

# Прорывные технологии в системе РАН



**Потерянные для отечественной нефтехимии 15 лет можно преодолеть только прорывными технологиями, основанными на разработках российских ученых**

**Саламбек Хаджиев, академик РАН**

**Н**ефтехимия России растет в последние 8–10 лет достаточно быстрыми темпами, однако в 2007 году объем производства составил всего 77–78 % от уровня 1990 года. Отставание в сравнении с ведущими странами значительное. Если в 90-е годы Россия опережала Китай и незначительно отставала от Германии и Франции, то сегодня отстает от Китая в 8 раз, от Соединенных Штатов — в 15 раз. При полном выполнении всех пунктов принятой «Стратегии развития химической и нефтехимической промышленности до 2015 года» через 15–20 лет будет преодолено техническое отставание РФ только по сравнению с сегодняшним уровнем западных стран, но за эти 15–20 лет они продвинулись дальше, и отставание России сохранится. Потерянные с 1990 года 15–18 лет

можно преодолеть только прорывными технологиями, основанными на новейших научных достижениях.

## Возможные направления

Большинство химических процессов нефтепереработки и нефтехимии основаны на реакциях: разрыва связей С-С, С-Н, С-О, С-элемент, образования аналогичных связей или перестройки структуры также с разрывом и образованием связей. Во многих случаях эти процессы происходят одновременно, но некоторые из реакций бывают определяющими для получения заданного целевого продукта.

В последние десятилетия впечатляющие результаты получены в фундаментальных исследованиях в области получения полимеров, т. е. образования связей

С-С, С-Н, С-О, С-элемент из достаточно активных мономеров. Уже осуществляется производство полимеров третьего поколения.

Более скромны достижения в области фундаментальных исследований по деполимеризации (разрыв связей) высококипящих и высокомолекулярных соединений, особенно тяжелых нефтяных остатков, тяжелых нефтей, природных битумов и сланцев, углей, твердых бытовых отходов, твердой биомассы. Реакции имеют низкую селективность и полученные продукты обычно некачественные. Если использовать процессы с кислородом, то они приводят к большим безвозвратным потерям углеводородного сырья и выбросам в атмосферу диоксида углерода.

Аналогичная ситуация и в синтезе высокомолекулярных соединений из до-

Рис. 1. Применение нанотехнологий в нефтепереработке и нефтехимии



статочного инертных низкомолекулярных углеводородов, например, метана, синтез-газа, диоксида углерода, а в условиях нарастающего дефицита углеводородного сырья именно эти направления будут определять технический прогресс и конкурентоспособность нефтепереработки и нефтехимии во всем мире.

В модельных системах для представленных реакций во многих случаях обнаружен положительный размерный эффект, и поэтому именно в области нанотехнологий можно ожидать принципиально новые научные и прикладные результаты. Правда, здесь следует сделать уточнение. Если для физических процессов характерно проявление размерного эффекта в интервале размера частиц от 1 до 100 нанометров, то для химических процессов эта область, вероятнее всего, составляет от 1 до 1 000 нанометров. В данном случае точнее было бы говорить о нано- и мезотехнологиях.

### Нанотехнологии и нефть

К настоящему времени сложилось шесть направлений возможного применения нанотехнологий в нефтепереработке и нефтехимии. Некоторые из них широко изучаются и даже используются, например, размерные эффекты и свойства активного компонента катализаторов, размерные эффекты в каталитически активных пористых кристаллах, размерные эффекты при разделении смесей. Другие направления находятся в начальной стадии фундаментальных исследований.

### Молекулярные сита

Наиболее ярким примером использования размерных эффектов в нефтепереработке и нефтехимии являются молекулярные сита. Их пористая структура

охватывает диапазон от 0,3 до 40–50 нм. Ажурная структура различных типов синтетических цеолитов (микропористых молекулярных сит), а их более 200, позволяет формировать разной формы поры и полости, в которых можно разместить каталитически активные компоненты или в них создать такие центры.

