

УДК 502(075.8)

МИРОВАЯ ГАЗОХИМИЯ СЕГОДНЯ**Итоги 8-го Международного симпозиума по конверсии природного газа – NGCSVIII**© 2008 г. **В.С. Арутюнов**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, г. Москва

В мире быстро растет интерес к химической конверсии природного газа. В последние годы было введено в эксплуатацию несколько крупнейших предприятий «мирового класса» по производству метанола и других жидких (GTL) продуктов, разработаны новые крупнотоннажные процессы по производству этилена и пропилена из метанола, быстро совершенствуются процессы получения синтез-газа и водорода. Возрождается интерес к малотоннажным, в т.ч. прямым процессам конверсии углеводородных газов. Широким фронтом ведутся научные исследования и технологические разработки. В статье обсуждаются наиболее интересные результаты.

27–10 мая 2007 г. в г. Наталь (Бразилия) прошел очередной 8-ой Международный симпозиум по конверсии природного газа. Как обычно, спонсорская поддержка мероприятия была обеспечена крупнейшими мировыми нефтегазодобывающими и нефтехимическими компаниями, а также быстро прогрессирующей национальной нефтегазовой промышленностью Бразилии. Было представлено около 250 устных и стендовых докладов более 700 авторов из 25 стран, представляющих как академическую науку, так и промышленный сектор. Эти количественные показатели заметно превышают показатели предыдущего симпозиума.

Представленные на Симпозиум доклады изданы в виде сборника развернутых тезисов (8-th Natural Gas Conversion Symposium, Natal, Brazil, May 27–31, 2007. Book of abstracts). Традиционно часть из них (85 работ) опубликована полностью издательством «Elsevier» в «Studies in Surface Science and Catalysis»¹. Помимо пленарных и ключевых лекций представленные сообщения были распределены по следую-

щим указанным ниже секциям (в скобках — число работ)

- Каталитическое горение (7).
- Прямая конверсия метана в оксигенаты, олефины и ароматику (15).
- Производство энергии из природного газа (4).
- ФТ-синтез углеводородов (43).
- Производство H_2 для топливных ячеек (30).
- Промышленные процессы, экономика, демонстрация технологий и коммерциализация (11).
- Природный газ в химические продукты (22).
- Получение и производство легких парафинов (7).
- Производство и конверсия метанола и диметилового эфира (17).
- Производство альтернативных топлив из природного газа (4).
- Производство синтез-газа (57).

Количественное распределение сообщений по темам заметно отличается от предыдущего симпозиума.

Как всегда, наибольшее внимание привлекает секция, посвященная экономике, технологической демонстрации и коммерциализации промышленных процессов. За последние годы было реализовано несколько крупных газохимических проектов мирового класса. На предыдущем симпозиуме наиболее впечатляющим событием была информация о пуске крупнейших метанольных заводов по технологии компании «Lurgi» (Великобритания). Важнейшим практическим достижением в газохимии к настоящему симпозиуму, безусловно, стало завершение строительства первого за почти 15 лет и крупнейшего на сегодняшний день в мире GTL-комплекса в Орух (Катар) производительностью 34 тыс. барр./сут жидких продуктов (A.P. Stenberg et al., Oryx GTL, initial operating experience). Процесс объединяет достижения нескольких ведущих мировых разработчиков. Для получения синтез-газа используется автотермический риформинг (АТР)

¹ Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 167. Natural gas conversion VIII. Proceedings of the 8-th Natural Gas Conversion Symposium, Natal, Brazil, May 27–31, 2007. Eds.: F.B. Noronha, M. Schmal, and E.F. Sousa-Agular. 2007. Elsevier. Amsterdam, etc.

с низким соотношением пар/углерод 0,6 (технология Haldor Topsoe), процесс синтеза Фишера—Тропша осуществляется в *slurry*-реакторе по технологии Sasol (Sasol Slurry Phase Distillate), а для последующего гидрокрекинга выбрана технология Chevron. Важным экономическим выводом доклада является то, что хотя проект Огух GTL является крупнейшим на сегодня в мировой практике, он уже рассматривается как минимальный уровень для коммерчески оправданной реализации, и последующие коммерческие предприятия подобного типа будут иметь как минимум вдвое более высокую производительность.

