

MXTO vs. MTO



Российские разработчики апробировали одностадийную технологию получения этилена из природного газа

Юрий Трегер, генеральный директор научно-исследовательского инженерного центра «Синтез», профессор, д. т. н.

Этилен — важнейший продукт, который является сырьем для получения многих продуктов, используемых практически во всех отраслях. Мировые мощности по его получению достигли 170 млн тонн в год — это самое производимое органическое вещество в мире.

Экономически развитые страны стремятся наращивать эти мощности. Так, США производят около 36 млн тонн в год, в России же производство этилена составляет около 3 млн тонн. Так, основной причиной, по которой крупные предприятия нефтехимического комплекса России не могут наращивать производство и углублять переработку, является дефицит этилена, обусловленный дефицитом газового сырья для его выпуска.

Ситуация на российском рынке этилена за последние несколько лет характеризуется существенным дисбалансом производственных и перерабатывающих мощностей. По оценкам экспертов, производство пластмасс росло быстрее примерно в два раза по сравнению с выпуском этилена.

Разворот на газохимию

Тенденции возрастания стоимости добычи нефти в РФ, рост потребно-

сти страны в моторном топливе и выгодная экспортная конъюнктура на рынке топлива — основного продукта нефтепереработки, также ограничивают сырьевую базу для химической продукции из углеводородов, в том числе и полимеров.

К тому же, этилен из нефтяного сырья имеет такую цену, что поливинилхлорид, который из него производят, по себестоимости становится выше, чем импортируемый из Германии.

Сокращение традиционной нефтяной сырьевой базы приводит к необходимости искать альтернативные источники углеводородов. Между тем, Россия обладает практически неограниченными запасами природного газа — не менее трети мировых запасов. Природный газ и его основной компонент метан в РФ в основном сжигается, используется как энергоресурс в топливно-энергетическом комплексе.

Сегодня, как никогда, остро стоит вопрос экономически эффективного использования природного газа путем его глубокой переработки через этилен в химическую продукцию — в первую очередь в полимеры.

В США этилен производят из природного газа, но из этана, уровень содержания которого в природном газе не превышает 5%.

Наиболее перспективным альтер-

нативным сырьем для производства этилена, по мнению большинства экспертов, является метан.

Производство этилена из метана, а не из нефти, решило бы много проблем с производством последующей продукции, которая так важна для промышленности.

О проектировании мощностей по получению этилена из метана заявили на рубеже 2018 года Башкортостан и «Лукойл».

Пути переработки

Существует несколько путей получения олефинов (этилена и пропилена) из метана.

Наиболее предпочтительно получать этилен из природного газа по реакции окислительной конденсации, или димеризации, метана (рис. 1).

$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
В данном процессе требуемый продукт получается непосредственно из метана. Однако до настоящего времени не удалось подобрать технологические параметры, обеспечивающие возможность промышленного использования реакции с высокой степенью выхода конечных продуктов.

На сегодня подходы к созданию промышленной технологии превращения природного газа (его основного компо-

нента — метана) в этилен основаны на процессах:

- каталитического пиролиза метанола/диметилового эфира, полученного через синтез-газ;
- получение этилена из хлористого метила, полученного из метана.

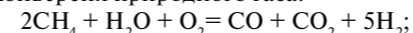
Эти процессы получения низших олефинов из природного газа осуществляются более чем в одну стадию. В этих случаях на первой стадии метан превращается в метанол и/или диметиловый эфир или в хлористый метил.

Основной всех освоенных промышленностью методов переработки природного газа через промежуточное образование метанола является процесс паровой, углекислотной или кислородной конверсии метана (methanoltoolefins — MTO).

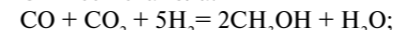
Производство метанола является одним из самых широко освоенных и крупнотоннажных производств в современной химической технологии. 60–70% от общих затрат на производство метанола составляют затраты на получение из природного газа синтез-газа.

Цепочка превращения природного газа в этилен через метанол выглядит следующим образом.

Паровая и/или парокислородная конверсия природного газа:



Синтез метанола:



Превращение метанола в олефины: $n\text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{другие углеводороды} + n\text{H}_2\text{O}$.

