

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

«АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА»

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

Содержание

Введение	3
Практическое занятие № 1. Экономические и экологические проблемы получения альтернативных топлив.....	3
Практическое занятие № 2. Получение моторных топлив из высоковязкой нефти.....	7
Практическое занятие № 3 Нефть сланцевых плеев.....	11
Практическое занятие № 4 Технология переработки природных нефтебитумов и сланцев.....	18
Практическое занятие № 5 Виды твердых горючих ископаемых.....	22
Практическое занятие № 6 Коксование углей.....	25
Практическое занятие № 7 Газификация твердых топлив.....	29
Практическое занятие № 8 Получение углеводородов и метанола из синтез - газа.....	31
Практическое занятие № 9 Получение моторных топлив из растительного сырья.....	34
Практическое занятие № 10. Получение моторных топлив из биомассы, угольной пыли, аммиака, ацетилена.....	36
Практическое занятие № 11. Сланцевая газодобыча.....	40
Практическое занятие № 12. Производство газового топлива.....	46
Список рекомендуемой литературы	50

Введение

Целью изучения дисциплины «Альтернативные моторные топлива» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-5, ПК-65 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- сформировать представления об основных видах сырья, требованиях к нему, составе и свойствах наиболее распространенных продуктов нефтехимии;
- заложить основу знаний по теории технологических процессов переработки углеводородного сырья в органическом синтезе;
- развить навыки подбора реагентов, катализаторов, параметров технологического режима, аппаратного оформления конкретных процессов.

Практическое занятие № 1.

Экономические и экологические проблемы получения альтернативных топлив.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

Сегодня общеизвестен и доказан факт пагубного влияния на окружающую среду традиционных энергодобывающих технологий (в т.ч. ядерных и термоядерных), их применение неизбежно ведет к катастрофическому изменению климата.

Важным аспектом использования альтернативных источников энергии является их экологичность. Экологическая чистота любого продукта в современном мире имеет принципиальное значение, поскольку эта особенность влияет сразу на огромное количество сфер нашей жизни: здоровье населения страны, чистая окружающая среда, снижение количества заболеваний, связанных с техногенными факторами и т.д.

Автотранспорт сегодня практически полностью представлен автомобилями, работающими на ископаемом топливе. Более 99 % топлива, используемого на транспорте, производится из нефти. Однако автомобили могут ездить и на альтернативном топливе, вырабатываемом за счет возобновляемых источников энергии, в первую очередь, из биомассы.

С целью выполнения обязательств по Киотскому протоколу и для повышения уровня энергетической безопасности Евросоюз принял Директиву по использованию биотоплива. Согласно Директиве для национальных целей установлено "контрольное значение" в объеме 2% в 2005 и 5,75% в 2010 (см. текст Директивы). Документ, названный "Стратегией для биотоплива", принятый Евросоюзом в феврале 2000 года, описывает рыночный, законодательный и исследовательский потенциал по увеличению использования биотоплива. И как результат подобных усилий, такие страны как Франция и Германия объявляют о своих амбициозных целях в области производства биодизеля и этанола, согласие которым поставленная цель (5.75%) должна быть достигнута ранее установленного срока - 2010 год.

В качестве топлива для автомобилей можно использовать электроэнергию или водород, которые можно получить за счет как ископаемых, так и возобновляемых источников энергии. Тем не менее, разработка автомобилей, использующих эти виды топлива, включая и топливные элементы, находится еще на раннем этапе, к тому же используемое ими топливо, в основном производится за счет ископаемых источников энергии (выработка электроэнергии или получение водорода).

Экологичным источником энергии является и энергия Солнца. Собранные солнечными коллекторами тепло заменяет энергию, произведенную при помощи загрязняющих окружающую среду технологий. В этом состоит главный экологический эффект солнечной энергетики. Обычно солнечные коллекторы устанавливаются на крышах зданий, при этом они не оказывают никакого влияния на вид и экологию данной местности.

Поскольку при использовании фотоэлектрических систем не сжигается топливо и не имеется движущихся частей, они являются бесшумными и чистыми. Эта их особенность чрезвычайно полезна там, где единственной альтернативой для получения света и электропитания являются дизель-генераторы и керосиновые лампы.

С точки зрения экологии приливные электростанции имеют бесспорное преимущество перед тепловыми электростанциями, сжигающими нефть и каменный уголь.

Экономический аспект.

Переход на альтернативные технологии в энергетике позволит сохранить топливные ресурсы страны для переработки в химической и других отраслях промышленности. Кроме того, стоимость энергии, производимой многими альтернативными источниками, уже сегодня ниже стоимости энергии из традиционных источников, да и сроки окупаемости строительства альтернативных электростанций существенно короче. Цены на альтернативную энергию снижаются, на традиционную - постоянно растут.

Наиболее перспективным, экономически и энергетически выгодным вариантом альтернативных источников энергии, является биотопливо (биоэтанол). Если раскрыть концепцию производства биотоплива и озвучить ее простыми словами, то она звучит примерно так: запасов сырья для производства биотоплива (растения) на планете много, эти запасы возобновляемы (через естественные процессы распространения растений и искусственные насаждения). При этом, сырье из растений содержит большое количество Сахаров (в том числе - глюкозы), которые при расщеплении и дальнейшем использовании можно превратить в этанол и другие более сложные химические соединения. Помимо биоэтанола, который можно использовать в качестве источника энергии, можно также получить биогаз, биодизель, «пеллеты» из древесно-коровых отходов и так далее.

Первый автомобиль Генри Форда был разработан для езды на этаноле. Таким же был и первый автомобиль с двигателем с искровым зажиганием, созданный немцем Николасом Оттом во второй половине 19 века. Дизельный автомобиль Рудольфа Дизеля использовал топливо, произведенное из арахисового масла. Во время Второй мировой войны, когда перебои, с поставками нефти были частым явлением, США, Бразилия и многие страны Европы использовали этанол или газ, полученные путем газификации древесины. Тем не менее, в послевоенный период, когда нефть оказалась такой дешевой, а ее объемы казались неисчерпаемыми, интерес к биотопливу пропал.

Для экономики определяющими факторами является следующее:

- физико-химические свойства, агрегатное состояние и стоимость исходного сырья;
- термический к.п.д. процесса и его реальная энергетическая эффективность;
- расход катализаторов, реагентов, энергетических ресурсов и вода;
- сложность и трудоемкость ремонтного обслуживания;
- район добычи сырья и строительство предприятий по его переработке.

Экономически более выгодна переработка битумных песков. Имеются также технико-экономические показатели переработки смеси аравийских нефтей в сравнении с альтернативными нефтями-тяжелой босканской и синтетическими из угля и сланцев.

Рентабельность методов переработки угля в синтетические топлива (моторные) будет нормальной при цене на уголь 30-50 долл. /тн., и цене на нефть 250-300 долл. /т;

Увеличивающееся загрязнение окружающей среды, нарушение теплового баланса атмосферы постепенно приводят к глобальным изменениям климата. В условиях нарастающего дефицита энергии, угрозы мирового энергетического кризиса и глобальной экологической катастрофы большое значение для перехода к устойчивому развитию России и мирового сообщества имеет альтернативная энергетика, которой уделяется все большее внимание в теории и практике.

Всякое промышленное производство связано с загрязнением окружающей среды. Не является исключением и производство альтернативных топлив. Так, в процессе переработки угля образуется много трудно утилизируемого шлама, различных сточных вод, вредных газов и т.д. То же при переработке природных нефтебитумов и биомасс.

Но существенное загрязнение окружающей среды имеет место при использовании топлив или другой промышленной продукции. Развитие автотранспорта, начиная с 50-х годов существенно, изменило картину загрязнения окружающей среды.

В среднем, один грузовой автомобиль выбрасывает в год до 3 тн. вредных веществ. Доля автотранспорта в загрязнении среды в ряде городов составляет 40%, а в крупных до 60%.

На основе изложенного можно сделать вывод, что производство альтернативных топлив из твердых видов сырья сопряжено с увеличением капиталов и материалоемкости, привлечением дополнительной рабочей силы при строительстве и эксплуатации предприятий по получению синтетических жидких топлив. По приближенной оценке эти показатели возрастают по сравнению с переработкой традиционной нефти в 3-4 раза, расход воды увеличивается минимум в 2-4 раза, а выбросы в атмосферу в 1,4-1,5 раза.

С точки зрения стремительно развивающегося мира в эпоху глобализации, альтернативные источники энергии - это залог национальной и глобальной энергетической безопасности.

По всем видам альтернативных источников энергии Россия занимает низкие позиции в мире. В нашей стране отсутствует правовая база для внедрения альтернативных источников энергии, нет никаких стимулов для развития этого направления. В стране отсутствует отрасль, объединяющая все разрозненные разработки в единый стратегический замысел. В концепции Минтопэнерго альтернативным источникам энергии отводится третьестепенная, вспомогательная

роль. В концепциях РАН РФ практически отсутствует стратегия полномасштабного перехода к альтернативной энергетике и по-прежнему делается ставка на малую, автономную энергетику, причем в весьма отдаленном будущем, что, конечно скажется на экономическом отставании страны, а также на экологической обстановке как в стране так и в мире в целом.

Актуальность проблемы альтернативной энергетики повышается и тем, что на сегодняшний день Россия находится в стадии очень высоких темпов роста электропотребления. И при том темпе энергопотребления, который сегодня Россия демонстрирует и можно надеяться, что эта динамика продолжится, поскольку это связано с ростом промышленного производства и ростом нашей социальной и жилищной инфраструктуры, уже к 2010-2012 году дефицит может иметь серьезный характер, и это может стать глобальным тормозом общего развития страны.

Главный недостаток альтернативных источников энергии на сегодня - это дороговизна, в большой потребности количества материалов и в очень обширной территории, которая тоже не везде может быть найдена. Строят солнечные станции на крышах домов и в космосе, на орбитальных станциях. При этом используют самые современные солнечные батареи. Но, к сожалению, заменить собой традиционные виды получения электроэнергии в нужном количестве они пока не могут.

В наши дни ведущими видами топлива пока остаются нефть и газ. Но за каждым новым кубометром газа или тонны нефти нужно идти все дальше на север или восток, зарываться все глубже в землю. Не мудрено, что нефть и газ будет стоить все дороже. Замена? Нужен новый лидер энергетики. Им несомненно, станут ядерные источники. Запасы урана, если сравнить их с запасами угля, вроде бы не столько уж и велики. Но зато на единицу веса он содержит в себе энергию в миллионы раз большую, чем уголь. А итог таков: при получении электроэнергии на АЭС нужно затратить в сто тысяч раз меньше средств и труда, чем при извлечении энергии из угля. И ядерное горючее приходит на смену нефти и углю.

Всегда было так: следующий источник энергии был более мощным. То была «воинствующая» линия энергетики. Часто она шла рука об руку с военными приложениями: атомная бомба, водородная. В погоне за избытком энергии человек все глубже погружался в стихийный мир природных явлений и до какой-то поры не очень задумывался о последствиях своих дел и поступков. Но времена изменились. Сейчас начинается новый, значительный этап земной энергетики. Появилась энергетика «щадящая», построенная так, чтобы человек не рубил сук, на котором он сидит, заботился об охране уже сильно поврежденной биосферы.

Вопросы

1. Использование экологических источников энергии.
2. Наиболее перспективные альтернативные источники энергии.
3. Экономические факторы, определяющие использование источников энергии.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

Практическое занятие № 2. Получение моторных топлив из высоковязкой нефти.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть:

В общем ряду органических горючих ископаемых тяжелые высоковязкие нефти (ВВН) находятся в следующем порядке:

- газовые конденсаты (плот. менее 770 кг/м³);
- легкие нефти (плот. 770-830 кг/м³);
- нормальные нефти (плот. 830-930 кг/м³);
- тяжелые (высоковязкие) нефти (плот. 930-980 кг/м³);
- природные нефтебитумы (плот. 980 - больше 1000 кг/м³);
- торфы;
- горючие сланцы;
- бурые угли;
- антрациты.

По оценкам II международной конференции по тяжелым нефтям в г. Каракасе (1982 г.) условно относят:

- к тяжелой нефти жидкости - с плотностью меньше 1000 кг/м³ (980-1000) и вязкостью менее 100 Па/с (менее 1,05 сантипауз)
- к сверхтяжелым (битумам) - с плотностью выше 1000 кг/м³ и выше 100 Па/с.

Их особенности: они не могут быть добыты обычными методами и извлекаются из недр специальными методами воздействия на пласт (перегретым водяным паром, внутрискластовым горением, шахтным методом).

Общие запасы высоковязкой нефти составляют	330-370 млрд. тн.
В том числе извлекаемые запасы	120-150 "—" "
Из общих запасов в Канаде примерно	90-100 "—" "
В Венесуэле примерно	200-230 "—" "

В России запасы ВВН сосредоточены в основном в Татарстане. Тамано-Печерском и Лено-Тунгусском районах.

Переработка ВВН

Переработка ВВН возможна двумя путями:

- смешением их (до 20%) с легкими или средними нефтями и далее перегонка по обычной схеме АВТ;
- самостоятельная переработка по комбинированной с вторичными процессами схеме.

Первый из этих путей пока в России получил большее применение в связи с малым количеством ВВН в общей массе нефтей. В частности, так перерабатываются нефти Татарстана и ряда высоковязких нефтей Сибири.

При этом одна особенность: затруднение в обессоливании нефти. Для этого перед подогревом нефти в нее подают легкую бензиновую фракцию для снижения вязкости и с этой фракцией проводят весь процесс (подают деэмульгатор, промывную воду, отделяют в электрическом поле воду и т.д.). После этого нефть отбензинивают и легкую бензиновую фракцию отделяют и циркуляцией возвращают вновь на смешение с вязкой нефтью.

Продукты перегонки в этом случае обычные. Кроме циркулирующей бензиновой фракции выводится балансовая ее часть НК — 120, затем бензин 80-180, керосин 140-240, дизтопливо 180-360. Значительно больше получается вакуумных дистиллятов, легкого 280-380, основного 360-520 и гудрона выше 520°C. То есть перегонка высоковязкой нефти в этом случае (в смеси в обычной) не представляет ничего необычного кроме выходов тяжелых продуктов.

Второй из этих путей несколько сложнее и необычнее, В таблице 1 приведены типичные показатели качества нескольких образцов ВВН

Таблица 1

Показатели	Тиахуана, Венесуэла	Боскан Венесуэла	Татарстан
Плотность кг/м ³	985	1000	995
Вязкость Па.с	5		
Т-ра застывания,			
Коксуемость %	0 - 11	17 - 15	13
Содержание:			81
Фракций выше 350	91	80	
Фракций выше 500	50	5,2	60
Серы, %	2,7	7	3,0
Азот, г/кг			
Асфальтенов, %	6,0	14	19
Ванадия, мг/кг	300	1200	430
Никеля, мг/кг	40	150	60

Обращает внимание их высокая плотность и высокое содержание высококипящих фракций. Соответственно этому - высокая коксуемость и очень высокое содержание металлов.

Интересно распределение ванадия во фракциях татарской нефти: во фр. 350-420 - 6 мг/кг, во фр. 420-600, в асфальтенах-2200, в коксе-2600, и в золе 50000 мг/кг.

ВВН Татарстана перерабатывается по следующей схеме. Нефть Мордово-Кармального месторождения на Щугуровском битумном заводе вначале на АТ отгоняется от нее фракция НК-350. а остаток выше 350 окисляется, и получают битум БН 70/30. В проекте для комплексной переработки принята другая схема.

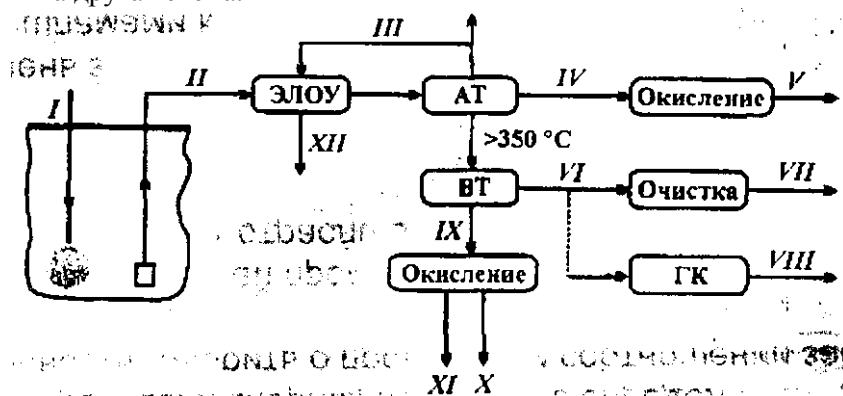


Рис. 1. Блок-схема переработки ВВН Татарстана.

Подземным горением нефть с температурой 100-150°C в виде нефтяной эмульсии выходит на поверхность обводненная (для этого в скважину нагнетают воздух).

На первой ступени нефть обезвоживается и обессоливается с добавкой легкой бензиновой фракции с блока АТ, затем на АТ отгоняется легкая бензиновая фракция (циркулирующее и балансовое количество) и дизельное топливо 150-350, которое окисляется в сульфоксиды.

На второй ступени на блок ВТ из остатка выше 350 отгоняется фракция 350-450°C и остаток выше 450 после чего фракция 350-450 подвергается очисткам и получается масло с ИВ = 100 (7-8% от нефти).

Или другой вариант: фр. 350-450 идет на гидрокрекинг и получают моторные топлива - газ, бензин, дизтопливо и компонент котельного топлива.

