бутил метилового и трет-этил метилового эфиров — высокоэффективных антидетонаторов. Добавка 5—15% эфиров даст возможность практически отказаться от подмешивания к бензинам ТЭС (тетраэтилсвинда), ароматических углеводородов или алкилата.

В начале XX в. внимание исследователей привлекло использование спиртов в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Это было обусловлено необходимостью обеспечения потребности в моторном топливе интенсивно развивающегося автомобилестроения. В годы первой мировой войны в Германии в качестве добавок к моторным топливам использовали метанол и бензол. После первой мировой войны в разных странах в силу экономических и политических причин исследования по использованию спиртовых добавок к топливу были продолжены. Это были страны, которые не располагали достаточными собственными ресурсами нефти, но где можно было сравнительно дешево производить этанол.

В настоящее время в связи с диспропорцией соотношения потребления и производства естественного углеводородного сырья и ограниченными его запасами вновь получили развитие исследования по применению метанола в качестве высокооктанового компонента моторных топлив. Во многих странах изучаются вопросы использования метанола (15—20%) в качестве добавок к бензинам, как топлива для судовых

двигателей (85—100%) я сырья для получения синтетического бензина.

Использование метанола в качестве компонента моторных топлив позволяет решить следующие актуальные проблемы:

1) снизить расход моторных топлив за счет вовлечения в ресурсы сырья не-нефтяного происхождения;

2) повысить качество моторных топлив за счет высоких октановых чисел спиртов при одновременном снижении затрат в процессе переработки нефти в высокоароматизированные фракции бензинов и прекратить использование токсичного и загрязняющего окружающую среду тетраэтилсвинца;

3) снизить уровень токсичности выхлопных газов, особенно по оксидам углерода и азота, соединениям свинца и углеводу. Ниже приведены данные по детонационной стойкости спиртов [189]:

Таблица 3.1.1.

Спирты	Октановое число (и. м.)	Октановое число (м. м.)
Метанол	114,4	94,6
Этанол	111,4	94,0
1-Метилэтанол-1	118,0	101,9
2-Метилпропанол-1	110,7	90,1

Для карбюраторных двигателей без их реконструкции можно использовать до 30% (масс.) добавки метанола со стабилизаторами. Однако бензино-метанольные смеси обладают существенным недостатком: они расслаиваются в присутствии небольших количеств воды уже при комнатной температуре и тогда непригодны для эксплуатации. Для повышения стабильности бензинометанольных смесей используют спирты (C₂—C₄), сложные эфиры и карбоновые кислоты. Лучшими

стабилизирующими свойствами, по данным зарубежных и отечественных разработок [16, 17], обладает 2-метилпропанол-1. Повышению стабильности бензино-метанольных смесей способствует повышение концентрации ароматических соединений в исходном бензине. При определенных условиях (высокоароматизированный бензин и мягкий климат) можно использовать смеси бензина с метанолом без стабилизирующих добавок. При использовании, добавок метанола к бензину следует учитывать качество исходного бензина, климатические условия, способы хранения и транспортирования.

Авторами работы [17] исследованы условия фазовой стабильности бензино-метанольных смесей по температуре начала помутнения смесей известного состава. С увеличением содержания ароматических углеводородов в исходном базовом бензине стабильность бензино-метанольных смесей повышается. Зависимость температуры расслаивания бензи-нометанольных смесей от концентрации метанола имеет экстремальный характер: максимальные температуры расслаивания (или минимальная стабильность) соответствуют концентрации метанола 35—40% (масс.) . Исследовано также влияние концентрации воды, стабилизаторов и метанола на стабильность бензино-метанольных смесей. При увеличении концентрации воды от 0,07 до 0,8% (масс.) зависимость температуры расслаивания от концентрации метанола проходит через максимум, а при концентрации воды более 1% (масс.) в области низких концентраций метанола (10— 20% масс.) появляется педегиб . Причем, чем выше концентрация 2-метилпропанола-1 в бензино-метанольных смесях, тем при более высоком содержании воды наблюдается перегиб на кривых, описывающих зависимость расслаивания от концентрации метанола. Характерно, что при высоких концентрациях метанола (60—80% масс.) стабильность смесей незначительно зависит от концентрации воды, в то время как при низких концентрациях метанола

