

Инновационные направления в нефтехимии

Владимир Байбурский, д. т. н., академик РИА
Борис Яковлев, к.э.н.



Конкурентоспособность крупнотоннажной продукции первичных переделов нефтехимического и газохимического сырья за счет низких цен на газ и электроэнергию постепенно снижается. Устаревшие отечественные технологии уступают зарубежным по сырьевым и энергетическим затратам, и бизнес-сообщество активно сотрудничает с научно-исследовательскими институтами с целью внедрения более совершенных, низкокзатратных технологий.

От нефти к полимерам

На рис. 1–5 приведены типовые схемы компании «Байер» получения нефтепродуктов и полимерных материалов. Так, согласно схеме компании «Байер» из тонны нефти можно получить: 700 кг дизельного топлива и газойля, 200 кг бензина, 100 кг смазочных масел и битумов. Из полученного бензина в свою очередь получается 130 кг топлива и 70 кг химического сырья, из этого сырья получают 40 кг пластмасс и 30 кг других хими-

ческих продуктов. Таким образом, мы можем говорить о 7 % углеводородного сырья, которое из нефти идет на получение полимеров.

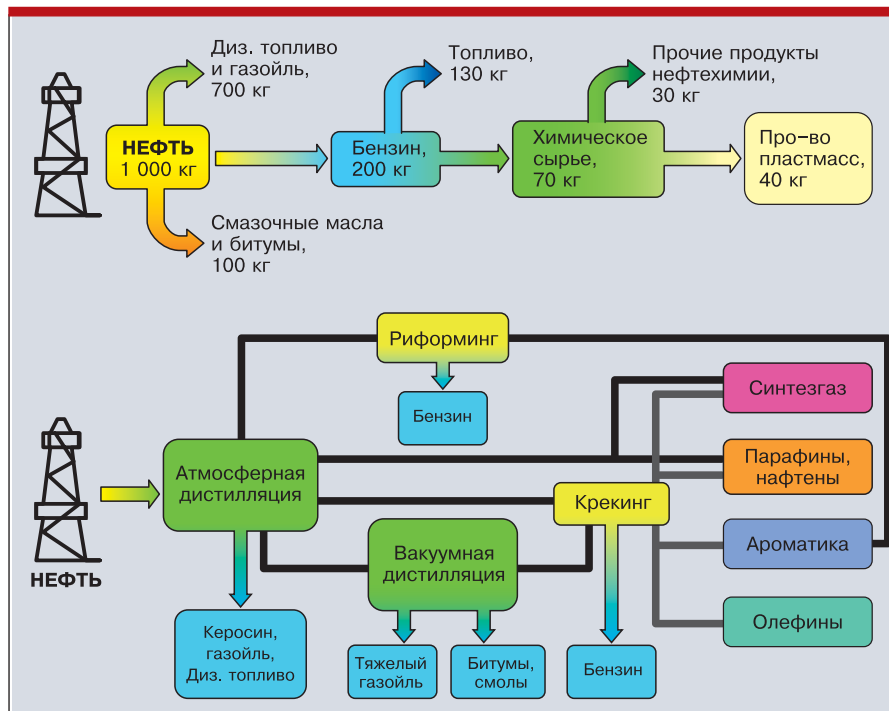
Если говорить о топливном направлении, то при переработке нефти ряд процессов позволяют получить синтезгаз, ароматические углеводороды, нафтены, олефины, идущие на дальнейшую переработку в нефтехимическую продукцию.

Два сложившихся направления переработки синтезгаза — до аммиака и метанола, далее идут полиуретановые направления, полиамидное. Из метанола можно также получить изобутен и метилтретбутиловый эфир, парафины перерабатываются в олефины. Ароматические углеводороды перерабатывают в капролактамы и полиамид.

Согласно классической схеме, главными направлениями переработки сырья являются пиролиз и ароматизация, а также дегидрирование. С точки зрения инноваций наиболее важные достижения наблюдаются в области получения мономеров, так называемых многофункциональных мономеров. Поликонденсацией многофункциональных мономеров с побочными продуктами можно получить поликарбонат, полимеризацией — полистирол, полиприсоединением — полиэфир-полиуретан.