На третьей ступени остаток выше 450 окисляется с получением битума или битумного лака.

Две зарубежные схемы переработки ВВН показаны ниже. По первой из них, по проекту фирмы "Петровен" и "Юнион ойл" схема состоит из 3-х линий общей мощностью 4 млн. тн/год.

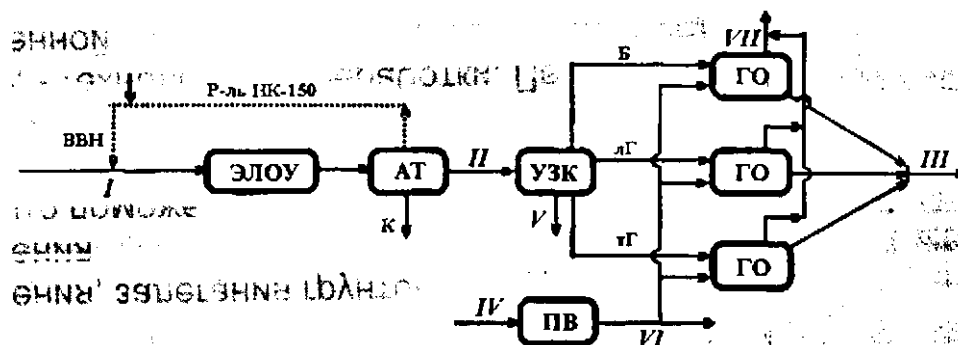


Рис. 5.2. Типичная схема переработки ВВН

Обозначения: ЭЛОУ - электрообессоливающая установка АТ - атмосферная трубчатка; ЗК - замедленное коксование; ГО - гидроочистка. ПВ - производство водорода

По комбинированной схеме переработки ВВН можно получать моторные топлива.

Здесь после блока ЭЛОУ-АТ отбирают легкие фракции до 350°C, мазут (фракции выше 350 °C) делится на два потока - один на блок ВТ, другой на гидроочистку (3-х поточная установка). Гидроочищенный мазут поступает на второй блок ВТ (колонна 6), гудрон из которой смешивается с гудроном первого блока ВТ и подвергается коксованию. В этом существенное отличие такой схемы от предыдущей, т.к. коксованию подвергается не широкая фракция выше 260 °C, а тяжелый остаток выше 540 °C. Кроме того, выделенные на АТ и ВТ дистилляты на блоке гидроочистки мазута непосредственно используются для получения моторных топлив минуя блок коксования.

Блок получения моторных топлив включает гидроочистку тяжелых газойлей (прямогонных и коксования) и каталитический крекинг этих газойлей после гидроочистки.

Мощность такой установки по ВВН около 7 млн,т/г. из которых 4.5 направляется в виде мазута на гидроочистку (4),а около 1,5 млн. на блок ВТ. Выход гидроочищенного мазута (VIII) составляет 4 млн. т/г, а суммарная загрузка сырьем блока коксования около 1 млн. т/г.

По своему качеству синтетическая нефть разительно отличается от исходной по фракционному составу (из-за термодеструктивной переработки при коксовании) и содержанию вредных примесей - серы, азота, металлов (из-за гидроочистки). Полученную по такой технологии синтетическую нефть обычно перерабатывают в моторные топлива и масла в смеси с обычной нефтью, добавляя ее в кол-ве до 10 - 15% (при большей доле ухудшаются показатели качества реактивного топлива).

Показатели качества	Исходная ВВН	Синтет. Нефть
Плотность, кг/м ³	1014	850
Фракц. состав % об.		
до 190 °C выкипает	-	25

до 343 °С - « -	16	72
до 468°С - « -	32	100
выше 468 °С - « -	68	-
Коксуемость, %	15,6	0,7
Содержание серы, %	4,2	0,2
Содержание азота, %	0,75	0,1
Содержание никеля, мг/кг	590	0,5

Получение металлов из ВВН

Содержание металлов в тяжелой нефти представляет промышленный интерес, т.к. ресурсы их значительно превышает запасы, в частности ванадия, в природных минералах. Трудность составляет лишь извлечение металлов из нефти, поскольку их концентрация очень мала. Но поскольку они концентрируются в тяжелых фракциях (асфальтены и т.д) то наиболее приемлемый путь переработка нефти до тяжелых остатков-гудронов (концентратов асфальтенов), коксов и даже золы.

Примером промышленного получения металлов из остатков ВВН и ПНБ богатых металлами могут служить производства в Канаде, США и Венесуэле, где технология наиболее освоена и работает 8 установок по извлечению пентаоксида ванадия из коксов (ХТТМ 4/88 с 7)

Первая стадия - из ВВН или ПНБ ($Y=200\text{г/т}$) получают кокс ($Y=1000\text{-г/т}$), который измельчает и паро-воздухом газифицируют до золы ($Y=23000\text{ г/т}$).

Вторая стадия - это окислительный обжиг золы при 800-900 С. 6 часов, затем охлаждение, измельчение, выщелачивание при 100°С. 3 часа и фильтрование на раствор и осадок.

Третья стадия-осадок еще раз выщелачивают и снова фильтруют на осадок (в отвал) и раствор VO_2SO_4 , который смешивают с первым раствором.

Четвертая стадия - смесь растворов осаждают, гидрализуют, получая NH_4VO_3 , который фильтруют, получая из осадка V_2O_5 (550 т/г)? а раствор направляют на производство никеля.

550 т/г вдвое превышает потребности Канады в ванадии, а общее производство V_2O_5 , в Канаде составляет 1660 т/г.

Вопросы

1. Место высоковязких нефтей (ВВН) в общем ряду органических горючих ископаемых.
2. Варианты переработки ВВН.
3. Блок-схема переработки ВВН Татарстана.
4. Зарубежные схемы переработки ВВН
5. Получение металлов из ВВН.

Список литературы:

- 1.Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие № 3 **Нефть сланцевых плеев.**

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть:

Потенциал нетрадиционных источников нефти - один из важнейших вопросов развития не только нефтяной отрасли, но и всей мировой энергетики. По различным оценкам ресурсы нефтяных песков, сверхтяжелой нефти и нефтяных сланцев почти пятикратно превышают запасы традиционной нефти. По оценкам ИНЭИ РАН, из всех нетрадиционных нефтей наибольшую угрозу для традиционных производителей с точки зрения конкуренции за потребительские рынки представляет нефть сланцевых плеев.

В начале 2010г. в мире началось наращивание темпов добычи этого вида нефти. Это стало следствием целого ряда факторов:

- Стремительный рост цен на нефть в начале XXI века и развитие новых технологий позволили нефти сланцевых плеев выйти на приемлемый уровень рентабельности.
- Расширение деятельности национальных нефтяных компаний добывающих стран и постепенное вытеснение ими западных компаний с месторождений стран Ближнего Востока, Латинской Америки, Африки и бывшего СССР побудило крупнейшие транснациональные компании расширять свои портфели добычных проектов за счет новых источников.
- Желание стран-импортеров нефти, в первую очередь США, снизить свою энергетическую зависимость от стран-экспортеров, обеспечило на политическом уровне поддержку проектов по добыче нефти сланцевых плеев.

В условиях изменяющегося нефтяного рынка, нестабильности нефтяных цен и усиливающейся межтопливной конкуренции, традиционным производителям крайне важно понимать, какие риски и угрозы создает для них нефть сланцевых плеев, насколько потенциально может уменьшиться их ниша на рынке нефти за счет выхода на него новых производителей, а главное - произойдет ли «нефтяная сланцевая революция», которая может привести к значительным рыночным шокам, снижению нефтяных цен и ухудшению позиций традиционных экспортеров на рынке нефти.

В данном обзоре рассматривается технологический, ресурсный, экологический и экономический потенциал добычи нефти из сланцевых залежей, формируется видение возможных сценариев развития нефтяного рынка с учетом влияния на него нового источника нефти, рассматриваются наиболее перспективные проекты и месторождения, а также дается оценка влияния сланцевой добычи на позиции традиционных экспортеров.

Термины и определения

В настоящее время, когда речь заходит о нетрадиционной нефти, среди специалистов присутствует неопределенность и расхождения в используемой терминологии. Поэтому важно с самого начала четко определиться, что именно мы понимаем под нефтью сланцевых плеев.

Сегодня термин «сланцевая нефть» зачастую используется для обозначения различных видов нефтяного сырья:

- легкие нефти низкопроницаемых пород, добываемые методами мультистадийного гидроразрыва пласта;
- легкие углеводородные фракции, получаемые посредством термического воздействия на твердые сланцевые породы с высоким содержанием керогена.

При этом в материалах международных организаций можно обнаружить все эти виды жидких углеводородов как отнесенными в разряд «традиционной», так и в разряд «нетрадиционной» нефти.

В целом на данном этапе выделяется два основных вида «нефтяного» сырья, получаемых на сланцевых плеех (Таблица 1):

1. Сланцевая нефть (Shale oil)¹
2. Нефть низкопроницаемых пород (Tight (Light Tight) Oil);

Нефть сланцевых плеев: «Жидкие углеводороды, аналогичные нефтям различного качества, добываемым из сланцевых пород, включая сланцевую нефть (shale oil), нефть, получаемую при переработке нефтяных сланцев (oil shale) и нефть низкопроницаемых пород (tight oil)».

В целях данного исследования используется обобщающий термин «нефть сланцевых плеев», который включает в себя все два обозначенных вида и характеризует нефть, получаемую различными методами на сланцевых плеех.

Ресурсы сланцевых плеев

Ресурсы нефтяных сланцевых плеев широко распространены в мире, причем, по иронии судьбы, едва ли не большая их часть приходится на те страны, которые традиционно считались нефтеимпортерами, а их собственная добыча достаточно давно прошла «пик» и постепенно снижалась. Уже в 2009 году оцененные технически извлекаемые запасы жидких углеводородов из нефтяного сланца по данным IEA World Energy Outlook 2010, почти сравнялись с запасами традиционной нефти (157,2 млрд. т н.э. и 188,8 млрд. т н.э. соответственно) .

Сегодня о качественной геологической оценке запасов сланцевой нефти, нефтяного сланца и нефти низкопроницаемых пород можно говорить только по некоторым небольшим территориям мира. В остальных озвучиваемые показатели ресурсов правильнее относить к научным предположениям, основанным на ряде подтверждающих факторов.

В настоящем обзоре особый акцент сделан на странах, в которых были найдены и подтверждены крупные залежи нефтяных сланцев и сланцевой нефти, которые разрабатывают, готовятся к введению в разработку, или имеют высокий потенциал для ввода в эксплуатацию уже в ближайшем будущем. Всего на территории планеты можно выделить более десятка государств, в которых возможно производство нефти из сланцев (Рисунок 1).

Преобладающая часть ресурсов нефти сланцевых плеев находится на территории США, по большей части, в виде нефти низкопроницаемых пород, (там залегает порядка 600 млрд. т²), при этом страна является еще и лидером по объемам доказанных запасов - 142,43 млрд. т³.

Второе место в мире по объемам ресурсов нефтяного сланца занимает Китай, с потенциальными ресурсами, оцениваемыми в 46,5 млрд. т н.э. и технически извлекаемыми запасами всего лишь чуть более 0,5 млрд. т. н.э.. Стоит так же отметить, что по данным PetroChina's Research Institution of Petroleum Exploration and Development в Китае залегает около 41 млрд. т нефти низкопроницаемых пород.

Ресурсы сланцевых плеев Израиля оцениваются более чем в 35 млрд. т н.э., крупными ресурсами обладают так же Демократическая Республика Конго - 14 млрд. т, Иордания, 12,6 млрд. т, Бразилия, 11,48 млрд. т⁴. Стоит отметить, что во всех этих странах уже действуют проекты по добыче нефти из подобных источников (Таблица 2).

Таблица 2 - Запасы и ресурсы нефтяных сланцевых плеев⁵ по странам мира

Страна	Ресурсы, млрд. т	Извлекаемые запасы, млрд. т
США	600	136
Китай	47	1
Израиль	35	6
Демократическая Республика Конго	14	н/д
Иордания	13	4
Бразилия	11	0,4
Италия	10	н/д
Марокко	7	5

¹ Нефтяной сланец (oil shale) - это порода, которую необходимо подвергнуть дополнительной термической обработке для получения жидких углеводородов, которые, как правило, называются сланцевой нефтью (shale oil), или синтетической нефтью (synthetic crude oil). Именно поэтому сам нефтяной сланец некорректно относить к нефтяным видам сырья.

² Здесь и далее оценка ресурсов по данным US Geological Survey

³ Оценка включает в себя нефть, которая может быть технически извлечена из нефтяного сланца и нефть низкопроницаемых пород.

⁴ Без учета нефти низкопроницаемых пород

⁵ Без учета нефти низкопроницаемых пород

Австралия	4	2
Аргентина	3	0,1
Эстония	2	0,6
Прочие страны	8	2,7
Мир	755	157

Подобные различия в оценке ресурсов и запасов кроются в технологических особенностях и сложностях добычи различных видов нефти из сланцевых плеев.

Значительные запасы нефти сланцевых пород расположены и на территории России, однако их оценки весьма различаются - так, по оценкам 1981 года, разведанные запасы горючих сланцев составили 37 млрд. т [4]. При этом запасы Баженовской свиты, которая находится в Западной Сибири и готовится к разработке, оцениваются Министерством энергетики в 22 млрд. т [5].

Технологические особенности разработки месторождений нефти сланцевых плеев.

Для понимания причин долгого «затишья» и последующего «прорыва» в добыче нефти из сланцевых плеев важно разобраться в технологических особенностях её производства.

Углеводороды в сланцевых плеех находятся в твердом или в жидком состоянии в порах коллектора, а добыча основана либо на мультистадийном гидроразрыве пласта (для нефти низкопроницаемых пород), либо на термических методах воздействия на пласт (для нефтяного сланца, сланцевой нефти и, реже - для нефти низкопроницаемых пород).

Технология добычи нефти низкопроницаемых коллекторов пришла в нефтяную индустрию из газовой и заключается в бурении наклоннонаправленных скважин и применении мультисадаийного гидроразрыва пласта. Суть технологии ГРП заключается в увеличении открытой проточной части продуктивного пласта и соединении этой области со скважиной, путем создания путей с высокой проницаемостью. Это достигается путем закачки основной жидкости, состоящей из воды, смешанной с активными компонентами, содержащей малые концентрации химических добавок, а также расклинивающего наполнителя.

По мере того, как флюид под давлением закачивается в скважину узкие трещины расширяются, и служат проточными каналами для нефти, которая закрыта в непроницаемой породе (ловушке). Вновь образованные разрывы поддерживаются расклинивающим материалом, который обеспечивает повышенную проницаемость.

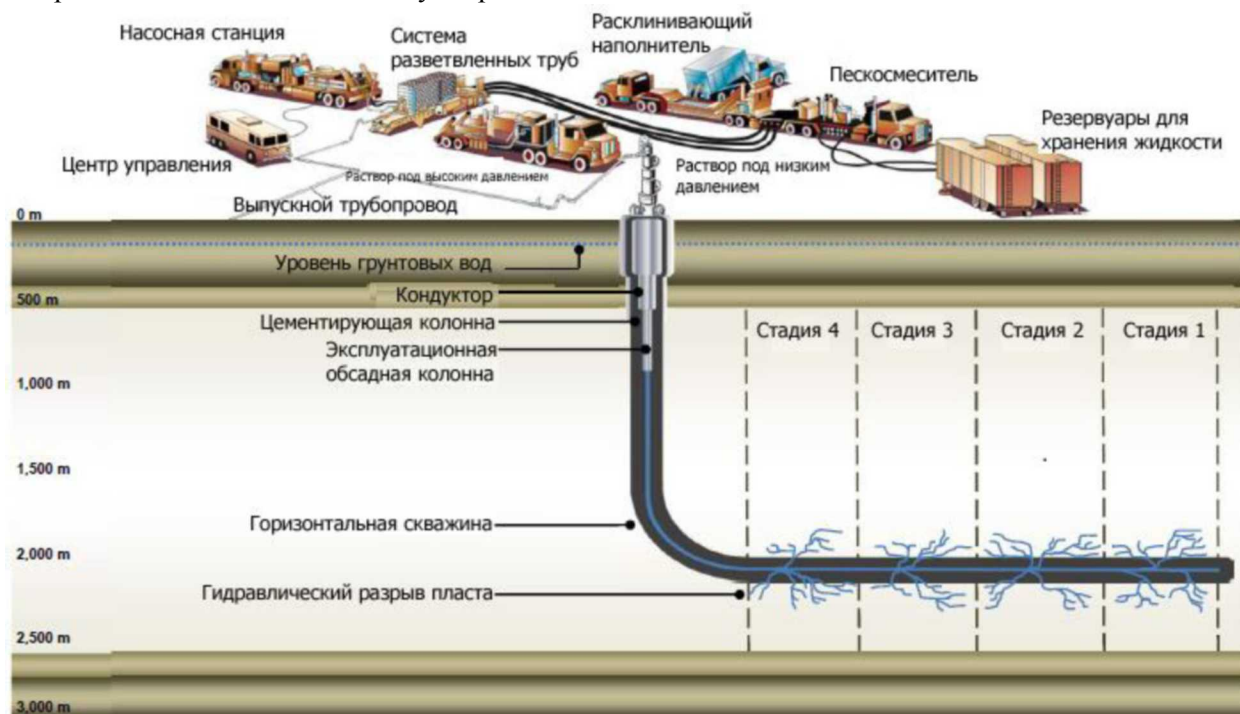


Рисунок - Схема ГРП в горизонтальной скважине

При термических методах добычи, породу нагревают до высокой температуры, а полученную при дистилляции жидкость сепарируют для дальнейшей обработки или при помощи нагнетательных скважин повышают проходимость коллектора и выталкивают на поверхность смесь, аналогичную традиционной нефти, не требующую какой-либо дополнительной обработки

до отправки на НПЗ (так, нефть, добываемая на формации Green River соответствует качеству современного WTI, ее плотность равна 0,834 г/см. куб, а содержание серы не превышает 4% [7]).