Нашли применение в нефтепереработке и нефтехимии цеолиты типа А, Y, ZSM-5, морденит. При создании определенных обменных форм и соответствующей высокотемпературной обработке цеолит типа Y приобретает свойства твердой суперкислоты. Открытие каталитической активности молекулярных сит принадлежит профессору Рабо из Union Carbide, однако суперкислотные свойства цеолитов были установлены в нашей лаборатории совместно с профессором К. Топчиевой с кафедры фи-

зической химии МГУ им. М. В. Ломоносова. Например, цеолит Y почти стехиометрически осуществляет разрыв C-C связей в неопентане, что характерно для суперкислот, и было впервые показано для жидких суперкислот лауреатом Нобелевской премии Ола. Именно суперкислотные свойства обменных форм цеолита Y оказались чрезвычайно важными для увеличения селективности разрыва C-C связей в высокомолекулярной части нефти. По сравнению с классическим твердым кислотным катализатором селективностью получения бензина при высоких конверсиях возрастает на 50–60 % относительных. В результате резко изменяются возможности по переработке вакуумного газойля нефтей и углубления переработки нефти. На этой основе нашей лабораторией совместно с ГрозНИИ и ВНИИ НП были созданы отечественные комплексы каталитической конверсии тяжелого сырья Г-43-107 и КТ-1. Комплексы Г-43-107 и КТ-1 реализованы пока только на ряде НПЗ нашей страны (Москва, Уфа, Омск). Если бы они были построены на всех 28 российских НПЗ, то глубина переработки нефти сегодня составляла бы 80–82 %, а не 72,7 %.

### Формоселективность

Другим направлением фундаментального изучения и практического использования наноразмерной структуры молекулярных сит является их формоселективность. Строго заданный размер и канальная структура пор, например цеолита ZSM-5, позволяет осуществлять в нефтяных фракциях селективную деполимеризацию алканов. Ранее для производства высокоплотных топлив для стратегической авиации и ракетной техники необходимо было использовать специ-

Рис. 2. Структура цеолитов

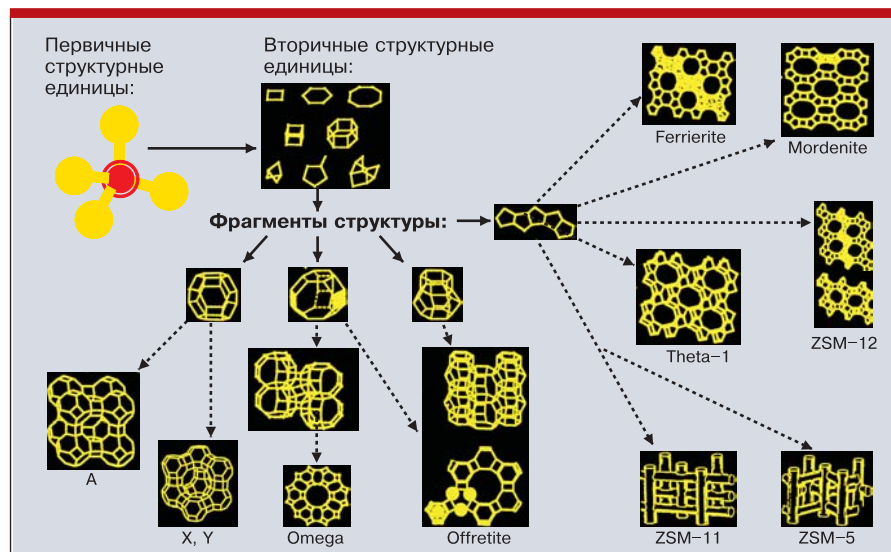
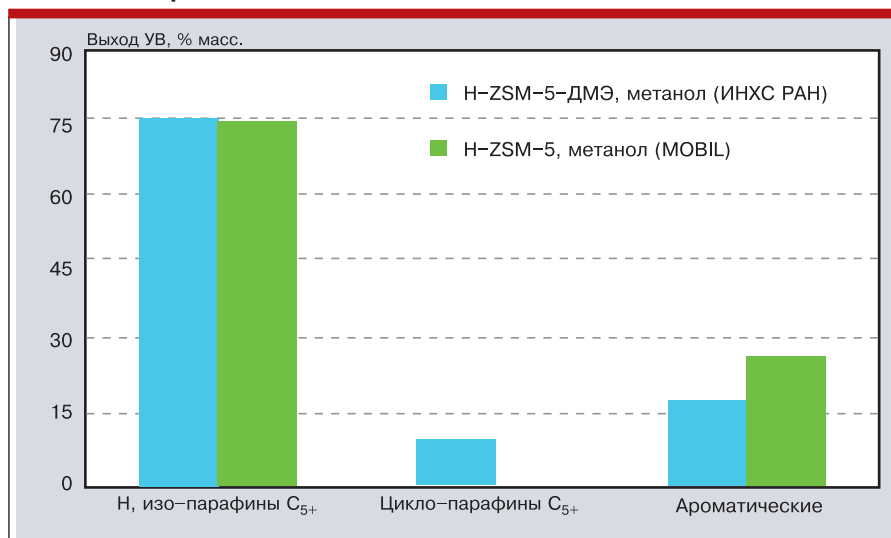




