

Проект реактора для синтеза наноструктурных волокон из попутного нефтяного газа

Екатерина Андреевна Хлопотова^{1,2✉}, Анатолий Александрович Кислицын¹

¹ Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

² Газпромнефть НТЦ, Тюмень, Россия

Контакт для переписки: katya.hlopotova@gmail.com✉

Аннотация. В статье обоснована актуальность разработки Тюменским государственным университетом проекта мобильного реактора, предназначенного для утилизации попутного нефтяного газа. Показано, что в результате сжигания попутного нефтяного газа в факелах наносится непоправимый вред экологии. Но для того, чтобы переработка попутного нефтяного газа, добываемого на небольших месторождениях, была экономически выгодной, получаемые продукты должны иметь большую добавочную стоимость. Такими продуктами могут быть наноматериалы, например углеродное нановолокно. Выполнен обзор опубликованных конструкций реакторов и сформулированы критерии, которым они должны удовлетворять. Показано, что ни один из реакторов не соответствует всем необходимым условиям, поэтому был выбран вариант, наиболее близкий к решению проблемы. Приведена подходящая для реализации проекта система уравнений химической кинетики процесса переработки попутного нефтяного газа в наноструктурное волокно. Намечен план дальнейшей работы, включающий: исследование возможностей увеличения выхода целевых продуктов за счет оптимизации подбора термодинамических параметров; разработку математической модели реактора, учитывающей процессы переноса массы и тепла, а также изменение состава исходного вещества; определение оптимальных условий процесса синтеза углеродного нановолокна и разработку практических рекомендаций по достижению и поддержанию этих условий.

Ключевые слова: химический реактор, попутный нефтяной газ, наноструктурные волокна, каталитические методы, осаждение

Цитирование: Хлопотова Е. А., Кислицын А. А. 2024. Проект реактора для синтеза наноструктурных волокон из попутного нефтяного газа // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 10. № 3 (39). С. 6–23. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2024-10-3-6-23>

Поступила 06.03.2024; одобрена 11.09.2024; принята 02.10.2024

The design of a reactor for synthesis of nanostructured fibers from associated petroleum gas

Ekaterina A. Khlopotova^{1,2✉}, Anatoliy A. Kislitsin¹

¹ University of Tyumen, Tyumen, Russia

² Gazpromneft Science and Technology Center, Tyumen, Russia

Corresponding author: katya.hlopotova@gmail.com✉

Abstract. This article shows the relevance of designing a mobile-but-new reactor for the utilization of associated petroleum gas, as associated petroleum gas flaring causes irreparable environmental damage. Yet for the processing of associated gas extracted from small fields to be economically profitable, the resulting products must have a large added value. Such products can be nanomaterials, such as carbon nanofiber. Based on the review of published reactor designs, the satisfaction criteria are formulated. The results show no reactors satisfying all the necessary conditions, so the option closest to solving the problem was chosen. A suitable system of equations for the chemical kinetics of the processing associated petroleum gas into nanostructured fiber has been formulated. Further work has been outlined, which includes a) the study on the possibilities of increasing the yield of target products by optimizing the selection of thermodynamic properties; b) the development of a mathematical model of the reactor which considers mass and heat transfer, as well as changing the composition of the starting material; c) determining the optimal conditions of the carbon nanofiber synthesis process and developing practical recommendations for achieving and maintaining these conditions.

Keywords: chemical reactor, associated petroleum gas, nanostructured fibers, catalytic methods, deposition

Citation: Khlopotova, E. A., & Kislitsin, A. A. (2024). The design of a reactor for synthesis of nanostructured fibers from associated petroleum gas. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 10(3), 6–23. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2024-10-3-6-23>

Received Mar. 6, 2024; Reviewed Sep. 11, 2024; Accepted Oct. 2, 2024

Введение

Актуальность проблемы утилизации попутного нефтяного газа

Попутный нефтяной газ (ПНГ) — это природная смесь углеводородных (метан, этан и др.) и неуглеводородных газов (CO₂, сероводород и др.), растворенных в нефти, находящейся

в пласте под давлением. В англоязычной литературе обычно используется термин associated petroleum gas (APG) [Киришин и др., 2013; Дементьев, Попов, 2022].

В процессе нефтедобычи в результате снижения давления происходит выделение этих газов, причем количество выделяемого ПНГ сильно зависит от свойств конкретного месторождения. Отношение объема газа (V_r), выделившегося при нормальных условиях, к объему нефти (V_n) называется газовым фактором (ГФ):

$$\text{ГФ} = V_r / V_n. \quad (1)$$

На большинстве нефтяных месторождений Западной Сибири значения ГФ находятся в пределах от 35 до 100 [Зозуля и др., 2006]. На месторождениях других регионов ГФ достигает значения 800 и более [Киришин и др., 2013].

В 1940–1960-х гг. условия, в которых жил СССР, требовали выполнения планов по добыче нефти «любой ценой», а ПНГ приходилось сжигать в факелах из-за отсутствия возможностей для его переработки. В это время в США и Канаде полезно использовали почти весь ПНГ, тогда как в СССР перерабатывали только 10% от общего объема добычи [Киришин и др., 2013]. В 1970-х гг. после принятия программы развития нефтехимии в СССР началось создание газохимических комплексов для переработки ПНГ. В 1980 г., как показано на рис. 1, перерабатывалось уже 64% ПНГ, а в 1990 г. — 80%. Ставилась задача довести использование ПНГ до уровня 90%, но из-за начавшихся экономических реформ она не была осуществлена. Более того, после 2000 г. использование ПНГ в нашей стране снизилось примерно до 75%, и с тех пор Россия, как показано на рис. 2, уверенно держит мировой антирекорд по объемам сжигания газа [Киришин и др., 2013]. В большинстве своем причинами таких низких показателей являются следующие факторы: удаленность месторождений от точек сдачи сухого отбензиненного газа (СОГ), большое содержание примесей в ПНГ (что осложняет подготовку и переработку), отсутствие рентабельной технологии. Для стимулирования решения проблемы сжигания газа правительством России было подписано постановление, устанавливающее целевой показатель сжигания на факельных установках (ФУ) не более 5% от объема добычи ПНГ. Президент В. В. Путин на Комиссии по вопросам стратегии развития ТЭК и экологической безопасности 23 октября 2012 г. заявил:

«... по-прежнему, несмотря на уже принимаемые меры, значительная часть этого ресурса используется нерационально, имею в виду попутный газ. Около четверти добываемых объемов просто сжигается в факелах. 24,6 процента, или 16,2 миллиарда кубических метров. Страшно сказать, это больше, чем потребление некоторых европейских стран в год» [Киришин и др., 2013].