Однако современная наука обладает существенным потенциалом, позволяющим производить новые продукты на базе уже существующих производственных мощностей российских нефтехимических предприятий и осуществлять качественный переход от крупнотоннажной химии к высокотехнологичной. Новые экономичные технологии, позволяющие получать продукт более высокого ка-

Рис. 1. Выделение промежуточных и конечных продуктов из нефти (схема «Байер»)



Презентация В. Байбурского



чества, — одно из ключевых направлений развития и достижения конкурентных преимуществ отечественных химических компаний. Опыт «Сибура», в частности, показал, что на существующих технологиях тридцатилетней давности можно реализовать программу, которая позволяет получать рентабельность выше 15 %.

Процесс «Циклар» компаний BP/UOP

Наиболее ярким примером является процесс «Циклар» компании BP/UOP. В России научными центрами длительное время изучался аналогичный процесс. На сегодняшний день уже ведется проработка промышленного варианта процесса на площадке «Сибур-Нефтехим» в Кстово для строительства производства ароматических соединений. На пилотной установке уже получены убедительные результаты, которые позволяют утверждать, что сегодня можно реализовать данный процесс с использованием действующего оборудования. Процесс «Циклар» предназначен для переработки сжиженных газов непосредственно в жидкие ароматические углеводороды за один проход. Технология является сравнительно новой и позволяет расширить использование сжиженных газов для производства ценных ароматических соединений (бензол, толуол и ксилол), используемых в нефтехимической промышленности.

При эксплуатации установки в режиме низкого давления суммарный выход ароматических соединений возрастает с 61 % масс. для свежего сырья, состоящего полностью из пропана, до 66 % масс. — для бутанового сырья, с соответствующим

снижением количества вырабатываемого топливного газа. Для сырья, состоящего из смеси пропана и бутана, выходы продуктов могут быть рассчитаны с помощью линейной интерполяции. Из бутанового сырья получают продукт, который содержит меньше бензола и больше ксиолов по сравнению с продуктом, полученным из пропана. Жидкий продукт, полученный как из пропанового, так и из бутанового сырья, содержит примерно 91 % бензола, толуола и ксиолов, 9 % тяжелых ароматических соединений.

В таблице 1 приведены данные по выходам продуктов установки «Циклар» мощностью 430 тыс. т/год (15 тыс. барр./сутки). В состав сырья входят 50 % масс. фр. С3 и 50 % масс. фр. С4.

Производство пропилена методом каталитического дегидрирования

Процесс «Олефлекс» представляет собой технологию дегидрирования легких парафинов, лицензированную фирмой UOP. В настоящее время восемь установок «Олефлекс» производят из пропана более 600 тыс. т/год пропилен для полимеризации и более 1,4 млн т/год изобутилена из бутана. Продуктовый пропилен используется для производства полипропилена и акрилонитрила, а изобутилен — для производства более 2,2 млн т/год метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

Процесс «Олефлекс» можно представить в виде трех отдельных блоков: реактор, отбор продукта и блок регенерации катализатора.

Основными преимуществами технологии относительно других процессов дегидрирования легких парафинов являются:

Таблица 1. Выходы продуктов в процессе «Циклар»

Общий материальный баланс	т/год
Сырье из сжиженных газов	430 000
<i>Продукты:</i>	
Бензол	66 700
Толуол	118 800
Смесь ксиолов	64 000
Ароматические соединения фр.С9+	24 600
Водород (чистотой 95 мол.%)	29 400
Топливный газ	126 500

- работа реакторного блока в непрерывном режиме;
- неизменность во времени всех параметров технологических потоков;
- интеграция углеводородсодержащего реакторного блока и кислородсодержащего блока регенерации при сохранении их изолированности друг от друга на всех стадиях, что обеспечивает безопасность производства;
- отсутствие необходимости установки арматуры на технологических линиях большого диаметра в реакторном блоке (арматура в реакторном блоке имеет диаметры 5–15 см);
- большой срок службы катализатора «Олефлекс»;
- отсутствие хромсодержащих, канцерогенных катализаторов.

Селективность установки «Олефлекс» по пропилену составляет более 85 % (масс.), 89 % (мол.). С учетом потерь при фракционировании для производства 1 т пропилена в среднем требуется 1,18 т пропана.