Принято окончательное решение о финансировании еще более грандиозного GTL-проекта в Pearl (Катар) на базе технологических разработок компании «Shell», опирающихся на опыт эксплуатации завода в Bintulu (Малайзия) (A. Hoek. Shell GTL — implications and prospects). Синтез-газ будет производиться парциальным газофазным окислением природного газа, а для синтеза Фишера—Тропша в трубчатом реакторе и последующего гидрокрекинга продуктов компанией «Shell» разработаны специальные новые катализаторы. После завершения строительства этот GTL-комплекс станет крупнейшим в мире.

Компания «Haldor Topsoe» (Дания) представила сообщение, посвященное оптимизации инвестиций в крупные газохимические производства (K. Aasberg-Petersen et al. Very large scale synthesis gas production and conversion to methanol or multiple products). Основной предлагаемый путь — снижение соотношения пар/углерод при производстве синтез-газа и одновременное производство нескольких продуктов, требующих различного соотношения оксида углерода и водорода в синтез-газе. Работа базируется на известной концепции компании «Haldor Topsoe» о предпочтительности и более высокой эффективности автотермического риформинга (АТР) для крупнотоннажного производства GTL и других продуктов, позволяющего получать в одном реакторе объем синтез-газа, достаточный для производства более чем 10 000 т метанола в сутки. Фактически подтверждается известная мировая тенденция к снижению огромных инвестиций в существующие газохимические технологии в основном за счет концентрации производства и создания мощных мировых газохимических центров («gas hubs»). В качестве удачного примера использования АТР приводятся введенные в эксплуатацию в Sasolburg (ЮАР) в 2004 г. две установки мощностью по 200 тыс. м³/ч синтез-

газа для одновременного получения различных продуктов, работающие при соотношении пар/углерод = 0,6. Приведены экономические оценки, показывающие заметное снижение инвестиций при объединении в одно производство процессов получения аммиака и метанола. Вопросы ресурсной базы таких крупных производств не обсуждаются.

Компания «Sasol» (ЮАР), являющаяся мировым лидером в разработке суспензионных реакторов (*slurry*-реакторов) для GTL-технологий, обращает внимание на то, что хотя основной вклад в капитальные затраты GTL-производств вносят процессы получения синтез-газа и кислорода, их заметное снижение может быть достигнуто и за счет оптимизации стадии синтеза продуктов (A. Vogel et al., Intensification of commercial slurry phase reactors). И в этом случае в качестве основного направления снижения капитальных затрат рассматривается увеличение производительности единичного реактора. Поскольку увеличение габаритов реактора приводит к проблемам с изготовлением аппаратов такого размера и, соответственно, их резкому удорожанию, ставка делается на интенсификацию процесса синтеза. Желательно, чтобы производительность реактора синтеза Фишера—Тропша соответствовала максимальной производительности остальных стадий процесса, в частности, коммерчески доступных воздухоразделительных установок (~ 7 тыс. т кислорода/сут), чему соответствует производительность реактора Фишера—Тропша 40 тыс. барр./сут. Исследования показали возможность удвоения объемной производительности *slurry*-реактора на базе разработанного Sasol коммерческого кобальтового катализатора, что, по оценкам, позволит снизить стоимость этой стадии на 25—30 %. Использование же катализатора повышенной активности, разработанного и опробованного на пилотной установке компании, может позволить увеличить производительность реактора в 3 раза по сравнению с реакторами, установленными в Огух (Катар).

Большой интерес к GTL-технологиям по-прежнему проявляет Япония. Группа японских компаний во главе с «Japan Oil», «Gas and Metals National Corporation» (JOGMEC) с 1999 г. разрабатывает и тестирует на пилотной установке производительностью 7 барр./сут (о. Хоккайдо) собственную GTL-технология. Разработана технология углекислотного риформинга с соотношением $H_2O/CO_2/C = (1,15+1,64)/(0,40+0,60)/1$ при температуре 865—890 °C и давлении 1,5—1,9 МПа, которую предлагает-

ся использовать при создании относительно небольших, производительностью 15 тыс. барр./сут производств для разработки мелких месторождений, а также месторождений с высоким содержанием CO₂ и переработки отходящих газов заводов по производству сжиженного природного газа, содержащих значительное количество углекислого газа (F. Yagi et al. Development of CO₂ reforming technology). Для этой же технологии создан и успешно продемонстрирован новый ФТ-катализатор (K. Fujimoto et al. Development of high-performance FT-synthesis catalyst and demonstrative operation of a pilot plant with the catalyst by JOGMEC-GTL project in Japan).