Необходимо отметить, что в последние годы крупные нефтедобывающие компании озаботились проблемой утилизации ПНГ, и появилась положительная динамика увеличения его полезного использования. В России лидером по наименьшему сжиганию ПНГ в факелах является компания «Сургутнефтегаз», которая достигла требуемого законом минимума использования добытого ПНГ 95%. Но ни одна компания пока не достигла 100% полезного использования ПНГ [Борщенко и др., 2023, с. 195].



Рис. 1. Официальная статистика извлечения и сжигания ПНГ на факелах в СССР и России в 1980–2012 гг. [Кирюшин и др., 2013, с. 20]

Fig. 1. The official statistics of APG extraction and flaring in the USSR and Russia in 1980–2012 [Kiryushin et al., 2013, p. 20]

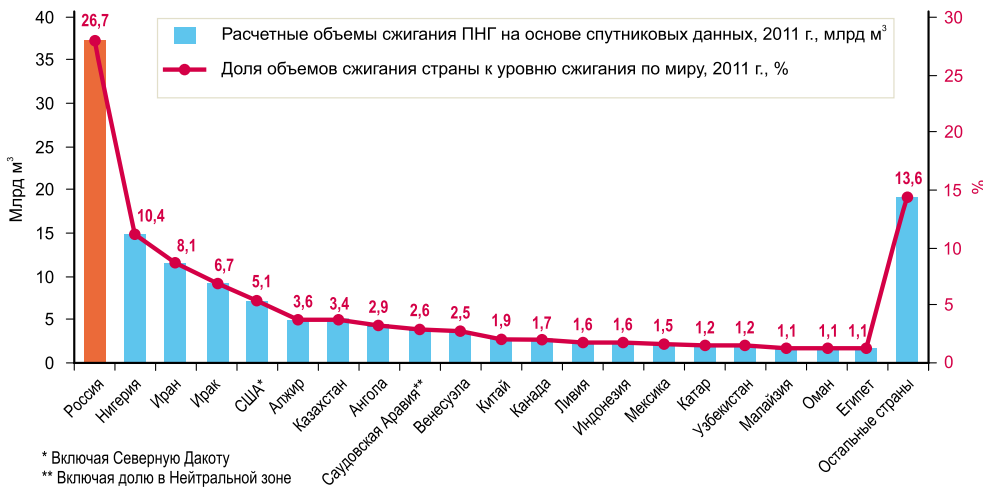


Рис. 2. Факельное сжигание ПНГ в отдельных странах к общемировому уровню в 2011 г. [Кирюшин и др., 2013, с. 17]

Fig. 2. APG flaring in several countries to the global level in 2011 [Kiryushin et al., 2013, p. 17]

Сжигание газа на ФУ — наихудший способ утилизации, т. к. кроме упущенной выгоды он влечет за собой серьезные экологические проблемы. Выбросы CO_2 (парниковый газ — продукт сжигания ПНГ) на различных стадиях технологического цикла подготовки и переработки нефти оценивается в 1,8 млрд т на месторождениях в России за 2019 г. [Хлопотова, 2022а]. Но кроме углекислого газа при сжигании в атмосферу попадают и гораздо более вредные вещества — окись углерода, окислы азота, сероуглерод и др., —

которые при миграции парниковых газов в атмосфере и выпадении осадков попадают в почву, водные источники, что наносит огромный вред растениям, живым организмам и людям [Кирюшин и др., 2013].

Последствия сжигания ПНГ для экологии видны даже из космоса. На космических снимках территорий нефтяных месторождений вокруг горящих факелов видны участки аэрозольного загрязнения, тепловых аномалий, уничтожения и деградации растительности, накопления остатков продуктов сгорания. В радиусе до 10 км от ФУ (в зависимости от мощности) можно наблюдать результат пагубного воздействия на окружающую среду: наблюдается сокращение лесов, учащаются случаи пожаров, фиксируются различные повреждения растений и почвы химической природы, снижается численность популяций животных, птиц, насекомых [Алтунина и др., 2014].

Существует, по крайней мере, три более разумных способа утилизации ПНГ: закачка в нефтеносные пласты для повышения нефтеотдачи, сжигание как топливо для выработки электроэнергии, использование в качестве сырья для нефтехимии.

Закачка ПНГ в пласт успешно используется некоторыми нефтедобывающими компаниями, т. к. это дает значительное (на 10–19%) увеличение коэффициента вытеснения по сравнению с заводнением и позволяет получить конечную нефтеотдачу на уровне 70–80%. Однако в России этот способ использования ПНГ широкого распространения пока не получил. Его главный недостаток — агрессивное воздействие ПНГ на металлическое оборудование систем поддержания пластового давления, снижающее срок его службы [Бичурин, 2015]. Другим недостатком является малый охват воздействия на пласт из-за большой разницы вязкости нефти и газа. Для повышения эффективности этого воздействия приходится применять сложную методику последовательной раздельной закачки оторочек газа каждой из ступеней при двухступенчатой сепарации [Пятибратов и др., 2014].

Природный газ, благодаря высокому содержанию метана (от 92 до 98%), в настоящее время является наилучшим топливом, удовлетворяющим самым жестким экологическим требованиям. В табл. 1 приведен состав ПНГ некоторых месторождений Западной Сибири. Видно, что метана в ПНГ значительно меньше, чем в природном газе, а других углеводородных компонентов, наоборот, значительно больше; также присутствуют неуглеводородные компоненты (CO_2 , N_2). Поэтому ПНГ, по сравнению с природным газом, далеко не лучший вид топлива, и его сжигание для выработки электроэнергии с точки зрения экологии мало отличается от сжигания на факеле [Кирюшин и др., 2013]. Чтобы превратить ПНГ в экологически безопасное топливо, надо выделить из него СОГ [Нагорнов, Шейкина, 2022]. Оставшаяся смесь, называемая широкой фракцией легких углеводородов, является ценнейшим сырьем для нефтехимии [Андрейкина, 2005; Агауров, Гунбин, 2018].