По литературным данным, процесс получения диметилового эфира (ДМЭ) из метана через синтез-газ и процесс получения легких олефинов из ДМЭ имеют определенные термодинамические и кинетические преимущества перед получением метанола из синтез-газа и превращением метанола в олефины.

Однако превращение метана в олефины через ДМЭ происходит по той же трехстадийной схеме.

MTO-процесс

Технология MTO с высоким выходом этилена и пропилена на силикоалюмофосфатном катализаторе SAPO-34 разработана компанией UOP (США) с опытной проверкой в Норвегии на

О планировании мощностей по получению этилена из метана (MTO-процесс) заявили на рубеже 2018 года Башкортостан и «Лукойл».

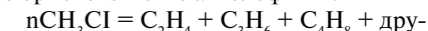
NorskHydro. Если ориентироваться на имеющиеся данные, то выход этилена за один проход метанола составит 48%, пропилена — 33%, бутиленов — 10%. В Бельгии в компании Total создана и в 2009 году запущена в действие опытно-промышленная установка MTO мощностью 10 тонн метанола в сутки по технологии UOP.

Этот процесс в больших масштабах реализован в Китае под названием DMTO-процесс, где «Д» обозначает Даляньский институт. Согласно этому методу, метанол получается из угля, а далее по схеме UOP превращается в этилен и пропилен. По имеющейся информации, к 2014 году в Китае работало 6 производств по переработке метанола общей мощностью по олефинам 3,4 млн тонн, а в ближайшие два года общая мощность по олефинам методом «уголь в олефины» должна превысить 9 млн тонн.

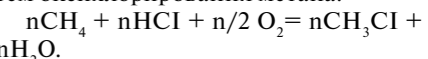
Альтернативный MXTO-процесс

Альтернативой процессу MTO является синтез легких олефинов из хлористого метила (methylchloridtoolefins — MXTO).

Данная технология разработана ООО НИИЦ «Синтез». Процесс пиролиза хлористого метила, получаемого окислительным хлорированием метана, протекает на тех же катализаторах и примерно в тех же условиях, что и для метанола. Цепочка превращения природного газа в олефины через хлористый метил состоит из превращения хлористого метила в олефины:



гие углеводороды + $n\text{HCl}$ и получения хлористого метила путем окислорирования метана:



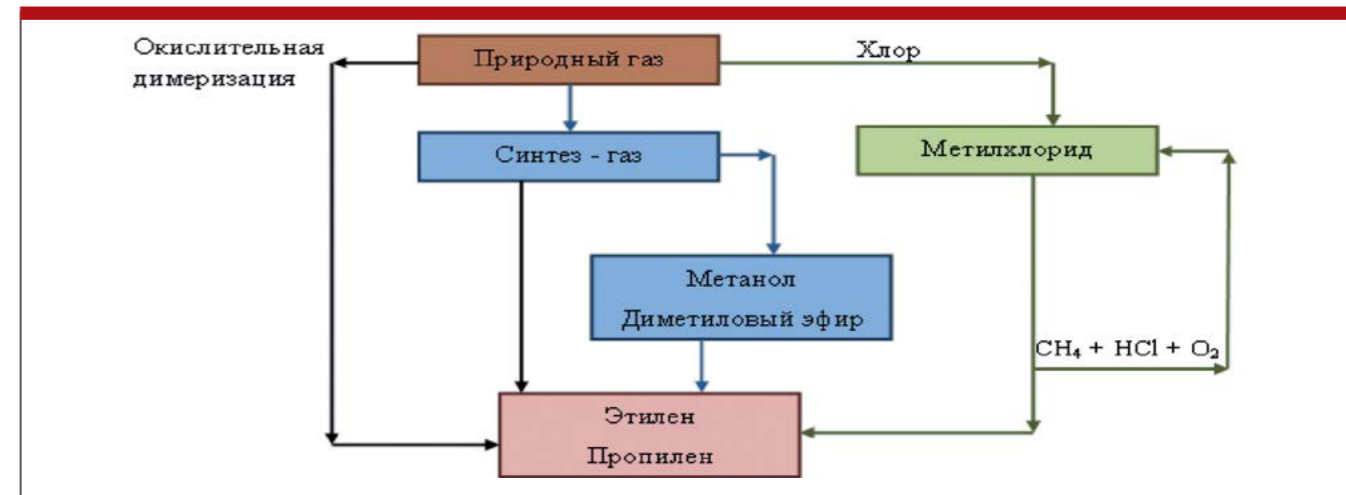
Если хлористый водород, образующийся на стадии пиролиза хлористого метила, возвращать на стадию его получения, то производство будет сбалансированным по хлору (рис. 2).