Другой группой японских разработчиков («JGC Corporation and Osaka Gas Co., Ltd.») при участии японского правительства в рамках большого национального проекта разработан новый процесс получения синтез-газа, получивший название A-ATG Process (Advanced Auto-thermal Gasification Process). Эта технология базируется на ультраглубокой десульфуризации природного газа (до содержания серы менее 1 ppb) и новой организации процесса. Очищенный газ, смешанный с водяным паром и кислородом, подвергается риформингу в процессе каталитического горения (без применения горелок) и последующей конверсии на катализаторе, обеспечивающем достаточную активность даже при температурах ниже 300 °С. В районе г. Осака построен пилотный завод производительностью по синтез-газу 2000 м³/ч (65 барр./сут по GTL-продуктам), продемонстрировавший возможность значительного снижения капитальных затрат (Y. Watanabe et al. A new synthesis gas production process (A-ATG Process)). В настоящее время проводится наработка данных для последующей концептуальной разработки коммерческого проекта.

Доклад, представленный компанией «Lurgi» (H. Koempel, W. Liebner. Lurgi's Methanol To Propylene (MTP) report on a successful commercialization), посвящен успешному выходу на уровень практической коммерциализации разработанной компанией технологии конверсии метанола в пропилен. Сообщение, в основном, воспроизводит результаты, полученные на предыдущем симпозиуме, и подтверждает готовность «Lurgi» к коммерческой реализации технологии, апробированной в течение нескольких лет пилотной эксплуатации в Норвегии и ЮАР. Сообщается о подписанных контрактах на сооружение первого завода мощностью 100 тыс. т пропиленов на Ближнем Востоке и двух заводов в Китае мощностью

по ~ 470 тыс. т пропиленов. Производство синтез-газа на них будет осуществляться из угля. По-прежнему выражается уверенность, что крупномасштабное производство метанола на базе разработанной компанией технологии МегаМетанол (MegaMethanol) при наличии ресурсов дешевого газа или угля позволит снизить себестоимость метанола до 50 долл./т, что, в свою очередь, позволит широко использовать его в качестве сырья для производства базовых продуктов нефтехимии.

Другой подход к проблеме конверсии получаемого из природного газа метанола в олефины реализует американская компания UOP (J.Q. Chen et al. Advanced MTO process for ethylene and propylene production). В отличие от процесса Lurgi, в котором используется катализатор ZSM-5, процесс МТО (Methanol To Olefins), разрабатываемый UOP, базируется на катализаторе SAPO-34, который дает значительно меньший выход малоценных тяжелых побочных продуктов и увеличивает гибкость процесса, позволяя регулировать соотношение пропилен/этилен в широком диапазоне вплоть до 2,1. Суммарный выход олефинов может достигать 90 % при низком образовании побочных C₄-продуктов и относительно низких капитальных затратах. Удельный расход метанола удалось снизить до 2,5 кг на кг олефинов по сравнению с 3,6 кг на 1 кг олефинов в процессе на цеолитном катализаторе. Возможность снижения себестоимости метанола с нынешних 269 долл./т в промышленных странах до 85—136 долл./т в добывающих регионах на заводах производительностью 5 тыс. т/сут и выше, типа пущенного в Тринидаде, делает перспективу применения МТО-процесса весьма привлекательной.

По-прежнему актуальна проблема конверсии метанола в углеводороды (methanol to hydrocarbons — МТН), пригодные в качестве компонентов высокооктанового бензина. Главной проблемой остается изучение механизма образования углеводородов на катализаторе с тем чтобы научиться подавлять выход нежелательных компонентов (S. Svelle et al. Conversion of methanol to hydrocarbons: hints to rational catalyst design from fundamental mechanistic studies on H-ZSM-5). В связи с этим возобновился интерес к разработанному «Haldor Topsøe» еще в 1980-х гг., но до сих пор не коммерциализованному процессу получения бензина TIGAS (Topsøe Integrated Gasoline Synthesis) (F. Joensen. Dimethyl ether as a key intermediate in the conversion of synthesis gas to gasoline). На первой стадии процесса синтез-газ при относительно низком