В целом процесс добычи нефти на сланцевых плеях может проходить двумя методами (Рисунок 3): когда переработка сланца осуществляется на поверхности (surface retorting - наружный ретортинг), и так называемыми методами in-Situ (внутри пласта -внутрипластовый ретортинг).



Рисунок - Схема процессов обработки сланцевых плеев для получения нефтяного

Поверхностный ретортинг подразделяется на три основных типа:

1. **Непрямой ретортинг** подразумевает пиролиз нефтяного сланца за счет нагрева, причем в качестве теплоносителя используется природный газ. Теплоноситель циркулирует по законтурному пространству реторты, нагревая находящийся в реторте измельченный сланец.
2. **Прямой ретортинг**, когда природный газ закачивается непосредственно в реторту, разогревая подаваемый туда же измельченный сланец.
3. **Смешанный (комбинированный) ретортинг** совмещает оба этих метода.

Наиболее эффективным методом из обозначенных является процесс комбинированного ретортинга, используемый сегодня для большинства проектов по добыче сланцевой нефти. Существует несколько запатентованных систем, использующих этот подход:

Экономические показатели добычи нефти сланцевых плеев.

Сегодня, кроме растущей технологической эффективности добычи нефти на сланцевых плеях, наблюдается рост эффективности проектов по добыче с точки зрения динамики затрат и роста их прибыльности. Так, за последние несколько лет сильно изменились значения цен отсечения⁹ (Рисунок 9).⁶

⁶ «Цена отсечения» (breakeven price в англоязычной литературе) - цена нефти на рынке, при которой проект по добыче становится экономически рентабельным. Цена отсечения включает в себя полные проектные издержки, включая все налоги, операционные и капитальные затраты, 15% рентабельность проекта, а так же транспорт нефти до магистрального нефтепровода (или другого объекта нефтетранспорта).

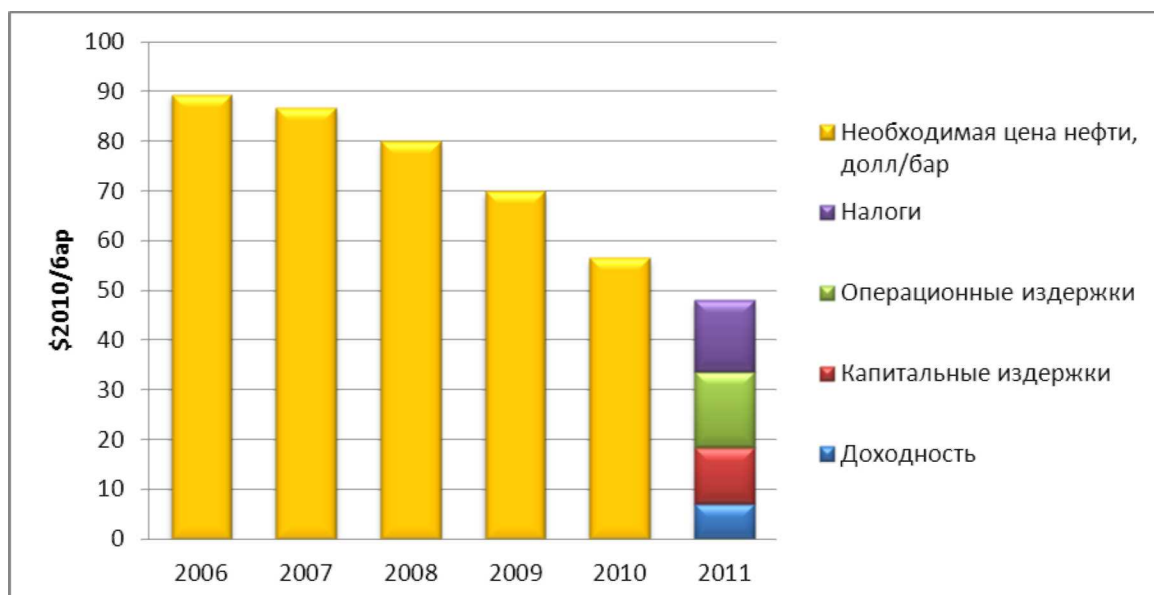


Рисунок 9 - Динамика изменения среднемировых «цен отсечения» для проектов по добыче нефти на сланцевых месторождениях внутрипластовыми методами

Коммерчески рентабельными признаются проекты при уровнях добычи нефти на сланцевых плеях от 0,5 до 5 млн. т в год для карьерных методов добычи, и более 15 млн. т в год для внутрипластовых методов добычи. Срок действия проекта с момента «первой нефти» оценивается от 10 до 30 лет, в зависимости от запасов лицензионного участка. Капитальные и операционные издержки варьируются в зависимости от технологического процесса и качества ресурсов.

Операционные издержки оцениваются в \$12-20/барр. [18] (включая затраты на оплату труда, налоги, затраты на энергию, обслуживание месторождения и транспорт до магистральных систем, или других объектов нефтетранспорта), капитальные - в \$9,7 -12,6 \$/барр. (в эти издержки так же входят бурение, ретортинг и апгрейдинг).

Затраты на добычу зависят также от используемой технологии, налогового режима и местоположения залежи. Так для США в среднем издержки на добычу нефти низкопроницаемых коллекторов сланцевых плеев составляют: для технологии True In-Situ (одна из первых технологий внутрипластовой добычи) \$43/барр., для карьерного метода - \$52/барр., для технологии Modified In-Situ - \$69/барр. [18], для технологии ICP - \$34/барр. [22], в то же время проекты в других регионах мира, например, в Аргентине доходят до \$115/барр. (Рисунок 10).

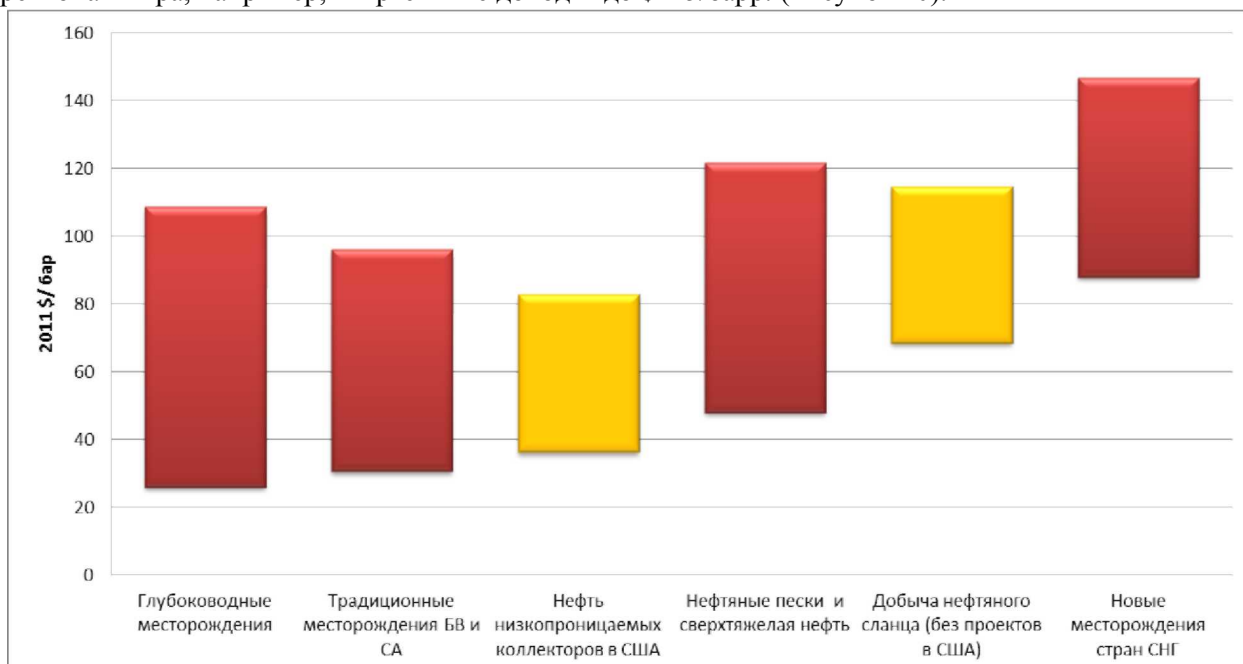


Рисунок 10 - Цены, необходимые для достижения рентабельности различных проектов по добыче нефти

Благодаря снижению затрат, часть проектов по добыче из нефтяных сланцев, с экономической точки зрения, вполне имеют право на присутствие в портфеле активов компаний не только в качестве небольших инновационных проектов, направленных на отработку технологий, но и в качестве прибыльных, коммерческих активов. Стоит также отметить, что эти добычные проекты уже становятся зачастую более выгодными для инвесторов, нежели проекты по добыче традиционной нефти. Так, допустимой для нефтедобычных проектов считается 10-ти% норма рентабельности, а нормы рентабельности крупнейших действующих сланцевых проектов значительно выше (Таблица 3).

Таблица 3 - Оценка нормы рентабельности для различных проектов по добыче нефти из сланцевых плеев (указаны цены нефти, принятые для расчетов авторами оценок)⁷

Проект	Автор оценки	Цена нефти (\$/барр.)	Норма рентабельности (%)
US Bakken	UBS bank (2008)	83	95
	Magnum Hunter Resource Corp. ¹² (2012)	90	43
Bakken Canada	Denbury Resources Inc ¹³ . (2012)	90	27
	Kodiak Oil & Gas Corp ¹⁴ . (2012)	95	69
	UBS bank (2008)	83	105
Eagle Ford	Magnum Hunter Resource Corp. (2012)	90	54
	Earle Ford Lease Information ¹⁵ (2010)	90	70
	Wood Mackenzie (2010)	80	42

Стоит отметить и некоторые особенности затрат для проектов по добыче нефти сланцевых плеев по сравнению с традиционной. Так, спецификой сланцевых проектов для методов, подразумевающих первичную переработку нефти в пласте (типа Shell ICP), является значительный интервал между началом обустройства месторождения до «первой нефти» -от двух до четырех лет. Немаловажным фактом является и то, что первичная переработка нефти (с отделением от нее «тяжелых» фракций) происходит уже в пласте, тем самым снижаются затраты на ее дальнейшую переработку и повышается стоимость производимой продукции.

В проектах «карьерной» добычи нефтяных сланцев, сырье, получаемое «на поверхности» по своим физико-химическим свойствам значительно уступает по качеству традиционной нефти и требует дополнительного ретортинга для подготовки сырья к переработке на НПЗ, что приводит к снижению доходности по таким проектам, по сравнению с более современными внутрипластовыми методами добычи. Однако все эти методы все равно остаются в диапазоне цен отсечения на позициях достаточных для того, чтобы конкурировать с проектами по добыче традиционной нефти.

Стоит отметить, что кроме экономической и технологической привлекательности существует и еще один немаловажный аспект. Этот аспект можно охарактеризовать как геополитическую заинтересованность некоторых стран в разработке собственных запасов нефти. Геополитические предпосылки формируются сразу на двух базисах. С одной стороны, развитие собственных углеводородных ресурсов стран-импортеров подстегивается высокими ценами на нефть на мировом рынке, с другой стороны -вопросами энергетической безопасности. После волнений на Ближнем Востоке и в Северной Африке многие страны-импортеры почувствовали реальные опасения за состояние собственной энергетической безопасности. Угроза недопоставок нефти подстегнула страны-импортеры к развитию собственных углеводородных ресурсов. Стоит отметить, что на данном этапе наибольший интерес представляют США, Аргентина, Иордания, Израиль, Китай и Австралия.

⁷ Оценки представлены для сланцевой нефти низкопроницаемых коллекторов

Вопросы

1. Виды «нефтяного» сырья, получаемых на сланцевых плелях.
2. Ресурсы сланцевых плеев.
3. Технологические особенности разработки месторождений нефти сланцевых плеев.
4. Экономические показатели добычи нефти сланцевых плеев.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

Практическое занятие № 4

Технология переработки природных нефтебитумов и сланцев.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

Природные нефтебитумы (ПНБ) - тяжелые вещества плотность больше 1 и вязкостью больше 100 Па.с. Они добываются шахтным или карьерным методом, либо внутри-пластовым горением. По своему виду эта смесь органического вещества с горной породой в разных количествах. Это может быть песок, пропитанный, битумом или плотная органическая порода с прослойками битуминозной массы (киры или сланцы).

Общие запасы по оценкам конференции в Каракасе составляют около 400 млрд.т., в том числе извлекаемых около 180 млрд.т. Из этого количества общих запасов около 100 млрд.т. находятся в Канаде и 250 млрд.т. в Венесуэле.

Содержание органического вещества в ПНБ среднем 10-15%, однако в разных по разному: в 16% запасов - до 3% (бедные ПНБ), в 63% запасов -5%, а в 21%- свыше 3%.

Основные показатели качества ПНБ следующие:

	Атабаска Канада	Санмигель США	Средние свойства
Плотность кг/м ³	1010	1090	920-1100
Вязкость, Па.с.	5×10^6	2×10^7	
Вязкость при 40 С, мм /с	3000		90-3200
Температура застывания, °С	10	80	
Коксуемость, %	14	25	5-20
Содержание, %:			
фр. до 300°С			8-35
фр. выше 350°С	85	95	
фр. выше 500°С	50	75	
Серы, %	4	10	2,8-5,4
Азота, %	6	4	3 - 7
Асфальтенов, %	18	37	4-26
Смолы, %			16-34
Парафины, %			0-4
Ванадия, мг/кг	250	85	100-900
Никеля, мг/кг	100	25	100-500

Почти все показатели очень высокие и это делает переработку ПНБ специфичной. Много тяжелых фракций, много азота и асфальтенов, а также высокая коксуемость. Большое содержание металлов.

Горючие сланцы составляют общие запасы около 475 млрд. т., причем основные из них - 320 млрд. т. в Северной Америке и 115 млрд. т. в Южной Америке. Извлекаемых запасов сланцев всего 30-50 млрд.т. Производство синтетической нефти из сланцев предполагалось в США к 1995 году около 20 млн. т/г, однако эта цифра не была достигнута. Выход жидкого топлива из сланцев примерно 60-85% (а из угля до 40%). Пока сланцы вовлекаются в переработку в малых количествах.

Объемы производства.

Пионером в переработке ПНБ является Канада, где с 1967 г. действовало два завода фирмы "Санкор" (в Мак-Мари) мощностью по 2,2 млн. т/г по конечному продукту - синтетической нефти. Сейчас действуют две большие фирмы Синкруд и Санкор.

По фирме Синкруд в 1995 году выработано 12 млн. тн. синтетической нефти с затратами 13.7 долл., за баррель (80 долл., за тонну) при этом прибыль компании составила 265 млн. долл. Примерно 500 тыс.тн./сут. ПНБ добывается ежедневно, причем около 2 тн. ПНБ должно быть переработано, чтобы получить 0,15 тн. синтетической нефти. Доля экстракции органического вещества от ПНБ составила 90%. Две коксовые установки производительностью по 18 тыс.т/сут. работают в межремонтным периодом 2 года.

По фирме Санкор в 1995 году было произведено 4,5 млн.тн. продукции с затратами также около 80 долл./тн. при общей прибыли 130 млн. долл. за 1995 год.

Целый ряд других компаний уже начали или начинают добычу ПНБ (Канада Галф Рисерч, Джапан Канада Ойл Сэндс, Гибсон Петролум и др.). Пока все вместе они добывают около 2 млн.т., но добыча расширяется. Всего по декабрь 1994 года добыто около 300 млн.тн. ПНБ. В ближайшие годы производство синтетической нефти в Канаде достигнет 20 млн. тн./год.

К сожалению, нет данных по Венесуэле, но имея, в виду большое производство ванадия из коксов ПНБ и ВВН переработка их также немалая. По крайней мере, чтобы получать свыше 1600 тн./год V_2O_5 нужно переработать 10-15 млн. тн./год ПНБ, а поскольку не весь ПНБ идет на производство металла, то переработка ПНБ еще выше.

Переработка ПНБ.

Технологическая переработка ПНБ включает:

- извлечение битума из породы;
- коксование битума;
- гидрооблагораживание продуктов коксования;
- получение синтетической нефти и ее переработка в смеси с нефтью.

Одна из важнейших проблем переработки ПНБ это извлечение органической массы из породы.

Существует 3 способа извлечения.

1. Отпарка горячей (85 °C) водой во вращающихся барабанах с последующей экстракцией битума из воды бензином. Степень извлечения битума достигает 90 % при содержании битума в породе 11% и более и резко снижается при меньше 11%. Это наиболее распространенный сейчас метод в Канаде, хотя имеющий большие недостатки: большой выход влажного шлама загрязненного остатками органической массы и щелочью, и загрязнения окружающей среды шламом (не утилизируемым).

2. Измельчение ПНБ и прямая экстракция битума органическими растворителями (бензин, керосин, хлорорганика). Недостатки его: низкая степень извлечения битума (60-80%); больше потери растворителя с породой; огромные затраты на регенерацию растворителя из-за больших кратностей экстракции.