Рис. 2. Использование синтез-газа в производстве полимерных материалов

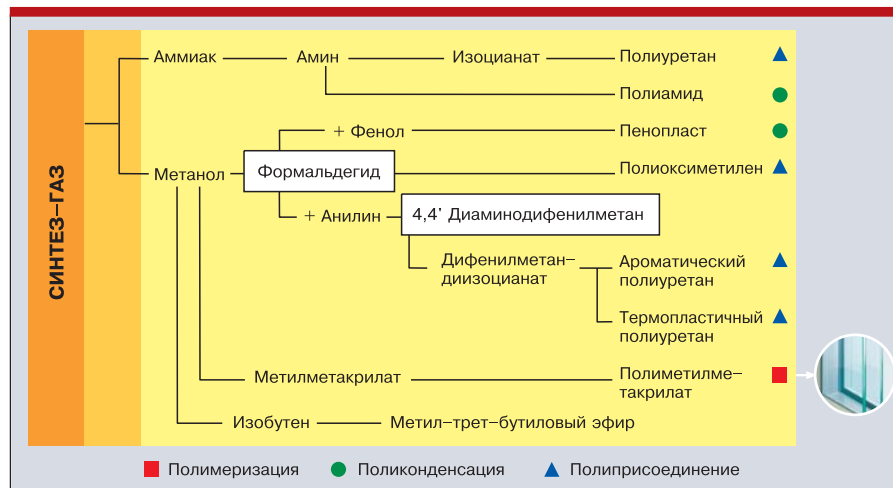
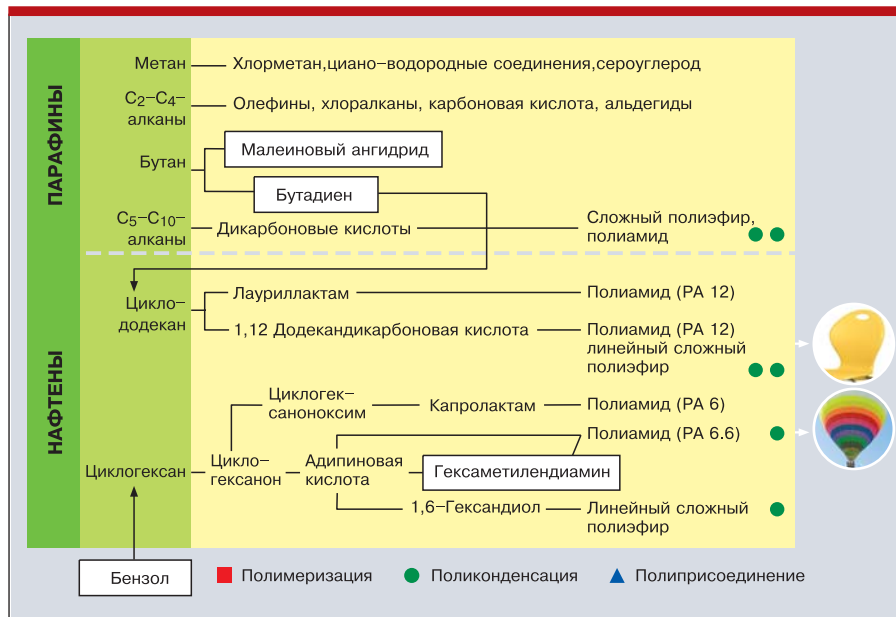


Рис. 3. Использование парафинов и нафтенос в производстве полимерных материалов



Процесс компаний UOP-Хайдро

В процессе UOP/Хайдро природный газ преобразуется в основном в этилен и пропилен. Это экономичный способ прямой конверсии метана в олефины

для последующей полимеризации. При использовании технологической схемы не требуются дорогостоящие колонны разделения этилена/этана и пропилена/пропана, в процессе образуется ограниченное количество побочных продуктов по сравнению с паровым крекингом, что