Наиболее рациональный вариант использования ПНГ — это пиролиз, в результате чего происходит его дегидрирование и полимеризация — превращение в полиэтилен, полипропилен, синтетический каучук и т. д. [Кирюшин и др., 2013]. Однако данный вариант редко является рентабельным в связи с высокими затратами на предварительную подготовку газа и его транспортировку до нефтехимического завода.

Таблица 1. Состав ПНГ некоторых месторождений Западной Сибири, мас. % [Зозуля и др., 2006; Алтунина и др., 2014]

Table 1. APG composition of fields in Western Siberia, wt. % [Zozulya et al., 2006; Altunina et al., 2014]

Месторождения	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
Бавлинское	0,40	8,40	35,00	20,70	19,90	9,80	5,60
Ватинское	0,51	3,09	58,78	12,03	15,75	6,72	3,12
Ромашкинское	1,50	8,00	38,80	19,10	17,80	8,00	6,80
Самотлорское	0,67	3,02	59,53	6,21	15,78	10,54	4,25
Советское	0,48	2,02	57,30	6,10	13,70	18,90	1,50

Цель и задачи проекта

Цель работы, которую ведет Тюменский государственный университет, — создать проект мобильного реактора, предназначенного для экономически выгодной переработки ПНГ, добываемого на небольших месторождениях, в наноструктурное волокно.

Дальнейший план работ предполагает решение следующих задач:

- 1) изучить термодинамику каталитического синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) и, в частности, углеродных нановолокон (УНВ) из ПНГ; исследовать возможность увеличения выхода целевых продуктов за счет оптимизации подбора термодинамических параметров;
- 2) разработать математическую модель реактора для синтеза УНВ, учитывающую процессы переноса массы и тепла, а также изменение состава исходного вещества;
- 3) с помощью методов математического моделирования определить оптимальные с точки зрения выхода целевого продукта условия процесса синтеза УНВ и разработать на их основе практические рекомендации по достижению и поддержанию этих условий;
- 4) провести лабораторные исследования;
- 5) оценить финансово-экономическую эффективность применения реактора на небольших месторождениях.

На конференциях в Москве и Томске были представлены доклады с краткими предварительными результатами выполнения первой из перечисленных выше задач [Хлопотова, 2022а, б]. В настоящей статье мы предлагаем подробное изложение этих результатов.

Обзор технологий переработки ПНГ в наноструктурные материалы

Технологии использования ПНГ

В качестве наиболее перспективных вариантов использования ПНГ небольших месторождений чаще всего рассматриваются технологии конверсии в малотоннажную наукоемкую продукцию с высокой добавленной стоимостью — углеродные наноструктуры, в том числе углеродные нанотрубки и наноструктурные волокна. Наиболее эффективный

метод такой конверсии — каталитический пиролиз [Дементьев, Попов, 2022], который основан на высокотемпературной эндотермической реакции разложения метана в реакторе с помощью катализатора и дальнейшем формировании нановолокон [Бабаев и др., 2019]; его основное преимущество заключается в том, что процесс синтеза УНМ происходит с минимальными выбросами в атмосферу. Реакторы, в которых производится синтез наноматериалов, можно разделить на два типа по способу подачи катализатора: непрерывный и периодический.

Технология каталитического пиролиза не ограничена исходным сырьем (т. е. ПНГ), вместо него могут быть использованы различные потоки технологической линии подготовки нефти, которые обычно поступают в утилизацию на факельной установке, — это легкие углеводороды, газы выветривания и др.

Метод извлечения наноструктурных волокон из углеродосодержащего газа не нов, однако данная технология пока не имеет промышленной реализации. В России многослойные углеродные нанотрубки и УНВ из попутного нефтяного газа, сжигаемого в настоящее время, синтезируют в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева, Институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН и некоторых других НИИ. Основная проблема, с которой сталкиваются исследователи данной темы, конструктора и испытатели стендов, — перемешивание объема катализатора с газом.

Исследования, проводимые по изучению каталитического пиролиза и углеродных наноструктурных материалов, выполняются на основе метана, этана, пропана [Pinilla и др., 2009], этилена [Malaika, Kozłowski, 2009], пропилена, метанола [Awad и др., 2017]. Реже для исследований используют диоксид углерода и сероводорода [Muradov, 1998]. В таком случае экспериментально доказана возможность синтеза углеродных наноматериалов различной морфологии в контролируемых условиях; основными рычагами управления синтезом являются катализаторы, конструкция реактора и условия проведения процесса — температура, давление.

Анализ табл. 2 позволяет сделать вывод, что, изменяя тип катализатора, его концентрацию и температурные условия, можно получать углеродные материалы различной морфологии.

Таблица 2. Вариации получения УНМ различной морфологии при комбинации параметров «тип катализатора — вес — температура реакции»

Table 2. The variations in the production of CNMs of different morphologies with a combination of parameters: catalyst type–weight–reaction temperature

Катализатор	Температура реакции, °С	Вес катализатора, г	Получаемые УНМ
Ni/SiO ₂	750	1,000	УНТ и УНВ
Ni-Cu/SiO ₂	750	1,000	УНТ
Ni-Cu/цеолит	550	0,015	УНТ
NiAl/MMOa	700	0,050	УНТ
Ni/MgO	900	1,000	УНТ
Ni/цеолит	700	0,500	УНТ
Ni/AlSb	700	0,500	графен
Ni/Al ₂ O ₃	650	0,300	УНТ