В реактор 1, представляющий собой цилиндрический аппарат из углеродистой стали, футерованный изнутри кислотостойким кирпичом и снабженный четырьмя полками с помещенным на них катализатором, поступает метан, хлористый водород со стадии пиролиза хлористого метила и рецикл метана, содержащий CH_4 , CO_2 , CO , N_2 и O_2 . Подача кислорода осуществляется отдельно на каждую полку с катализатором. Реакционный газ подвергается охлаждению для конденсации соляной кислоты в колонне 2.

Из куба колонны отводится 20%-я соляная кислота, которая возвращается в реактор.

Выходящий из колонны 2 реакционный газ с помощью охлаждения в конденсаторе 3 отделяется от реакционной

Рис. 1. Пути получения олефинов из природного газа.





В 2017 году Jiangsu Sailboat Petrochemical Company, Ltd. запустила мощност по производству этилена методом МТО по лицензии компании UOP. Годовая объем выпуска составляет 833 000 тонн олефинов в год, что делает его крупнейшей в мире единичной мощностью по процессу МТО.

воды и подается в колонну 4 для конденсации и извлечения хлорметанов. При этом метилхлорид и хлороформ могут выводиться также в качестве товарных продуктов. Несконденсировавшийся и освобожденный от хлорметанов газ, содержащий примерно 70% метана и около 30% N₂, CO, CO₂, возвращается в полочный реактор оксихлорирования 1. Часть рециркулируемого газа сдувается для вывода инертных газов. Выделенный в колонне 4 хлористый

Из реактора 5 выходит реакционная смесь, содержащая этилен, пропилен, бутилены, хлористый водород и непрореагировавший хлористый метил.

Процесс пиролиза проводится в реакторе с псевдоожиженным слоем силикоалюмофосфатного катализатора типа SAPO-34 при температуре около 470°C и давлении 0,2–0,3 МПа. Реакционный газ со стадии пиролиза из реактора 5 подается на стадию 6 — разделения продуктов реакции. При этом

шают на стадию оксихлорирования метана. Таким образом, в процессе не требуется подача хлористого водорода или хлористого метила извне.

Промышленные испытания

Процесс окислительного хлорирования метана длительное время разрабатывался НИИЦ «Синтез» в лабораторных условиях на опытных установках в реакторах различных мощностей и конструкций.

Самая крупная опытно-промышленная установка хлорирования и оксихлорирования метана с двухступенчатым адиабатическим реактором диаметром 800 мм мощностью 1500 тонн в год была создана на Чебоксарском ОАО «Химпром».

Выполненные НИИЦ «Синтез» исследования процесса пиролиза хлористого метила на катализаторе SAPO-34

выделяют также этилен, метановую, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую и бензиновую (C₅+) фракции, а также хлористый метил, направляемый рециклом на стадию пиролиза, и хлористый водород, который возвра-

Метод получения этилена через хлористый метил имеет значительное преимущество по сравнению с МТО-процессом.

метил с небольшим количеством метилхлорида и хлороформа направляется на стадию каталитического пиролиза 5 для получения олефинов. Сюда же поступает рецикл непрореагировавшего хлористого метила из колонны 6.

Таблица 1. Сравнительная характеристика технологических процессов получения олефинов из природного газа.