давлении конвертируется в смесь метанола и ДМЭ. Эта промежуточная смесь вместе с непрореагировавшим синтез-газом поступает в реактор синтеза бензина. Обе стадии протекают в едином контуре без выделения промежуточных продуктов, что позволяет снизить инвестиции и энергозатраты. Одновременный синтез метанола и ДМЭ — ключевая особенность процесса, позволяющая сместить равновесие в сторону образования продуктов и повысить степень конверсии синтез-газа практически до теоретического максимума даже при проведении процесса при умеренном давлении в 30–40 бар. Кроме того, можно использовать синтез-газ различного состава. Несколько вариантов организации процесса были опробованы в ходе пилотных демонстрационных испытаний при производительностях масштаба килограммы в час и тонны в сутки. Получаемый продукт имеет низкое содержание олефинов, а его низкомолекулярная часть представлена сжиженным нефтяным газом (СНГ) с высоким содержанием бутана. Вместе фракции C_{5+} и СНГ дают 95 % выхода углеводородов в процессе. В свое время из-за низких цен на нефть реализация процесса была отложена, но сейчас он опять становится актуальным.

При поддержке Департамента энергетики США продолжаются работы группы американских компаний во главе с «Air Products» по практической отработке ИТМ-технологии (Ion Transport Membrane) получения синтез-газа с использованием проницаемых для кислорода керамических мембран (С.М. Chen et al., ITM technology for synthesis gas production). Отработаны процессы производства промышленных керамических модулей и их соединения между собой. В настоящее время технология проходит тестирование при масштабе производства 24 тыс. куб. фут. синтез-газа в сутки с перспективой последующего тестирования промышленного прототипа на 1 млн куб. фут. синтез-газа в сутки и предкоммерческой демонстрации завода на 20–150 млн куб. фут. синтез-газа в сутки.

Заключение

Таким образом, за три года после предыдущего симпозиума не было предложено каких-либо принципиально новых направлений в области крупнотоннажных GTL-процессов, и, в основном, осуществлялось тестирование, масштабирование и доработка разработанных ранее технологий. По всей видимости, потребуется некоторое время для того,

чтобы накопить и осмыслить опыт эксплуатации уже построенных и сооружаемых предприятий и пилотных установок, технологические и экономические показатели которых и определяют дальнейшие пути развития отрасли.

О растущем интересе добывающих стран к внедрению газохимических процессов для оптимизации использования национальных ресурсов природного газа свидетельствуют материалы исследования патентной активности в области синтеза Фишера—Тропша, предпринятые в интересах Бразилии (A. Antunes et al. Patenting trends in natural gas Fischer—Tropsch synthesis). Было проанализировано приблизительно 1200 патентов патентной базы Derwent, относящихся к синтезу Фишера—Тропша на базе природного газа, с датой приоритета за период с 2001 по 2005 гг. Максимум патентной активности приходится на 2002–2003 гг. Отмеченный спад в последующие годы может быть вызван как усилением секретности по мере коммерциализации процессов, так и задержкой с индексацией патентов в базе данных. Основными странами патентования являются США, Австралия, Япония и Бразилия, что отражает, по мнению авторов, основные рынки использования технологии. Интересен также анализ основных патентодержателей, к которым относятся преимущественно ведущие мировые нефтегазовые компании: «Chevron» (США), «ConocoPhillips» (США), «Shell» (Великобритания/Нидерланды), «ExxonMobil» (США) и разработчики технологии «Sasol» (ЮАР), «Syntroleum» (США) и др. Проанализирована область преимущественной специализации каждой из указанных выше компаний.

В другой работе бразильских авторов, также свидетельствующей о растущем интересе к развитию газохимии в этой стране и Латинской Америке в целом, проанализирован достигнутый уровень экономики GTL-предприятий (R. Callan et al. Production of liquid hydrocarbons employing natural gas: a study of the technical and economical feasibility of GTL plant in Brazil). Капитальные затраты на сооружение современного GTL-предприятия (около 28 тыс. долл. за баррель суточной продукции) значительно выше уровня капитальных затрат на традиционные процессы нефтепереработки (12–15 тыс. долл. за баррель суточной продукции), что определяет сложную конкурентную конъюнктуру такого предприятия. Ежегодные операционные затраты оцениваются в 3 % от полных капитальных затрат. Конфигурация вклада различных составляющих в стоимость конеч-