это влияние проявляется резко. В тройной системе бензин—метанол—2-метилпропанол-1 бензин и метанол (смешиваются во всех соотношениях при концентрациях 2-метилпропанола-1 не ниже 3% (масс.)—при 15°C, 6% (масс.)—при 0°C, 9% (масс.)—при минус 15°C, 12,5% (масс.)—при минус 30°C и 15,5% (масс.)—при минус 45 °C. Полученные данные были использованы при разработке рецептуры бензино-метанольной смеси с температурой помутнения не выше—45°C(ТУ 6-03-32-81):

Таблица 3.1.2.

Компонент	Содержание, % (масс.)
Бензин А-72(неэтилированный)	74,5—77,5
Метанол	14,5—15,5
2-Метилпропанол-1	5—10
Вода, не более	0,1

Испытания бензино-метанольных смесей в реальных условиях эксплуатации грузовых автомобилей в разное время года и в различных климатических поясах показали положительные результаты: снижаются расход бензина, уровень токсичности выхлопных газов и повышаются к.п.д. и мощность двигателя. Эксплуатационные свойства бензино-метанольных смесей, используемых в качестве моторного топлива, и результаты их испытаний приведены в работах [10—12].

Помимо индивидуальной добавки к моторным топливам метанол может быть использован для получения метил-трет-бутилового и метил-трет-пен-тилового эфиров [13]. Таким образом, испытания бензино-метанольных смесей, проведенные в нашей стране и за рубежом, показали техническую возможность, экономическую и экологическую целесообразность использования метанола и 2-метилпропанола-1 в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Для экономии

нефтехимического сырья представляет интерес процесс получения этанола методом гомологизации метанола.

Процесс проводится при температуре 150—300°C, давлении 4,9—78,4 МПа в присутствии катализаторов [18].

Из этанола методом дегидратации синтезируют этилен, получаемый в настоящее время из продуктов нефтепереработки. Таким образом, в перспективе возможно получение олефинов, в частности, этилена из угля по схеме: уголь-синтез-газ-»метанол->этанол-> этилен.

Физические характеристики оксигенатов

Таблица 3.1.3.

Топлива	Среднее октановое число (ИОЧ+МОЧ)/2	Теплота сгорания МДж/кг	Плотность Кг/м ³
Метанол	101	22,7	796
Этанол	101	26,9	794
Изопропонол	106	33,3	789
Втор. бутанол	99	35,2	800
Трет. бутанол	100	35,2	800
Смесь спирт*	106	-	800
Метил-трет.бутиловый эфир	108	40,2	750
Этил-трет.бутиловый эфир	111	43,7	740
Метил-трет.амиловый эфир	102	40,4	770
Бензин АИ-91	87	47	740

* -C₁-70%, C₂ -3% , C₃ -4%, C₄ -13%, C₅ -9%, прочие-1%.

Бензин из метанола. Открытие специальных высококремнеземных цеолитов дало возможность разработать метод превращения метанола в углеводороды.

Преимущества этого процесса заключаются в высокой степени селективности и высоком октановом числе полученного бензина. В качестве сырья можно использовать обводненный метанол без его предварительной очистки.

3.2. Рекомендуемая технология переработки факельных газов

В настоящее время в связи с ростом добычи и переработки полезных ископаемых (нефть, уголь) чрезвычайно актуальной становится проблема снижения вредных воздействий на геосферные оболочки от нефте-, угледобывающих предприятий. Основным загрязнителем является метаносодержащий газ, который содержится в факельном газе. При сжигании образуются опасные выбросы, поступающие в атмосферу и содержащие некондиционные газовые смеси производственных процессов, углеводороды, сернистый газ, окислы азота, сажу и др. Кроме простого сжигания ПНГ в факельных установках существует ряд способов утилизации:

—каталитической утилизации газовых выбросов. В результате вырабатывается водород или метан с концентрацией на выходе до 98%.