Процесс	Технология	Разработчик	Преимущества	Недостатки
МТО	Метанол в олефины	UOP (США) Norsk Hydro (Норвегия) Total (Франция)	Отработанность процесса. Возможность сбыта метанола.	Сложность схемы из-за присутствия оксигенатов. Большие кап. вложения на стадии синтез-газа.
DMTO	Диметиловый эфир (DMЭ) в олефины	ИНХС РАН им. А.В.Топчиева; Даляньский институт химической физики (Китай)	Эффективная схема получения DMЭ. Доступный катализатор.	Те же, что и в МТО. Необходимость отработки пиролиза в опытном масштабе.
MXTO	Метилхлорид (MX) в олефины	НИИЦ «Синтез»	Уменьшение числа технологических стадий получения олефинов	Большое количество MX в рецикле. Необходимость отработки реакторного узла в опытном масштабе.

позволили выбрать оптимальные условия для получения максимальной конверсии сырья и максимального выхода этилена и пропилена (температура 420–450°C, давление 0,1–0,3 МПа). Конверсия хлористого метила за один проход при этом составляет 70–80%, селективность по низшим олефинам — 80–85%, селективность по этилену — 45–50%, селективность по пропилену — не менее 35–40%.

Проведенные кинетические исследования показали, что после регенерации воздухом активность катализатора полностью восстанавливается.

Преимущества МХТО-процесса

Метод получения этилена и сопутствующего пропилена из природного газа через промежуточный синтез и переработку хлористого метила имеет значительное преимущество по сравнению с МТО-процессом.

Хлористый метил можно получить из природного газа в одну стадию путем хлорирования или оксихлорирования метана, а метанол лишь двухстадийно, причем в жестких условиях при высоких температурах и давлениях через предварительное превращение природного газа в синтез-газ (таблица 1).

Экономическая выгода

Предварительная технико-экономическая оценка технологии получения олефинов из метилхлорида свидетельствует, что удельные капитальные вложения на создание производства этилена пиролизом хлористого метила, полученного из природного

газа, составят около 800 долларов на тонну этилена при мощностии производства 100 тыс. тонн в год по этилену и 77,7 тыс. тонн в год по пропилену.

По оценке фирм UOP и NorskHydro, капитальные вложения в производство олефинов из метанола мощностью 400 тыс. тонн в год по этилену и 400 тыс. тонн в год по пропилену составляют

обходимостью отделения и утилизации высококипящих фракций.

Расчетная себестоимость продукции по этилену составит около 16,5 тыс. рублей на тонну.

При реализации данного проекта мощностью 100 тыс. тонн в год по этилену годовая чистая прибыль при цене 1 тонны этилена из нефтяного сырья

При строительстве производства по новой технологии вложения составят 800 \$ на тонну этилена, в то время как МТО-процесс UOP и NorskHydro требует инвестиций 1000 \$ на тонну этилена.

425 млн долларов, то есть удельные капитальные вложения на создание такого производства превышают 1000 долларов за тонну при расчете на этилен.

Стоимость современных установок по производству этилена из углеводородного сырья колеблется в зависимости от размера единичной мощности, конкретных условий строительства, вида используемого сырья.

Удельные капитальные вложения на создание современной этиленовой установки средней мощности 100–200 тыс. тонн в год составляют для установок, использующих в качестве сырья:

- этан — 600–800 долл. за тонну,
- пропан — 700–1000 долл. за тонну,
- нафта — 1000–1300 долл. за тонну,
- смесь нефти и газойля — 1200–1400 долл. за тонну.

Существенное удорожание этиленовых установок, работающих на жидком углеводородном сырье, связано с дополнительными расходами на охрану окружающей среды, вызванными не-

25 000 рублей с НДС составит около 400 млн рублей в год. Срок окупаемости капитальных вложений составит около 6 лет.

В данных показателях не учитывается использование пропилена и других побочных товарных продуктов: пропилен, пропан-бутановая фракция, фракция C₅(бензин), хлорметаны.

Реализация этих продуктов предполагает дополнительную прибыль, размер которой может быть определен в зависимости от инфраструктуры площадки для размещения основного производства.

Таким образом, развитие направления переработки природного газа в олефины с дальнейшим использованием этих продуктов в крупнотоннажных нефтехимических производствах открывает широкую перспективу наращивания мощностей отечественных предприятий по получению дефицитных продуктов и получения дополнительной прибыли.

Рис. 2. Схема процесса получения этилена и пропилена из природного газа через промежуточный синтез и пиролиз хлористого метила.

