

ГАЗОХИМИЯ. ЕЩЕ ОДИН ШАНС

Газ — не энергоноситель, а ценное химическое сырье



Ольга Ашпина, к. т. н.

© BASF

Даже частичный отказ от экспорта природного газа или нефти с заменой на экспорт продуктов их более глубокой переработки мог бы дать мощный импульс развитию инновационной экономики.

Как и нефть, природный газ, промышленная добыча которого началась в 1920-х годах, является энергетическим сырьем. Газ как топливо имеет важные преимущества перед нефтью и, тем более, углем: у него высокая теплотворная способность, с помощью системы газопроводов его можно подвести к любому потребителю, при горении природного газа не остается золы. Но распространенная точка зрения на природный газ как на экологически чистое топливо не совсем верна: в газе обычно содержатся соединения серы, которые без удаления при горении превращаются в диоксид серы; образующийся при горении CO_2 усиливает парниковый эффект; высокотемпературное горение газа в топках котлов электростанций сопровождается окислением азота воздуха, и в дымовых газах электростанций появляются токсичные оксиды азота.

Тем не менее, природный газ является более чистым топливом по сравнению с мазутом и, тем более, углем. Однако, несмотря на достоинства природного газа как энергоносителя, при

существующих технологиях транспортировки его сложно рассматривать как глобальный энергоресурс. Если глобальный рынок нефти обеспечивается мощным танкерным флотом, то рынок природного газа привязан к существующим трубопроводам, а транспортировка сжиженного природного газа (СПГ) требует инвестиций, которые пока делают этот энергоресурс доступным лишь наиболее богатым странам. По мнению профессора Владимира Арутюнова, для того чтобы природный газ стал настоящему глобальным энергоресурсом, необходима экономически выгодная конверсия его в жидкое моторное топливо или углеводородное сырье. Поэтому, несмотря на важную роль газа в топливно-энергетическом балансе, все большая его часть идет на химическую переработку, возрастает роль газохимии, которая в последние десятилетия стала самостоятельной отраслью промышленности, а в некоторых странах даже потеснила нефтехимию.

В России сегодня практически весь добываемый природный газ либо сжигается для выработки тепла и электро-

нергии, либо экспортируется за рубеж, в основном в западном направлении (на Европу приходится 97 % экспорта). Сильная зависимость от европейского импорта делает Россию даже более уязвимой, чем саму Европу: правительства стран ЕС прилагают максимум усилий к диверсификации своего импорта за счет поставок природного газа и СПГ из Ближнего Востока, Средней Азии и Африки. К тому же в Европе давно взят курс на интенсивное развитие энергетики с использованием альтернативных источников. В результате за 1 квартал текущего года экспортное потребление российского газа снизилось в 2,5 раза, и на конец года невообразимыми могут оказаться 80-85 млрд куб. м газа. Попытки России укрепить свои позиции как экспортера за счет расширения экспорта углеводородного сырья в восточном направлении у многих экспертов вызывают сомнения: ни одной стране мира экспорт энергоресурсов не принес экономического процветания или экономической независимости. К тому же, учитывая расстояние транспортировки, значительная часть российского газа

будет сжигаться на газокomppressorных станциях, обеспечивающих давление в трубе по ходу движения газа.

В настоящее время в качестве сырья для производства нефтехимических продуктов, традиционно получаемых из жидких углеводородов, в мире используют около 26 % выделяемого из природного газа этана, в США — 42 %, в РФ — всего 4 %.

Доля газа, используемого в России в качестве химического сырья, не превышает 1,5 % от добываемого объема, переработка его в моторное топливо и ценные химические продукты находится на низком уровне. При этом химическая переработка газа открывает возможность перехода от экспорта сырья к экспорту продуктов с более высокой добавленной стоимостью. Темпы роста цен на продукцию по сравнению с ценами на исходное сырье представлены на диаграмме 1. Как видно, стоимость готовых изделий из полимеров в 10 раз превышает стоимость газа. Очевидно, что создавать кратную добавленную стоимость и продавать затем продукты высокого передела государству существенно выгоднее.