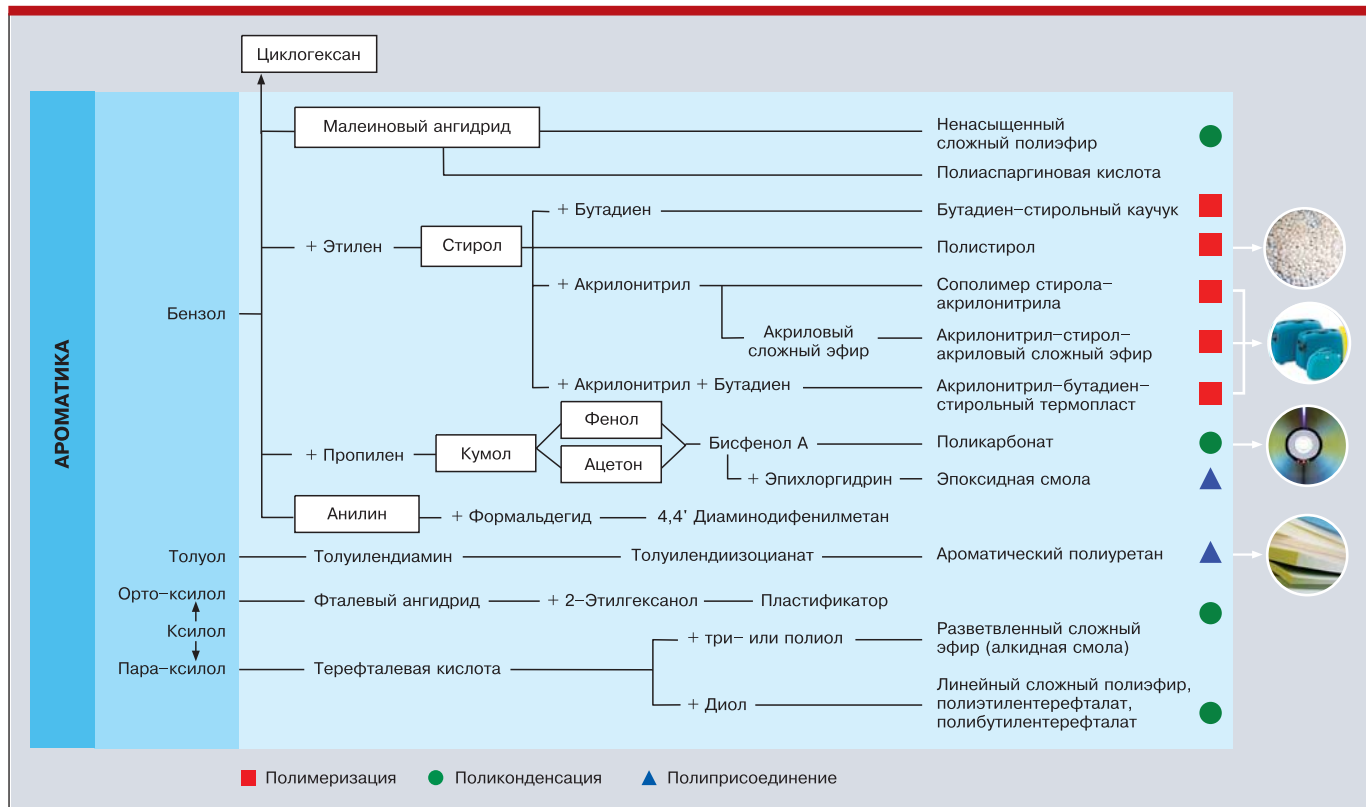
упрощает аппаратное оформление секции отбора продуктов.

Сырьем для процесса UOP/Хайдро является метанол (сырец или высокочистый), обычно получаемый из синтез-газа (CO+H₂), который в свою очередь получают при переработке больших объемов природного газа. В процессе применяется катализатор МТО-100 — кремний алюмофосфатный на основе синтетических молекулярных сит. Катализатор отличается устойчивостью к истиранию и стабильностью, поэтому его можно многократно регенерировать и использовать в условиях псевдоожиженного слоя в течение длительного периода. Катализатор обладает высокой селективностью к этилену и пропилену.

Процесс однопроходной ароматизации легкого углеводородного сырья

Данный процесс предназначен для каталитической однопроходной ароматизации смеси легких углеводородов в стационарном слое катализатора с получением концентрата ароматических углеводородов C₆-C₁₀. Полученный в процессе углеводородный газ C₂-C₄ направляется на существующие печи пиролиза. Проектируемая установка размещается отдельным блоком в составе комплекса ЭП-300 на нефтехимическом заводе (НХЗ) ОАО

Рис. 4. Использование ароматических углеводородов в производстве полимерных материалов



«Сибур-Нефтехим», г. Кстово.