3. Измельчение ПНБ и его непосредственная термokatалитическая переработка (ХТТМ 8/84) в кипящем слое продувкой CO_2 с водяным паром при температуре от 100 до 500 °C (расход $CO_2 + H_2O$ до 100% на органическую массу ПНБ). Извлечение органического вещества-95-96%. Получают продукт с M_{cp} = 170-280, содержащей олефинов 3-27% смол и коксуемостью 1-4%.

Схема переработки ПНБ в принципе следующая (из битума месторождения Атаба-ски, провинция Альберта).

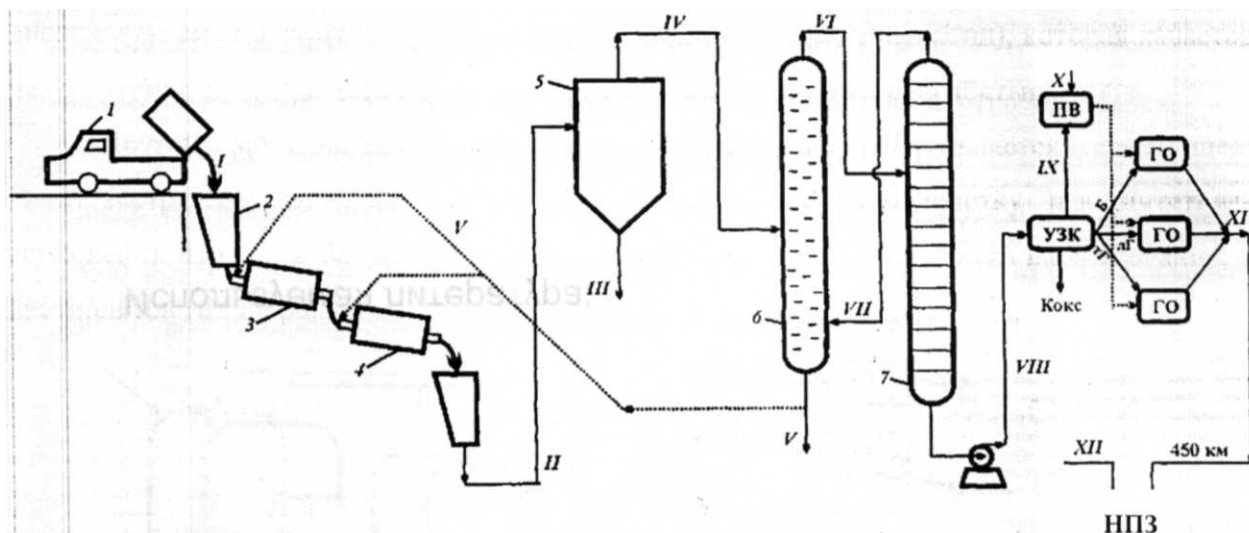


Рис.1 Принципиальная схема получения "синтетической" нефти из природного нефтештукта месторождения Атабаска (Канада):

1 - транспортное средство; 2 - дробилка; 3,4- шаровые мельницы; 5 - гидроциклон; б - экстрактор природного нефтештукта бензином; 7 - отгон бензина от нефтештукта;

потоки: I -порода природного нефтештукта; II - пульпа; III- песок; IV - водная эмульсия нефтештукта; V- вода; VI - раствор нефтештукта с бензином; VII - бензин; VIII -нефтештукта на переработку; IX- углеводородный газ; X- водяной пар; XI - "синтетическая" нефть; XII - обычная нефть. НПЗ-нефтеперерабатывающий завод.

Мощность установки по синтетической нефти 2 млн.тн./год. Выход синтетической нефти от битума примерно 60 %, т.е. если в битуме содержится 10% органического вещества, то завод перерабатывает ПНБ-35-38 млн.тн./год.

В начале дробят ПНБ в мельницах, измельчают породу в среде горячей воды. Затем в серии циклонов отделяют песок, а воду с эмульгированным битумом направляют на экстракцию. В экстракторе бензином извлекают битум, отводя снизу воду, а в ректификационной колонне отгоняют бензин от битума. Получив, таким образом, 3.4 млн.тн./год битума направляют его на коксование. Коксование в одном случае замедленное, а в другом -в кипящем слое кокса (второй предпочтительнее, т.к. кокс из битумов содержит около 5% серы и не имеет сбыта, а при его газификации, возможно, его рациональное использование на синтез-газ или топочный газ).

Газ с установки коксования идет на производство водорода для гидроочисток. Кокс, как уже упоминалось, идет на газификацию. Дистилляты коксования (бензин, легкий и тяжелый газойль) идут на три установки гидроочистки, откуда гидроочищенные дистилляты смешиваются, образуя синтетическую нефть (2 млн.тн./год), которая качается на 450 км на завод Эдмонтоне, где в смеси с обычной нефтью перерабатывается.

Другой модификацией установки переработки ПНБ является следующее: После экстракции битум как обычно идет на коксование, гидроочистку и в синтетическую нефть. Но часть битума идет на гидрокрекинг с возвратом остатка на коксование, а дистиллятов гидрокрекинга в виде топлив (что является преимуществом).

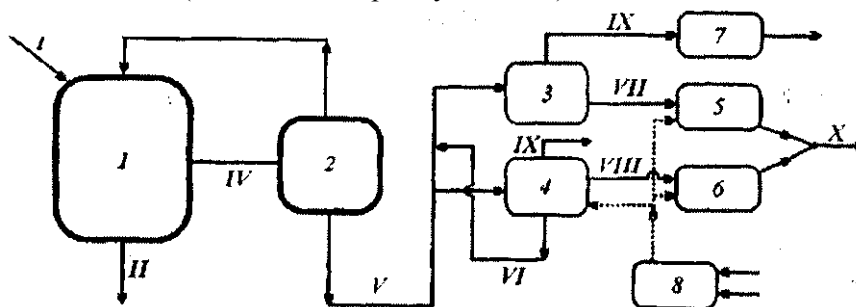


Рис. 2 Установка переработки ПНБ с гидрокрекингом.

1 - блок экстракции органического вещества; 2 - отгон растворителя; 3 - блок коксования в кипящем слое; 4 -блок гидрокрекинга; 5, 6 -блоки гидроочистки; 7-очисткагаза; 8- производство H_2 ;

потоки: I - порода природного нефтебитума; II - потери нефти с породой; III - нефть; IV - раствор нефтебитума с нефтью; V - нефтебитум; VI - остаток гидрокрекинга (рецирку-лят); VII, VIII - дистиллятные фракции; IX - углеводородный газ; X - "синтетическая" нефть

Почти все технологии - с максимальным выводом из системы углерода.

Есть и другие варианты переработки ПНБ, которые в той или иной степени являются развитием или упрощением известной схемы.

- Прямой метод коксования ПНБ во вращающихся печах минуя стадию экстракции (ф.Аостра, Канада, на пилотной установке 5 т/час испытывала эту технологию).
- Прямое коксование ПНБ подобно коксованию угля при 550 °С непосредственно в породе (процесс "Лурги-Рургаз" и др.).

До существующей технологии (экстракция битума ЗК-ГО- синтетическая нефть) испытывают различные фильтры для более полного извлечения битума из шлама, чтобы больше вовлечь его в переработку и меньше сбрасывать со шламом в окружающую среду.

Получение топлив и масел из ПНБ только начинающийся путь в переработке органических веществ и он начнет, быстро развиваться только когда сильно возрастут цены на нефть и газ (в 3-5 раз и более).

Возможно, что переработка ПНБ будет сочетаться с получением искусственного жидкого топлива ИЖТ из сланцев и угля (например, добавляться в пасту перед гидрированием), т. е. переработка ПНБ это переходный этап в получении ИЖТ из концентратов углерода (уголь, сланцы) и его широкое внедрение потребует решение, главным образом, проблемы водорода.

Продукты переработки ПНБ

Считая на битум выходы продуктов следующие:

1. Газ углеводородный $C_1 - C_4$ в количестве 8-9%, в том числе при коксовании 4-5 %, при гидроочистке 1-2 % и при переработке синтетической нефти 2-3%.
2. Кокс замедленного коксования 25-30% (если коксование непрерывное в кипящем слое, то выход кокса меньше 20-25%). Кокс дальше идет на газификацию, с отбором синтез-газа, его очисткой, и затем синтезом углеводородов $C_1 - C_{30}$ или метанола.
3. Гидроочищенный бензин 15-20% (компонент синтетической нефти).
4. Гидроочищенные дизтоплива 45-50 % (компонент синтетической нефти).
5. Гидроочищенный вакуумный газойль 25-30 % (компонент синтетической нефти).

При переработке синтетической нефти в смеси с обычной нефтью выход продуктов будет иными.

Вопросы

1. Основные показатели качества природных нефтебитумов и сланцев (ПНБ).
2. Объемы производства ПНБ.
3. Переработка ПНБ.
4. Принципиальная схема получения "синтетической" нефти из природного нефтебитума месторождения Атабаска (Канада).
5. Установка переработки ПНБ с гидрокрекингом.
6. Продукты переработки ПНБ.

Список литературы:

1. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие № 5

Виды твердых горючих ископаемых.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

В настоящее время различают три стадии углей: торфяную, буроугольную и каменноугольную стадии.

Торфяная стадия в естественном состоянии довольно сухая рассыпчатая масса бурого цвета или обводненная пластическая масса до черно-бурого цвета. Она является продуктом разложения опавших листьев, хвои, веток и поваленных деревьев. В зависимости от степени разложения их, торфяники разделяются на верховые, переходные и низинные. Буроугольная смесь представляет собой:

- землистого вида бурую массу, микроскопически однородную и не содержащую включений;
- однородную черную блестящую массу, дающую ровистый излом; -землистого характера черно-бурую матовую массу, содержащую включения черного блестящего угля, внешне сходного с песком и матового черного угля очень сходного с древесным углем.

Они содержат много влаги и наощупь похожи на свежескопанную землю. Разновидность - богхеды или чисто сапролитовые угли. Они представляют плотную однородную массу бурого или черно-бурого цвета с ровистым изломом. При нагревании до 100-120°C богхеды в виде тонких пластинок способны гнуться, легко воспламеняться при зажигании и горят ярким сильно коптящим пламенем.

Каменноугольная стадия. Угли имеют черный цвет, бывают матовыми или блестящими, в них полностью отсутствуют вещества, растворимые в горячей водяной щелочи. Вид каменных углей - антрациты, совершенно черные блестящие образования с высокой твердостью и плотностью. Они содержат самый высокий процент углерода. Сланцы занимают особое место из-за высокого содержания в них минеральных веществ. Месторождения сланцев много и делятся они на малосернистые (до 2% серы) и сернистые (2-8% серы). К первым - эстонские сланцы, ко вторым - Среднее, Нижнее Поволжье. Физико-химические характеристики.

Твердые горючие ископаемые существенно различаются по элементному составу и еще больше по химическому анализу продуктов их экстракции различными растворителями (битумам). В зависимости от природы твердого топлива выход и свойства битумов меняются.

Битумы богхедов выделенные спирто-бензиновой смесью представляют смесь высокомолекулярных кислот и их ангидридов в неполимеризованном виде. Битумы слоистых богхедов почти целиком состоят из насыщенных углеводородов и ангидридов насыщенных кислот кетонов и лектонов.

Битумы бурых углей. В них в больших количествах входят смеси кислот и омы-ляемых веществ. Битумы более зрелых или химически более старых бурых углей: они заметно заполимеризованы, поэтому сохраняют кислотные свойства типичные для битумов буроугольной стадии.

Битумы каменных углей - нейтральны, т.е. не содержат ни свободных кислот, ни их ангидридов. Нейтральна и гумусовая составная часть этих углей. Выделенные из битумов каменных углей циклические углеводороды представляют составную часть бальзамов растений превратившихся в уголь и оставшихся без всяких изменений. Было показано, что если экстракцию бензолом или спирто-бензольной смесью проводить при 250-270°C и давления 5-5.5 МПа выход битумов может быть существенно повышен (до 2,4- 5,0%). При этом можно выделить битумы 3-х видов "А"- 0.4-0.6%, "Б"- 2.5- 3,8% и "С"-1,6 - 7.8%.

Подготовка углей к переработке.

Переработка твердых топлив должна включать операции по усреднению гранулометрического состава, уменьшению содержания минеральных примесей и влаги. Совокупность этих операций называют обогащением. При обогащении обычно получают концентрат, промежуточный продукт (сростки породы с топливом) и пустую породу.

Характеристика примесей топлива. Основные из них - влага и минеральные примеси.

Обычно процесс углеподготовки включает 3 стадии: подготовку к обогащению, собственно обогащение и завершающие операции.

Подготовка угля к обогащению. Включает операции дробления, извлечение металлических предметов и грохочения. Дробление различают крупное (до 100-200 мм), среднее (до 25-80 мм) и мелкое (до 3-10 мм). Кроме дробления применяют также измельчение менее 3-х мм, которое разделяют на грубое (до 0,5 мм) и тонкое (менее 0,5 мм). Дробят обычно в сухом виде, а измельчают в жидкостях.

Извлечение металлических частиц - это защита дробильных и измельчительных устройств (обычно это магнитное отделение).

Грохочение - это процесс механического разделения по крупности смеси разных по размерам зерен материалов на решетках, ситах или колосниках. Применяют инерционные или барабанные грохоты. Окончательное грохочение осуществляется на вибрационных или резонансных грохотах.

Обогащение угля. _Может осуществляться гравитационными методами и флотацией.

Гравитационные методы основаны на различных плотностях угля ($1300-1400 \text{ кг/м}^3$) и породы ($2200-2500 \text{ кг/м}^3$). Угольная пульпа подается на решетку, где пульсирующим потоком воды гравитационно разделяется на тяжелую породу и верхний слой угольного концентрата (слои соответственно выводятся с решетки). Иногда для лучшего обогащения вместо воды применяют более тяжелые среды, в которых уголь лучше всплывает (тетра-хлоруглерод, раствор хлорида кальция, хлорида цинка, магнитит в виде порошка и др.) Для обогащения угля средних и крупных классов в утяжеленных средах применяют центробежные сепараторы, а для мелких - гидроциклоны.

Обогащение угля флотацией один из совершенных технологических процессов для угля с частицами до 5 мм. В основе метода - различная смачиваемость угля (плохая) и породы (хорошая) водой. При пропускании через суспензию пузырьков воздуха, они избирательно прилипают к частицам угля и выносят последние в виде пены на поверхность, а частицы породы опускаются на дно. Для повышения эффективности флотации используют флотореагенты (керосин, легкие парафины и др.)

Завершающие операции. Все они связаны с удалением влаги из продуктов обогащения угля. Вначале на ситах или грохотах понижают остаточную влажность угля. Дальнейшее обезвоживание мелкого угля, шлама и флотоконцентратов производится в центрифугах или вакуум-фильтрах (получают конечный продукт с влажностью 8-9 %). Шламы и флотоконцентраты сушат в барабанных сушилках или в псевдоожиженном слое в восходящем потоке дымовых газов. Обрабатываются также шламовые воды, образующиеся при промывке углей. Эти воды содержат много частиц угля размером до 0.5 мм.

Сначала их сгущают до влажности 50 %, затем осадок фильтруют на вакуум-фильтрах и сушат.

Отходы углеобогащения (породы) используют для производства цемента, бетона, строительного кирпича, а также в качестве удобрений в сельском хозяйстве.

Вопросы

1. Стадии углей.
2. Подготовка углей к переработке.
3. Подготовка угля к обогащению.
4. Обогащение угля.
5. Завершающие операции подготовка углей к переработке.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

Практическое занятие № 6

Коксование углей.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

Назначение процессов переработки угля.

Исторически первым процессом переработки угля является коксование, сопровождавшееся выделением жидких продуктов. Поначалу эти продукты не находили практического применения, но с развитием техники на них обратили внимание и стали использовать как горючее, а затем и как химическое сырье.

В начале XX столетия ученые стали работать над тем, чтобы твердое минеральное горючее превратить в жидкое.

Впервые в 1913 г. Бергиус предложил гидрирование тяжелых фракций минерального сырья. В 1927 г. Пир (концерн "ИТ-Фарбениндустри", Германия), разработал технологию и установку по получению из лигнита 100 тыс. т бензина в год. В 1936 г. фирмой "Веба-Ойл АГ" были построены установки по гидрогенизационному ожижению угля при 300-700 атм. В 1945 г. Германия уже получала 4,7 млн т/год бензина из продуктов ожижения угля. Всю войну она провела на этом бензине (13 установок прямого гидрирования и 9 установок Фишера - Тропша). В период 1945-1955 гг. технология была предана забвению из-за мирового нефтяного бума.

В настоящее время (с 1957 г.) промышленная технология действует только в ЮАР (т.е. опять в стране, где до 1990-х годов существовало строжайшее эмбарго на поставки нефти). Там работают 3 установки: Сасол-1 (1957 г.) на 300 тыс. т/год, Сасол-2 (1981 г.) на 2200 тыс. т/год и Сасол-3 (1983 г.) на 2200 тыс. т/год (все установки по Фишеру - Троп-шу). Расход угля на них 5,5-6,0 т/т ИЖТ (искусственного жидкого топлива).

В США действуют лишь малые опытные установки на 20 т угля/сут с получением 4,5 т ИЖТ/сут.

В России, в г. Тула, построена пилотная установка на 5 т угля в час (120 т/сут).

Таким образом, в развитых и богатых нефтью странах работы по ожижению угля ведутся с целью отработки технологий и создания научного инженерного задела на конец столетия, когда ожидается заметный дефицит нефти и ее дороговизна.