На территории РФ сосредоточены колоссальные газовые запасы (см. диаграмму 2). Даже не увеличивая добычу, за счет углубления переработки имеющихся объемов страна заработает во много раз больше. Сейчас, когда имеющийся объем добычи не связан, как ранее, экспортными контрактами, и на внутреннем рынке возник долгосрочный профицит сырья, проблема переработки газа стала не только актуальной, но и решаемой. Последние 20 лет в России предприятия по переработке природного газа практически не строи-

лись, и у правительства нет другого выхода, кроме как рассмотреть вопрос инвестиций в эту отрасль.

Ставка на газохимию

Последнее время развитие газохимических производств все чаще называется приоритетной задачей промышленной политики РФ. В марте 2009 года в Югре прошел Первый международный газохимический форум IGCF'2009, где было принято решение о создании рабочей группы, которая займется разработкой федеральной программы развития газохимии. Участники форума высказались о необходимости принятия в России федерального закона «О попутном нефтяном газе», инициированного Советом Федерации. При этом приоритетным положением в законе, по мнению большинства участников форума, должна стать газохимическая переработка ПНГ. Газохимия признана одним из мощнейших рычагов, который позволит выйти из кризиса и изменить к лучшему состояние российской экономики.

Согласно прогнозам экспертов, добыча природного газа в РФ в ближайшие 10 лет увеличится более чем на 160 млрд куб. м, есть и попутный нефтяной газ, который правительство обязателен перерабатывать минимум на 95 %. К 2020 году объемы его добычи в РФ достигнут 64 млрд куб. м. (см. диаграммы 3 и 4). Очевидно, что в случае реализации столь масштабных планов по добыче должна будет возрасти и переработка, однако признаков возникновения соответствующих мощностей в России пока не видно.

Развивать газохимию планируют многие регионы, располагающие запасами

газа, особенно если их месторождения с падающим давлением пластов не позволяют закачивать сырье в трубопроводную систему. О строительстве газохимического комплекса мощностью 15 млрд куб. м/год в Ставропольском крае стоимостью 5 млрд долларов несколько лет говорит компания «Лукойл». ГХК в Красноярском крае на базе Собинско-Пайгинского нефтегазоконденсатного месторождения; ГПЗ и ГХК в Иркутской области, в том числе на базе газа Чиканского газоконденсатного месторождения; ГПЗ и ГХК в Республике Саха, завода СПГ и ГХК в Приморском крае на базе газа Чаиндинского нефтегазоконденсатного месторождения — проекты, которые последние годы анонсировал «Газпром». По мнению экспертов, базовыми газохимическими центрами «Газпрома» могли бы стать Новый Уренгой и Астрахань. Однако строительство Новоуренгойского ГХК, рассчитанного на производство около 300 тыс. т гранулированного и пленочного полиэтилена и более 300 тыс. т этилена в год, приостановлено из-за недостатка финансирования. Не продвигается проект и в Астрахани.

Последнее время вектор газохимии все стремительнее стал смещаться на Восток. 23 сентября 2008 года на заседании президиума правительства РФ обсуждалось создание на Дальнем Востоке и в Восточной Сибири нескольких газохимических центров: Красноярского, Иркутского, Якутского, Приморского. Эти центры газохимии имеют различия по источникам сырья, рынкам сбыта, глубине переработки природного газа и получаемой продукции. В одном случае переработка ограничится выделением из газа отдельных ценных компонентов