Структурно блок ароматизации состоит из следующих основных узлов:

- двухсекционная печь пиролиза F-01 комплекса ЭП-300, реконструированная для ведения технологического процесса ароматизации легкого углеводородного сырья;
- реакторный узел, состоящий из двух пар реакторов и теплообменного оборудования;
- узел окислительной регенерации катализатора, включающий циркуляционный компрессор газов регенерации катализатора, сепаратор газов регенерации, теплообменную аппаратуру, аппараты воздушного и водяного охлаждения.

Средний выход концентрата ароматических углеводородов от поступающего сырья составляет не менее 28 % масс.

Процесс деалформинг

Процесс запатентован в США, Японии,

Таблица 2. Материальный баланс комплекса СЗ «Олефлекс» производительностью 350 тыс. т/год

Показатели	Сырье, т/час	Продукты, т/час
Сырьевой СЗ СНГ	53,3	–
Продуктовый пропилен	–	44,2
Балансовый водородсодержащий газ на топливо	–	3,1
Верхний продукт колонны деэтанзации на топливо	–	5,7
Кубовый продукт колонны деэтанзации на топливо	–	0,3
Всего:	53,3	53,3

*Примечание: С₃ СНГ = 98 % (масс.) пропана, 1,5 % (масс.) С₂, и 0,5 % (масс.) С₄
Пропилен = 99,5 % (масс.), чистый для полимеризации*

ФРГ, Франции, Великобритании и предназначен для получения бензола, толуола, ксилолов из катализаторов риформинга широких фракций, может ис-

пользоваться также для получения бензола и пара- и ортоксилолов. Технология базируется на предварительном выделении из катализата риформинга бензол-