—переработка ПНГ в метанол путем каталитической конверсии с водяным паром.

Попутный нефтяной газ можно использовать для выработки электроэнергии для промышленных нужд, что является экономически вполне оправданным. При электрокрекинге из метана образуется ацетилен, при конверсии метана перегретым водяным паром или СО в присутствии катализаторов - смесь СО и Н₂, применяющаяся во многих органических синтезах.

Методом безкаталитического прямого окисления метаносодержащего, в том числе природного газа кислородом воздуха можно получить метанол, с выходом целевого продукта 600г./м^3 в расчете на 1 м^3 пропущенного метана.

Ниже приведена технологическая блок-схема утилизации сбросных газов на НПЗ. Установка состоит из следующих узлов: 1- блок подготовки газовой смеси; 2-реакционный блок; 3-блок выделения оксида; 4-трубу ; 5-узел ректификации; 6-система экологической очистки.

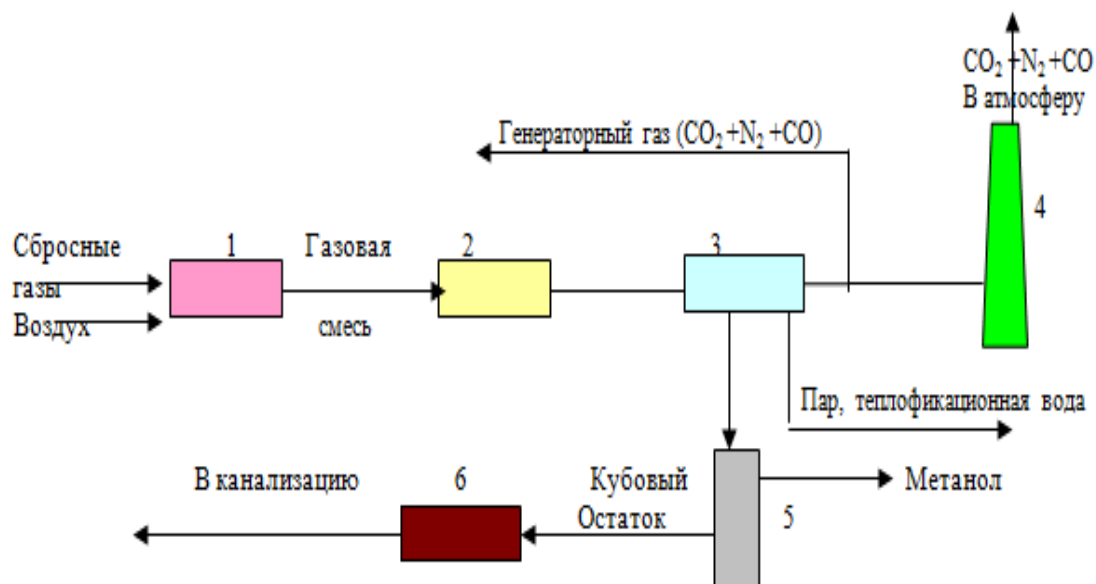


Рис.3.2.1. Технологическая схема утилизации сбросных газов на НПЗ

Поступающие в блок подготовки готовой смеси сбросный газ и окружающий воздух компримируется до заданного давления и смешивается в пропорции, определяемой заданной концентрацией кислорода в смеси, после чего смесь с заданным расходом подается в реакционный блок 2. В реакционном блоке 2 исходная газовая смесь разогревается до заданной температуры, после чего в газовой фазе происходит реакция образования метанола и побочных продуктов реакции.

Реакция происходит с выделением тепла. Выделяемое тепло частично используется для разогрева исходной газовой смеси.