ной продукции выглядит следующим образом: стоимость сырья — 22 %, получение синтез-газа — 55 %, стадия ФТ-синтеза — 18 % и получение конечных продуктов — 5 %. Экономический анализ проведен для предприятия, расположенного вблизи районов потребления продукции или морского побережья Бразилии, с годовой производительностью примерно 750 тыс. т (15 тыс. барр./сут), расчетным периодом эксплуатации 20 лет и уровнем удельных капитальных затрат 30 000 долл. за баррель суточной продукции. Ежедневное потребление газа составит 4,2 млн м³ (примерно 2000 м³/т продукции), а необходимый объем запасов газа на весь период эксплуатации — около 300 млрд м³ (1,1 трлн куб. фут.). При цене газа 1 долл./млн БТЕ предприятие становится экономически оправданным при цене продажи производимого дизтоплива не менее 70 долл./барр., но при цене газа 3 долл./млн БТЕ цена дизтоплива уже должна быть не менее 100 долл./барр. Главный вывод состоит в том, что сейчас экономические факторы, такие как наличие и цена ресурсов газа, цена реализации продукции и др., оказывают более существенное влияние на перспективы реализации GTL-предприятия, чем его технологические параметры.

Анализируются экономические перспективы производства трех основных углеводородных продуктов газохимии: GTL, ДМЭ и метанола в зависимости от имеющегося уровня ресурсов газа и масштабов производства (E.L. Fagundes et al. GTL, DME and methanol: a comparative economic analysis).

Сообщения иранских специалистов демонстрируют активное стремление этой страны развивать национальную газохимическую промышленность, включая весь комплекс исследовательских и проектных работ, причем с упором на технологии, альтернативные процессу Фишера—Тропша (L. Shirazi et al. Non-FT GTL, Iranian natural gas reserves monetization). Проведенные технико-экономические оценки показывают более высокую гибкость и экономическую эффективность таких процессов.

Интересна попытка японских исследователей расширить сферу применения GTL-технологий за счет перехода от ФТ-синтеза линейных парафинов, используемых в основном для производства дизельных топлив, к прямому синтезу изопарафинов, позволяющих получать высокооктановые бензины (G. Yang et al. H-ZSM-5/cobalt/silica capsule catalysis with different crystallization time for direct synthesis of isoparaffins: simultaneous realization of space confinement and shape selectivity effect). С этой целью разра-

ботаны и испытаны капсулированные катализаторы. Они состоят из ядра, представляющего собой обычный кобальтовый катализатор на силикагеле Co/SiO₂ диаметром 0,85—1,7 мм, покрытого снаружи мембраной из цеолита H-ZSM-5 толщиной около 2,3 мкм. Компоненты синтез-газа, легко проникая через мембрану, образуют обычные продукты синтеза Фишера—Тропша. Но по пути наружу образовавшиеся линейные парафины подвергаются в цеолитной мембране гидрокрекингу и изомеризации, так что наружу могут выйти только углеводороды с небольшой длиной цепи и изопарафины. Проведенные испытания показали, что на таком катализаторе практически сохраняется высокая конверсия синтез-газа. Хотя селективность образования метана заметно увеличивается, главное, резко сужается распределение продуктов за счет почти полного подавления образования продуктов с углеродным числом выше 10, а отношение изопарафинов к нормальным парафинам достигает 1,88. Концепция применения капсулированных катализаторов может оказаться весьма перспективной и для других целей.

Следует отметить рост интереса добывающих стран не только к экономике и условиям реализации газохимических проектов, но и к проведению собственных научных исследований в этой области. Было представлено большое число сообщений с участием авторов из добывающих газ, в том числе латиноамериканских стран, что отражает не только географическую специфику данного Симпозиума. Видимо, большим числом новых исследовательских групп, начинающих свою деятельность, в основном, с хорошо освоенных традиционных направлений, определяется и большое число работ по трем наиболее традиционным разделам Симпозиума: синтезу Фишера—Тропша, получению синтез-газа, а также водорода. На эти разделы приходится более половины представленных работ.

