Актуальные проблемы нефтехимии и новые решения

На состоявшейся в Уфе международной конференции известные ученые России и СНГ представили новейшие достижения в области переработки углеводородного сырья

Александр Колесников

RCC Group

RCC Group

В докладе профессора **Е. И. Андрейкова (Институт органического синтеза УрО РАН, г. Екатеринбург)** была показана возможность «эволюционного» использования углей в качестве сырья нефтехимических производств.

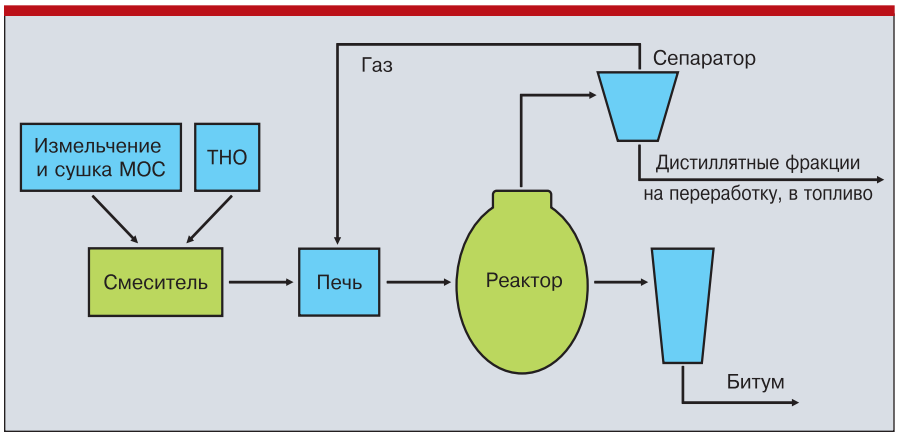
Разработчики предложили не просто перерабатывать тяжелые нефтяные остатки, но заменять 1/3 сырья более дешевым макромолекулярным органическим сырьем: углями, лигнином, отходами полимеров, отработанными шинами. Под действием температуры и растворителя из смеси возможно получать топливо; сырье для органического синтеза; технические продукты. При этом оказывается возможным:

- повысить выход топливных продуктов из тяжелых нефтяных остатков,
- снизить затраты на рециркуляцию растворителя,
- проводить сольволиз при атмосферном давлении.

Исследования, проведенные уральскими учеными, показали преимущества новых смесей и новых методов переработки различных видов твердых остатков перед ныне используемыми методами вторичной переработки (Рис. 1).

Насущной проблемой современной ▶

Рис. 1. Схема совместной переработки нефтяных остатков (ТНО) и макромолекулярного органического сырья (МОС)



Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Чупахин О. Н. «Термический сольволиз в нефтяных остатках — основа новых процессов утилизации макромолекулярного органического сырья»

◀ нефтехимии является переработка низших алканов в ценные химические продукты (моторное топливо) и полупродукты органического синтеза (олефины).

Доклад ученых **Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН И. В. Билеры, Ю. А. Колбановского** был посвящен перспективным способам переработки природного и попутного газов:

- парциальное окисление в синтез-газ (каталитическое и некаталитическое);
- окислительный пиролиз С2+ в олефины;
- каталитическая окислительная конденсация метана.

Так, при получении олефинов оксипиролиз в сравнении с пиролизом имеет следующие преимущества: выделение тепла непосредственно в зоне реакции; снижение температуры предварительного подогрева; меньшее время реакции; минимизация коксообразования; применение менее дорогих конструкционных материалов. Оксипиролиз является комбинированным процессом одновременного получения олефинов и синтез-газа. (Рис. 2)

О долгосрочных и новейших мировых тенденциях в нефтехимии рассказал участникам конференции представитель **Института нефтехимии и катализа РАН У. М. Джемилев**. Восточная Европа (включая Россию) перерабатывает сегодня около 20 % мировых запасов нефти, при том что на эту территорию приходится лишь 8 % мировых запасов нефти. Для сравнения, Северная Америка располагает 12 %, а перерабатывает 35,5 % запасов нефти. (Рис. 3)

60 % мировых нефтяных запасов сосредоточены в 5 странах Персидского залива, при этом на Ближнем Востоке перерабатывается немногим более 4 % нефтяных запасов. Известно, что ближневосточные страны приступили к развитию нефтехимического сектора, и ситуация может значительно измениться в ближайшие 10 лет.