На сегодня все известные методы переработки угля, сопровождающиеся получением газообразных и жидких углеводородных продуктов, можно сгруппировать следующим образом.

Термодеструктивные процессы - полукоксование и коксование. Это процессы, связанные с перераспределением водорода и максимальным выводом углерода, причем последний (в виде кокса) является целевым продуктом, а небольшое количество насыщенных водородом газообразных продуктов - побочным. Для получения одной тонны углеводородных продуктов требуется переработать от 12 до 20 т угля.

Термокаталитический процесс полной переработки угля, включающий:

- паровоздушную газификацию угля, превращающую твердый энергоноситель в газообразный (синтез-газ);
- каталитический синтез углеводородов из синтез-газа по Фишеру - Тропшу в стационарном слое катализатора или в кипящем его слое, позволяющий получить углеводородный газ и моторные топлива;
- каталитический синтез метанола из синтез-газа; он может использоваться для получения высокооктановой добавки к бензинам (МТБЭ), либо непосредственно добавляться к бензинам как спирт-компонент;
- каталитический синтез углеводородов (бензина) из метанола:

Гидрокаталитический процесс - прямое гидрирование угля с вводом в процесс свежего водорода как реагента; и в результате такого гидрокрекинга угля получается широкая гамма углеводородов, которые дают ценные моторные топлива.

Результаты сравнения процессов переработки угля

Процессы переработки	Средний к.п.д.	Целевой продукт	Расход угля, т/т ИЖТ
Термокаталитический	0,38	Бензин	6-7
по Фишеру - Тропшу	0,44	Дизельное топливо	5-6
Термокаталитический синтез бензина из метанола	0,44	Бензин	9-13
Термокаталитический синтез метанола	0,49	Метанол	8-12
Гидрокаталитический (прямое гидрирование)	0,56	Бензин	7-10

Оставляя в стороне термодеструктивные процессы как нецелевые для получения топлив, дадим остальным относительную оценку по величине среднего теплового к.п.д. Под средним к.п.д. в данном случае понимают отношение суммы теплоты сгорания ко-нечных продуктов ожигения угля к теплоте сгорания всего количества затраченного на это угля.

Сопоставление этих процессов по некоторым эксплуатационным показателям дает следующую картину.

Производительность по целевому продукту наибольшая у прямого гидрирования, но если газификация ведется под высоким давлением, то производительности обоих методов выравниваются и даже термокаталитический процесс превосходит гидрокаталитический.

Качество продуктов лучше у гидрокаталитического процесса, так как у него получается бензин "премиум", тогда как у термокаталитического только "рядовой". Однако термокаталитический вариант с получением бензина через метанол по качеству продукции близок к методике прямого гидрирования.

Реализация лучше у термокаталитического метода: уже действует несколько промышленных установок, в то время как по методу прямого гидрирования работают пока только демонстрационные установки.

Требования к сырью. Методом газификации (термокаталитическим) можно перерабатывать любой уголь, но продукты будут получаться дороже, чем по методу прямого гидрирования (гидрокаталитическому). По комплексу показателей считается, что термокаталитические способы пока предпочтительней, тем более что они не требуют дополнительного водорода и реализуются при давлении не более 3 МПа.

Коксование углей.

Коксование - это метод термической переработки, состоящий в нагревания угля без доступа воздуха до 1000-1100 °С (образуются летучие продукты и кокс).

Целевым продуктом является кокс, используемый в металлургии (0.8 тн. на 1 тн. чугуна). Выход кокса составляет 70-80 %, остальное - летучие продукты.

При охлаждении и разделении летучих продуктов получают надсмольную аммиачную воду (сульфат аммония), смолу, обогащенную ароматическими углеводородами и высококалорийный топливный газ.

Особенностью каменных углей является переход их органической массы в пластическое состояние при 350-450 °С.

В процессе коксования образуется жидкая фракция - смола, которая содержит -фенолы - 20%, органические кислоты - 2%, азотистые основания 3%, углеводородные фракции (воски, парафины) - 20%, используемые для получения моторных топлив.

До направления смолы на переработку ее обезвреживают путем отстаивания с одновременным подогревом до 60-70 °С. Если отстаивание дает остаточное содержание воды более 0,2-0,5 %, то смолу подвергают центрифугированию.

По элементному составу смола близка к тяжелым нефтям: содержит до 19 % высокомолекулярных парафинов, сравнительно мало асфальтенов (3-6 %) и почти не содержит карбоидов. В зависимости от условий переработки из смолы могут быть получены в различных соотношениях бензин, дизельное топливо, смазочные масла, парафин, мазут и беззольный кокс.

При дистилляции основными продуктами являются дизельное топливо и мазут, на долю которых приходится около 65 %. Если включить крекинг, то количество бензина увеличится с 3-6 % до 15 %, а при включении гидрогенизации его можно довести до 80 %.

Методы переработки смолы	Выход, % (мас.)							
	бензин	диз. топливо	мазут	парафин	пек	кокс	смазочное масло	газ и потери
Дистилляция при разной глубине отбора фракций	6	21	43	9		9		10
	5	36	29	9		9		10
	3	5	59	11,5		11,5		10
Дистилляция с крекингом	16	24	40			8		11
Дистилляция с крекингом и селективной экстракцией	15	38	34			6		6
Дистилляция с выработкой смазочных масел	15	30	34			6	7	7
Гидрогенизация различных фракций	20	39		13			18	10
	80		-	-		-	-	20

Фракции, получаемые при разгонке или крекинге буроугольной смолы, почти всегда не являются товарными продуктами и нуждаются в целом ряде очисток. Очистки могут быть следующими:

а) обработка раствором щелочи для удаления кислых продуктов, главным образом фенолов; образующиеся феноляты натрия затем разлагают диоксидом углерода, а выделяющиеся фенолы разделяют ректификацией;

б) обработка обесфеноленных фракций раствором серной кислоты (обеспиридинование) для удаления асфальтенов, азотистых оснований, тяжелых смолистых веществ;

в) экстракционная очистка с применением растворителей (метанол, жидкий диоксид серы, фенол), которые хорошо растворяют кислые составляющие и асфальтены и плохо - углеводороды.

г) адсорбционная очистка путем пропускания паров соответствующих фракций через слой активной глины.

Вопросы

1. Развитие процессов переработки угля.
2. Классификация и сущность методов переработки угля
3. Результаты сравнения процессов переработки угля.
4. Коксование углей.
5. Продукты получаемые при коксовании углей.
6. Дальнейшая переработка продуктов коксования углей.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9.
4. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.

Практическое занятие № 7

Газификация твердых топлив.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

Это высокотемпературный процесс взаимодействия углерода топлива с окислителями с получением горючего газа- H_2 , CO и CH_4 . В качестве окислителей используют кислород (или обогащенный кислородом воздух), водяной пар и диоксид углерода.

В зависимости от соотношения исходных реагентов, температуры, продолжительности реакции можно получить газовые смеси самого разного состава. Технологические показатели процесса:

Температура - $700-1500^\circ C$, 2-30 МПа, выход смолы - 15-45кг на 1 т сухого угля, бензола 3-25 кг, $CO + H_2$ - 2000 м^3 на 1 т У.Т.

Из полученного газа газификации каталитическим превращением получают жидкие углеводородные топлива.

Схема вариантов газификации:

УГОЛЬ - ГАЗИФИКАЦИЯ - СИНТЕЗ - ГАЗ (синтез углеводородов). Впервые газификацию угля в 1835 году провели в Англии.

В СССР в 50-х гг. было 350 газогенераторных станций, включавших 2500 газогенераторов. Однако в последствии эту отрасль свернули из-за достаточности нефти и природного газа (кроме ЮАР). Сейчас эта отрасль вновь возрождается.

Достоинства газификации:

1. возможность перехода серы в газ H_2S и SO_2 ; откуда ее легче извлечь чем из продуктов прямого гидрирования или сжигания угля (отравление атмосферы).
2. возможность синтеза углеводородов из газа при более мягких условиях, чем при прямом гидрировании.

Вариантов газификации очень много:

- по компонентам дутья (пар-воздух, пар- O_2 , пар)
- по характеру слоя угля (стационарный, кипящий)
- по давлению (атмосферное, повышенное до 3 МПа)
- по температуре - (от 800 до $1200^\circ C$)
- по способу золо- или шлакоудаления (сухой, жидкий)
- по способу подвода тепла (непосредственно, через стенку)
- по способу получения газа заданного состава и теплотой сгорания.

Технологии отличаются главным образом по конструкции основного аппарата газогенератора.

В настоящее время применяют 2 типа газогенераторов:

Газогенератор Лурги (Германия) со стационарным слоем угля, газогенератор Винклера с кипящим слоем.

При каталитической газификации ускоряется взаимодействие углерода с газифицирующими агентами. В роли катализаторов - соединения щелочных металлов: хлориды и карбонаты натрия и калия. Они позволяют понизить на $250-300^\circ C$ температуру газификации и 3-3.5 МПа давление.

Вопросы

1. Технологические показатели процесса газификации твёрдых топлив.
2. Достоинства газификации твёрдых топлив.
3. Варианты газификации твёрдых топлив.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.

Практическое занятие № 8

Получение углеводородов и метанола из синтез - газа.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

Синтез углеводородов. Общая характеристика процесса.

В 1923 г. Фишер и Тропш (Ф-Т) установили возможность синтеза углеводородов из СО и Н на стальных стружках пропитанных щелочью. В 1934 г. фирма Рурхимия построила первую опытную установку на 1000 т/год углеводородов по синтезу (Ф-Т). Промышленное производство началось с 1938 г.

В 1938-45 гг. в Германии построено 9 установок (Ф-Т) на синтез-газе из каменного угля или кокса и 2 установки на синтез-газе из бурого угля. Эта же фирма до 1945 г. построила установки во Франции, Японии и Манчжурии. В 1945 г. суммарная мощность установок (Ф-Т) составляла 1 млн. углеводородов в год. В 1945-62 гг. все эти установки были демонтированы, но одновременно в 1956 г. в Сасолбурге (ЮАР) была введена установка Сасол-1, включающая блоки :

- разделения воздуха на кислород и водород;
- газификации угля по методу Лурги (парокислородное дутье);
- очистки синтез-газа и синтез (Ф-Т) в стационарном слое.

Особенности синтеза (Ф-Т) - большой тепловой эффект реакции (примерно 35% от теплоты сгорания синтез-газа) и необходимость поддержания очень точного значения температуры реакции (очень трудносовместимые условия). Синтез при атмосферном давлении - в пластинчатых реакторах, а синтез при повышенном давлении - в трубчатых.

Промышленные установки работавшие до 1945 года были ориентированы главным образом на получение моторных топлив. Процесс осуществляется при атмосферном давлении 1, 2 или 3 ступени на кобальт-ториевом катализаторе при соотношении СО : Н₂ в исходном газе 1:2. В зависимости от давления менялся количественный и качественный состав продуктов синтеза. С повышением давления получается пониженный выход бензина и более высокий выход парафина. Последние достижения в области синтеза (Ф - Т) - создание фирмой Келлог процесса с кипящим слоем катализатора. Схема установки Сасол-3 (ЮАР) состоит в следующем.

Синтез-газ компрессором подается через трубчатую печь и с температурой 160°С и давлением 2.2 МПа смешивается с катализатором из сепаратора, имеющего температуру 350° С и после этого поступает в вертикальный лифт-реактор (снизу вверх). В лифт-реакторе есть 2 яруса водяных трубчатых холодильников. Из лифт-реактора смесь поступает в сепаратор, откуда снизу катализатор идет снова на смешение с синтез-газом, а продукты реакции сверху - на блок разделения. На блоке разделения в колоннах получают тяжелое масло, легкое масло (бензин), остаточный газ и шлам. Реактор имеет диаметр 2 м, высота его 30 м. Циркуляция катализатора 6000 т/м²час. Количество исходного синтез-газа 90-100 тыс.м³ /час. Расход угля 6 тн./тн.ИЖТ.

Синтез метанола.

Мировая потребность в метаноле (в тыс.тн.) без учета производства высокооктанового бензина из метанола по способу Мобил следующая: Химическое сырье - 21000 Производство МТБЭ - 10000 Добавка к бензину - 5000

Сейчас основное количество метанола получают из природного газа (16 млн.тн.). а из угля Всего 0,8 млн.тн./г. Сырье - синтез-газ с отношением СО: Н₂ от 1:5 до 1:10. Катализаторы - цинк-хромовые (ф.БАСФ) или цинк-медные (ф.Лурги). Режим: на цинк-кобальте - температура 360-380°С. давление 25-30 МПа, скорость до 60000 ч⁻¹.

На цинк - меди - температура 220-280°С. давление 4-6 МПа (используется в России).

Схема получения метанола по Лурги.

Очищенный синтез-газ компрессором через нагреватели подается в трубчатый реактор, охлаждаемый водой.

Из реактора катализат конденсируется и поступает в сепаратор, из которого газовая фаза подается компрессором назад на рециркуляцию, до нагревателя, а жидкая фаза - в колонну, где разделяется на метанол и кубовый остаток. При этом в растворе на 1 кг метанола получается 1.4 кг пара высокого давления.

Свойства метанола: температура кипения - 64.7°C , плотность-793, теплота испарения - 1100 КДж/кг.

Использование бензина на транспорте дает много вредных выбросов в атмосферу и полагают, что применение метанола может решить частично проблему. Здесь возможны варианты:

- метанол, как заменитель бензина
- метанол как добавка к бензинам:
- метанол как сырье для производства МТБЭ и МТАЗ;
- получение бензина из метанола.

Получение бензина из метанола.

Наиболее известен процесс фирмы Мобил Ойл. Схема его похожа на установку Г-43-107: лифт-реактор, сепаратор, регенератор связанные переточными трубами и из сепаратора продукты реакции через холодильник в колонну разделения бензина и воды. Лифт-реактор по высоте охлаждается в нескольких зонах, чтобы отвести большое количество избыточного тепла. Метанол подается снизу лифт-реактора. Катализатор специальный, цеолитный. На 1 т. метанола образуется 440 кг углеводородов и 560 кг вода. Бензин получают с ОЧ - 93.

Сравнительная оценка методов.

Полученный продукт		К.П.Д., %
Прямое гидрирование угля	Бензин	56
Процесс Ф-Т	Бензин	38
Процесс Ф-Т	Дизтопливо	44
Синтез метанола	Метанол	49
Процесс Мобил	Бензин	44

Термический к. п. д. - это отношение тепла сгорания конечных продуктов к теплоте сгорания исходных продуктов.

В целом же экономическая целесообразность получения ИЖТ из угля определяется соотношением цен на уголь и нефть. Если оно 1:10-1:15, то получение ИЖТ становится выгодным. Пока же это соотношение 1:5- 1:8.

Вопросы

1. Особенности синтеза углеводородов.
2. Описание Схемы установки синтеза углеводородов Сасол-3.
3. Синтез метанола.
4. Схема получения метанола по Лурги.
5. Получение бензина из метанола.
6. Сравнительная оценка методов синтеза углеводородов.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9.
4. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.

Практическое занятие № 9

Получение моторных топлив из растительного сырья.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть

Во многих странах изучается возможность использования растительных масел в качестве топлива и масла для дизельных двигателей. Хотя из-за ограниченности ресурсов, высокой стоимости и широкого использования в пищевой промышленности они вряд ли получат широкое применение как дизельные топлива, тем не менее, исследования по их применению проводятся, поскольку в определенных условиях (особенно региональных) они могут конкурировать с нефтяными топливами. Особенности растительных масел является более высокая вязкость и плотность, высокое содержание кислорода (8-9 %) и обусловленное этим некоторое снижение теплоты сгорания топлива. К числу растительных масел относятся: хлопковое, соевое, пальмовое, арахисовое, подсолнечное, рапсовое, касторовое, льняное, оливковое. В общем, они имеют:

- вязкость кинематическую при 38 °С - 35-40 мм²/с;
- цетановое число – 36-41;
- содержание серы – 0,01-0,03%;
- температура помутнения – 13-30 °С;
- температура выкипания – 90 % об -350-370 °С;
- теплота сгорания – 36,4 - 39,4 МДж/кг. Общие показатели работы двигателей на растительных маслах.

При работе на растительных маслах дизелей к.п.д. несколько выше, чем при работе на обычной дизтопливе, однако мощность двигателя снижается на 5-20 % в зависимости от вида масла.

Из-за пониженной теплоты сгорания топливная экономичность двигателя несколько ухудшается и наблюдается повышенное количество углеродистых отложений при длительной работе. Свойства масел могут быть улучшены путем их очистки или введения специальных присадок.

Дизели с предкамерами на растительных маслах работают лучше, чем дизели с неразделенной камерой сгорания. Так обычный, тракторный дизель на смеси рапсового масла и дизтоплива 1:1 имел залипание колец, засмоление выпускного клапана и сильные отложения на выпускных клапанах. Забивались также и сопловые каналы форсунок. В то же время предкамерные дизели даже на чистом (но очищенном) подсолнечном масле удовлетворительно работали более 2000 тыс. ч.

Целесообразность использования растительных масел в качестве моторного топлива признается преимущественно в странах, где сельское хозяйство специализировано на производстве масел типа арахисового и коксового (Австралия, страны Тихоокеанского бассейна). Для условий Германии наибольший интерес представляет рапсовое масло. Для условий Бразилии рекомендуются смеси растительных масел из соевых бобов, подсолнечника или земляных орехов в смеси с дизтопливом в соотношении 1:9.