Большое число интересных работ (в частности, пленарная лекция M. Newrock. Theoretical insights into C1 chemistry) посвящено механизмам каталитической активации метана и синтеза Фишера—Тропша, а также других газохимических реакций. В частности, квантово-механические расчеты (M. Newrock. First principal analysis of the mechanism for Fischer—Tropsch catalysis over cobalt) показывают, что при ФТ-синтезе на кобальтовом катализаторе лимитирующей стадией реакции является активация СО, которая требует наличия дефектов решетки. Селективность ФТ-синтеза определяется конкуренцией между

гидрированием CH и их димеризацией $\text{CH}-\text{CH}$. $\text{CH}^\bullet$ являются наиболее обильно адсорбированными на поверхности частицами, но вклад в процесс адсорбированных $\text{CH}_2^\bullet$ также значителен, благодаря их более высокой реакционной способности из-за более слабой связи $\text{M}-\text{C}$. Заметный прогресс в области изучения механизма каталитических процессов обеспечивается появившимися за последние годы новыми инструментальными возможностями, позволяющими экспериментально исследовать, моделировать и визуально демонстрировать реальную структуру промышленных катализаторов во всем практически важном диапазоне — от частиц катализатора (10^{-6} м) до атомных масштабов (10^{-10} м) (J.L. Casci et al. F-T catalyst structure across the length scales: from catalyst particles to promoter atoms). Изучению механизма активации метана на нанесенном Pd-катализаторе и требованиям к структуре катализатора посвящена работа A. Yamaguchi, E. Iglesia. Reaction mechanism and structural requirements for methane activation and chemical conversion on supported Pd clusters.

Продолжается поиск возможности расширения области применения топливных элементов, в частности, путем непосредственной конверсии метана в водород в высокотемпературных топливных ячейках за счет тепла самой электрохимической реакции (J.R. Rostrup-Nielsen. Methane conversion for fuel cells. The role of sulphur). По мнению компании «Haldor Topsoe», для небольших децентрализованных установок и топливных ячеек реальной альтернативой получению водорода методом парового риформинга является значительно более компактный процесс каталитического парциального окисления метана.

По сравнению с предыдущим симпозиумом очевиден рост интереса к прямым процессам получения химических продуктов из природного газа. Множество сообщений было посвящено процессу каталитической ароматизации метана в бензол и возможности его практического применения. Исследование процесса на уровне пилотной установки вели в 2000—2006 гг. в Японии, причем в качестве источника метана использовали биогаз (M. Ichikawa. Recent progress on the Methane-to-Benzene catalytic technology and its industrial application). Исследуется ароматизация метана на нанесенных Mo/ZSM5-катализаторах (A. Lewandowska et al. Catalysis science of CH_4 aromatization over supported Mo/ZSM-5 catalysts; V. de Oliveira et al., Methane dehydroaromatization over Mo/ZSM-5 promoted by Ru), а также другие вопро-

сы, связанные с каталитической ароматизацией метана.

Вновь широко представлены работы по прямой каталитической конверсии природного газа в метанол и формальдегид. Пятнадцатилетняя активность итальянских исследователей в этой области (A. Parmaliana, F. Arena. The natural gas to formaldehyde (NGTF) process: catalyst development, reactor design and operating mode) позволила разработать катализатор $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ с низким содержанием железа (0,37—0,73 мас. % Fe), отличные показатели которого обеспечиваются изолированными активными центрами на инертной матрице. Достигнуты беспрецедентная производительность 2800 г/(кг_{кат}·ч) и выход 18 мол. % по формальдегиду при проточной и циркуляционной схеме проведения процесса при 650 °С. Ставится цель разработать технико-экономическое обоснование промышленного процесса. В сообщении (M. Stolcova et al., Bimetallic phosphate and pyrophosphate catalysts for direct oxidation of methane to formaldehyde) использование биметаллических ортофосфатных и пирофосфатных катализаторов состава $\text{M}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{PO}_4)_6$, $\text{M}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{M}_5^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, где ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) при газофазном окислении метана разбавленной He смесью кислорода и оксида азота при 660 °С позволило получать формальдегид с селективностью 46 %, правда, при низкой степени конверсии метана. Проводится изучение структуры активных центров реакции и деталей механизма превращения реагентов в продукты, в том числе с использованием квантово-механических методов (S. Chempath, A. Goodrow, A.T. Bell. Applications of theoretical methods for the elucidation of reaction pathways for the oxidation of methane and methanol to formaldehyde).