Россия в среднем добывает собственное углеводородное сырье более интенсивно, чем другие страны. В мире извлекается ежегодно около 2 % от разведанных запасов нефти, в России этот показатель близок к 3 %. Располагая 1/6 мировых запасов газа, Россия ежегодно добывает 1/3.

Нефтехимия на сегодняшний день — одна из наиболее динамично развивающихся отраслей мировой промышленности. Темпы роста нефтехимии в 1,5–2 раза превышают темпы роста ВВП, что связано с созданием новых материалов, активным внедрением новых технологий, повышением эффективности производства и ростом спроса на продукты нефтехимии, прежде всего — полимеры: смолы, пластификаторы и изделия из них, полипропилен, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полистирол.

Обеспечение нефтехимии дешевым углеводородным сырьем, увеличение доли газового сырья (метан, этан, бутан) с последующим внедрением технологий, основанных на переработке газа и газоконденсата — эти задачи вышли на первый план в нефтехимии XXI века. Страны-лидеры нефтехимического производства заняты реконструкцией и модернизацией нефте- и газоперерабатывающих предприятий, масса усилий направлена на снижение расходных коэффициентов по сырью, сокращение потерь, внедрение новых технологий, сокращение числа стадий переработки.

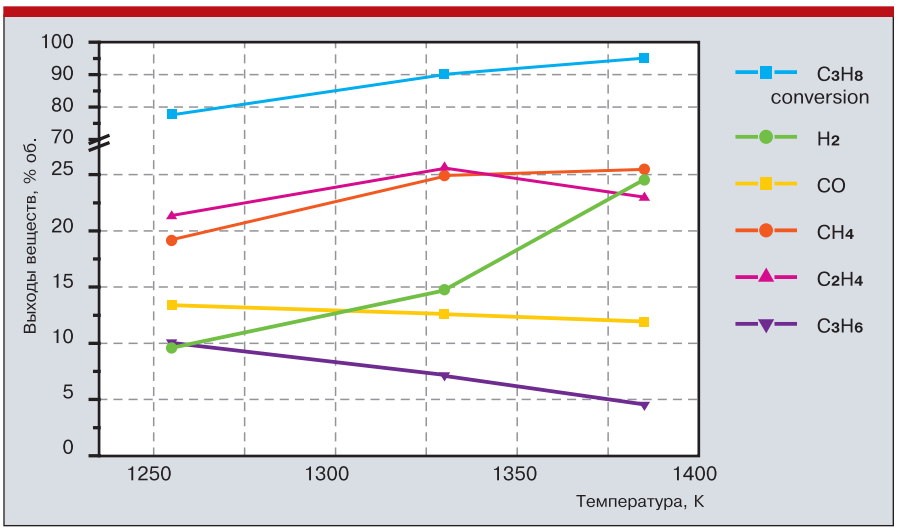
К стратегическим задачам профессор Джемилев отнес:

1. Решение проблемы получения, хранения и транспортировки дешевого водорода.
2. Использование возобновляемого природного сырья.
3. Получение гомогенных, гетерогенных и ферментоподобных катализаторов, обладающих высокой селективностью и длительным сроком службы.
4. Увеличение доли углеводородного сырья в нефтехимическом синтезе.

В докладе были представлены фундаментальные разработки: нетрадиционное использование воды в каталитическом гидрооксилировании, воды и углекислого газа в синтезе спиртов, одностадийная технология получения фенола и новые сопряженные реакции, которые могут стать основой промышленных технологий будущего. В частности, были представлены отличные от существующих технологии получения никотиновой кислоты, стирола, изопрена, бутадиена.