Рис. 5. Использование олефинов в производстве полимерных материалов

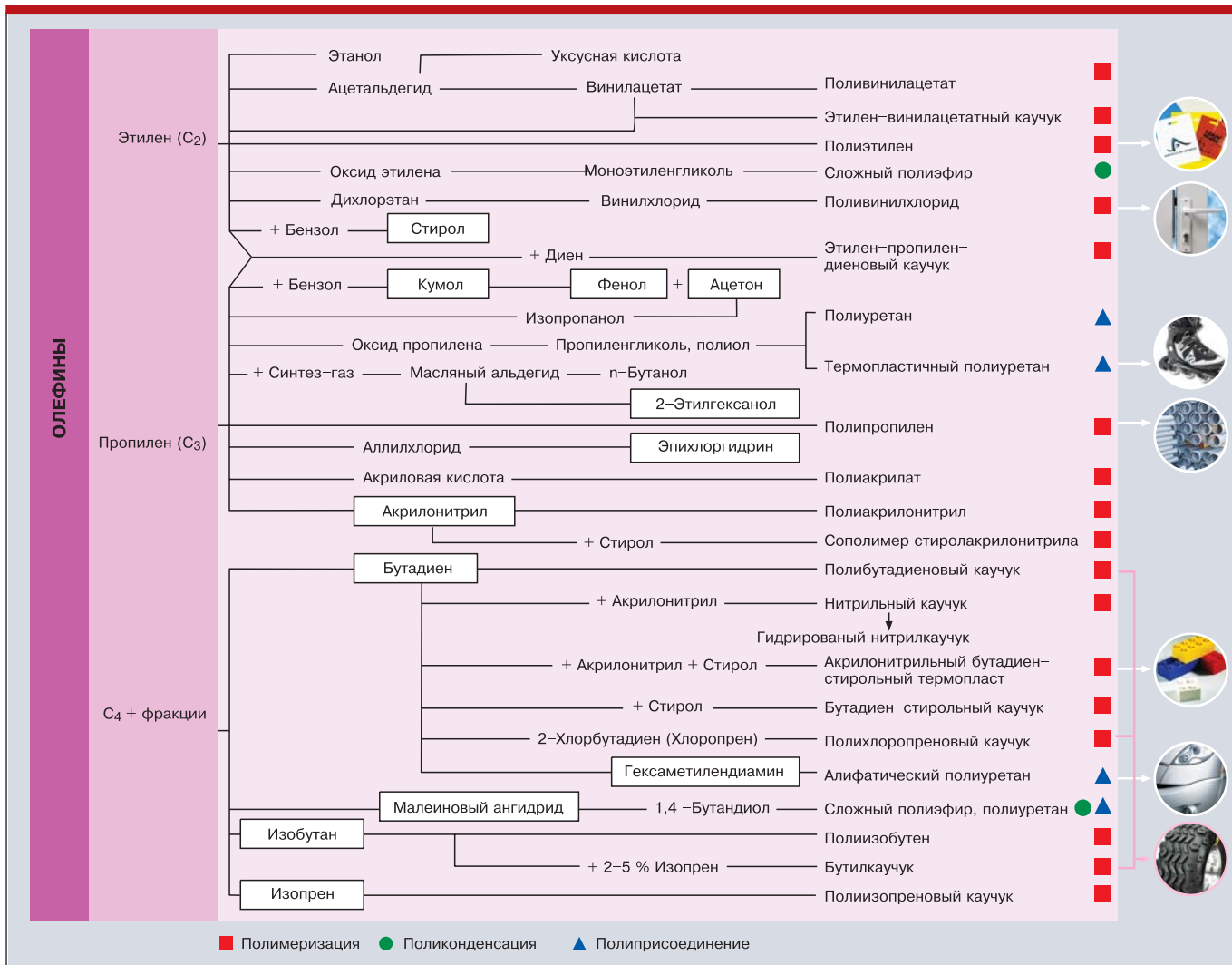


Таблица 3. Материальный баланс процесса ароматизации легких углеводородов

Показатель	% масс. на сырье	кг/ч	тыс. т/год
Подано: сырье — смесь легких углеводородов	100	30 000	240
Получено :			
Сухой водородсодержащий газ	35,14	10 542	84,336
Фракция С3	32,28	9684	77,472
Фракция С4	3,04	912	7,296
Алифатические углеводороды С5+	0,45	135	1,08
Бензол	6,08	1824	14,592
Толуол	12,85	3855	30,84
Ксилолы	6,34	1902	15,216
Этилбензол	0,76	228	1,824
Ароматические С9	1,34	402	3,216
Ароматические С10+	1,72	516	4,128
Итого:	100	30 000	240

содержащей фракции и каталитической переработки высококипящей фракции.

Технология в настоящее время актуальна, так как хорошо согласуется с процессом получения высокооктановых бензинов.

В условиях процесса достигается практически полная степень расщепления парафиновых углеводородов С₈–С₁₀, образующих азеотропные смеси с толуолом и ксилолами. Продукт представляет собой концентрат ароматических углеводородов, разделяемых ректификацией. Гидрокрекинг парафиновых углеводородов приводит к образованию, в основном, этана, пропана и бутана.

В состав установки входят следующие блоки:

- подготовка сырья ректификацией (выделение фр.100–1800 °С риформата);
- деалформинг фр.100–180 °С риформата при температуре 460–500 °С и давлении 3,5 МПа на цеолитсодержащем катализаторе в присутствии циркулирующего ВСГ.
- экстракция бензола из смеси фр. НК-100 °С риформата и бензолной фракции деалформинга растворителем, включая узел очистки глинами;
- выделение товарной ароматики ректификацией.

Процесс НТЦ «Химтехнологии»

Технология разработана в НТЦ «Химтехнологии» и может использоваться для получения димеров изобутена, димеров н-бутенов и содимеров. При этом необходимо подавлять дальнейшее превращение димеров изобутена в тримеры и

особенно олигомеры, что достигается модификацией сульфокатионита — введением в него определенного количества полярного вещества: воды или спиртов С–С₂. Вода, как модификатор, оказалась более приемлема для Северной Америки. Технология (вариант с водой), разработанная в НТЦ «Химтехнологии» легла в основу мощной (450–500 тыс. т/год) установки производства ДИБ и далее изооктана в г. Эдмонтон (Канада). Она была спроектирована и запущена финскими специалистами компании «Несте». Продукт получается в виде смеси: 90–92 % ДИБ и 8–10 % тримеров изобутилена (ТРИБ).

Для России более рационален вариант с применением в качестве модификатора спирта — метанола или этанола, можно, при необходимости, одновременно и в нужной пропорции производить ДИБ и метил(этил)-третбутиловый эфир (МТБЭ/ЭТБЭ).

Другие направления

Мировое производство н-бутанола в на-

стоящее время составляет около 4,5 млн т/год.