Диаграмма 1. Добавленная стоимость при переработке углеводородного сырья

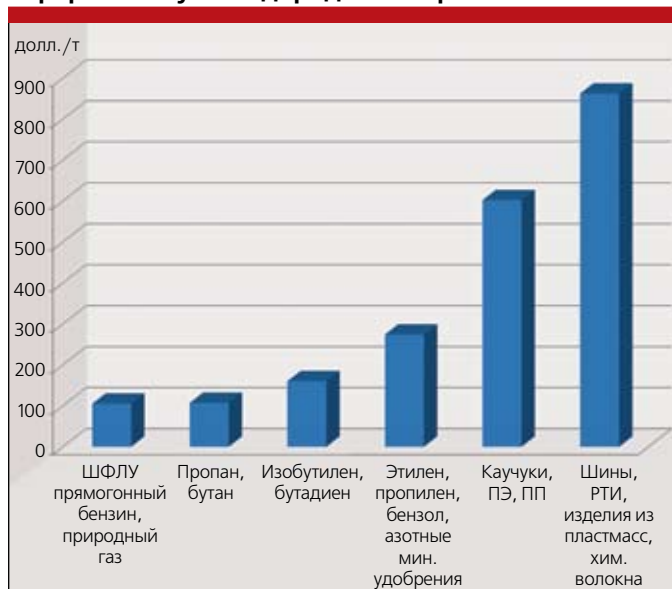


Диаграмма 2. Доказанные мировые запасы природного газа



(газ месторождений Восточной Сибири отличается большим содержанием гелия), в другом предполагается синтезировать новые продукты с высокой добавленной стоимостью. Однако отсутствие в необходимом объеме природного газа для переработки, а также развитой системы трубопроводного транспорта не позволяют ожидать запуска газохимических производств на Дальнем Востоке ранее 2018 года.

Первую продукцию ГХК в Центральной Якутии может выдать в 2012 году. Оператором строительства данного комплекса по заказу «Газпрома» выступает ЗАО «Восточно-Сибирская газохимическая компания». Согласно проекту, комплекс будет производить синтетические моторные топлива, метанол и аммиак. Потребность в природном газе составляет 1,4–1,5 млрд куб. м в год, объем производства — 1050 тыс. т/год продукции, в том числе: 400 тыс. т моторных топлив (65 % дизельное топливо премиальных сортов, 35 % — высокооктановые бензины), 450 тыс. т метанола, 200 тыс. т — аммиака (сырье для производства минеральных удобрений), дополнительно предполагается производить 200 МВт электроэнергии.

На сегодняшний день компанией разработана декларация о намерениях строительства ГХК, подписаны долгосрочные контракты на поставку газа и предварительные договоры на продажу метанола в объеме 4,8 млн т за 6 лет, назначены общественные слушания, проведен тендер по выбору технологии производства метанола мощностью 450 тыс. т в год (победитель — Haldor Topsoe), начаты работы по строительству опытно-промышленной установки

метанола (3,5 тыс. т/год и синтетических топлив (1,5 тыс. т/год), в стадии контрактации находятся договоры с лицензиаром и проектантами.

Газохимия в Татарстане

Республика Татарстан, занимающая, как известно, лидирующие позиции в российской нефтехимии и переработке пластмасс, решила «попытать счастья» в газохимии. На прошедшем в мае общем годовом собрании акционеров генеральный директор ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг» Рафинат Яруллин сообщил о проекте строительства газохимического комплекса переработки природного газа в полиолефины мощностью в 2,6 млрд куб. м в год.

Впервые о проекте заговорили в Кирове на совещании по вопросам социально-экономического развития регионов Приволжского федерального округа, которое прошло с участием президента. Ориентировочная стоимость комплекса по предварительной оценке составит 52,8 млрд рублей, планируемая балансовая прибыль — 27,8 млрд рублей в год. Увеличение в казне налогов на прибыль — с 4,5 млрд рублей (от продажи газа) до 11 млрд рублей от продажи продуктов его передела. Комплекс будет производить 400 тыс. т/год полиэтилена на сумму 12 млрд руб./год и 700 тыс. т/год полипропилен (21 млрд руб./год). Полученные этилен и пропилен в случае необходимости можно направлять в трубопровод, который связывает Салават-Стерлитамак-Уфа-Нижнекамск-Казань, что позволит обеспечить олефинами многие пред-

приятия, и не только татарстанские. Хотя проблема сырьевого обеспечения сегодня наиболее остро стоит для «Казаньоргсинтеза» — предприятия Республики Татарстан. Ориентировочный срок окупаемости комплекса по предварительной оценке составит 5 лет. Газохимический проект в Татарстане помимо экономического эффекта имеет выраженный социальный аспект: 2000 рабочих мест на производстве и 2600 рабочих мест — в смежных отраслях, поэтому он может рассматриваться как антикризисный.