В решении актуальной проблемы замены дизтоплива растительным маслом существенное место принадлежит хлопковому маслу. По производству хлопка СНГ на 2-м месте в мире, а по урожайности на первом месте. (Узбекистан, Таджикистан, Туркменистан).

Хлопковое масло (ХМ) получают прессованием или экстракцией.

Сырое ХМ- темно-коричневого цвета, неприятного запаха и горького вкуса. Содержит смолистые вещества. В нем содержится больше насыщенных жирных кислот, чем в других маслах при равном йодном эквиваленте. У него высокая температура застывания. В составе ХМ 21 % - пальмитиновой кислоты, 29 %- олеиновой и 45 % - линолевой кислоты. Отсутствует азот и сера.

Все это делает ХМ хорошим сырьем для производства топлив, хотя у него несколько ниже нормы ЦЧ (42-44) и теплота сгорания (35 МДж/кг).

Растительные масла как смазочные среды. Они котируются не только как топлива, но и как масла. В ограниченных количествах (до 8 тыс.тн) хлопковое масло используют как смазочный

материал. Кстати, содержание масла в семенах хлопка составляет от 14 до 29%, а рапсе - от 30 до 45%.

Физико-химические свойства растительных масел почти по всем показателям не уступают нефтяным. Очевидно, что в силу более малых потребностей и удовлетворительных смазывающих свойств растительные масла в первую очередь найдут применение в качестве смазочного материала.

Вопросы

1. Особенности растительных масел.
2. Общие свойства растительных масел.
3. Достоинства и недостатки биотоплив.
4. Наиболее распространенные растительные культуры используемые в качестве сырья для производства биотоплива.
5. Растительные масла как смазочные среды.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.

Практическое занятие № 10.

Получение моторных топлив из биомассы, угольной пыли, аммиака, ацетилена.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть Угольная пыль

В связи с большой дороговизной производства ИЖТ из угля давно изучается использование непосредственно угля в поршневых ДВС. Впервые идея использования угольной пыли в них была высказана еще в 1893 году Р.Дизелем. Первый двигатель был построен в 1928 в Германии и имел мощность 140 л.с. при частоте вращения 166 мин и к.п.д. 31 %. Угольный порошок вдвухался в цилиндр сжатым воздухом и поджигался запальной дозой жидкого топлива. Этот опыт показал возможность использования кроме каменноугольной пыли еще пылевидного торфа, древесины и органических отходов. Высокая зольность пылевидного топлива ведёт к значительным отложениям в камере сгорания и повышенному износу клапанов, цилиндров, поршневых колец. Например, при расходе 50 кг/ч угольного порошка зольностью 6 %, на рабочей поверхности образуется до 3 кг отложений. Основной путь избавиться от этого - продувка цилиндра от золы сжатым воздухом.

Удельные расход угольного порошка составляет 280-300 г/л.с.ч или расход энергии 1500 ккал/л.с. ч.

Дальнейшим развитием в этом направлении является применение пылеугольной суспензии в смеси с дизтопливом, маслом или другими жидкими продуктами. Предложено также использовать суспензию из 50 % угольного порошка, 20 % масла и 30% воды.

Аммиак

Одним из возможных топлив в ДВС является аммиак, производство которого хорошо освоено, он относительно недорог и имеет удовлетворительные термодинамические свойства. Плотность у него 680 кг/м³, температура кипения - минус 33°С, теплота испарения 1370 кДж/кг, температура горения 1956 К, теплота сгорания 18.7 МДж/кг, цета-новое число 0, октановое число 110/130 мм/им). Характерной особенностью использования аммиака является высокая температура воспламенения аммиачно-воздушной смеси (650 °С и их вялое сгорание, т. к. низкая температура "аммиачного" пламени 1956К против 2336 К у бензина. Вследствие всего этого необходим высокий энергетический уровень воспламенения (высокотемпературные свечи с широким искровым промежутком и мощ-ной катушкой зажигания). Большинство цветных металлов подвергаются коррозии при воздействии аммиака (медь, бронза, латунь и др.). Относительно стойки сталь, чугун, алюминий, никель, титан.

ПДК аммиака в 3-4 раза выше, чем для метанола.

Ацетилен

Изучается лишь возможность его использования. Его плотность 1.173 кг/м³, температура кипения - минус 83,8 °С, температура горения 2610 К, теплота сгорания 47.8 МДж/кг. В жидком состоянии при 20°С может храниться при 40-50 МПа. однако использование его в жидком состоянии исключено, т.к. при давлениях выше 0,27 МПа он взрывается.

Особенность ацетилена является высокая склонность к детонации. Вместе с тем, широкие концентрационные пределы воспламенения и горения ацетилено-воздушных смесей позволяет организовать работу двигателя при пониженных степенях сжатия за счет ультраобеднения топливной смеси, в этом случае потери мощности по сравнению с работой на бензине составляет около 30 % при снижении индикаторного к.п.д. на 10-12%.

Биомассы

Растительная биомасса – это сложная смесь различных соединений. В расчете на сухое вещество в ней содержится:

- 5-30 % водорастворимых соединений (сахар, крахмал, мочевины, соли);
- 5-40 % протеинов;
- 25-90 % целлюлозы и гемицеллюлозы;
- 5-31 % лигнина;
- 1-13 % нерастворимых в воде неорганических соединений (зола).

Растительная биомасса содержит много кислорода (до 40%) и очень мало серы. Она отличается высокой влажностью (30-90%). Теплота ее сгорания в сыром виде колеблется от 1 до 15 МДж/л и даже после сушки она составляет всего 16-24 МДж/кг.

К недостаткам биомассы как сырья для получения моторных топлив относятся рассредоточенность ее запасов и необходимость поддержания экологического равновесия.

Превращение биомассы в топлива осуществляется термохимическими и биохимическими процессами.

Термохимические процессы - прямое сжигание, пиролиз, газификация (в том числе каталитическая) и экстракция масел. Биохимические - ферментация и анаэробное разложение.

Прямое сжигание. Как моторное топливо не годится. Применяется для получения тепловой энергии в печах и подобных устройствах. К. п. д. генерации такого вида энергии достаточно низок.

Пиролиз. Также используется не для получения моторных топлив, а как процесс получения нефтехимического сырья, в частности, олефинов.

Газификация. При переработке биомассы в моторные топлива представляет наибольший интерес, с получением синтез-газа, преобразуемого затем в метанол или непосредственно в углеводороды. Процесс получения синтез-газа во многом аналогичен газификации угля. При газификации древесины при 600°C получают смесь CO₂, N₂, H₂, CO, CH₄, пары спиртов, органических кислот и высших углеводородов. Выход газа обычно не превышает 40%.

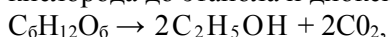
В связи с небольшой теплотой сгорания биомассы ее газификация менее эффективна, чем газификация угля. Но, несмотря на это, в будущем биомасса растений и твердые коммунальные отходы будут одним из главных источников возобновляемого углеродсодержащего сырья для производства жидких моторных топлив и ценных продуктов для химической промышленности. Одно из важных мест здесь принадлежит каталитическому крекингу.

Известно множество способов переработки биомассы с помощью катализатора и каталитических технологий. Они являются основой эффективной переработки биомассы в энергию посредством как ее экологически чистого сжигания или газификации (включая влажную биомассу), так и ее преобразования в значительно более ценные энергоносители (например: жидкое моторное топливо). Это может быть реализовано несколькими путями, в частности:

- сырая биомасса подвергается каталитической газификации в реакторе с кипящим слоем катализатора, в результате чего получается синтез-газ (CO + H₂), который затем каталитически превращается в метанол, углеводороды или высшие спирты.
- сырая биомасса подвергается газификации или ферментации, в результате чего получают CO и H₂, которые затем каталитическим путем превращают в метанол или углеводороды.
- сырую биомассу сжижают до бioneфти, после чего добавляя H₂ и CO, ее превращают каталитическим путем в очищенные углеводороды. Продукты такого превращения могут использоваться как моторные топлива после соответствующей дистилляции и очистки.

Ферментация. Это по сути дела сбраживание биомассы и она известна давно и получила большое распространение во всем мире.

Она основана на способности микроорганизмов расщеплять простые сахара в отсутствие кислорода до этанола и диоксида углерода.



Простые сахара непосредственно ферментируются в этанол. Однако они содержатся в небольшом количестве растений (сах. тростник, свекла). Во многих культурах (картофель, кукуруза, зерновые) много крахмала представляющего собой олигомер глюкозы. В древесине и растительных сельскохозяйственных отходах сахара содержатся в виде целлюлозы и гемицеллюлозы. Их превращают в моносахариды путем гидролиза в присутствии кислоты.

Кислотный гидролиз обычно осуществляется в вертикальных цилиндрических аппаратах, которые заполняют древесной и через нее пропускают разбавленную серную кислоту. Температуру в аппарате медленно повышают до 185 °С. Время реакции 2,5-3,0 часа. Средняя концентрация сахара в растворе, выходящем из реактора составляет около 5 %. Затем идут стадии нейтрализации и фильтрования.

Кислотный гидролиз имеет недостатки - малый выход конечного продукта, возможность разрушения гемицеллюлозы до неферментируемых продуктов и низкое качество конечного продукта - лигнина, который трудно утилизировать.

В связи с этим в последние годы применяют ферментационный гидролиз с использованием специальных микроорганизмов. Это дает высокий выход глюкозы. Однако стоимость получения энзимов (микроорганизмов) еще очень велика и процессы малопродуктивны, поэтому целлюлозное сырье пока широко не применяется в производстве этанола. Более проста технология дрожжевой ферментации Сахаров периодическими процессами. Микробная культура и субстрат, содержащий сахар, загружаются в реактор, и процесс образования спирта продолжается от 4 до 10 суток. По мере повышения концентрации этанола температура роста микробов снижается и требуется охлаждение реактора. Более производительное получение этанола достигается непрерывной ферментацией. Подача субстрата непрерывна, а дрожжи возвращаются в реактор за счет выделения их из отходящего потока. Концентрация спирта поддерживается порядка 4,5-7,0%. Концентрация его сначала повышается до 50-70%, а затем дистилляцией доводится до 90-95%. Причем дистилляция спирта - самая энергоемкая и технологически сложная статья всего процесса получения этанола.

Анаэробное разложение. Сельхозпродукты и органические бытовые отходы можно подвергать анаэробной ферментации с получением биогаза с высоким содержанием метана. В сжатом или сжиженном виде этот газ можно использовать в качестве моторного топлива. Однако производство его, как правило, невелико, газ образуется, под давлением близком к атмосферному и в нем присутствуют 30-50% CO₂, серы и аммиака. В связи с этим биогаз используют в качестве котельного топлива для местных нужд.

Экстракция масел. Растительное сырье позволяет получать также масла, которые могут быть использованы как моторные топлива или масла. Масло выделяется из масличных культур (подсолнечник, хлопчатник, соя, клещевина, кокос и др.) путем выжимки или экстрагирования (трихлорэтиленом или гексаном) и очищается нейтрализацией, вымораживанием или фильтрованием. Мировое производство растительных масел не превышает 35 млн.тн/г и пока все они потребляются пищевой промышленностью (стоимость растительных масел в несколько раз превышает стоимость дизтоплива получаемого из нефти).

Таким образом, хотя сырья для производства биотоплив много, на практике круг их сужается вследствие географических, климатических, экономических и др. факторов.

Вследствие рассредоточенности и большой влажности биомассы затраты и ее сбор и транспорт составляют более 50 % стоимости конечного продукта.

Производство топлив из биомассы пока характеризуется низкой энергетической эффективностью, причем не только из-за затрат на сбор и подготовку сырья, но и потому что невысок термический к.п.д. процессов переработки.

В частности все эти затраты (сельскохозяйственные, подготовительные, ферментационные, на дистилляцию и косвенные) составляют:

- для сахарного тростника 22-47 МДж/кг
- для кассавы- 53 МДж/кг
- для целлюлозосодержащих отходов - 53 МДж/кг

То есть, при производстве этанола потребляется столько же (и даже больше) энергии, сколько ее содержится в получаемом спирте, теплота сгорания которого составляет 27 МДж/кг. Но, несмотря на отмеченные недостатки в будущем биомасса может стать источником для получения моторных топлив и, прежде всего в странах где это сырье дешево, а ресурсы природных ископаемых бедны.

Вопросы

1. Использование угольной пыли в качестве энергоресурса.
2. Использование аммиака в качестве энергоресурса.
3. Использование ацетилена в качестве энергоресурса.
4. Состав растительной биомассы.
5. Термохимические процессы превращения биомассы в топливо.
6. Способы переработки биомассы с помощью катализатора и каталитических технологий.
7. Биохимические процессы превращения биомассы в топливо.

Список литературы :

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие № 11. Сланцевая газодобыча.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть Ресурсы сланцевого газа в мире

По состоянию на конец 2011 г. МЭА оценивает ресурсы технически извлекаемого нетрадиционного газа в мире в 328 трлн. куб. м, включая 200 трлн. куб. м сланцевого газа (таблица 1).

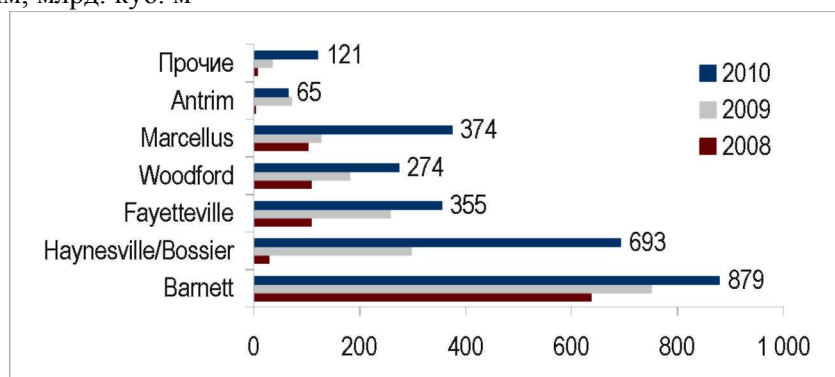
Наиболее разведанной на наличие сланцевого газа является территория США. По данным Департамента энергетики США технически извлекаемые ресурсы (technically recoverable resource - TRR) сланцевого газа оцениваются на территории США в 13,65 трлн. куб. м¹. При этом последняя оценка доказанных запасов сланцевого газа в этой стране по состоянию на конец 2010 года составляет 2,76 трлн. куб. м (данные на конец 2009 года - 1,7 трлн. куб. м) (Рисунок 1). Благодаря приросту сланцевых запасов, общие доказанные запасы газа в стране по итогам 2010 г. достигли 8,59 трлн. куб. м.

Даже для Северной Америки оценки ресурсов сланцевого газа периодически меняются. В других регионах геологоразведочные работы именно на сланцевый газ (отличные от подходов при разведке традиционного газа) либо находятся в начальной стадии, либо не начинались вовсе, поэтому публикуемые данные носят преимущественно предположительный характер.

Таблица 1. Ресурсы технически извлекаемого газа в мире, трлн. куб. м

	всего		Нетрадиционный		
	традиционн ый	Нетрадицио нный	Газ плотных пород	сланцевый газ	Угольный метан
В.Европа/Евразия	144	125	11	9	20
Ближний Восток					
АТР	43	94	21	57	16
Америка-ОЭСР	47	67	11	47	9
Африка	49	40	10	30	0
Ят. Америка	32	48	15	33	-
европа-оЭСр	24	22	4	16	2
мир	462	328	81	200	47

Рисунок 1. Динамика прироста доказанных запасов сланцевого газа по основным сланцевым полям, млрд. куб. м

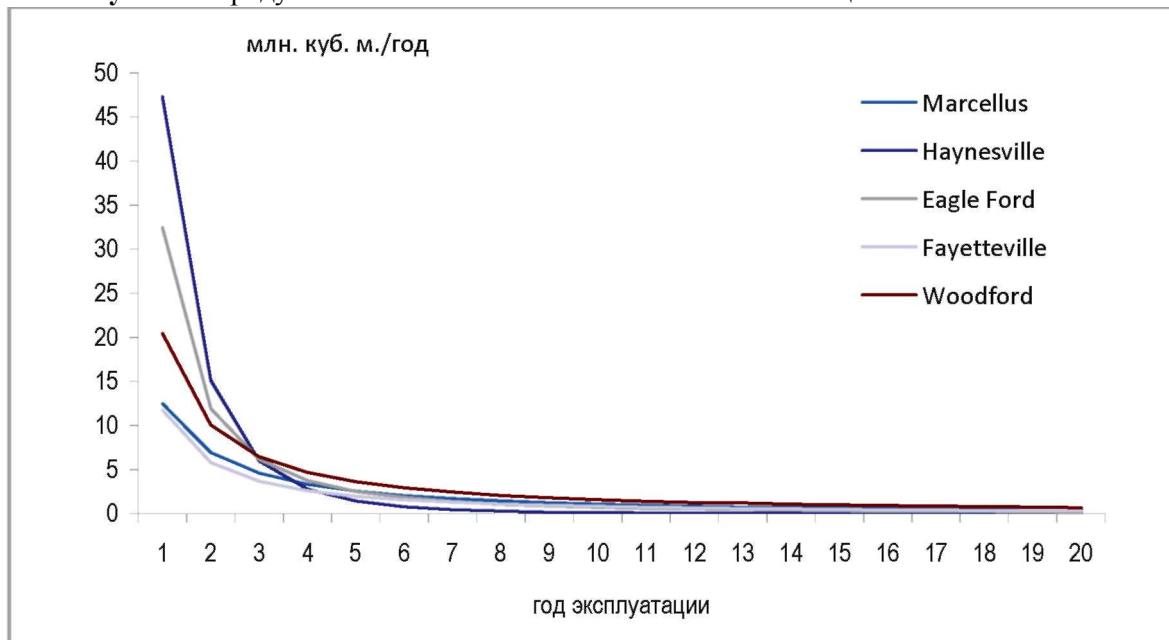


Революционные технологии и компонентный состав газа

Основным способом разработки газосланцевых пластов в США является применение технологии горизонтального бурения в совокупности с применением ГрП. специфика добычи газа

из низкопроницаемых сланцевых пород существенно отличается от традиционной газодобычи. Пробуренные эксплуатационные скважины на начальном этапе дают высокий приток газа, который падает уже через год на 55-85% (Рисунок 2). После трех лет эксплуатации сланцевая скважина обеспечивает в среднем около 14% от начального дебита. Быстрая потеря продуктивности скважин требует постоянного бурения новых скважин, которые позволяют поддерживать добычу на высоком уровне. Однако в последнее время началось массовое применение веерного и кустового бурения, а также повторного гидроразрыва пласта, что позволяет повысить продуктивность скважин, обеспечивая высокую газоотдачу.