Существующие конструкции установок для синтеза наноструктурных материалов

1. *Экспериментальная установка, разработанная в Сибирском федеральном университете (СФУ) [Muradov, 1998; Fidalgo и др., 2012].* В качестве сырья для синтеза наноструктурных материалов в данных работах использовался углеродосодержащий газ — метан (CH_4). В качестве катализатора использовались различные комбинации Ni, Cu, Al_2O_3 , SiO_2 . Температурный диапазон реакций составлял от 550 до 650 ± 20 °C. Установка была оборудована: реактором; насосом, используемым для ввода газа в объем реактора; системой теплообменных аппаратов; аппаратами воздушного охлаждения; линией утилизации — отстойником с насосным оборудованием для откачки. Описывалось решение проблемы перемешивания исходного вещества с объемом катализатора. Продуктом работы установки являлся водород и наноструктурные материалы — углеродные нановолокна от 100 до 10 нм, находившиеся на частицах катализатора. Выход этих продуктов происходил в диапазоне от 2–5 до 452 г/час.
2. *Конструкция установки и результаты лабораторных исследований, проведенных в Либерецком техническом университете (Чехия) [Pinilla и др., 2009; Kostakova и др., 2012].* Приводилась установка для производства углеродных наноструктур методом CVD. В качестве подложки с катализатором использовались материалы без обработки: базальтовые породы, металлические пластины и металлические проволоки. В качестве металлического катализатора использовался никелированный металл. Исходным сырьем являлся природный газ. Температурный диапазон реакций — от 830 до 1 120 °C. Оценивалось влияние температурных и скоростных режимов, а также время реакции на протекание процесса образования наноструктурных волокон. Подложка с частицами металлического катализатора помещалась в кварцевую трубку внутри печи реактора для непосредственного произведения процесса CVD. Затем кварцевая трубка закрывалась, и начинался этап продувки системы. Когда температура достигала требуемой величины, прекращалась подача азота и подавался природный газ. По истечении необходимого времени вместо природного газа снова подавался азот и т. д. Структуры, синтезированные на разных подложках, различались толщиной и формой. Были получены многостенные углеродные нанотрубки высокого качества — тонкие, длинные, относительно большого количества, без примесей на подложках из специальных проводок при температуре синтеза около 900 °C и расходе газа 40 мл/мин. Главное экспериментальное достижение работы: авторы обнаружили, что использование достаточно простого CVD-устройства в сочетании с природным газом и применением описанных необработанных подложек позволяет получить различные типы наноструктур, в том числе углеродные многослойные нанотрубки с достаточно хорошей однородностью.

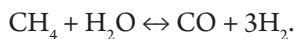
3. *Плазмохимический реактор циклического сжатия, созданный в Новосибирском государственном университете для переработки ПНГ и других легких углеводородов в наноматериалы* [Ездин и др., 2013; Зарвин и др., 2016]. Основным элементом реактора являлась пара «поршень — цилиндр» с поверхностями, выдерживающими термоциклирование с рабочей температурой в зоне реакции более 2 000 К. Опубликовано ряд статей с результатами исследований на этом реакторе. Описан синтез углеродных нанопорошков при сжатии прекурсоров (метан, этилен, ацетилен) в атмосфере буферных одноатомных газов (аргон, гелий, неон) [Ездин и др., 2022б; Ezdin и др., 2022]. Представлены результаты синтеза наночастиц кремния, полученных пиролизом моносилана в атмосфере аргона [Ездин и др., 2022а]. Изучено влияние давления в реакторе и соотношения прекурсора и буферного газа на состав и структуру продуктов пиролиза; показано, что метод циклического сжатия позволяет получать наноматериалы необходимой структуры для практического использования [Васильев и др., 2023; Ezdin и др., 2023].
4. *Реактор для синтеза УНВ и результаты экспериментов, проведенных в институте катализа им. Г. К. Борескова СО РАН* [Мишаков и др., 2008а, б; Попов и др., 2020]. И. В. Мишаков и др. [2008б] подробно описали конструкцию реактора для синтеза УНВ, а также результаты лабораторных исследований по определению технологических параметров для получения таких продуктов. В качестве сырья ими использовался природный газ с содержанием метана ~92% и пропан-бутановая смесь. А. А. Попов и др. [2020] исследовали свойства и эффективность пористых кобальт-платиновых и никель-платиновых катализаторов и методику их получения. И. В. Мишаков и др. [2008а] привели и обсудили результаты экспериментов по каталитическому получению УНВ с помощью различных комбинаций этих катализаторов. В работе проводились опыты на двух исходных продуктах с использованием разных катализаторов. В случае синтеза УНМ из природного газа методом соосаждения были получены нанонити коаксиально-конической структуры. Выход углеродного продукта составил 35 г на 1 г катализатора при продолжительности процесса 4 ч. В случае синтеза УНМ из пропан-бутановой смеси были получены нити стопчатой морфологии. Выход продукта — 30 г на 1 г катализатора при продолжительности процесса 3,5 ч.
5. *Экспериментальная установка для переработки ПНГ методом пиролиза, разработанная в СФУ* [Коленчуков и др., 2021]. Представлена конструкция установки и приведены результаты экспериментальных исследований получения УНВ и водорода. Цель этих работ заключалась в усовершенствовании технологии получения материалов для осуществления перехода от лабораторных опытов к промышленным масштабам. Основной проблемой было увеличение объема фазы катализатора за счет роста наноструктурных материалов на нем (в случае реализации на стационарных реакторах). Предложен и опробован метод эффективного извлечения наноматериалов, который заключался в особом

конструкторском исполнении, а именно: реакторный аппарат был представлен в виде емкости с горловиной и хвостовиком. Такая конструкция позволила производить вращение аппарата под небольшим углом относительно рамы для более равномерного перемешивания исходного газа и катализатора. Катализатор загружался внутрь печи с последующим вращением и нагревом в потоке инертного газа до 500 °С. Затем температура повышалась до температуры реакции с углеродом, и в камеру подавалось исходное сырье.

6. *Конструкция установки и результаты лабораторных исследований, проведенных в Томском государственном университете [Жерлицын и др., 2010].* Рассматривалась технология конверсии метана с использованием электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона, изучалось влияние СВЧ-поля на процесс конверсии. Исследования проводились для трех групп катализаторов: распределенные металлические катализаторы (Ni, Cu, Fe), массивные металлы, углеродсодержащие объекты. Исходное сырье — природный газ с содержанием метана порядка 95%. Температурный диапазон реакций — от 560 до 450 °С. Процесс синтеза в данной установке осуществлялся следующим образом. Металлический катализатор нагревался с помощью СВЧ-энергии в потоке инертного газа до ~560 °С. В реактор подавался природный газ с температурой ~30 °С. За счет теплопереноса происходило охлаждение катализатора до значения 450 °С. Особенностью установки являлись невысокие температуры, т. к. нагрев катализатора происходил за счет СВЧ-разряда. Результатом экспериментов стали углеродные наноструктурные материалы: нанотрубки, фуллерены, аморфный углерод. Проведенные эксперименты показали влияние совместного действия катализатора и СВЧ-разряда на степень конверсии природного газа и выход продуктов; показатели повышались в сравнении с традиционными методами. Кроме того, были проведены исследования по влиянию катализатора на морфологию углеродных структур, получаемых в процессе конверсии.