Рис. 3. Конверсия газа в жидкость на цеолитах



альные нефти нафтенового основания с низкой температурой застывания соответствующих фракций, добываемые на Северном Кавказе. С помощью молекулярных сит была получена температура застывания минус 55–65 °С для дизельной фракции обычной западно-сибирской нефти.

Подобным же образом молекулярные сита позволяют осуществить селективный синтез очень широкого ряда мономеров для производства специальных полимеров. Так, можно синтезировать пара-диэтилбензол с селективностью более 99 % в реакции диспропорционирования этилбензола или получить, как это сделала профессор Иванова И. И. в МГУ на кафедре физической химии, с 95-процентной селективностью бета-бета-диизопропилнафталин, являющийся исходным мономером для синтеза полимеров со свойствами жидких кристаллов.

### Газ – жидкость

Наноразмерные молекулярные сита оказались востребованными в решении важнейшей нефтехимической задачи — конверсии газа в жидкость. В ИНХС РАН ведутся длительные испытания российской технологии такой конверсии через диметиловый эфир или метанол, и полученные результаты не уступают результатам фирмы Mobil.

Не менее интересны возможности молекулярных сит по получению олефинов из природного газа через метанол или диметиловый эфир. Селективность выхода олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> основного сырья для нефтехимии составляет 80–82 %. Существующие сегодня процессы получения олефинов из прямогонного бензина или сжиженного углеводородного газа обеспечивают выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> менее 50 %.

Чрезвычайно важное направление синтеза другого основного сырья для нефтехимии изучается в Институте катализа СО РАН и в Институте проблем химической физики РАН. Обычно ароматические углеводороды получают в реакциях циклизации алканов или дегидрирования цикланов, в которых число атомов углерода равно или больше синтезируемого ароматического углеводорода. В данном случае сначала идет реакция димеризации или олигомеризации, а затем образуются ароматические углеводороды, например бензол.

### Катализаторы in situ

Интересным направлением использования нанотехнологии в нефтепереработке и нефтехимии являются наноразмерные гетерогенные катализаторы, синтезированные непосредственно in situ, то

есть в реакционной среде.

Одна из проблем использования нанотехнологии — сложность получения наночастиц. В ИНХС создана очень простая технология, позволившая получать наночастицы катализатора в реакционной среде. В эмульсии, содержащей водный раствор предшественника катализатора, размер их глобул, по данным лазерного счетчика частиц, составляет от 200 до 300 нм. При разрушении эмульсии создаются условия минимальной агрегации частиц, и их размер находится на уровне 400–1 000 нм. Такие частицы имеют необычайно высокую активность в деполимеризации практически любых высокомолекулярных соединений, особенно высокомолекулярной части нефти, в хорошую, легкую синтетическую нефть.

Активность по сравнению со стандартным гидрокрекингом, работающим при 150 атм, выше в два-три раза, причем при существенно более низком давлении — 60–70 атм. Нано- и мезоразмерные частицы катализаторов практически не дезактивируются. Они испытаны и оказались эффективны в переработке тяжелых остатков практически всех нефтей мира и даже битумов Канады.

Созданная технология уже сегодня при внедрении на наших заводах позволяет обеспечить глубину переработки нефти на уровне 92–93 % при меньших (в два-три раза) капитальных затратах по сравнению с процессами, предлагаемыми западными фирмами.