Рисунок 2. Продуктивность скважин на основных полях сланцевого газа в США

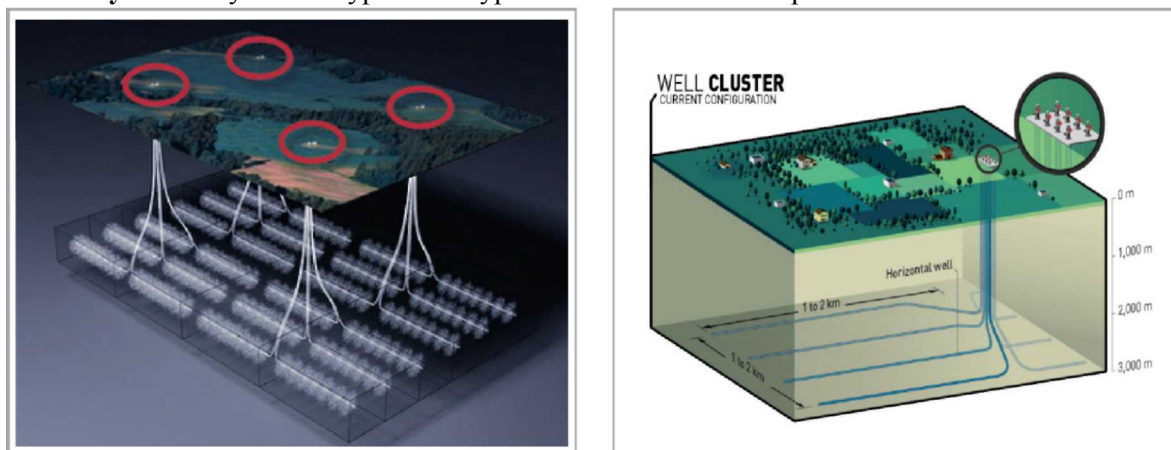


Источник: EIA, AEO2012.

Последние годы обогатили практику добычи сланцевого газа новыми технологическими достижениями:

- Бурение скважин с несколькими горизонтальными стволами и кустовое бурение (Рисунок 3), что существенно снижает нагрузку на поверхность при сохранении высоких объемов добычи.
- Снижение стоимости автоматизации.
- Оптимизация компримирования.
- Экспериментальное применение сейсмики 4D на фоне широкого применения 2D и 3D-сейсмики, а также микросейсмики.
- Технология geosteering с горизонтальным бурением в режиме реального времени, когда оператор «видит» оптимальное направление бурения в тонком слое сланца и место для гидроразрыва.
- Проведение повторного гидроразрыва при реанимации скважин, что может стать основой для второй волны добычи на уже освоенных площадях.
- Пилотное применение смеси газов для разрыва пласта вместо гидравлического разрыва.

Рисунок 3. Кустовое бурение и бурение с несколькими горизонтальными стволами



Так, экспериментальная технология «пропанового разрыва», которую опробует компания GasFrac Energy, вместо воды использует пропан или LPG. Растворяясь в жидких углеводородах, эти газы затем полностью извлекаются из пласта, не воздействуя на окружающую среду. В случае успешной апробации этой технологии могут быть сняты многие опасения, связанные с ГРП, не только в США, но и в других странах.

С развитием технологий постоянно сокращается время, необходимое на бурение каждой скважины. По данным Bentek Energy, в июне 2012 г. на плее Eagle Ford бурение одной горизонтальной скважины требовало 19 дней, в то время как в 2011 г. в среднем эта процедура занимала 23 дня.

Коротко остановимся на компонентном составе сланцевого газа, поскольку нередко звучат утверждения о его некондиционности, низких теплотворных характеристиках, что не позволяет транспортировать его по единой системе газоснабжения, оставляя ему лишь роль локального топлива. На самом деле сланцевый газ, как и традиционный, неоднороден по своему составу, соответственно варьируются и требования к его подготовке и переработке. Так, из четырех тестовых скважин плее Barnett лишь одна скважина показала высокий уровень азота - 7-8% (Таблица 2). Такой газ необходимо направлять на переработку, однако смешение его с газами из других скважин является более экономичным решением. Газ на плее Marcellus содержит меньше метана в пользу более богатых компонентов с общим невысоким содержанием оксида углерода и азота. Из-за отсутствия необходимой инфраструктуры переработка газа здесь практически не осуществляется. Газ плее Fayetteville имеет очень высокое содержание метана - 97%, для подготовки его к транспорту используется лишь сепарация. Для окупаемости добычи газа на плее New Albany с его высоким уровнем CO₂ (8-10%) необходимо собирать газ с нескольких скважин с последующей общей переработкой. Состав газа плее Antrim уникален, это преимущественно биогенный метан, побочный продукт потребления бактериями органических веществ в сланцах. Газ плее Haynesville после очистки от CO₂ попадает в газораспределительную систему США.

Таблица 2. Состав газа разрабатываемых газосланцевых плеев США

№ скв.	состав газа, %				
	c1	c2	c3	c<32	N2
BARNETT					
1	80,3	8,1	2,3	1,4	7,9
2	81,2	11,8	5,2	0,3	1,5
3	91,8	4,4	0,4	2,3	1,1
4	93,7	2,6	0,0	2,7	1,0
MARCELLUS					
1	79,4	16,1	4,0	0,1	0,4
2	82,1	14,0	3,5	0,1	0,3
3	83,8	12,0	3,0	0,9	0,3
4	95,5	3,0	1,0	0,3	0,2
FAYETTEVILLE					
средняя скв.	97,3	1,0	0,0	1,0	0,7
new Albany					
1	87,7	1,7	2,5	8,1	0,0

2	88,0	0,8	0,8	10,4	0,0
3	91,0	1,0	0,6	7,4	0,0
4	92,8	1,0	0,6	5,6	0,0
ANTRIM					
1	27,5	3,5	1,0	3,0	65,0
2	57,3	4,9	1,9	0,0	35,9
3	77,5	4,0	0,9	3,3	14,3
4	85,6	4,3	0,4	9,0	0,7
haynesville					
средняя скв.	95,0	0,1	0,0	4,8	0,1

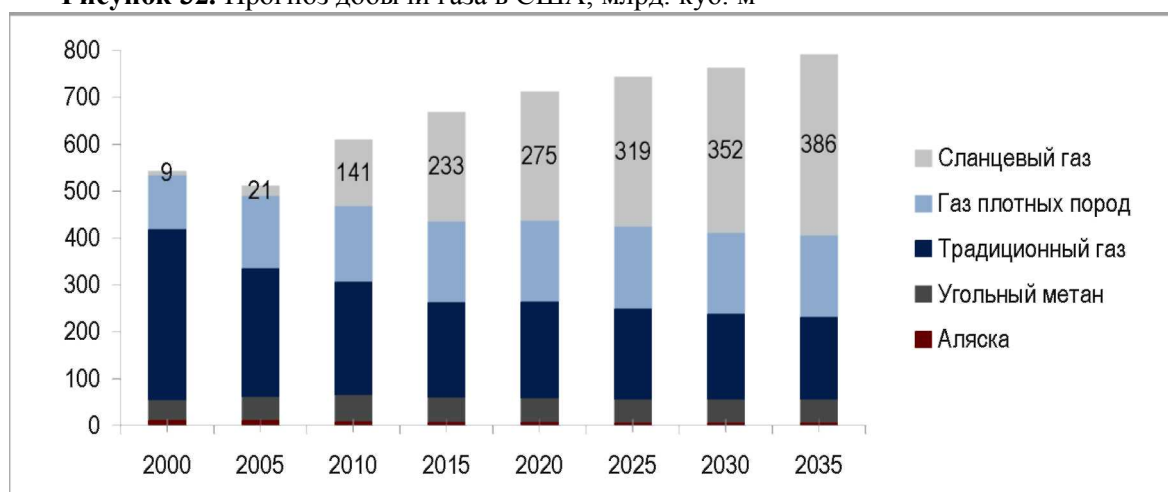
Таким образом, не весь сланцевый газ нуждается в переработке. При его подаче в общую транспортную систему часто вместо переработки используют смешение газов, что экономически более выгодно. После первичной подготовки газ по шлейфам поступает в коллектор, откуда он идет либо в систему местной транспортной компании, либо на ГПЗ.

Технологии добычи газа из низкопроницаемых сланцевых пород, ставшие настоящим прорывом, получили стремительное развитие в США. Если к этому добавить большое число добывающих и сервисных компаний с их специалистами, наработавшими уникальный опыт бурения в сланцевых пластах, то можно говорить о появлении новой подотрасли в газовом бизнесе, которая готова экспортировать свои «ноу-хау» по всему миру. Дальнейшее развитие технологий позволяет преодолевать многие геологические ограничения, снижать себестоимость добычи, повышать экологическую безопасность работ. в целом новые технологии оказываются все более значимы для поступательного развития газовой отрасли.

Прогнозы развития сланцевой газодобычи

Самые последние оценки перспективной добычи газа в США представлены в годовом обзоре EIA DOE, опубликованном в июне 2012 г. (АЕО2012 - Рисунок 32), согласно которому к 2035 г. доля сланцевого газа в общей газодобыче составит около 50%.

Рисунок 32. Прогноз добычи газа в США, млрд. куб. м



Долгосрочные прогнозы для нетрадиционного газа в США крайне оптимистичны, причем «градус оптимизма» постоянно растет. Если доля угольного метана и газа плотных пород в ближайшие два десятилетия остается практически неизменной, то перспективы сланцевой газодобычи подвергаются самому серьезному пересмотру. За два последних года перспективная оценка производства сланцевого газа к 2035 г. повысилась более чем в два раза - со 168 до 386 млрд. куб. м.

Важным фактором при оценке перспектив добычи сланцевого газа, является расчетная максимальная газоотдача на скважине (estimated ultimate recovery (EUR) и объем извлекаемых ресурсов. Крайние оценки по добыче сланцевого газа к 2035 г. отличаются более чем в два раза - 276 млрд. куб. м при сценарии Low Shale EUR и 587 млрд. куб. м при сценарии High TRR (высокая оценка технически извлекаемых ресурсов).

Так же широко - от 200 до 300 долл./тыс. куб. м варьируется и прогноз цен на природный газ в США к 2035 г., рассчитанный EIA в зависимости от различных темпов экономического роста в стране и различной газоотдачи скважин при общем очевидном тренде к повышению цен.

По оценке МЭА, общая добыча газа в США к 2035 г. составит 821 млрд. куб. м (по сценарию Golden Case), из которых на долю сланцевого придется 45% или 370 млрд. куб. м, что практически совпадает с базовым сценарием DOE.

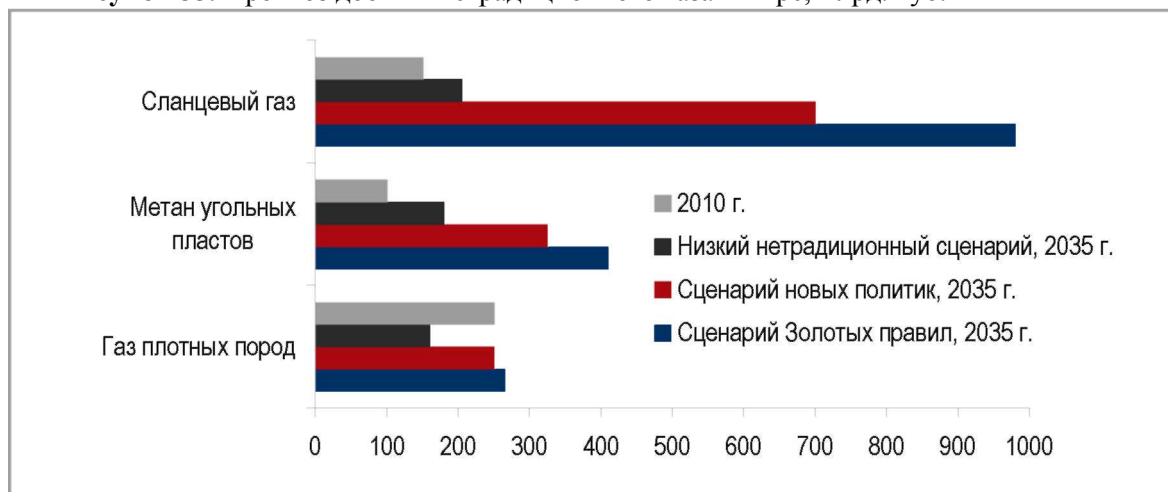
В Европе по оценке МЭА ⁸, общая добыча газа к 2035 г. составит около 215 млрд. куб. м, из которых на долю всех нетрадиционных газов придется 20 млрд. куб. м, преимущественно это будет сланцевый газ (согласно New Policies Scenario). В соответствии с Прогнозом ИНЭИ/РЭА 2012, на территории Европы возможна добыча сланцевого газа в объеме не более 15 млрд. куб. м после 2020 г. Такие объемы добычи, при реализации озвученных прогнозов, смогут лишь частично компенсировать падение внутренней добычи газа в ЕС, но не окажут существенного влияния на импортные потоки в регион.

В Китае по прогнозу МЭА WEO2012, общая добыча газа вырастет с 95 млрд. куб. м в 2010 г. до 318 млрд. куб. м к 2035 г., при этом на долю всех нетрадиционных газов придется 73% (New Policies Scenario). В абсолютных цифрах добыча нетрадиционного газа составит 220 млрд. куб. м., из которых 90 млрд. куб. м. сланцевого газа. Прогнозная цена добычи сланцевого газа в Китае находится в диапазоне 140-290 долл./тыс. куб. м.

Согласно оценкам EIA из отчета «World Shale Gas Resources: An Initial Assessment of 14 Regions Outside the United State» ⁹, кроме уже рассмотренных стран, перспективы по добыче сланцевого газа также имеются у Мексики, Бразилии, Алжира, Ливии, Южной Африки. Однако в среднесрочный период ожидать развития событий в этом направлении в названных странах преждевременно в силу отсутствия качественной геологической информации, недостаточной инвестиционной привлекательности, неразвитости инфраструктуры, сервисной индустрии, неадекватных цен и общественной оппозиции. Кроме того, Индия, Индонезия и Бразилия, на долю которых EIA также отводит значительные потенциальные ресурсы сланцевого газа, сосредотачиваются на добыче угольного метана, обладая значительными запасами этого ресурса. Африка и Ближний Восток также далеки от начала ГРП на сланцевый газ в силу обладания значительными запасами традиционного газа и ограниченности водных ресурсов.

Прогноз МЭА подчеркивает высокую неопределенность добычи сланцевого газа по миру, где по «низкому нетрадиционному» сценарию добыча сланцевого газа достигает 205 млрд. куб. м в 2035 г. - и это практическая пятая часть того объема, который прогнозируется по сценарию «Золотых правил» (Рисунок 33). Сценарий New Policies предполагает добычу сланцевого газа на уровне 700 млрд. куб. м.