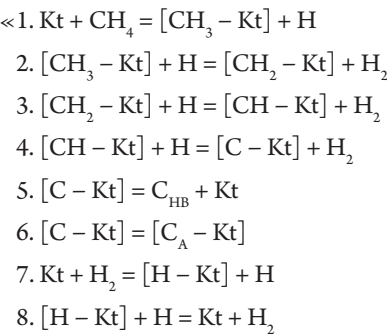
Результаты обзора конструкций экспериментальных установок

Возвращаясь к сформулированной выше первой задаче начального этапа проекта, будем рассматривать процесс конверсии метана водяным паром, который протекает по следующему уравнению обратимой реакции:



В дальнейшем рассматривается процесс конверсии на катализаторе, в связи с чем количество стадий разложения увеличивается. Процесс конверсии в присутствии катализатора включает следующие стадии: диффузию углерода к поверхности катализатора, адсорбцию реагирующих веществ на поверхности катализатора, их химическое взаимодействие с образованием конечных продуктов, десорбцию продуктов реакции с поверхности катализатора.

Наиболее распространенная реакция [Ненаглядкин, 2005] осаждения наноструктурных материалов в присутствии катализатора из газовой фазы описана следующей кинетической схемой:



Под обозначением Kt в приведенной схеме подразумевается один активный центр на поверхности катализатора, на который может адсорбироваться одна молекула газофазного компонента» [Скичко и др., 2012, с. 94].

Итак, для моделирования и оптимизации процесса переработки ПНГ в УНВ выбрана конструкция каталитического реактора поточного типа. Производитель установки — Rexo Engineering. Выбор реактора основывался на нескольких критериях:

- в открытом доступе имеется информация о конструкции, составе, рабочих параметрах, а при необходимости данные можно уточнить у производителя;
- производитель установки имеет опыт производства поточных реакторов;
- рабочие условия и исполнение реактора подходят для протекания реакции образования УНВ из газовой фазы;
- возможно осуществить лабораторные исследования на оборудовании при успешном проведении моделирования.

Характеристики реактора представлены в табл. 3. Внешний вид реактора показан на рис. 3, а технологическая схема — на рис. 4.

Таблица 3. Характеристики реактора
Table 3. The reactor properties

Элемент реактора	Характеристика	Показатель
Реакторный модуль	объем реактора	30 л
	рабочая температура	до 950 °С
	рабочее давление	до 10 бар
	материал реактора и линий	нержавеющая сталь SS316
		Hastelloy C-276
Inconel 600		
кварцевое стекло		
Нагреватель	—	электрический
Модуль подачи газов	регулятор расхода газа	100 мл/мин...50 л/мин



Рис. 3. Внешний вид реактора для пиролиза ПНГ

Fig. 3. The external view of the reactor for APG pyrolysis

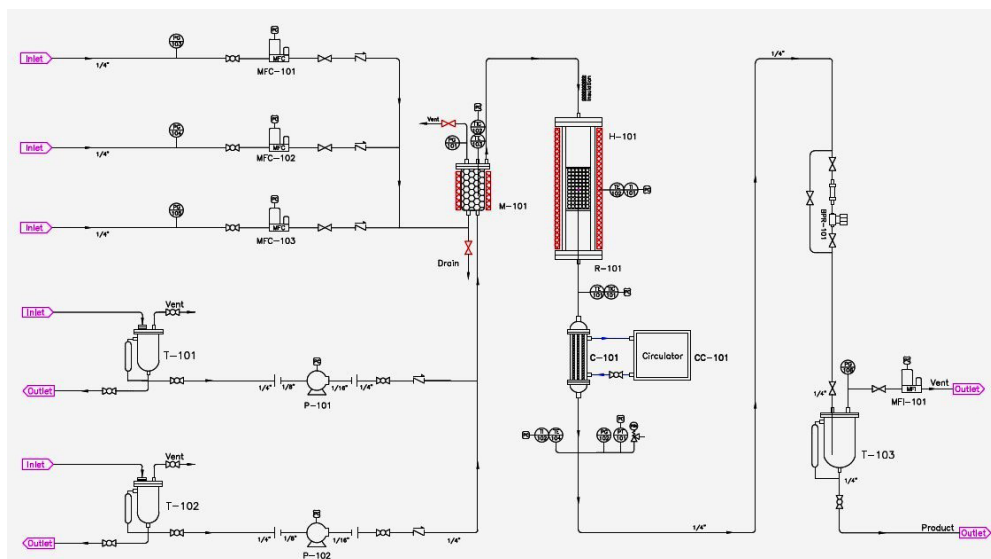


Рис. 4. Технологическая схема реактора

Fig. 4. The reactor's technological diagram

Заключение

Обоснована актуальность создания проекта мобильного реактора, предназначенного для переработки ПНГ в наноструктурное волокно. Показано, что для небольших месторождений данный способ утилизации ПНГ — наилучший как с точки зрения экологии, так и с точки зрения экономики.

Выполнен обзор опубликованных конструкций реакторов и выбран вариант, наиболее близкий к решению поставленной проблемы. Сформулированы критерии, на которых был основан выбор реактора.

Приведена подходящая для реализации проекта система уравнений химической кинетики процесса переработки ПНГ в наноструктурное волокно.

Намечен план дальнейшей работы над созданием проекта мобильного реактора, пригодного для экономически выгодной и не вредящей экологии утилизации ПНГ небольших месторождений.