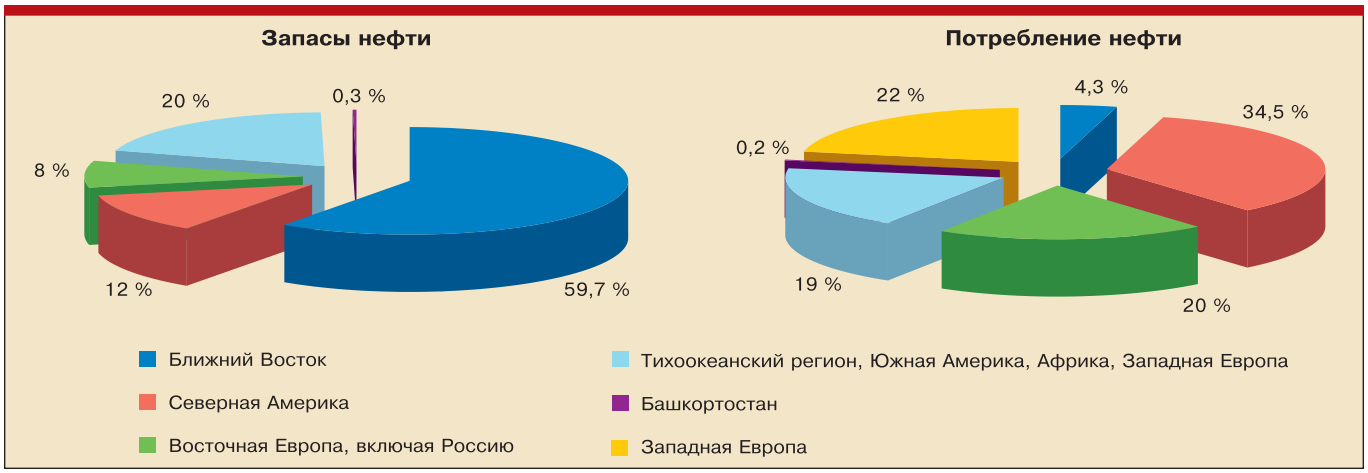
Разработка новых каталитических материалов, пригодных для процессов одновременного глубокого гидрообессеривания и деароматизации моторных топлив, является важнейшей задачей прикладной нефтехимии. В докладе **З. Р.**

Рис. 2. Конверсия пропана и выходы основных продуктов



Билера И. В., Колбановский Ю. А. «Образование олефинов при оксипиролизе низших алканов»

Рис. 3. Мировые запасы нефти и объемы нефтепереработки



Джемилев У. М. «Каталитическая активация малых молекул в реакциях с сопряженными диенами — новые технологии в нефтехимии»

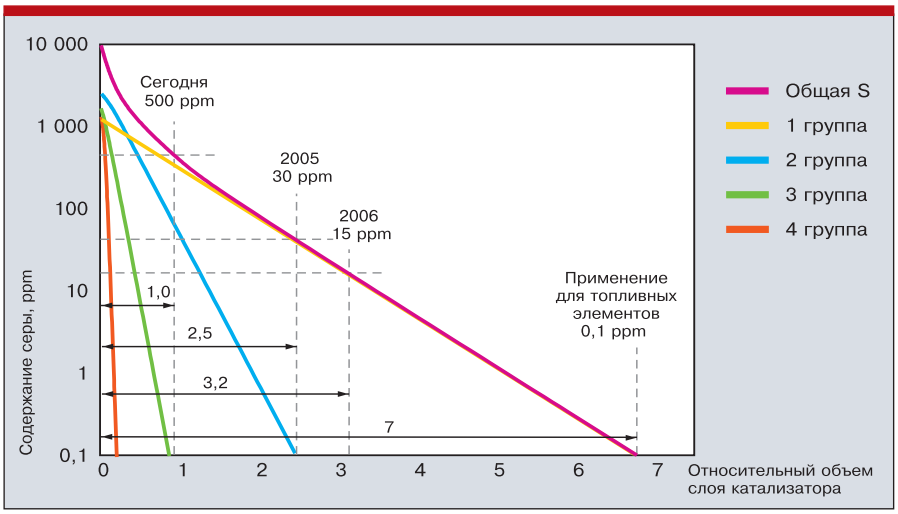
Исмагилова была представлена совместная работа ученых новосибирского **Института катализа им. Г. К. Борескова, Французского института нефти** и **Голландского технологического университета** в области создания наноструктурных блочных катализаторов для глубокой очистки моторных топлив. Эффективность действия таких катализаторов представлены на рис. 4.

А. В. Абрамовой из Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева была исследована эффективность цеолитсодержащих катализаторов в гидроочистке бензинов при различных температурных и прочих условиях и для разных видов соединений. Кроме того, был произведен сравнительный анализ технологий очистки нефтепродуктов в России и на Западе, экологических стандартов, а также действующих мощностей. Так, при сравнимых объемах первичной переработки нефти Россия в сотни раз отстает от экономически развитых стран по суммарным мощностям гидроочистки (см. табл.1).