Пилотную установку, опыт которой при стабильной работе можно растрачивать по всей стране, предложено дислоцировать «на трубе» магистрального газопровода Уренгой-Помары-Ужгород. ГХК предполагается расположить недалеко от Казани с учетом логистики и возможности доставки рабочей силы. Наиболее подходящим для этой цели является Арск.

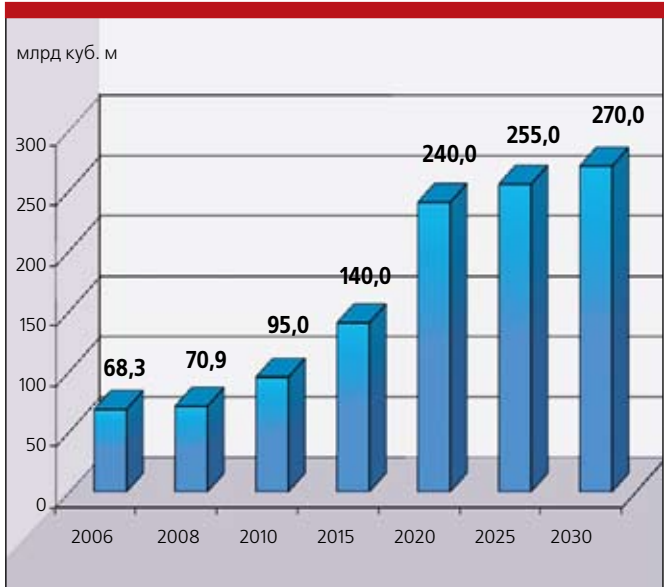
По заверениям руководителя холдинга, данный проект — проект не одного дня и даже года, специалисты приступили к работе над технико-экономическим обоснованием, проводятся консультации с зарубежными компаниями, идет активный поиск новых, наиболее экономичных технологий. Получение олефинов будет протекать через синтез метанола и необходимо выбрать процесс, конкурентоспособный по сравнению с пиролизом нефти при существующих и прогнозируемых ценах на нефть.

Наибольшей проблемой, по мнению аналитиков, для РТ станет получение сырья: своего газа у республики нет, а компания «Газпром», как известно, избегает продавать газ неаффилированным с ней

Диаграмма 3. Прогноз добычи газа до 2030 года, млрд куб. м



Диаграмма 4. Прогноз переработки газа в России до 2030 года, млрд куб. м





На одном из участков газопровода Уренгой-Помары-Ужгород, 1981 г.

Промышленная площадка в г. Уренгое, 2006 г.

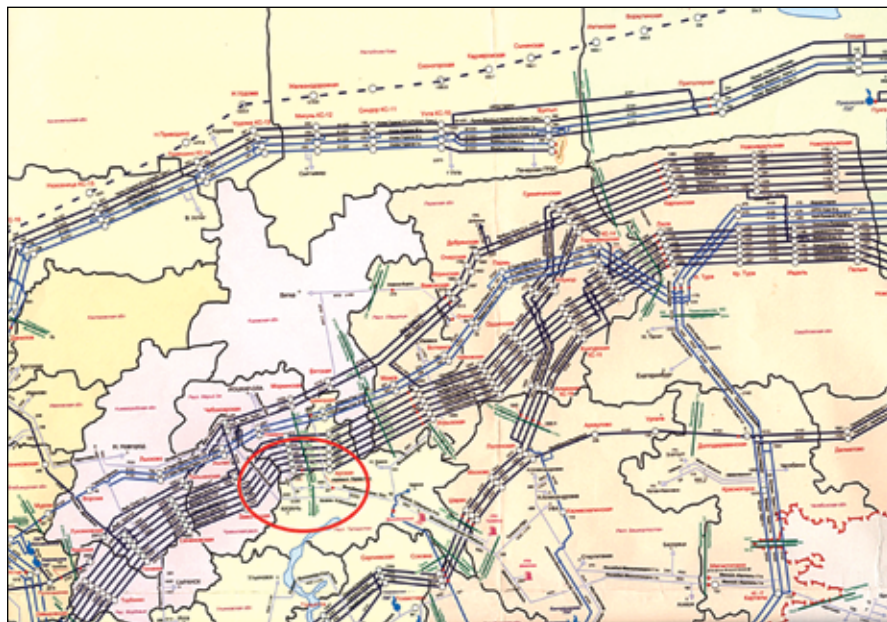
структурам, или же цена поставки оказывается слишком высока. Однако возможность предоставить новые рабочие места и получить значительные прибыли в бюджет Федерации, пострадавший от кризиса, может изменить политику газового монополиста «сверху», считают в правительстве Республики.