Поисковые исследования показали эффективность нано- и мезоразмерных катализаторов при переработке отходов (в частности, отработанной резины), а проведенная в Институте горючих ископаемых конверсия угля показала их высокую эффективность при гидродеполимеризации угля. Активность выше, по

Рис. 4. Схема получения наночастиц катализатора

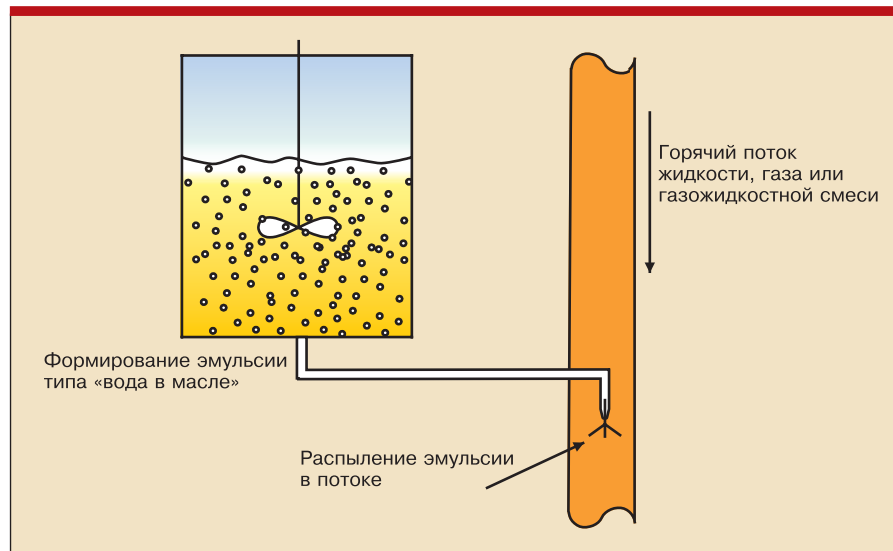
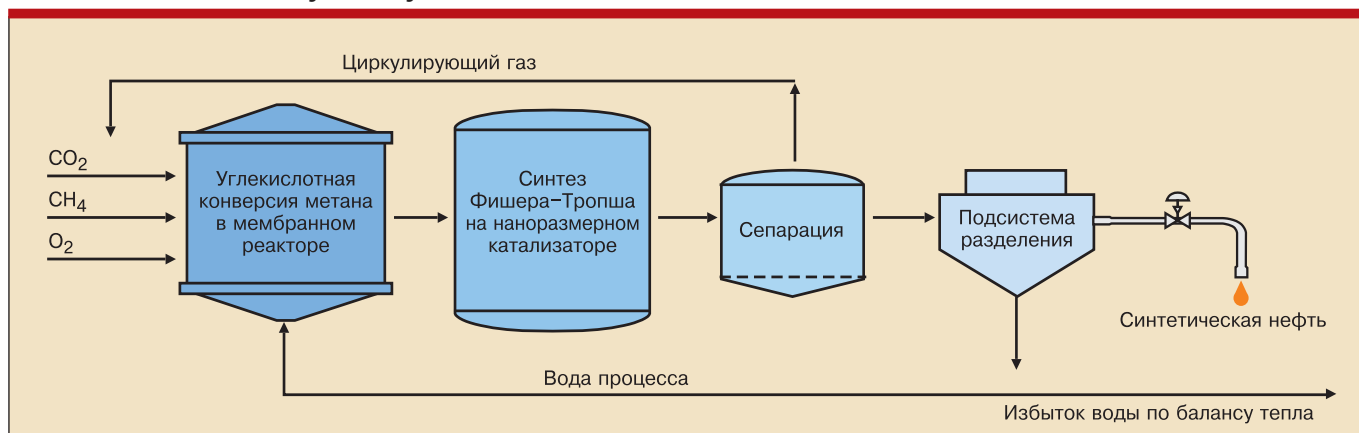


Рис. 5. Блок-схема модульной установки «газ в жидкость»



сравнению со стандартным кобальт-молибденовым катализатором, более чем в 200 раз.

Таким образом, институты РАН имеют значительные научные заделы в принципиально новом научном нанотехнологическом направлении — гидродеполимеризации на нано- и мезоразмерных катализаторах высокомолекулярных соединений нефти, твердых отходов, угля.