В РФ при переработке нефти соотношение: бензин и дизтопливо/мазут достигает 70 %, в то время как в Западной Европе этот показатель составляет 85 %, в США — 95 %.

Профессор **Уфимского государственного нефтяного технического университета** ▶

Рис. 4. Зависимость эффективности обессеривания от объема слоя катализатора



Исмагилов З. Р., Яшник С. А., Старцев А. Н., Moulijn J. A., Kasztelan S. «Синтез и изучение свойств наноструктурных Pt(Pd) цеолитных блочных катализаторов глубокой очистки моторных топлив»

Табл. 1. Суммарные мощности основных процессов переработки нефти в ведущих странах мира в 2000г.

Процессы	Мощности, млн т						
	Россия	США	Великобритания	Италия	Франция	Германия	Япония
Первичная переработка нефти	333,65	827,05	89,23	117,03	95,01	113,77	249,88
Термические процессы	26,72	103,94	8,14	23,31	7,72	17,26	41,44
Каталитический крекинг	19,05	278,08	22,47	15,01	17,62	17,00	37,02
Каталитический риформинг	42,79	176,34	16,49	13,53	13,27	19,89	35,63
Гидрокрекинг	1,92	71,18	1,58	10,80	0,77	6,19	7,94
Гидроочистка	0,43	88,95	13,31	18,02	9,69	34,03	123,77
Гидрообессеривание	117,93	448,02	40,35	38,06	40,70	50,15	87,54
Алкилирование	0,50	54,46	4,66	1,82	0,92	1,21	2,34
Изомеризация	0,71	31,79	4,46	4,44	3,43	3,06	1,02

Абрамова А. В., Панин А. А. , Гольдфарб Ю. Я., Куликова Е. А., Клигер Г. А. «Цеолитсодержащие катализаторы для процессов гидрооблагораживания бензиновых фракций»

Строительство установки каталитического крекинга ОАО «Таиф»
Капустин В. М. «Опыт ОАО „ВНИПИнефть“ по проектированию объектов нефтепереработки и нефтехимии»

Р. Н. Гимаев представил отечественную технологию термоакустического висбрекинга, которая позволяет на 15–20 % увеличить отбор светлых продуктов путем реконструкции существующих производств.

Новый процесс, с помощью которого при минимальных инвестиционных затратах можно достичь максимальной глубины переработки нефти, отработан уже более чем на 70 видах нефтяного сырья и получил воплощение в стационарных производствах, модульных блоках и мобильных установках по глубокой переработке нефти и мазутов, по восстановлению и регенерированию нефти из нефтешламов, по подготовке высоковязких нефтей.

По данным **ОАО «ВНИПИнефть»**, в 2004 году в России было проинвестировано около 6,3 млрд долларов в нефтедобычу и лишь около 1 млрд долларов — в нефтепереработку.

В докладе генерального директора института **В. М. Капустина** была оценена ситуация на российском рынке проектирования объектов химического и нефтехимического производства, а также успехи «ВНИПИнефти» в реализации инвестиционных проектов последних лет. Вот основные характеристики рынка проектирования нефтепереработки и нефтехимии России и стран СНГ:

- Общая емкость рынка — 1 млрд долларов США в год.
- Доля российских проектных организаций — 10–15%.
- Используются главным образом зарубежные технологии нефтепереработки.
- Зарубежные инжиниринговые компании осуществляют руководство проектами, разработку базовых проектов, поставку оборудования.
- Российские проектные организации выполняют главным образом рабочее проектирование.

Первые отечественные установки атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки были созданы во «ВНИПИ нефти» в 1930-е годы. По проектам института построена 31 установка типа ЭЛОУ-АТ и ЭЛОУ-АВТ производительностью от 1 до 8 млн тонн в год.

Последними проектами, выполненными в институте, являются реконструкция установки ЭЛОУ-АВТ-7 для ОАО «Нижнекамский НПЗ» и новые установки для ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез», ООО «ПО „Киришинефтеоргсинтез“», ОАО «Татнефть». В области каталитического крекинга последние проекты реализованы в Рязани и Нижнекамске: проведена реконструкция установки 1А/1М ЗАО «Рязанская НПК» мощностью 2,5 млн т/год и осуществлено строительство новой установки для ОАО «Таиф» мощностью 850 тыс. т/год.