Технологии газохимии

Современные газохимические технологии — сложные многостадийные и энергоемкие процессы. В основе нефтехимических процессов лежит разрыв относительно слабых в длинных углеводородных цепочках связей С—С и С—Н

с целью получения более низкомолекулярных соединений. В газохимических процессах из небольших и стабильных молекул метана и его гомологов нужно получать более сложные и, как правило, менее стабильные продукты. И если для нефтехимических процессов крайне важна разработка активных и долговечных катализаторов, то в газохимии на первый план выходит достижение необходимой селективности по высокорекрационным целевым продуктам. Именно поэтому в переработке природного газа преобладают процессы, основанные на близком к термодинамически равновесному превращению его в синтез-газ (смесь CO и H₂).

Рис. 1. Магистральный газопровод Уренгой – Помары – Ужгород



Получение синтез-газа

На получение синтез-газа затрачивается от 50 до 75 % энергии и общей стоимости химической переработки газа, но, несмотря на высокую энерго- и капиталоемкость, предварительная конверсия метана в синтез-газ остается основным процессом первичной стадии химической переработки природного газа и НПГ.

Известны три способа окислительной конверсии метана:

- паровая конверсия
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)
- уголекислотная конверсия
 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (2)
- парциальное окисление
 $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)

Также используются комбинации вышеперечисленных реакций, например паро-уголекислотная конверсия метана. Для проведения в промышленных условиях сильно эндотермических реакций (1,2) требуется подвод тепла извне. Реакция (3) является экзотермической.

Совмещение эндотермических процессов конверсии метана с экзотермическим парциальным окислением позволяет осуществлять получение синтез-газа практически без подвода тепла («автотермический риформинг» или ATR).

Перспективными процессами считаются: ATR нового поколения (снижение отношения пар/кислород с современных 0,6 до 0,2–0,3) и риформинг с использованием керамических мембран, который основывается на использовании непористых мембран, обеспечивающих ионный перенос кислорода из воздуха в зону реакции.