Новый путь к созданию катализаторов, а именно формирование наноразмерных гетерогенных частиц в реакционной среде, оказался эффективным в образовании связей углерод-углерод, в частности в синтезе Фишера-Тропша, являющегося одним из важнейших процессов поликонденсации низкомолекулярных соединений, в частности, получения синтетической нефти. По сравнению со стандартными катализаторами (железным и кобальтовым) активность наноразмерных частиц выше более чем в пять раз. Если учесть, что за 80 лет с момента открытия реакции синтеза Фишера-Тропша производительность катализатора в результате многочисленных исследований была повышена только в два раза, этот факт впечатляет.

Наноразмерные частицы катализаторов применимы и в синтезе полимерных материалов, в частности полидиенов и полиолефинов.

В ИНХС РАН осуществлен синтез наноразмерных частиц **титан-магниевого катализатора**. Полученные частицы, по данным электронной просвечивающей микроскопии, имели размер от 15 до 35 нм и показали необычайно высокую активность в транс-полимеризации изопрена.

Профессором Е. Антиповым и нашей лабораторией создано опытное производство катализатора в металле и стекле. На предприятии ОАО «Сибур» проведен опытный пробег. Получена партия синтетической гуттаперчи очень высокой чистоты, которая имеет необычные полезные свойства, позволяющие наде-

яться на ее широкое применение (см. «Химический журнал», № 6, 2008 г.)

Таким образом, фундаментальные исследования синтеза и применения наноразмерных частиц привели к совершенно новой ситуации в реакции деполимеризации высокомолекулярных соединений, особенно нефтяных, а также в области поликонденсации (в частности в реакции синтеза Фишера-Тропша) и полимеризации полидиенов.

## Нанореакторы

Интенсивно развивается в институтах РАН направление, связанное с созданием и изучением нанореакторов. Так, Институтом нефтехимического синтеза, ИОНХом, ИСМАН Российской академии наук создана пальчиковая керамическая мембрана, содержащая в каналах каталитически активные материалы. Мембранный реактор продемонстрировал высокую активность во многих процессах. Так, в лаборатории каталитических нанотехнологий ИНХС проф. М. Цодиковым в реакции углекислотной конверсии метана достигнута очень высокая производительность. Фактически один небольшой модуль в состоянии переработать 28–29 тыс. куб. м газа в год.

В сочетании с процессом получения синтетической нефти на наноразмерных катализаторах использование мембранных реакторов может позволить впервые создать малогабаритную модульную установку «газ-жидкость» для работы непосредственно на промыслах, в ИНХС РАН собран мини-макет такой установки и осуществляется отработка технологии (рис. 5).

## Многофазные процессы

Применение нанотехнологий возможно и в многофазных нефтехимических процессах, правда, эти возможности практически не изучены.

Рассмотрим, например, синтез изопарафинов  $C_8$  — важнейшего компонента авиационных бензинов, а теперь и экологически менее безопасных автомобильных топлив. Процесс был реализован с применением жидких серной или фтористоводородной кислот со всеми вытекающими из этого экологическими проблемами. Более 70 лет продолжают научные исследования по подбору экологически чистых гетерогенных катализаторов, но результат отрицательный. Только в последние годы в этом направлении достигнут заметный прогресс. Ряд фирм США и Европы начали демонстрационные испытания новых процессов, базирующихся на суперкислотных твердых катализаторах — молекулярных ситах или оксиде циркония с сульфат-анионом. Однако достигнутые ими результаты имеют один недостаток — срок службы катализатора до регенерации не превышает 5–20 часов вследствие быстрой его дезактивации продуктами превращения высокорекреационных бутенов.

В РАН удалось создать пленочный режим течения жидкости на поверхности твердого катализатора, содержащего суперкислотные молекулярные сита. В результате резко возросла селективность процесса, увеличилось в 8–10 раз время активной работы катализатора, снизилось его закоксовывание. Режим пленочного течения жидкости на поверхности твердого катализатора может применяться во многих нефтехимических процессах.

В институтах РАН имеется целый ряд принципиально новых фундаментальных исследований, которые позволят ликвидировать разрыв между Россией и развитыми странами, но при условии, что слова «глубокая переработка углеводородов» станут не лозунгом, а продуманной национальной программой. ■

*Материал подготовлен на основе выступления С. Н. Хаджиева на заседании президиума РАН 14 апреля 2008 года.*