Проект первого отечественного гидрокрекинга был разработан в 1970-е годы для Омского НПЗ. Последними проектами в этом направлении стали: комплекс глубокой переработки нефти в ООО «Лукойл–Пермнефтеоргсинтез» мощностью 3,5 млн т/год, комплекс гидрокрекинга ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез» мощностью 2,1 млн т/год, легкий гидрокрекинг вакуумного газойля в ЗАО «Рязанская НПК» мощностью 3,0 млн т/год.

Институтом спроектировано 11 установок по производству МТБЭ производительностью от 30 до 60 тыс. т/год, в т. ч. для: ОАО «Омский НПЗ», ОАО «Уфимский НПЗ», ОАО «Московский НПЗ», ОАО «Лисичанскнефтеоргсинтез», ОАО «Славнефть-Ярославнефтеоргсинтез».

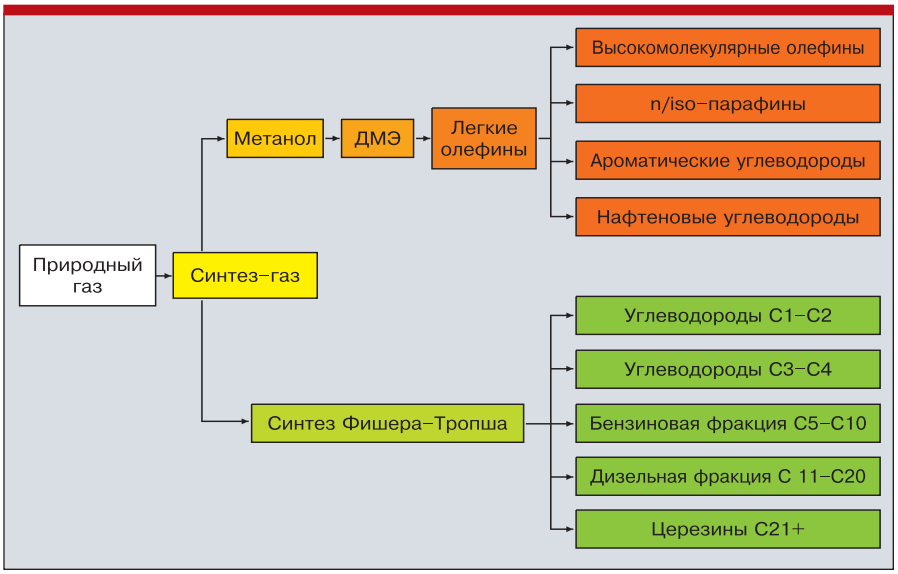
Новейшие достижения в очистке легкого углеводородного сырья, нефтей и сточных вод от сернистых соединений, применяемые в мире и в России, представил профессор **А. М. Мазгаров**, директор **ОАО «ВНИИУС»**, г. Казань.

В докладе были продемонстрированы блок-схемы очистки и химизм процесса для трех направлений:

1. Процессы ДМД для очистки легкого углеводородного сырья от H_2S+RSH+COS+CS_2.
2. Процессы ДМС для очистки нефтей от H_2S+RSH.
3. Процесс «Серокс-W» для очистки сточных вод от сернистых соединений.

В докладе профессора **И. И. Моисеева**, представлявшего **РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина**, был дан обзор современных нефтехимических производств и технологий, использующих селективное окисление: получение спирта и кетона из циклогексана, дикарбоновых кислот

Рис. 5. Схема основных путей переработки природного газа



Абрамова А. В., Панин А. А. , Гольдфарб Ю. Я., Куликова Е. А., Клигер Г. А.
«Цеолитсодержащие катализаторы для процессов гидрооблагораживания бензиновых фракций»

Таблица 2. Новые задачи: одностадийные способы получения нефтехимических продуктов