Из реакционного блока 2 прореагировавший (реакционный) газ, содержащий метанол и побочные продукты реакции, поступает в блок выделения оксида 3. Здесь газ охлаждается до заданной температуры и из него происходит выделение оксида. Смесь углекислого газа, азота и окиси углерода (генераторный газ), оставшаяся после выделения жидких продуктов сбрасывается в атмосферу через трубу 4 (на факел). Оксидат из блока выделения оксида 3 поступает в узел ректификации 5, где происходит выделение товарного (или технического) метанола.

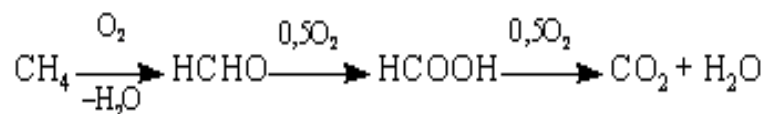
Перспективен процесс каталитической утилизации газовых выбросов, предназначенный для переработки отходящих углеводородных газов ($C_2 - C_6$), сжигаемых на факелах. Процесс обеспечивает переработку газовых выбросов, содержащих вредные примеси кислорода, азота и сернистых соединений. В процессе переработки углеводородных газовых выбросов получают топливный газ (метан) или технический водород.

3.3. Подбор оптимальных условий окисления факельных газов с целью получения продуктов нужного состава

Способность низших парафинов к окислению зависит от длины цепи. Так, в отсутствие катализаторов и при обычном давлении метан начинает окисляться при 420 °С, этан при 285 °С, пропан при 270 °С. С повышением давления начальная температура окисления снижается, например метан при давлении 10 МПа реагирует с кислородом уже при 330 °С. Гомогенные инициаторы (оксиды азота, HBr), а также гетерогенные контакты позволяют ускорить процесс и осуществить его при более низкой температуре.

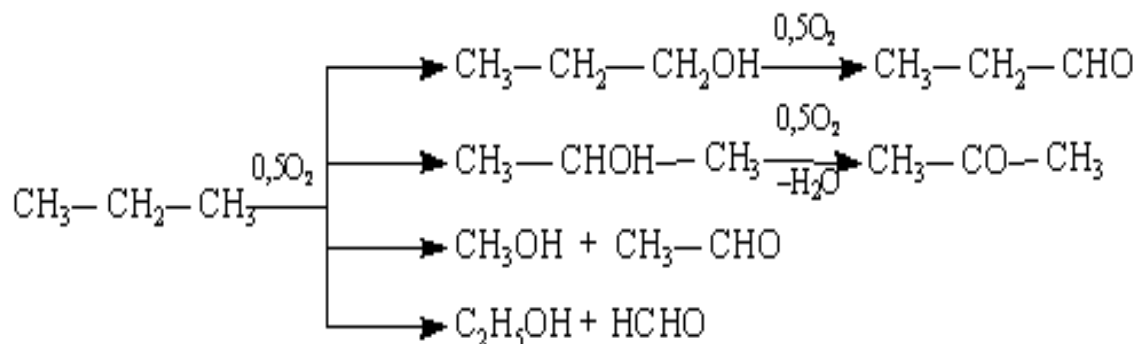
Окисление в газовой фазе может происходить с сохранением или с деструкцией углеродной цепи. До последнего времени большие и напрасные усилия были затрачены на разработку процесса прямого

окисления метана в формальдегид, сопряженного с относительной легкостью дальнейшего окисления и разложения формальдегида:



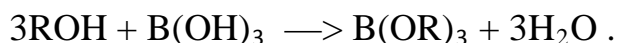
Поэтому удовлетворительная селективность по формальдегиду достигалась только при очень малой степени окисления метана в условиях недостатка кислорода. Под руководством Г.А. Маракаева (Россия) впервые разработан и неоднократно запатентован процесс каталитической конверсии метансодержащих газов в формальдегид на гетерогенных катализаторах (гетерополикислоты на оксиде кремния). Гетерополикислоты представляют собой молибден-кобальт-цирконий-вольфрамовую композицию. Температура процесса в зависимости от состава катализатора — 550–650 °С; отношение метан : кислород воздуха — 9 объемных долей, объемная нагрузка — 6000–7000 ч⁻¹ при содержании метана в рабочей смеси до 30 %. Достигнута конверсия метана 45–50 % за проход при селективности до 80 %. Производительность — 65–70 г/мл катализатора в час. Расходные показатели на 1 т формальдегида: метан — 812 нм³ (или попутный газ по первой ступени сепарации — 971 нм³); воздух — 1800 нм³; катализатор — 0,425 кг. Пока процесс не получил промышленного воплощения в России из-за отсутствия инвестиций.

Газофазное окисление парафинов C₃–C₄ дает смесь спиртов и карбонильных соединений с сохраненной и/или с более короткими углеродными цепями:



Количество продуктов деструкции растет с повышением температуры, составляя, например, для пропана 76 и 98 % соответственно при 250 и 373 °С. Данный процесс реализован только в США для получения формальдегида, ацетальдегида, метанола и так называемого смешанного растворителя, содержащего спирты C₂–C₄, ацетон и метилэтилкетон. Окисление парафинов C₃–C₄ ведут при 400°С и недостатке кислорода в пустотелом адиабатическом реакторе под давлением 0,7–2,0 МПа. Недостаток процесса — сложность получаемой смеси, что вызывает повышенные капитальные и энергетические затраты на стадии разделения.

Окисление n-парафинов в спирты. Окисление ведут без катализаторов, но в присутствии 4...5 % борной кислоты при 165...170 °С в барботажном аппарате, используя воздух, обеднённый кислородом [3...4,5 % (об.) O₂]. Эти условия способствуют преимущественному образованию спиртов, причём кислота связывает их в эфиры, не подвергающиеся дальнейшему окислению:



ВЫВОДЫ

Рациональное использование легких углеводородов природного газа, попутного нефтяного газа, факельных газов и пр., в первую очередь метана — глобальная задача. В настоящее время примерно 5% природного газа (ПГ) перерабатывается в ценные химические продукты, остальное используется как топливо. Из метана (основного компонента ПГ) и легких алканов, входящих в ПГ, можно получать разнообразные ценные продукты. Во всем мире отмечается нарастание проблем, связанных с использованием нефтяного сырья, что ставит задачу переориентации производства продуктов нефтехимии на альтернативное нефти сырьё. В Узбекистане создание производства продуктов нефтехимии из газового сырья особенно актуально, поскольку имеется обширная сырьевая база для этого процесса. Кроме того, химическая переработка природного и попутных газов решит проблему ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Эти задачи во многом связаны с проблемами, которые касаются всех и являются прерогативой, как вопросы безопасности, в первую очередь государства. В конечном итоге, сохранение окружающей среды - это улучшение качества жизни.

Основной путь решения этих задач — поиск путей превращений углеводородов (в первую очередь метана) вышеуказанного сырья в полезные продукты. Учитывая специфику химических свойств метана и его гомологов, каталитическая переработка — главный и наиболее перспективный путь вовлечения в химическую переработку природного и попутных газов.

Необходима разработка технологии очистки факельных сбросов для дальнейшего использования их на производстве в качестве топливного газа.

Сокращение выбросов на факел, предусмотренных проектами установок МГПЗ, возможно только при условии применения новых технологий. Процесс утилизации факельных газов нефтеперерабатывающих предприятий и нефтепромыслов включает следующие технологические стадии :

- каталитическая очистка газовых выбросов от примесей кислород-, азот- и серосодержащих соединений (при необходимости);
- каталитическая низкотемпературная конверсия углеводородов в метан (топливный газ) с выходом конечного продукта 98 - 99%;
- каталитическая высокотемпературная конверсия метана с получением водорода и оксида углерода;
- каталитическое метанирование оксида углерода;
- мембранное или короткоцикловое разделение водорода и метана.