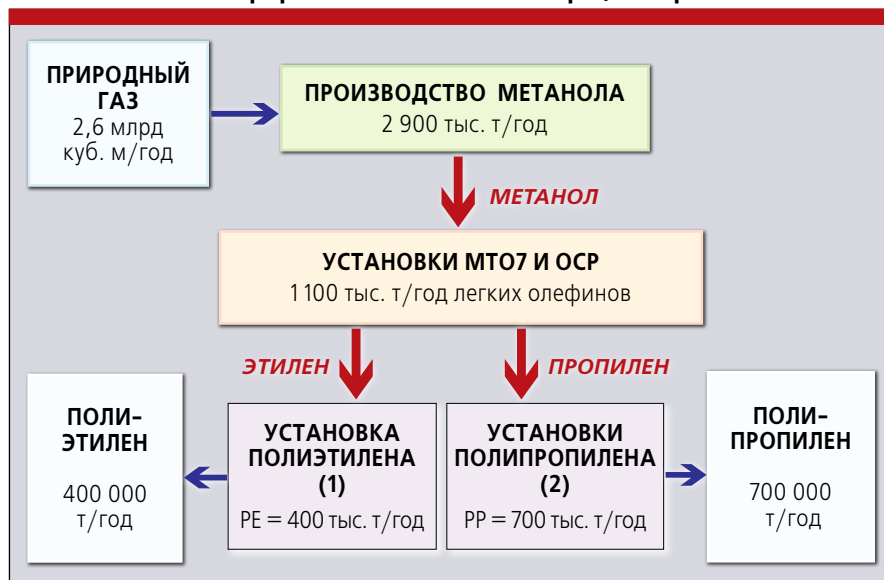
Процесс Фишера-Тропша

Вторым этапом химической переработки газа может стать синтез углеводородов из синтез-газа — синтез Фишера-Тропша. Интерес к этому процессу определяется конъюнктурой мирового нефтяного рынка. Экономика процесса Фишера-Тропша во многом зависит от способности применяемого катализатора осуществлять реакцию с наименьшим образованием газообразных углеводородов — основных побочных продуктов. Далее углеводородные продукты доводят до товарного качества, используя гидрокрекинг или гидроизомеризацию. В этом случае усиленное газообразование также является препятствием для экономичного ведения процесса.

Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как олигомеризацию оксида углерода ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons [-\text{CH}_2-] + \text{H}_2\text{O}$). Реакция экзотермическая, протекает в присутствии катализаторов. Особенностью процесса Фишера-Тропша является резкое изменение селективности под воздействием температуры. Так, повышение температуры может привести к саморазогреву катализатора и полной потере им способности производить жидкие и твердые углеводородные продукты. Наиболее перспективными катализаторами синтеза Фишера-Тропша считаются кобальтовые системы, позволяющие получать жидкие и твердые парафиновые углеводороды с селективностью более 90 %.

Продукты синтеза Фишера-Тропша состоят главным образом из неразветвленных парафиновых углеводородов.

Рис. 2. Комплекс переработки газа в полимеры, Татарстан



В небольших количествах получают изопарафины, олефины, алифатические спирты, альдегиды и кислоты. Выход этих продуктов зависит от катализа-

реактивного керосина. Другим значимым продуктом является нефтя, которая служит сырьем для получения этилена и пропилена.

Доля газа, используемого в России в качестве химического сырья, не превышает 1,5 % от добываемого объема.

тора и условий протекания процесса. С целью получения большего количества жидких углеводородов синтез осуществляют в две стадии: сначала получают из CO и H_2 углеводородные смеси с как можно большим содержанием тяжелых продуктов, которые затем подвергают гидрокрекингу с получением средних дистиллятов — дизельного топлива и

Процесс МТО

Альтернативой синтезу Фишера-Тропша является конверсия синтез-газа в метанол. Процесс широко известен и в настоящее время является основным источником метанола для промышленности. Реакцию проводят на оксидных цинк-хромовых катализаторах при средних температурах и давлениях (330–400 °С, 250–300 атм) или на более активных катализаторах на основе металлической меди и оксида цинка в менее жестких условиях (220–270 °С, 50–100 атм). По сравнению с процессом Фишера-Тропша, производство метанола отличается более высокой производительностью, меньшими расходами синтез-газа на получение единицы продукции.

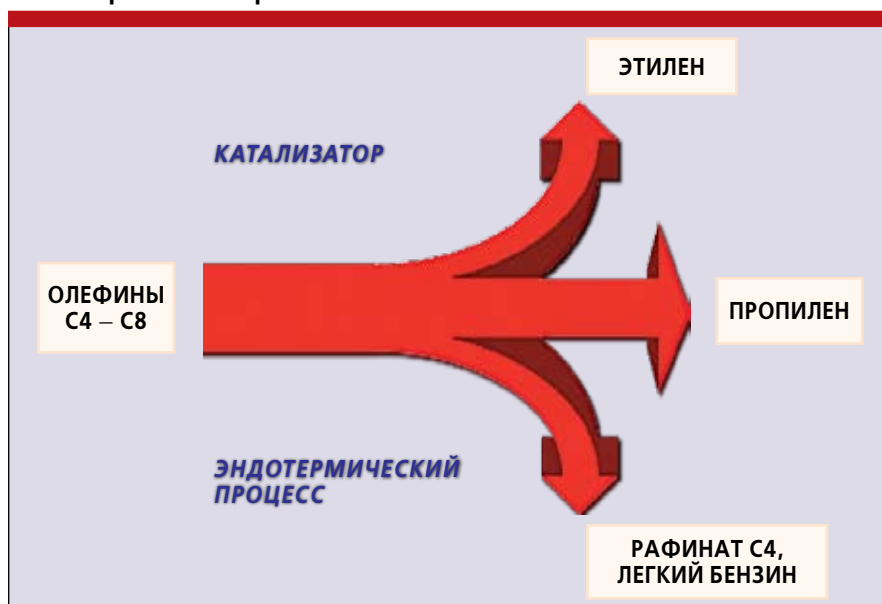
Разработаны также последующие процессы дегидратации метанола в смесь легких жидких углеводородов. В числе таких процессов следует отметить процессы МТО (methanol to olefins) компании UOP и МТР (methanol to propylene) компании Lurgi, Statoil, Vorealis. Получаемые в процессах олефины олигомеризуются, иногда непосредственно в аппарате дегидратации. Получены заводские результаты, свидетельствующие об успешности технологии: при конверсии более 94 % метанола выход пропилена составил 68 % при цикле работы цеолитового катализатора разработки Lurgi свыше 600 час.