Конечный продукт	Существующий способ	Новый подход
Оксид пропилена	Метод Гомберга	Прямое окисление пропилена
	Метод ARCO	Прямое окисление пропана
Метанол	Гидрирование CO	Прямое окисление метана
Высшие жирные спирты	Гидроформилирование алкенов	Прямое окисление CH3-группы алканов
Фенол	Кумольный метод Окисление оксидом азота(1)	Прямое окисление бензола
Гидрохинон	Окисление фенола пероксидом водорода	Прямое окисление фенола кислородом
Пероксид водорода	Антрахиноновый способ	Синтез из элементов

Моисеев И. И. «Селективное окисление в нефтехимии»

из спиртов и кетонов, малеинового ангидрида из бутана, алкилгидропероксидов из алканов, фенола из бензола, фенола или бензойной кислоты из толуола, гидрохинона из фенола, пиколиновой кислоты из 2-метилпиридина, карбоновых кислот из алкиларомати́ки, фталевого ангидрида из о-ксилола, фталевого ангидрида из нафталина, антрахинона из антрацена, акролеина из пропилена, нитрилакриловой кислоты из пропилена, акриловой кислоты из пропилена, малеинового ангидрида из бутенов, винилацетата из этилена, ацетальдегида из этилена, уксусного альдегида из этилена, метакриловой кислоты из изобутена.

Профессор Моисеев перечислил в своем докладе также процессы, отклоненные промышленностью, и назвал прямые способы получения важнейших продуктов нефтехимического производства. Задачи, стоящие перед современной нефтехимической наукой, представлены в таблице 2.

В. Н. Одиноков из **Института нефтехимии и катализа РАН** рассказал участникам конференции о восстановительной трансформации в ряду экдистероидов.

Методам селективного окисления сероводорода и меркаптанов был посвящен доклад **М. В. Цодикова (ИНХС РАН)** и **В. В. Смирнова (МГУ)**.

В. Н. Снытников представил работы коллектива **Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН** в области дегидроконденсации природного газа в газодинамическом реакторе. Проведенные исследования позволили достичь следующих результатов:

- Экспериментально обнаружен синтез пропилена в метан-этиленовых смесях при протекании газофазных реакций под воздействием ИК-излучения.
- Найдено, что в газодинамическом «бесстеночном» реакторе при активации этилена лазерным излучением в метан-этиленовых смесях существуют условия синтеза этилена.

Автор сообщил о необходимости и перспективности дальнейших исследований газофазных реакций C1-C4 углеводородов при атмосферных и повышенных давлениях.

Процессу цеоформинга в производстве моторных топлив был посвящен доклад **Г. П. Снытниковой**, представлявшей **научно-инженерный центр «Цеосит» ОИК СО РАН** (рис. 6). В сравнении с риформингом представленная технология имеет следующие преимущества:

- нет необходимости в предварительной серо- или гидроочистке сырья и применения водородсодержащего газа;
- возможность переработки серосодержащих фракций с одновременным обессериванием получаемых бензинов;
- низкое содержание бензола в получаемых бензинах;
- октановое число производимого бензина не зависит от природы сырья и определяется только условиями процесса;
- возможность регулирования давления насыщенных паров бензина (получение бензинов летних или зимних видов или различных классов);
- возможность переработки углеводородных фракций в смеси с олефинами и кислородсодержащими соединениями;
- простота технологии процесса и регулирования технологического режима;
- быстрый перевод режима работы установки на производство бензина другой марки, вида, класса;
- относительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

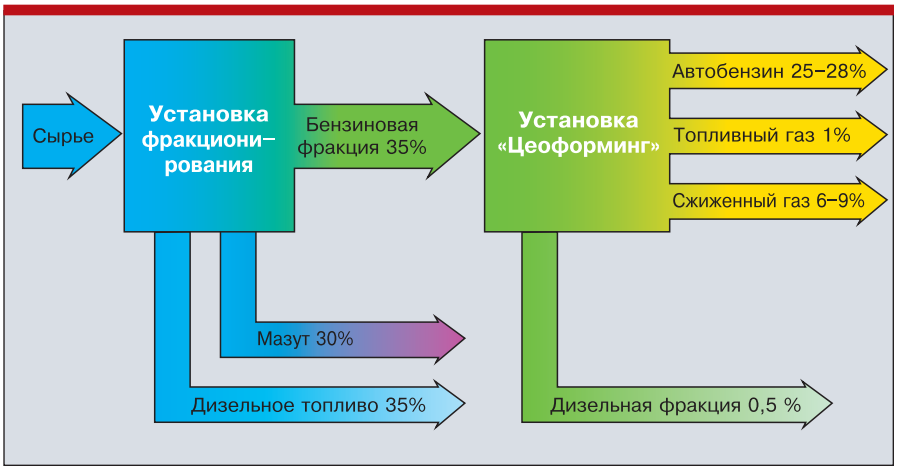
Основными недостатками технологии цеоформинга являются:

- низкие выходы бензинов по сравнению с процессом риформинга;
- зависимость выхода бензина с фиксированным октановым числом от состава сырья.