Для н-бутанола, включая изобутанол, известен следующий сводный мировой баланс по областям применения:

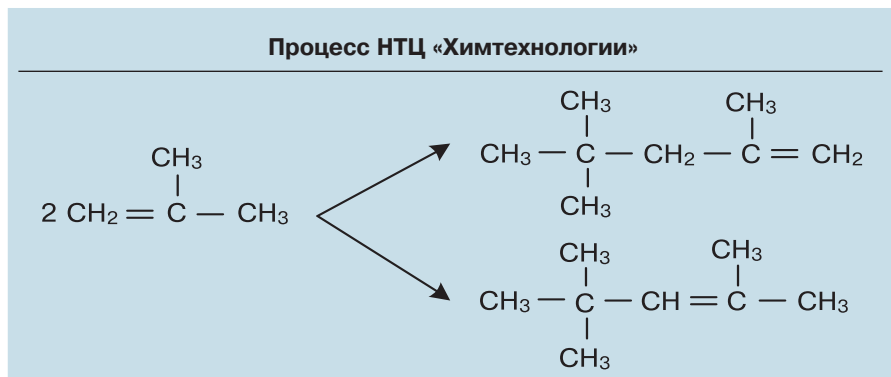
- производство акриловых (метакриловых эфиров) 36 %,
- производство эфиров оксида этилена 25 %,
- производство бутилацетата 20 %,
- в качестве индивидуального растворителя 12 %,
- производство пластификаторов 4 %,
- производство аминокислот, аминов и др. 3 %.

Таким образом, около 3,5 млн т/год выпускаемых в мире бутанолов используется всего в трех процессах. В настоящее время в России н-бутиловый и изобутиловый спирты выпускают три предприятия: ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», ОАО «Сибур-Химпром» (г. Пермь) и ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», годовой выпуск спиртов в РФ составляет примерно 225 тыс. т/год, из которых значительная часть поставляется на экспорт.

Для акриловой кислоты известен следующий сводный мировой баланс по областям применения:

- производство эфиров акриловой кислоты и спиртов С₁–С₈ 48 % или 1,5 млн т/год;
- производство полимеров кислоты (суперабсорбентов) 36 %;
- производство полимеров для водочистки 8 %;
- производство моющих полимеров 4 %;
- другое 4 %.

Из представленных данных следует, что бутиловые спирты и акриловая кислота являются основными сокомпонентами их дальнейшей переработки. Ключевым продуктом для всей предлагаемой схемы является акриловая кислота, которую получают окислением пропилена воздухом. Полученная акриловая кислота, являясь исходным мономером для синтеза широкого ассортимента полимеров, может стать сырьем для получения товарных эфиров на основе собственных бутиловых спиртов и 2-этилгексанола. В



том числе: бутилового эфира акриловой кислоты — мономера для производства акриловых сополимеров; 2-этилгексанового эфира акриловой кислоты — мономера для производства акриловых сополимеров, аналогичных бутилакрилатным, бутилацетата — растворителя для лакокрасочных материалов (ЛКМ); моногликолевого эфира («Тексанол») тримеризацией изомасляного альдегида — компонента (коалесцент) акриловых и винилацетатных вододисперсионных составов (ЛКМ) — в России не производится; неопентилгликоля из изомасляного альдегида и формалина — компонента ЛКМ, синтетических масел и др. (в России не производится); 2-этилгексановой кислоты высшего качества — компонента ЛКМ (сиккативы), пластификаторов для собственных потребностей в оксосинтезе (в России не производится).

Получение изодецилового спирта

Мировые тенденции развития химии ПВХ-смола свидетельствуют о тенденции активной замены пластификатора ДОФ (диоктилфталат на основе 2-этилгексанола) на менее летучие фталатные пластификаторы на основе высших спиртов — изононилового и изодецилового, мировые мощности по производству которых составляют более 1 млн т/год. В России такие спирты и пластификаторы к сожалению не производятся, потребности удовлетворяются за счет импортных поставок.

Однако в ОАО «ВНИИНефтехим» разработан процесс получения изодецилового спирта из изобутилена методом гидроформилирования на кобальтовом катализаторе, который является аналогом процесса получения 2-этилгексанола из пропилена через масляный альдегид. Другой вариант процесса — получение индивидуального изомера изодецилового спирта из изобутилена, но без стадии оксосинтеза, в котором в качестве сырья предполагается использовать промежуточные продукты синтеза изопрена — изоамиленовые спирты.