Показана принципиальная возможность селективного низкотемпературного окисления метана в метанол с использованием растворимого гомогенного катализатора на основе комплексов платины и доступных окислителей (D.R. Weinberg et al. Homogeneous platinum-based for direct conversion of methane to methanol: a comparison of potential oxidants). Пока остается еще много проблем (нестабильность катализатора, низкие скорости окисления и т.д.). Эти проблемы в принципе могут быть решены, но пока еще трудно представить возможность промышленной реализации такого процесса. Более реальна перспектива промышленной реализации группы технологических процессов для газодобывающей отрасли и энергетики на основе прямого газофазного окисления метана и его гомологов в оксигенаты.

Сюда входят процессы ингибирования гидратообразования при добыче и транспортировке газа, его очистки от кислых компонентов, переработки попутных газов и газов деэтанализации газоперерабатывающих заводов, производство ряда химических продуктов (формальдегида, уксусной кислоты и др.), рассредоточенного производства метанола на крупных энергоустановках с одновременным снижением ими эмиссии NO_x при сжигании природного газа (V. Arutyunov. Partial oxidation of hydrocarbon gases as a base for new technological processes at gas and power production).

Снова растет интерес к работам по окислительной конденсации метана, в том числе с использованием реакторов с проницаемыми для кислорода керамическими мембранами. Применение мембраны $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFO) с нанесенным катализатором при температуре 950 °C позволило получить неплохие результаты с селективностью по C_2 46 % при конверсии CH_4 6,6 % (выход 3 %) (S. Haag et al. Oxidative coupling of methane in a catalytic membrane reactor: impact of the catalyst-membrane interaction on the performance of reactor). Совместные исследования в этой области с 2002 г. проводят специалисты группы частных японских компаний (JOGMEC) и иранского Государственного исследовательского института нефтяной промышленности (RIPI) (S. Suzuki, S. Zarrinpashne. OCM process development with fluid reactor). Была разработана модель флюидного реактора и проведено изучение параметров процесса при его последовательной комбинации с реактором пиролиза образующегося этана. О разработке эффективного и стабильного $\text{CeO}_2\text{—W—Mn/SiO}_2$ -катализатора процесса, позволяющего при 800 °C за один проход получить выход по C_2 -углеводородам 30 % и по C_2H_4 — 22 % сообщили китайские специалисты (B. Zhang et al. Effective and stable $\text{CeO}_2\text{—W—Mn/SiO}_2$ catalyst for methane oxidation to ethylene and ethane). Изучается возможность одновременного получения на этом же катализаторе этилена и синтез-газа при добавлении водяного пара в реакцию OCM (J. Wang et al. Methane oxidation to ethylene and syngas over Ce promoted W—Mn/SiO_2 catalyst in the presence of steam). При соотношении реагентов $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{пар} = 2:1:5$ суммарная селективность процесса по C_2 -углеводородам и CO достигает 95 %. Концентрация водорода в продуктах — до 4 %. Авторы предполагают, что образование H_2 на $\text{CeO}_2\text{—W—Mn/SiO}_2$ -катализаторе происходит в результате риформинга CO_2 и частичного окисления этана и этилена.

Большое количество сообщений касается реакций дегидрирования и окислительного дегидрирования легких гомологов метана и разработке катализаторов для этих процессов. Можно отметить работу по окислительному дегидрированию этана в этилен при коротких временах контакта (S.F. Nakonsen, A. Holmen. The production of ethane via dehydrogenation of ethane over monolithic catalyst at short contact times). Отмечено, что хотя при 700 °C влияние Pt—Sn-катализатора было очевидно, уже при температуре 800 °C доминируют газофазные процессы.