Повсеместно применяемый промышленный способ получения формальдегида связан с разделением на конечных этапах смесей формальдегид-вода, что является сложной технической задачей. При этом мировое потребление безводного формальдегида и его циклических аналогов (триоксана) по данным за 2002 год составляло 350 тыс. т/год (~10 % от производимого CH_2O).

Получение безводного формальдегида методом неокислительного дегидрирования метанола в формальдегид — такую цель поставили ученые **Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН**. В докладе **Н. Я. Усачева** были продемонстрированы результаты работ: учеными разработаны эффективные ▶

Рис. 6. Схема переработки нефти или газового конденсата в моторные топлива (дизтопливо и автобензин) на малотоннажных установках с применением процесса цеоформинг



Степанов В. Г., Снытникова Г. П., Пословина Л. П., Ионе К. Г.
«Промышленное развитие процесса цеоформинга в производстве автобензинов из бензино-лигроиновых фракций»

◀ ZnO-цеолитные катализаторы неокислительного дегидрирования метанола, позволяющие достичь выхода формальдегида на уровне 33 %.

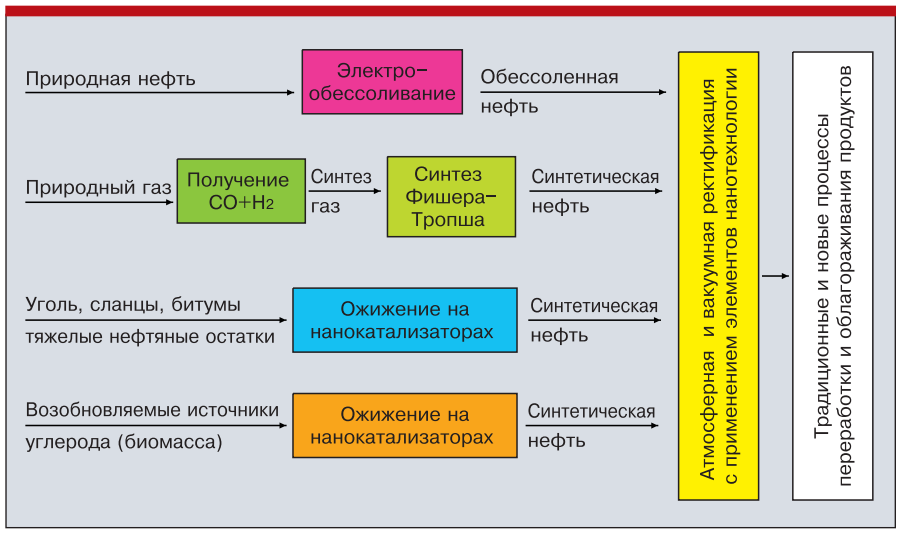
П. С. Фахретдинов сообщил о работах, выполненных в лаборатории химии и геохимии нефти **Института органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН**.

Учеными института исследованы аммониевые соединения с разрывами гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими фрагментами. Было установлено, что в ряду функциональнозамещенных аммониевых соединений имеются вещества, обладающие бактериостатической, бактерицидной, спороцидной, фунгистатической, фунгицидной, вирусоцидной, хламидиоцидной и дезинфицирующей активностью. При этом ряд соединений проявлял высокую активность против возбудителей особо опасных заболеваний: бруцеллеза, сибирской язвы, туберкулеза, а так же сальмонеллеза кур и др.

Применение препарата, разработанного в научном центре, позволяет обеззараживать кишечное сырье и удлинять сроки его использования с 24 до 320 часов, т. е. получать кетгут со значительно улучшенными потребительскими свойствами. Получено разрешение на использование препарата при производстве кетгута, внедрение состоялось на объединении «Татхимфармпрепараты». Проведены расширенные производственные испытания на животноводческих комплексах и птицефабриках Республики Татарстан. Всего выпущено 7,7 млн погонных метров кетгута (6,6 млн ампул).