Рисунок 33. Прогноз добычи нетрадиционного газа в мире, млрд. куб. м



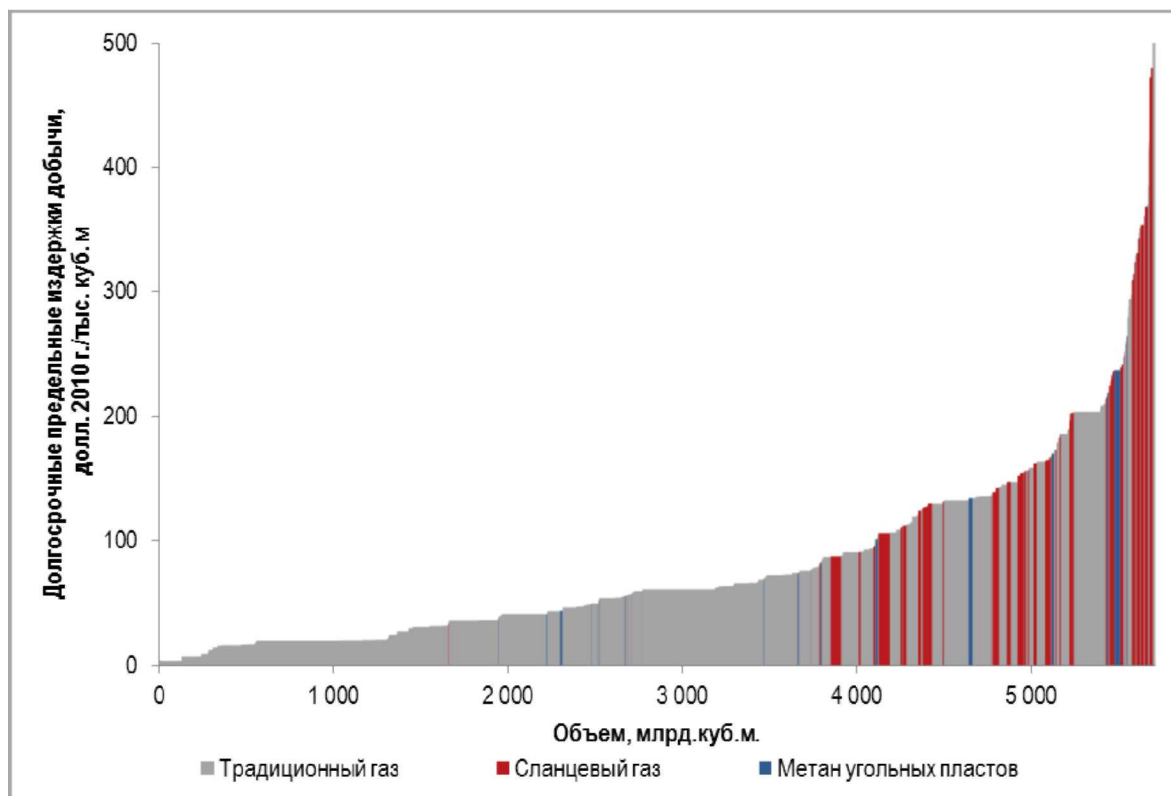
Источник: IEA WEO2012

В целом по миру к 2035 г. по оценкам ИНЭИ РАН/РЭА сланцевый газ разных категорий может быть как вполне конкурентоспособным по сравнению с традиционным, так и оказаться дороже (Рисунок 34). Положительным для сланцевой добычи фактором при этом является его использование в основном вблизи мест добычи без высоких затрат на транспортировку.

Рисунок 34. Кривая предложения газа в мире на 2035 г.

⁸IEA WEO 2012

⁹<http://www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/>, апрель 2011 года.



Источник: Прогноз ИНЭИ/РЭА 2012 г.

Несмотря на высокую неопределенность оценок ресурсов и запасов сланцевого газа в мире и перспектив его добычи, можно с уверенностью сказать, что этот энергоресурс окажется значимым в общем объеме предложения на долгосрочную перспективу. Рынок будет очень чутко реагировать изменением цен на успехи или провалы сланцевой газодобычи.

Вопросы

1. Ресурсы сланцевого газа в мире.
2. Компонентный состав сланцевого газа.
3. Суть технологий добычи сланцевого газа.
4. Прогнозы развития сланцевой газодобычи.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2.
3. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9.

Практическое занятие № 12. Производство газового топлива.

Цель: Приобретение практических навыков в особенностях современных фундаментальных исследований.

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, полученные в ходе работы, будут использованы при написании магистерской диссертации и для определения оптимальных условий управления производственными процессами.

Теоретическая часть Производство газового топлива.

Природный газ по обычной технологии очищают от мехпримесей, от сероводорода, осушают от влаги, отбензинивают от C_3 и выше, отделяют H_2 и концентрат C , (90-98%) с примесью C_2 закачивают в газовую магистраль под давлением 8-10 Мпа. Для получения СПГ на специальных компрессорных заправочных газ закачивают в баллоны под давлением 20 Мпа. В сжиженном виде ОПГ получают специальным охлаждением газа до $-162^\circ C$ (расход энергия 0,5-0,7 кВт-ч/кг ОПГ).

Недостатки - большая масса баллонов (3-5 кг на 1 м СПГ) или сложные изотермические баллоны для ОПГ хотя и менее металлоемкие (хранят сжиженный газ до 5 суток).

Моторное топливо как СНГ выпускается по ГОСТ 20448 75 - смесь пропан бутановая техническая зимняя (СПБТЗ), то же летняя (СПБТЛ) и бутан технический (БТ), а также смесь газов для газобаллонных автомобилей (СГГА).

	СПБТЗ	СПБТЛ	БТ	СГГА
Сумма C_1-C_2 не более, % масс.	4	6	6	
Сумма пропанов C_3-C_3 не более, % масс.	75	34	34	80-5
Сумма бутанов C_4-C_4 не более, % масс.	20	60	60	12
Сумма пентанов не более, % масс.				3
Жидкий остаток при $45^\circ C$, не более	1	2	2	
ДНП при $45^\circ C$ (и $-39^\circ C$) Мпа				1,6 (0,07)
Содер. сероводорода, % мас. не более	0,003	0,003	0,003	0,003
Содер. общей серы, % мас. не более	0,015	0,015	0,015	0,015

Водород сейчас его производство составляет около 110 млн. т/год, причем к 2000 году оно увеличится до 220 млн. т/год, в том числе рост в США достигнет 110 млн. т/год. Пока он тратится на такие нужды как синтез аммиака (40%), гидроочистка и гидрокрекинг (35%), синтез метанола (8%), нефтехимсинтез (5%) и другие нужды.

Причем среди других нужд моторное топливо занимает малую долю (0,5-1%), главным образом в ракетной технике и очень мало на транспорте. Методов производства водорода существует несколько: термокаталитические и химические. Термокаталитических 4:

-каталитический реформинг путем дегидрирования нафтен **(3H₂)** и дегидрирования Н-алканов (4H₂). Концентрация водорода около 85% об. и для доведения ее до 99% - требуется адсорбционная очистка;

-паровая конверсия легких углеводородов в присутствии водяного пара (3H₂-7H₂), который дает после серии очисток водород 90-95% об.;

-парциальное окисление углеводородов (вначале метана кислородом, а затем водяным паром до **3H₂**);

-термическое разложение воды (2H₂O — 2H₂ + O₂) процесс идет при очень высоких температурах (1000-4000K), поэтому реализуется в современных атомных реакторах.

Химические методы в основном связаны с электролизом воды и разложением ее на водород и кислород. Методы получения пока ограниченного применения, хотя имеют массу достоинств: высокую чистоту водорода (99,99%), простота технологии, неисчерпаемое сырье, возможность получения кислорода и тяжелой воды и др. Сейчас привлекают внимание электролиз морской воды. При этом на 500 МВт мощности получается 1700 т/сут. водорода (капзатраты 380 млн. долларов). Обычный электролиз для получения 1 м³ водорода и 0,5 м³ кислорода требуется 6

КВт/ч энергии. Все это пока ограничивает применение водорода как топлива и он получит применение, возможно, через 30-50 лет, когда иссякнут даже альтернативные источники сырья.

Применение газообразных топлив.

Применение газообразных топлив в двигателях относится еще к 1721 году (Карно), затем в 1820 году Ленуар создал двигатель на светильном газе, а позднее Отто создал двигатель также на газе. В нашей стране первые авто на газе появились в 1939 году (газобаллонные ЗИС-30, ГАЗ-44), а в 50-е - ЗИС-156, ГАЗ-51Б и т.д. В настоящее время мировой парк автомобилей на газовых топливах оценивается в 3-3.5 млн. шт.

Сжиженные газы. При температуре до 45°C пропан-бутановая смесь находится в баллонах при давлении 1.6 МПа. имеет теплоту сгорания - 45-47 МДж/кг при октановом числе мот.м. - 95-102. В баллоне не предусматривается газовая подушка (10%) для компенсации объемного расширения. По мере выработки газа уменьшается содержание C_3 и повышается содержание C_4 и, соответственно двигатель хуже запускается.

СНГ является одним из самых чистых топлив (применяется для заправки такси на Дальнем Востоке). По данным фирмы "Рено" снижение выбросов более чем на 50%. Но оценкам специалистов потребление СНГ в 1996 году достигнет 10 млн. тн., что составляет около 7% мировых поставок.

Очень часто СНГ применяется как резервное (альтернативное) топливо на конвертируемых ДВС, но при этом преимущество СНГ не реализуется т.к. у бензинового двигателя степень сжатия мала 6-8 (для БИТ нужно 8-10), мало сечение впускных труб и осуществляется их подогрев (уменьшается заряд газа в цилиндре). В итоге у конвертируемых двигателей при работе на СНГ на 6-8% снижается мощность и растет на 10-12% удельный расход топлива (УРТ).

В связи с увеличением степени сжатия на 1 - 2 ед. показатели двигателей становятся примерно одинаковыми с бензиновыми и опыт их эксплуатации показал все их преимущества. Благодаря отсутствию жидкой фазы в ТВС обеспечивается лучшее равномерное ее распределение по цилиндрам, исключается смывание смазки со стенок цилиндра, снижается загрязнение масла и нагарообразование. В результате межремонтный пробег двигателя возрастает в 1,4-2 раза, а периодическая смена масла - в 2-2,5 раза. Однако из-за большей сложности газобаллонной системы питания возрастает сложность ее обслуживания и ремонта на 3-5%. Заправка газом на специальных заправочных станциях из емкостей по 25 м и заправляют по 600 авто в сутки. Время заправки 5-8 мин.

Природный газ. В сжатом виде - СПГ имеет $O_{\text{чмо}} = 100-105$, теплоту сгорания - 45-46 МДж/кг (35-36 МДж/м³). Содержание влаги не более 0.5 г/м³. Основной недостаток - тяжелые баллоны (баллон 50 л весит 65 кг). Применение СПГ на 10-20% снижает мощность ДВС т.к. меньше теплота сгорания единицы массы ТВС заполняющей цилиндр. Показатели по СПГ для ЗИЛ-130 видны из таблицы особенно по удельной энергии. Громоздкость тары ведет и к снижению удельной теплоты сгорания топлива на единицу тары. Для сжатия до 20 МПа газа в баллонах из легированной стали она равна 4,94 МДж/кг. тары. Для жидкого природного газа - 13,67 МДж/кг. а для бензина - 29,8 МДж/кг. тары. Для хранения 1 м³ природного газа требуется масса баллона 3,5-5 кг. Наиболее распространен конвертируемый вариант применения газа (внешнее смесеобразование и искровое зажигание). Перевод двигателей на газ в этом случае снижает индикаторный КПД и ведет к потере мощности и снижению экономичности. Для устранения этого нужно повышать степень сжатия и принудительный впрыск газового топлива в цилиндр или турбонаддув.

Важное достоинство газового топлива в сравнении с нефтяными - лучшие экологические показатели (уменьшение вредных выбросов в атмосферу). Причем, доказанные запасы газового топлива смогут длительно составлять реальную альтернативу нефти. Нет сомнения в том, что в следующем десятилетии легковые автомобили, работающие на СНГ по своим экологическим характеристикам, не будут уступать электромобилям.

Сложность применения газовых топлив в дизелях связано с их плохой воспламеняемостью. Поэтому перевод дизелей на такое топливо сопряжен с рядом конструктивных изменений и может быть осуществлен тремя способами:

- перевод на принудительные (искровое) зажигание ТВС: вместо форсунки вставляется электросвеча, на впускном патрубке - смеситель с дросселем, под головку цилиндров - более толстую прокладку (для снижения степени сжатия), отключается топливный насос и др..

- газодизельный процесс (комбинированный), когда двигатель оборудуется двумя топливными системами - газовой и дизтопливной. В цилиндр в этом случае вместо воздуха засасывается газоздушная смесь и она затем сжимается, а для ее зажигания в цилиндр через форсунку впрыскивается немного (10-20% от его обычного расхода) дизтоплива (т. к. температура самовоспламенения СНГ при коэффициенте избытка воздуха равном 1.2-2,0 составляет 530-560°C, а ЦЧ=5-12). В реализации такой способ сложнее первого.
- - способ непосредственного впрыска газа в цилиндр через форсунку с сохранением устройства двигателей и параметров его работы. Этот способ наиболее перспективен и на зарубежных судах (особенно на газовозах СНГ) применяется давно. Главная задача в этом случае обеспечение нормальной работы топливного насоса, так как при перекачке, особенно сжиженного газа, снижается его подача на 20-25% (за счет низкого удельного веса газа) и необходимо менять плунжерные пары.

Другая проблема-смазка плунжерных пар и течь топлива через их зазор (вязкость сжиженного газа 0,3 мм /с, а дизтоплива 2-6 мм /с). Для решения этой проблемы по специальным канавкам в плунжерные пары подают масло или обычное дизтопливо.

Характеристики отечественных моделей газовых автомобилей приведены в таблице. Моторесурсы двигателей увеличивается на 35-40%, расход, моторного масла сокращается в 2-3 раза (благодаря реже смене масла). Вместе с тем снижается мощность двигателя на 18-20% и соответственно максимальная скорость на 5-6%, а время разгона возрастает на 24-30%. Снижается и грузоподъемность автомобиля на 9-14%.

Заправка газом на АГНКРС, обеспечивающих до 500 заправок в сутки. Число заправочных колонок 8, время заправки одного автомобиля 10 - 12 мин.

Водород.

Очень перспективный агент (низшая теплота сгорания 120 МДж/кг) хотя пока очень дорогой и дефицитный. Дает выхлоп в виде водяного пара, хотя незначительно присутствуют СО и СН за счет выгорания углеводородных смазок. Очень велик выброс оксидов азота (вдвое выше, чем у бензинового двигателя) за счет высоких температур сгорания водорода. С обеднением смеси (а-1,8) выброс оксидов сводится к нулю. Добавка воды к водороду тоже резко снижает выброс оксидов азота: так при массовом соотношении $H_2O/H_2=8$ выброс уменьшается в 8-10 раз.

Основная проблема - хранение водорода в сжатом состоянии и в сжиженном. Лучшие показатели обеспечиваются при сжиженном хранении-(температура кипения минус 252°C). Для этого используют специальные баки с двойными стенками ее специальной изоляцией.

Уже есть опытные модели автомобилей на водороде:

- "ДАТСУН" В-210, е-9.6, бак 120 кг, емк. 210 л, водород 0.5 МПа.
- "ШЕВРОЛЕ" контейнер заполнен железо-титановой солью водорода
- "МЕРСЕДЕС БЕНЦ" 280 - бензино-водородный. автомобиль.

Вопросы

1. Технология подготовки природного газа к транспортировке трубопроводным транспортом.
2. Моторное топливо СНГ по ГОСТ 20448 75.
3. Методы производства водорода.
4. Применение газообразных топлив.
5. Сложность применения газовых топлив в дизелях.
6. Перспективы и проблемы использования водорода в качестве моторного топлива.

Список литературы:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.

Список рекомендуемой литературы

Основная литература:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.
2. Капустин, В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В. М. Капустин. – М. : Химия, 2015. – 256 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 253-254. – ISBN 978-5-98109-106-3.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2..

Дополнительная литература:

1. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА»**

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

<u>ВВЕДЕНИЕ.....</u>	<u>53</u>
<u>ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ.....</u>	<u>54</u>
<u>ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ.....</u>	<u>54</u>
<u>САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....</u>	<u>55</u>
<u>САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ.....</u>	<u>55</u>
<u>ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ</u>	<u>55</u>
<u>КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ.....</u>	<u>55</u>
<u>КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....</u>	<u>56</u>
<u>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</u>	<u>56</u>

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Альтернативные моторные топлива» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-5, ПК-65 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- сформировать представления об основных видах сырья, требованиях к нему, составе и свойствах наиболее распространенных продуктов нефтехимии;
- заложить основу знаний по теории технологических процессов переработки углеводородного сырья в органическом синтезе;
- развить навыки подбора реагентов, катализаторов, параметров технологического режима, аппаратного оформления конкретных процессов.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Реализация образовательной программы подготовки студентов должна обеспечиваться доступом каждого к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями экологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой студентов понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе магистра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах промышленной экологии;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности студентов являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная доработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

Виды самостоятельной работы могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору магистра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем магистрам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы студентов относятся:

а) самостоятельное изучение теоретического материала;

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

а) подготовка докладов и сообщений для выступления на семинарах;

б) участие в ежегодной научно-технической конференции;

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются магистрами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лабораторные работы, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала:

- учебники по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение студентов быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет магистрам усваивать изучаемый материал более глубоко.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы студентов относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил студенту подготовить доклад, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Магистру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.
5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы магистра влияет на итоговую оценку по дисциплине следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы студентов предусматривает:

- соотнесение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;

- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основными формами контроля самостоятельной работы магистра преподавателями являются:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование;

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки самостоятельной работы могут считаться:

- уровень освоения магистром учебного материала;
- умение магистра использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение магистра активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 394-395. – ISBN 978-5-98109-099-8.

2. Капустин, В. М. Технология производства автомобильных бензинов / В. М. Капустин. – М. : Химия, 2015. – 256 с. : ил. – (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений). – Библиогр.: с. 253-254. – ISBN 978-5-98109-106-3.

3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с. : ил. – Библиогр.: с. 541. – ISBN 978-5-905153-44-2..

Дополнительная литература:

1. Элверс, Б. Топлива. Производство, применение, свойства / Б. Элверс ; [пер. с англ.] ; под ред. Т.Н. Митусовой. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 416 с. : ил. – ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-037-5.

2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с. : ил. – ISBN 978-0-8493-7033-5 (англ.) – ISBN 978-5-91884-040-5.

3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с. : ил. – ISBN 5-93969-040-8.

4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с. – (Для высшей школы). – Библиогр.: с.453-455. – ISBN 5-98109-004-9