Возможно несколько направлений полезного использования непосредственно попутного нефтяного газа (т.е. без предварительного сжатия).

1. Энергетическое. Это направление доминирует, потому что энергетическое производство имеет практически неограниченный рынок. Попутный нефтяной газ — топливо высококалорийное и экологически чистое. Учитывая высокую энергоёмкость нефтедобычи, во всём мире существует практика его использования для выработки электроэнергии для промышленных нужд. При электрокрекинге из метана образуется ацетилен, при конверсии метана перегретым водяным паром или СО в присутствии катализаторов - смесь СО и H_2 , применяющаяся во многих органических синтезах. Этан и пропан могут служить источником получения этилена, бутилена, ацетальдегида, других кислородсодержащих соединений. Бутан может быть использован для получения дивинила, бутиловых спиртов, метилэтилкетона и других соединений.

2. Нефтехимическое. Попутный нефтяной газ может быть переработан с получением сухого газа, подаваемого в систему магистральных трубопроводов, газового бензина, широкой фракции лёгких углеводородов и сжиженного газа для бытовых нужд. Фракция является сырьём для производства целого спектра ценных продуктов нефтехимии: каучуков, пластмасс, компонентов высокооктановых бензинов и др.

3. Повторная закачка. Повторная закачка газовых выбросов в нефтяной коллектор для повышения нефтеотдачи пласта. Этот вариант заключается в повторном нагнетании отходящего газа в пласт для поддержания пластового давления при добыче. Повторная закачка газовых выбросов используется в качестве вторичного механизма, для которого необходима очистка и компримирование газа. Это требует дополнительных расходов, но в то же время продлевает срок эксплуатации нефтяного месторождения. Таким образом, газовые выбросы можно многократно использовать в течение всего периода активной эксплуатации нефтяного месторождения.

В 2004 году в составе попутного газа на факельных установках было сожжено 7,1 млн тонн этана, 4,1 млн тонн пропана, 2,6 млн тонн бутана, 13 млн м³ гелия.

Являясь весьма распространёнными в природе, эти соединения до сих пор по-настоящему не вовлечены в практическое использование в качестве технологического сырья, в отличие, например, от их ближайших гомологов— углеводородов нефти.

В промышленной практике окисление алканов в газовой фазе ведут в условиях значительного избытка углеводорода без катализаторов под давлением при 330—370°C. Затем продукты окисления быстро охлаждают (закалка), впрыскивая воду. Кислородсодержащие соединения абсорбируют ся водой, а непрореагировавшие углеводороды возвращают в цикл окисления. Соотношение

углеводорода и воздуха существенно изменяет выход целевых продуктов. Концентрация кислорода составляет 4—5%.

Снижение температуры окисления увеличивает выход кислородсодержащих соединений, но при этом резко уменьшается скорость реакции.

Увеличение давления приводит к возрастанию скорости окисления и выхода спиртов. Время пребывания реакционной смеси в реакционной зоне 1,0—1,5с. При увеличении времени пребывания выход кислородсодержащих соединений снижается за счет более интенсивного образования диоксида углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. Программа по подготовке «Гармонично развитого поколения» Узбекистан. Ташкент. 2009 г.
2. Каримов И.А. «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» Узбекистан. Ташкент. 2009г.
3. Каримов И.А., Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодолению в условиях Узбекистана / И.А.Каримов Т.: 2009.- 56с.
4. Субочева М.Ю. Ликсутина, А.П. Колмакова М.А. Дегтярев А.А. Химическая технология органических веществ : учебное пособие – Тамбов: Изд. Тамб. гос. техн. ун-та, 2009. – Ч. 3. 80 с.
5. Паушкин, Я.М. Технология нефтехимического синтеза / Я.М. Паушкин, С.В. Адельсон, Т.П. Вишнякова. – М. : Химия, 1973 – Ч. I. – 444 с.; 1975 – Ч. II. – 352с.
6. Белов, П.С. Основы технологии нефтехимического синтеза / П.С. Белов. – 2-е изд. М. : Химия, 1982 – 280с.
7. Ситтиг, М. Процессы окисления углеводородного сырья / М. Ситтиг 1990 – 367с.//под ред. С.Е. Гудкова ; пер. с англ. – М. : Химия, 1970 – 300с.
8. Бесков, В.С. Общая химическая технология В.С. Бесков. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006 – 452с.
9. Абросимов А. А . Экология переработки углеводородных систем М: Химия, 2002 - 608с.
10. Абакумова, Н.А. Органическая химия : учебное пособие Н.А. Абакумова, Н.Н. Быкова. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. 100с.