Обзор нанотехнологий, применяемых в современной нефтепереработке и нефтехимии, сделал член-корреспондент Российской академии наук **С. Н. Хаджиев (Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН)**.

Рис. 7. Нефтеперерабатывающий завод будущего (головная часть)



Платэ Н. А., Хаджиев С. Н. «Нанотехнологии в нефтепереработке и нефтехимии»

На сегодняшний день известны следующие области применения нанотехнологий в промышленном производстве:

- наночастицы в окружающей среде, сельском хозяйстве и технологии;
- образование наночастиц при загрязнении воздуха;
- наночастицы в науке и инженерии;
- нано-коллоиды (металлы, актиниды) в водных системах;
- реакционная способность поверхности наночастиц в окружающей среде;
- применение квантовых точек в биологии клетки и окружающей среды;
- молекулярные взаимодействия микробов с минералами в окружающей среде;
- нанотехнологии в биологии и окружающей среде;
- изоляция летучих органических наносоединений в окружающей среде;
- наноразмерные фотокатализаторы разложения загрязнителей окружающей среды;
- переработка металооксидных суспензий без загрязнения окружающей среды;
- наноразмерные металлические частицы — извлечение из грунтовых вод;
- нанобиосенсоры, использующие динамическую атомную силовую микроскопию;
- магнитное разделение для переработки без загрязнения окружающей среды;
- растворители, ответственные за загрязнения окружающей среды.

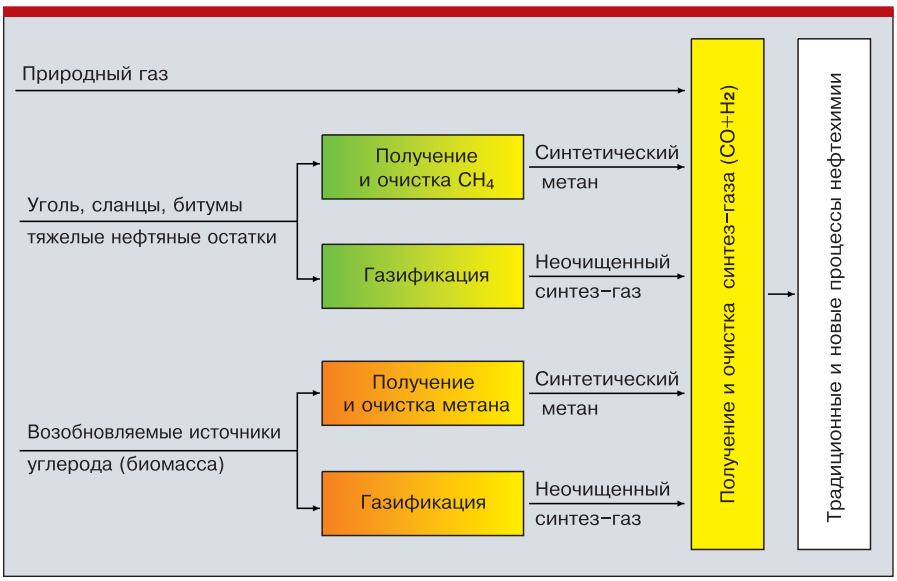
В докладе были представлены основные способы получения сверхмалых частиц:

- химическое восстановление в жидких средах;
- реакции в мицеллах, эмульсиях и дендримерах;
- золь-гель технологии, темплатный синтез;
- фото- и радиационно-химическое восстановление;
- криохимический синтез;
- физические методы;
- смешанные методы.

Особое внимание в докладе было уделено окислительно-восстановительнаой сегрегации, а также формированию обращенной эмульсии типа «вода в масле» и взрывообразному испарению капель эмульсии в горячей среде.

На рис. 7 и 8 представлены нефтеперерабатывающий и нефтехимический заводы будущего, где в полной мере найдут свое применение нанотехнологии. ■

Рис. 8. Нефтехимический завод будущего (головная часть)



Платэ Н. А., Хаджиев С. Н. «Нанотехнологии в нефтепереработке и нефтехимии»