Технология превращения метанола в олефины (МТО) позволяет увязать рынки олефинов/полиолефинов с производством метанола и обеспечивает высокие выходы продуктов и гибкость производства. К тому же, технология МТО успешно конкурирует с процессом пиролиза нефти, обладая лучшими возможностями интеграции и более высокой рентабельностью. Так, процесс МТО компании UOP/ Hydro конкурентоспособен по сравнению с пиролизом нефти при ценах на нефть более 15 долларов за баррель, а в сочетании с ОСР — установкой крекинга олефинов — процесс МТО становится конкурентоспособным по сравнению с пиролизом метана. ОСР разработана совместно компаниями UOP и Atofina.

Демонстрационная установка МТО была запущена в Norsk Hydro (Норвегия) еще в 1995 году. Проект промышленного производства полимеров из газа реализуется в Нигерии компанией «Аксинова Полиолефинс». Особенности этого непрерывного стабильного процесса являются: каталитический крекинг в псевдооживленном слое (реактор и регенератор); запатентованный катализатор на основе SAPO-34 (силикоалюмофосфатного), размер пор которого обеспечивает селективную конверсию в олефины и удаление тяжелых компонентов; низкое давление в реакторе (от 1 до 3 бар); температуры от 400 до 500°C; отсутствие разбавителя; возможность регулирования производства пропилена/этилена в широких пределах; товарные этилен и пропилен — продукты полимерного сорта. Выход этилена и пропилена — до 80 %, а селективность по этим продуктам до 85-90 %.

Рис. 3. Крекинг олефинов



По мнению многих экспертов, производство метанола, как способ химической переработки газа, является более привлекательным и конкурентоспособным по сравнению с синтезом Фишера-Тропша.

Перспективные разработки

Во многих странах сегодня активно ведутся работы по осуществлению одностадийного процесса синтеза метанола, который получается непосредственно из метана, минуя стадию получения синтез-газа или совмещая с ней. В обла-

сти прямого газофазного окисления метана в метанол важно воспроизведение

Не менее четырех проектов строительства газохимических комплексов в различное время были проанонсированы «Газпромом».

в масштабах пилотной установки высокой (до 70,8 %) селективности процесса при значительных (более 5 %) степенях конверсии, которые были достигнуты в ряде лабораторных исследований. Достижение подобных показателей в производственном масштабе позволит создать, безусловно, рентабельный процесс.

Сегодня отмечается резкий всплеск исследовательских работ по альтернативным процессам конверсии углеводородных газов, а компания Dow Chemical в прошедшем году учредила грант на сумму свыше 6 млн долларов в области исследования процессов конверсии метана в базовые химические продукты, в том числе этилен и пропилен. Причем заранее было оговорено, что исключаются предложения, основанные на получении синтез-газа. Собрав более 100 предложений различных научных школ со всего мира, Dow Chemical оценила состояние работ в данной области и оптимизировала направление собственных исследований.

Не исключено, что арсенал разработок по химической переработке природного газа и НПГ пополнится новыми исследованиями российских ученых. ■