11. Магарил Р.З. Механизмы и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М.: Химия, 1970.
12. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. — М.: Химия, 1988.
13. Алесковский В.Б., Сулимов О.К. Способ химической переработки метана. Патент РФ. № 2172731, 2001.80с.
14. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баки Университети», 2009, 660с.
15. Суурбаев Х.А. Введение в нефтехимию: Учебное пособие. - Алматы: Казак университет, 2002. - 129с.
16. Сухорослова М.М., Новиков В.Т., Бондалетов В.Г. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ. – Томск: Изд. ТПУ, 2002 – 132с.
17. Бахтин А. А., Писаренко Е. В., Абаскулиев Д. А. Энергохимический способ получения метанола из природного газа // Химическая промышленность сегодня, 2007, №12, 27-29 с.
18. Тимофеев, В.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического Учеб. пособия для вузов - М.: Высш. шк., 2003 - 532с.
19. Капкин В. Д., Савинецкая Г. А., Чапурин В. И. Технология органического синтеза: Учебник для техникумов - М.: Химия 1987 400с.
20. Терентьев Г. А., Тюков В.М., Смаль Ф. В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов М Химия 1989 - 272с.
21. Страус В. Промышленная очистка газов М: Химия 1981 - 616с.
22. Юкельсон И. И. Технология основного органического синтеза М: Химия 1968 - 648с.

23. Под ред Травеня Углеводороды Текс лекций органической химия М: РХТУ им Д.И. Менделеева 2000 - 196с.
24. Капустин В. М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками М: Колосс 2008 - 232с.
25. Эммануэль Н.И. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе Н.И. Эммануэль. М.: Наука, 1965 – 362с.
26. Данилов А. М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М.: Химия, 1996. — 232с.
27. Мухутдинов Р.Х., Самойлов Н. А. Теория и практика каталитической очистки отходящих газов. Уфа: Гилем, 2002 - 252с.
28. Под ред Караваева М. М. Технология синтетического метанола М.: Химия, 1984 - 240с.
29. Капкин В.Д . Савинецкая Г. А. Чапурин В. И .Технология органического синтеза М. : Химия 1987 - 400с.
30. Паушкин Я. М. Адельсон С. В. Вишнякова Т. П . Технология нефтехимического синтеза в двух частях Ч 1 Углеводородное сырье и продукты его окисления М. Химия , 1973 - 448с.
31. Русинов И. Е. Прокопчук А. Ф. Катализаторы жидкофазного окисления парафина М.: 1968 - 105с.
32. Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов Перевод с немецкого под редакцией Ваче Ивановича Исагулянца М.: 1956 - 620с.
33. Тимофеев В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза Учеб пособие для вузов М.: Высшая школа 2003 - 536с.
34. Синицин С. А. Королева Н. В. Переработка жидких и газообразных природных энергоносителей Учеб пособие РХТУ им Д.И. Менделеева. М.: 2001 - 102с.