Интенсивно исследуется возможность создания эффективных процессов карбонилирования углеводородов и получаемых из них оксигенатов, прежде всего, в уксусную кислоту. Можно отметить работы по окислительному карбонилированию метана в уксусную кислоту в воде или сильных кислотах, катализируемому катионами Ru или Cu (M. Zerella, A.T. Bell. Catalytic approaches for the direct conversion of methane to acetic acid). Ведутся работы по селективному каталитическому окислению в уксусную кислоту этана, этилена и этанола (X. Li, E. Iglesia. The synthesis of acetic acid from ethane, ethene, or ethanol on Mo—V—Nb oxides: novel catalyst compositions and required reaction pathways). Показана возможность селективного (> 99 %) низкотемпературного (408—453 K) карбонилирования диметилового эфира на цеолитах в метилацетат, протекающего значительно быстрее, чем карбонилирование метанола (A. Bhan. Dimethyl ether carbonylation on acidic zeolites), а также карбонилирования метанола в диметилкарбонат (D.N. Briggs, Y. Zhang, A.T. Bell. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate on Cu-Y; X. Zheng, A.T. Bell. Effect of zeolite composition and structure on the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate: a density theory study of CO absorption on CuZSM-5 and Cu-Y).

Продолжается изучение возможности эффективной функционализации метана через его промежуточное галогенирование (M.H. Nielsen et al. The methyl chloride to olefins reactions — influence of dichloromethane addition).

Несмотря на большой интерес к использованию диметилового эфира (ДМЭ) в качестве моторного топлива, а также химического полупродукта и удобного источника водорода для топливных элементов, серьезного коммерческого прорыва в этой области за последние три года отмечено не было. Мировой объем его производства по-прежнему остается на уровне 200 тыс. т/год и базируется на дегидрирова-

нии метанола, несмотря на обилие работ по бифункциональным катализаторам прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа, в том числе представленных на Симпозиуме. Наиболее значительное продвижение в области прямого синтеза ДМЭ было заявлено японскими исследователями из «DME Development Co, Ltd», ведущими разработку процесса с использованием *slurry*-реактора (Y. Ohno et al. Slurry phase DME direct synthesis technology — 100 t/day demonstration plant operation and scale study). В 2002 г. в Kushiro была пущена демонстрационная установка производительностью 100 т/сут. Для получения синтез-газа с необходимым соотношением $H_2/CO = 1$ используется автотермический риформинг (АТР) с рециркуляцией CO_2 со стадии синтеза ДМЭ. В ходе пилотных испытаний, суммарная продолжительность которых достигла года, было наработано 20 тыс. т ДМЭ и достигнута эффективность использования газа (отношение теплотворной способности полученного ДМЭ к исходной теплотворной способности газа), равная почти 70 %. Продемонстрирована стабильность работы установки и активности катализатора. На основе полученных данных и моделирования процесса разработчики заявляют о возможности реализации коммерческого процесса производительностью 3 тыс. т/сут на базе одного *slurry*-реактора диаметром 7 м и высотой 44 м, готовности к лицензированию процесса и поставке катализатора. Рассматривается процесс конверсии ДМЭ в сжиженный нефтяной газ (СНГ), видимо, представляющий определенный интерес при использовании угля в качестве исходного сырья (W. Zhu et al. Synthesis of LPG from DME with semi-direct method).

Еще одна быстро набирающая силу тенденция, на которую стоит обратить внимание, это не только

стремительный рост числа работ в области газохимии китайских исследователей, причем, в основном, уже выполняемых непосредственно в КНР, но и растущий уровень цитирования работ китайских авторов, что, выводит их на ведущие позиции в этой области. Это вполне соответствует бурному развитию химической и нефтехимической отраслей промышленности Китая, где сейчас сооружается около пятидесяти предприятий мирового класса стоимостью более 1 млрд долл. каждое из примерно 120 таких предприятий, сооружаемых во всем мире.

Другая, к сожалению, не менее стабильная тенденция — низкий уровень участия отечественных специалистов в становлении мировой газохимии. Это особенно странно в свете заявленных планов ускоренного развития химической и нефтехимической промышленности РФ в ближайшие годы и подготовки соответствующей Программы. Уже давно российские представители не входят в состав международных комитетов, организующих конференции по газохимии такого ранга, что неудивительно при глубоком застое промышленной газохимии в стране и полном отсутствии интереса к ее развитию со стороны отечественных нефтегазовых компаний. Из 250 работ Симпозиума всего восемь было представлено российскими авторами, в том числе в соавторстве с зарубежными коллегами. Шесть из них по тематике каталитического получения синтез-газа и водорода были представлены Институтом катализа СО РАН, и еще две работы можно отнести к тематике получения конечных продуктов из природного газа. Таким образом, отечественные специалисты и разработчики постепенно утрачивают свои позиции в этой перспективной и крайне важной для страны области.