Производство ароматических и жирноароматических кислот

Ароматические и жирноароматические кислоты — ценные продукты тонкой химии, широко применяемые в производстве волокон, полимеров, фармацевтических препаратов, душистых веществ, жидких кристаллов и пр.

В ОАО «ВНИИНефтехим» разработана оригинальная гибкая технология производства широкого ассортимента

этих кислот. Метод основан на реакции карбонилирования галогенидов в мягких условиях в присутствии модифицированных катализаторов на основе карбонилла кобальта.

Технология обладает массой достоинств:

- использование доступного и относительно недорогого сырья;
- исключение экологически опасных технологий (например, с использованием цианидов щелочных металлов);
- простота аппаратного оформления и низкая энергоемкость;
- универсальность, возможность получения целого ряда полезных продуктов с использованием одного и того же основного узла установки карбонилирования с заменой субстрата (галогенида) или сокатализаторов.

Перспективы технологии ПДЦПД

Очевидными преимуществами полидициклопентадиена (ПДЦПД) является уникальная комбинация механических свойств — высокая твердость и, одновременно, высокая ударная вязкость, что делает этот материал ударопрочным. Привлекает возможность изготавливать из него изделия больших и даже очень больших размеров заданной сложной формы. Кроме того, эти материалы намного легче стеклопластика и алюминия, имеют широкий диапазон рабочих температур, химически стойки в агрессивных средах.

Свойства ПДЦПД :

- низкая плотность (очень легкий) ;
- высокая ударопрочность;
- широкий диапазон рабочих температур (от -40 °С до 120 °С и выше);
- высокая устойчивость к воздействию кислот, щелочей и др. агрессивных сред;
- легкость обработки;
- способность к склеиванию и окрашиванию;
- возможность высокоточного формирования изделий различных размеров и сложной формы.

Новый материал «ПДЦПД-Сибур» по ряду потребительских показателей отличается и превосходит материалы на основе поли-ДЦПД: «Telene» и «Metton». Отсутствие запаха и прозрачность в сочетании с высокой твердостью, ударной вязкостью, химической и термической стабильностью значительно расширяют области его применения. Упрощается аппаратное оформление и технология производства готовых изделий по RIM процессу (литьевое формование) при использовании собственного «термоуправляемого» катализатора. Расход катализатора составляет от 20 до 70 г на тонну продукта.

Таблица 4. Материальный баланс деалформинга (в расчете на стабильный риформат фракции 70–180 °С ИОЧ 96п)

Показатели	% масс.
Сырье:	
Стабильный риформат	100,0
ВСГ риформинга	7,0
В т. ч. 100 % H ₂	(1,7)
Продукты:	
Бензол	10,3
Толуол	22,2
Ксилолы суммарные	18,5
Ароматические углеводороды C ₉ +	5,0
Рафинат (ИОЧ 73п)	27
ВСГ отдув.	9,0
в т. ч. 100 % H ₂	(1,0)
Углеводородный газ	7,5
Нестабильная головка	6,5
Потери	1,0
Итого	107,0

Получение нефтеполимерных смол

В ОАО «ВНИКТИнефтехимоборудование» разработаны процессы синтеза на базе жидких продуктов пиролиза нефтеполимерных смол (НПС) как заменителей продуктов природного происхождения, так и дефицитных дорогостоящих нефтехимических продуктов. На основе фракции C₅ продуктов пиролиза путем инициированной олигомеризации содержащихся в ней циклопентадиена, изопрена, пипериленов предложено получать светлые реакционноспособные НПС.

Разработанная технология — безотходна и экологически чиста.

По технологии, предусматривающей термоинициированную олигомеризацию тяжелой смолы пиролиза, можно получить темную нефтеполимерную смолу и высококачественное сырье для производства технического углерода. Темная НПС представляет собой продукт соолигомеризации преимущественно конденсированных алкенилароматических углеводородов и олигомеров арилалкенов. Такая НПС, как установлено результатами испытаний, может быть использована в качестве смоляного агента — заменителя стирольно-инденной смолы в шинной и резиновой промышленности, в том числе при регенерации резины. ■