Список источников

- Агауров С. Ю., Гунбин И. Л. 2018. Нетрадиционная утилизация ПНГ. Переработка попутного газа в естественные компоненты нефти // Деловой журнал «Neftegaz.RU». № 4 (76). С. 44–47.
- Алтунина Л. К., Сваровская Л. И., Ященко И. Г., Алексеева М. Н. 2014. Загрязнение окружающей среды при сжигании попутного нефтяного газа на территории нефтедобывающих предприятий // Химия в интересах устойчивого развития. Том 22. № 3. С. 217–222.
- Андрейкина Л. В. 2005. Состав, свойства и переработка попутных газов нефтяных месторождений Западной Сибири: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т. 21 с.
- Бабаев А. А., Зобов М. Е., Теруков Е. И., Ткачев А. Г. 2019. Получение и характеристика углеродных нановолокон // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. Том 34. № 1. С. 7–14. <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2019-34-1-7-14>
- Бичурин А. А. 2015. Утилизация попутного нефтяного газа путем закачки водогазовой смеси в пласт // Инженерная практика. № 06–07. С. 121–132.
- Борщенко С. Д., Кобзева Д. Д., Кондакова В. В. 2023. Эколого-экономическое обоснование проекта по утилизации попутного нефтяного газа ПАО «Славнефть» // Экономические системы. Том 16. № 1. С. 190–201. <https://doi.org/10.29030/2309-2076-2023-16-1-190-201>
- Васильев С. А., Ездин Б. С., Яньшолэ Л. В., Пахаруков Ю. В., Каляда В. В., Шабиев Ф. К. 2023. Особенности пиролиза ацетилена в атмосфере инертных газов в реакторе циклического сжатия // Письма в Журнал технической физики. Том 49. № 4. С. 31–34. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.04.54524.19436>
- Дементьев К. И., Попов А. Ю. 2022. Переработка углеводородного сырья // Энциклопедия технологий 2.0: Химический комплекс / глав. ред. Д. О. Скобелев. М.; СПб.: Реноме. С. 139–254.
- Ездин Б. С., Никифоров А. А., Зарвин А. Е., Каляда В. В., Ходаков М. Д. 2013. Использование реактора сжатия для переработки попутного нефтяного газа // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. № 1 (12). С. 207–209.
- Ездин Б. С., Каляда В. В., Васильев С. А., Шабиев Ф. К., Пахаруков Ю. В., Сафаргалиев Р. Ф. 2022а. Исследование термодинамических условий для пиролиза моносилана в циклическом реакторе сжатия // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. Том 8. № 4 (32). С. 8–20. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2022-8-4-8-20>

- Ездин Б. С., Васильев С. А., Яценко Д. А., Федоров В. Е., Иванова М. Н., Каляда В. В., Пахаруков Ю. В., Шабиев Ф. К., Зарвин А. Е. 2022б. Синтез углеродных наночастиц в реакторе сжатия в атмосфере буферных газов // Сибирский физический журнал. Том 17. № 3. С. 29–46. <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2022-17-3-29-46>
- Жерлицын А. Г., Сидорова О. И., Шиян В. П., Медведев Ю. В., Галанов С. И. 2010. Получение углеродного наноматериала и водорода из природного газа под действием сверхвысокочастотного излучения // Газохимия. № 6 (16). С. 39–43. <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-uglerodnogo-nanomateriala-i-vodoroda-iz-prirodnogo-gaza-pod-deystviem-sverhvysochastotnogo-izlucheniya> (дата обращения: 21.02.2022).
- Зарвин А. Е., Каляда В. В., Яскин А. С., Ходаков М. Д., Коробейщиков Н. Г., Художитков В. Э., Мадирбаев В. Ж., Ездин Б. С. 2016. Экспериментальная установка для плазмохимических исследований // Приборы и техника эксперимента. № 6. С. 50–56. <https://doi.org/10.7868/S0032816216060136>
- Зозуля Г. П., Кузнецов Н. П., Ягафаров А. К. 2006. Физика нефтегазового пласта. Тюмень: ТюмГНГУ. 252 с.
- Кирюшин П. А., Книжников А. Ю., Кочи К. В., Пузанова Т. А., Уваров С. А. 2013. Попутный нефтяной газ в России: «Сжигать нельзя, перерабатывать!» Аналитический доклад об экономических и экологических издержках сжигания попутного нефтяного газа в России. М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF). 88 с.
- Коленчуков О. А., Петровский Э. А., Смирнов Н. А. 2021. Технология получения углеродных наноматериалов методом пиролиза // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. № 4 (148). С. 95–108. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2021-4-95-108>
- Мишаков И. В., Буянов Р. А., Зайковский В. И., Стрельцов И. А., Ведагин А. А. 2008а. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла // Кинетика и катализ. Том 49. № 6. С. 916–921.
- Мишаков И. В., Буянов Р. А., Чесноков В. В., Стрельцов И. А., Ведагин А. А. 2008б. Технология получения углеродных наноразмерных нитей по механизму карбидного цикла // Катализ в промышленности. № 2. С. 26–31.
- Нагорнов М. П., Шейкина М. А. 2022. Попутный нефтяной газ как ценное сырье нефтедобычи // Материалы 49-й Всерос. науч.-техн. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием, посвященной 90-летию Башкирской нефти. С. 84–88.
- Ненаглядкин И. С. 2005. Математическое моделирование и оптимизация процесса получения углеродных нанотрубок (нановолокон): дис. ... канд. техн. наук. М.: Рос. хим.-техн. ун-т им. Д. И. Менделеева. 174 с.
- Попов А. А., Шубин Ю. В., Бауман Ю. В., Плюсин П. Е., Шарафутдинов М. Р., Мишаков И. В. 2020. Синтез и исследование катализаторов на основе пористых сплавов Co-Pt, Ni-Pt для получения углеродных наноструктурированных волокон // Перспективные технологии и материалы: материалы науч.-практ. конф. с международным участием. С. 110–113.
- Пятибратов П. В., Быкадоров А. В., Жуга Е. С. 2014. Повышение эффективности закачки попутного нефтяного газа в условиях системы подготовки нефти с двухступенчатой сепарацией // Территория Нефтегаз. № 11. С. 42–46.
- Скичко Е. А., Кручинин К. В., Раков Э. Г., Кольцова Э. М. 2012. Разработка программного комплекса для моделирования кинетики синтеза и структуры углеродных нанотрубок,