35. Стриженский И. И. Эльнатанова А. И. Факельные установки. М.: Химия 1979 - 184с.
36. Воробьев Е.Н., Прусаков В.М. Охрана атмосферы и нефтехимия. Л.: Гидрометеоиздат, 1985 - 300с.
37. Давыдова С.Л., Тагаоов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. М.: Изд. РУДН, 2004 - 116с.
38. Рудин М.Р., Смирнов Г,Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. Л.: Химия, 1984. — 256с.
39. Стрижевский И.И., Эльнатанов А.И. Факельные установки. - М.: Химия, 1979 - 182с.
40. Белов П. С., Голубева И. А., Низова С. А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. Учебник для вузов.— М.: Химия, 1991 - 256с.
41. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти: Учебное пособие для вузов.— Л.: Химия, 1985-280с.
42. Бухгалтер Е.Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. М.: Недра. 1986 - 238с.
43. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов. М.: Изд-во АН СССР, 1960 - 496с.
44. Вилус Л. А., Ярин Л. П. Аэродинамика факела. Л. Энергия, 1978 - 216с.
45. Голубева И.А., Григорьева Н.А., Жагфаров Ф.Г. Практикум по газохимии: Учебн. пособие/Под ред. А.Л. Лapidуса. – М.: РГУ нефти и газа, 2004 - 143с.
46. Розовский А.Я., Лин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.: Химия, 1990 - 272с.

47. Сухорослова М.М., Новиков В.Т., Бондалетов В.Г. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ. – Томск: Изд.ТПУ, 2002 - 132с.
48. Терентьев Г. А. и др. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов.— М.: Химия, 1989 - 272с.
49. Русинов И. Е. Прокопчук А.Ф. Катализаторы жидкофазного окисления парафина. "Нефтехимия", П., ЦНИИТЭнефтехим, 1968. 105с.
50. Ситтиг, М. Процессы окисления углеводородного сырья / М.: Ситтиг; под ред. С.Е. Гудкова ; пер. с англ. - М.: Химия, 1970 - 300с.
51. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Нефть как топливный ресурс и загрязнитель окружающей среды, - М,: Изд. РУДН, 2004 — 132с.
52. Север и экология - 21 век. Труды межрегиональной конференции северных регионов РФ. - Ухта - М»: Изд. Научный мир, 2001 - 602с.
53. Давыдова СЛ., Тагасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. - М.; Изд. РУДН, 2004 - 116с.
54. Рудни М.Г., Смирнов Г.Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. - Л,: Химия, 1984. — 256с.
55. Волков В.Н., Рочев В.С., Никифоров К.Ю. Снижение экологической опасности нефтедобычи и нефтепереработки в Коми / Сб. материалов IV междунар. научно-практ. конф. - Пенза: ВИРТ, 2001 - 38-42с.
56. Емельянов В. Е., Крылов И. Ф. Присадки и добавки к автомобильным бензинам: Лекция 1 // Мир нефтепродуктов. — 2004. — № 3. — 45 — 46с.
57. Емельянов В. Е., Крылов И. Ф. Присадки и добавки к автомобильным бензинам: Лекция 2 // Мир нефтепродуктов. — 2004. — № 4. — С. 46 — 48 с.

58. Елшин А. И. Совершенствование технологии производства нефтяных моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами. Дисс...д.т.н., М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. — 2005. — 233с.
59. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологии и экологические аспекты. — М.: Техника, 2001.
60. Емельянов В. Е., Крылов И. Ф. Присадки и добавки к автомобильным бензинам: Лекция 5 // Мир нефтепродуктов. — 2004. — № 4. — С. 44—45.
61. Емельянов В. Е., Крылов И. Ф. Присадки и добавки к автомобильным бензинам//Мир нефтепродуктов. — 2004. — № 5. — С. 44—45с.
62. Данилов А. М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справочник. — М.: Химия, 2000. — 229с.
63. Емельянов В. Е. Новые аспекты применения металлсодержащих антидетонаторов в бензино-спиртовых топливах//Нефтепереработка и нефтехимия. —2005. - № 1. - С. 20-24с.
64. Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Оксигенаты — высокооктановые компоненты автомобильных бензинов: Лекция 4 // Мир нефтепродуктов. — 2005. — № 1. —С. 46-47с.

ПРИЛОЖЕНИЕ