- нановолокон // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. Том 55. № 2. С. 93–97.
- Хлопотова Е. А. 2022а. Извлечение наноструктурных волокон из нефтяного газа методом каталитического пиролиза // Нефть и газ — 2022: тезисы докладов 76-й Международ. молодеж. науч. конф. С. 150–151.
- Хлопотова Е. А. 2022б. Повышение эффективности разработки месторождений за счет монетизации наноструктурных материалов, извлеченных из углеводородных газов методом каталитического пиролиза // Технологии обустройства нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений: сб. тр. V науч.-техн. конф. Томск: Томский науч.-исслед. и проектный ин-т нефти и газа. С. 71–73.
- Awad A., Salam A., Abdullah B. 2017. Hydrogen production by decomposition of methane and methanol mixture over Ni-Pd/Al₂O₃ // Journal of the Japan Institute of Energy. Vol. 96. No. 10. Pp. 445–450.
- Ezdin B., Pakharukov Yu., Kalyada V., Shabiev F., Zarvin A., Yatsenko D., Safargaliev R., Ichshenko A., Volodin V. 2022. The novel method of synthesis of nanostructured materials for the enhancing recovery in oil displacement technologies // Catalysis Today. Vol. 397–399. Pp. 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.024>
- Ezdin B., Vasiljev S., Yatsenko D., Fedorov V., Ivanova M., Kalyada V., Pakharukov Yu., Shabiev F., Zarvin A. 2023. Synthesis of carbon nanoparticles in a compression reactor in atmosphere of buffer gases // Technical Physics. Vol. 68. No. 1. Pp. 18–26. <https://doi.org/10.1134/S1063784223010024>
- Fidalgo B., Muradov N., Menéndez J. A. 2012. Effect of H₂S on carbon-catalyzed methane decomposition and CO₂ reforming reactions // International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 37. No. 19. Pp. 14187–14194. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.090>
- Kostakova E., Gregor J., Meszaros L., Chotebor M., Nagy Z. K., Pokorny P., Lukas D. 2012. Laboratory synthesis of carbon nanostructured materials using natural gas // Materials Letters. Vol. 79. Pp. 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.101>
- Malaika A., Kozłowski M. 2009. Influence of ethylene on carbon-catalysed decomposition of methane // International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 34. No. 6. Pp. 2600–2605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.052>
- Muradov N. Z. 1998. CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel // Energy & Fuels. Vol. 12. No. 1. Pp. 41–48. <https://doi.org/10.1021/ef9701145>
- Pinilla J. L., Suelves I., Lázaro M. J., Moliner R. 2009. Influence on hydrogen production of the minor components of natural gas during its decomposition using carbonaceous catalysts // Journal of Power Sources. Vol. 192. No. 1. Pp. 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.074>

References

- Agaurov, S. Yu., & Gunbin, I. L. (2018). Unconventional utilization of associated petroleum gas. Processing of associated gas into natural components of oil. *Business Magazine "Neftegaz.RU"*, (4), 44–47. [In Russian]
- Altunina, L. K., Svarovskaya, L. I., Yashchenko, I. G., & Alekseeva, M. N. (2014). Environmental pollution when burning associated petroleum gas on the territory of oil producing enterprises.

- Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 22(3), 217–222. [In Russian] (English version: *Chemistry for Sustainable Development*, 22(3), 213–218)
- Andrejkina, L. V. (2005). *Composition, Properties and Processing of Associated Gases from Oil Fields in Western Siberia* [Cand. Sci. (Tech.) dissertation abstract, Ufa State Petroleum Technological University]. [In Russian]
- Babaev, A. A., Zobov, M. E., Terukov, E. I., & Tkachev, A. G. (2019). Production and characterization of carbon nanofibers. *Herald of Dagestan State University. Series I: Natural Sciences*, 34(1), 7–14. <https://doi.org/10.21779/2542-0321-2019-34-1-7-14> [In Russian]
- Bichurin, A. A. (2015). Utilization of associated petroleum gas by injecting a water-gas mixture into the formation. *Inzhenernaya praktika*, (06–07), 121–132. [In Russian]
- Borschenko, S. D., Kobzeva, D. D., & Kondakova, V. V. (2023). Ecological and economic justification of the associated petroleum gas utilization project of PJSC “Slavneft”. *Economic Systems*, 16(1), 190–201. <https://doi.org/10.29030/2309-2076-2023-16-1-190-201> [In Russian]
- Vasiljev, S. A., Ezdin, B. S., Yanshole, L. V., Pakharukov, Yu. V., Kalyada, V. V., & Shabiev, F. K. (2023). The features of acetylene pyrolysis in an atmosphere of inert gases in a cyclic compression reactor. *Technical Physics Letters*, 49(4), 31–34. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2023.04.54524.19436> [In Russian]
- Dementiev, K. I., & Popov, A. Yu. (2022). Processing of hydrocarbon raw materials. In D. O. Skobelev (Ed.), *Encyclopedia of Technologies 2.0: Chemical Complex* (pp. 139–254). Renome. [In Russian]
- Ezdin, B. S., Nikiforov, A. A., Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., & Khodakov, M. D. (2013). Use of the compression reactor to process the associated gas. *Modern Science: Researches, Ideas, Results, Technologies*, (1), 207–209. [In Russian]
- Ezdin, B. S., Kalyada, V. V., Vasiliev, S. A., Shabiev, F. K., Pakharukov, Yu. V., & Safargaliev, R. F. (2022a). Research on the thermodynamic conditions for the pyrolysis of monosilane in a cyclic compression reactor. *Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy*, 8(4), 8–20. <https://doi.org/10.21684/2411-7978-2022-8-4-8-20> [In Russian]
- Ezdin, B. S., Vasiljev, S. A., Yatsenko, D. A., Fedorov, V. E., Ivanova, M. N., Kalyada, V. V., Pakharukov, Yu. V., Shabiev, F. K., & Zarvin, A. E. (2022b). The synthesis of carbon nanoparticles in a compression reactor in the atmosphere of buffer gases. *Siberian Journal of Physics*, 17(3), 29–46. <https://doi.org/10.25205/2541-9447-2022-17-3-29-46> [In Russian]
- Zherlitsyn, A. G., Sidorova, O. I., Shiyan, V. P., Medvedev, Yu. V., & Galanov, S. I. (2010). Obtaining carbon nanomaterial and hydrogen from natural gas under the influence of microwave radiation. *Gazokhimiya*, (6), 39–43. Retrieved Feb. 21, 2022, from <https://cyberleninka.ru/article/n/poluchenie-uglerodnogo-nanomateriala-i-vodoroda-iz-prirodnogo-gaza-pod-deystviem-sverhvysochastotnogo-izlucheniya> [In Russian]
- Zarvin, A. E., Kalyada, V. V., Yaskin, A. S., Khodakov, M. D., Korobeishchikov, N. G., Khudozhnikov, V. E., Madirbaev, V. Z., & Ezdin, B. S. (2016). An experimental apparatus for plasma-chemical studies. *Pribory i tekhnika eksperimenta*, (6), 50–56. <https://doi.org/10.7868/S0032816216060136> [In Russian] (English version: *Instruments and Experimental Techniques*, 59(6), 822–828. <https://doi.org/10.1134/S0020441216060117>)
- Zozulya, G. P., Kuznetsov, N. P., & Yagafarov, A. K. (2006). *Physics of Oil and Gas Reservoir*. Tyumen State Oil and Gas University. [In Russian]

- Kiryushin, P. A., Knizhnikov, A. Yu., Kochi, K. V., Puzyanova, T. A., & Uvarov, S. A. (2013). *Associated Petroleum Gas in Russia: "No Burning, Recycle!" Analytical Report on the Economic and Environmental Costs of Flaring Associated Petroleum Gas in Russia*. World Wildlife Fund (WWF). [In Russian]
- Kolenchukov, O. A., Petrovsky, E. A., & Smirnov, N. A. (2021). Technology for the production of carbon nanomaterials by pyrolysis. *Oil and Gas Studies*, (4), 95–108. <https://doi.org/10.31660/0445-0108-2021-4-95-108> [In Russian]
- Mishakov, I. V., Buyanov, R. A., Zaikovskii, V. I., Streltsov, I. A., & Vedyagin, A. A. (2008a). Catalytic synthesis of nanosized feathery carbon structures via the carbide cycle mechanism. *Kinetika i kataliz*, 49(6), 916–921. [In Russian] (English version: *Kinetics and Catalysis*, 49(6), 868–872. <https://doi.org/10.1134/S0023158408060116>)
- Mishakov, I. V., Buyanov, R. A., Chesnokov, V. V., Streltsov, I. A., & Vedyagin, A. A. (2008b). Production of nano-size carbon filaments by carbide cycle mechanism. *Kataliz v promyshlennosti*, (2), 26–31. [In Russian]
- Nagornov, M. P., & Sheikina, M. A. (2022). Associated petroleum gas as a valuable raw material of oil production. In *Proceedings of the 49th All-Russian Research and Technical Conference for Young Researchers, Postgraduates, and Students, on the 90th Anniversary of Bashkir Oil* (pp. 84–88). [In Russian]
- Nenaglyadkin, I. S. (2005). *Mathematical Modeling and Optimization of Obtaining Carbon Nanotubes (Nanofibers)* [Cand. Sci. (Tech.) dissertation, D. I. Mendelev Russian University of Chemical Technology]. [In Russian]
- Popov, A. A., Shubin, Yu. V., Bauman, Yu. V., Plyusnin, P. E., Sharafutdinov, M. R., & Mishakov, I. V. (2020). Synthesis and study of catalysts based on Co-Pt, Ni-Pt porous alloys for the preparation of carbon nanostructured fibers. In *Advanced Technologies and Materials: Proceedings of Research Conference* (pp. 110–113). [In Russian]
- Pyatibratov, P. V., Bykadorov, A. V., & Zhuga, Ye. S. (2014). Efficiency enhancement of associated petroleum gas injection in the conditions of the oil treatment system with two-stage separation. *Territory "Neftegaz"*, (11), 42–46. [In Russian]
- Skichko, E. A., Kruchinin, K. V., Rakov, E. G., & Koltsova, E. M. (2012). Development of program complex for modeling synthesis kinetics and structure of carbon nanotubes, nanofibers. *ChemChemTech* (=Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya), 55(2), 93–97. [In Russian]
- Khlopotova, E. A. (2022a). Extraction of nanostructured fibers from petroleum gas by catalytic pyrolysis. In *Oil and Gas — 2022: Proceedings of the 76th International Young Researchers' Conference* (pp. 150–151). [In Russian]
- Khlopotova, E. A. (2022b). Improving the efficiency of field development through the monetization of nanostructured materials extracted from hydrocarbon gases by catalytic pyrolysis. In *Technologies for the Development of Oil, Gas, and Gas-Condensate Fields: Proceedings of the 5th Research and Technical Conference* (pp. 71–73). Tomsk State University. [In Russian]
- Awad, A., Salam, A., & Abdullah, B. (2017). Hydrogen production by decomposition of methane and methanol mixture over Ni-Pd/Al₂O₃. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 96(10), 445–450.
- Ezdin, B., Pakharukov, Yu., Kalyada, V., Shabiev, F., Zarvin, A., Yatsenko, D., Safargaliev, R., Ichshenko, A., & Volodin, V. (2022). The novel method of synthesis of nanostructured materials for the enhancing recovery in oil displacement technologies. *Catalysis Today*, 397–399, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.09.024>

- Ezdin, B., Vasiljev, S., Yatsenko, D., Fedorov, V., Ivanova, M., Kalyada, V., Pakharukov, Yu., Shabiev, F., & Zarvin, A. (2023). Synthesis of carbon nanoparticles in a compression reactor in atmosphere of buffer gases. *Technical Physics*, 68(1), 18–26. <https://doi.org/10.1134/S1063784223010024>
- Fidalgo, B., Muradov, N., & Menéndez, J. A. (2012). Effect of H₂S on carbon-catalyzed methane decomposition and CO₂ reforming reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(19), 14187–14194. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.090>
- Kostakova, E., Gregor, J., Meszaros, L., Chotebor, M., Nagy, Z. K., Pokorny, P., & Lukas, D. (2012). Laboratory synthesis of carbon nanostructured materials using natural gas. *Materials Letters*, 79, 35–38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.101>
- Malaika, A., & Kozłowski, M. (2009). Influence of ethylene on carbon-catalysed decomposition of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(6), 2600–2605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.052>
- Muradov, N. Z. (1998). CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel. *Energy & Fuels*, 12(1), 41–48. <https://doi.org/10.1021/ef9701145>
- Pinilla, J. L., Suelves, I., Lázaro, M. J., & Moliner, R. (2009). Influence on hydrogen production of the minor components of natural gas during its decomposition using carbonaceous catalysts. *Journal of Power Sources*, 192(1), 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.074>

Информация об авторах

Екатерина Андреевна Хлопотова, аспирант кафедры прикладной и технической физики, Школа естественных наук, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия; руководитель направления, Газпромнефть НТЦ, Тюмень, Россия
katya.hlopotova@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8525-1800>

Анатолий Александрович Кислицын, доктор физико-математических наук, профессор кафедры прикладной и технической физики, Школа естественных наук, Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
a.a.kislitsyn@utmn.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3863-0510>

Information about the authors

Ekaterina A. Khlopotova, Postgraduate Student, Department of Applied and Technical Physics, School of Natural Sciences, University of Tyumen, Tyumen, Russia; Technical Manager, Gazpromneft Science and Technology Center, Tyumen, Russia
katya.hlopotova@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-8525-1800>

Anatoliy A. Kislitsyn, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Department of Applied and Technical Physics, School of Natural Sciences, University of Tyumen, Tyumen, Russia
a.a.kislitsyn@utmn.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3863-0510>