

## С е к ц и я 12

# СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

### Подсекция 1.

## УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЕ

### СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

**В. И. Ерофеев, профессор**

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

В настоящее время наряду с нефтью все больший вклад в общий сырьевой баланс многих нефтегазодобывающих стран мира вносят различные виды легкого углеводородного сырья: природный и попутные нефтяные газы, газовые конденсаты, газогидраты, что требует огромных затрат для их добычи и глубокой химической переработки в различные ценные продукты. В настоящее время все больший вклад в общий сырьевой нефтяной баланс многих месторождений вносят тяжелые нефти, что требует огромных затрат не только для их добычи, но и для создания новых высокоэффективных технологий по глубокой переработке различных тяжелых дистиллятов и нефтяных остатков. Тяжелые нефти многих современных месторождений мира, в отличие от ранее добываемых нефтей, обладают повышенной плотностью и высоким содержанием различных полиароматических углеводородов и гетероатомных соединений, особенно сернистых веществ. Переработка таких тяжелых нефтяных дистиллятов и остатков требует широкого и эффективного использования для их переработки и гидрогенизационных процессов: гидрокрекинга, гидроочистки и различных термических гидропроцессов.

На современном этапе нефтегазохимия стала основной частью нефтегазового комплекса, входя составным элементом в структуру крупнейших нефтегазовых компаний мира. В современной мировой нефтегазохимии, существенную роль приобретают такие направления, как создание новых материалов, в том числе и с заданными свойствами, технологий по переработке нефтяных фракций, различных видов легкого углеводородного сырья: природного и попутных нефтяных газов  $C_1$ - $C_4$ , создание новых более эффективных катализаторов и процессов [1-14]. Существенное значение приобретают новые технологии получения этилена, пропилена, изобутена, альфа-олефинов [15-19]. В настоящее время основным методом их получения является пиролиз легких нефтяных фракций. В небольшом количестве олефины получают также при каталитическом крекинге и при дегидрировании парафинов. В России основным сырьем для производства этилена, пропилена и других олефинов являются бензиновые фракции прямой перегонки нефти и низшие алканы  $C_2$ - $C_4$ .

В отличие от многих процессов нефтепереработки современные газохимические технологии – это сложные многостадийные энергоемкие процессы, требующие огромных энергетических и капитальных затрат, что заставляет разработчиков и производителей для снижения издержек производства стремиться к повышению мощности предприятий. Причины этого лежат в фундаментальных (термодинамических, кинетических и других) отличиях процессов нефти и газохимии. Если в основе нефтехимических процессов лежит преимущественно разрыв относительно слабых C-C и C-H связей в длинных углеводородных цепочках различных молекул с целью получения более низкомолекулярных соединений, то основное направление газохимических процессов прямо противоположно: из небольших и очень химически стабильных молекул метана и его ближайших гомологов (этана, пропана и бутанов) необходимо получать более сложные, высокомолекулярные и, как правило, менее стабильные продукты. В связи с этим, если переработка нефти и нефтяных дистиллятов в значительной мере основана на равновесных процессах крекинга, изомеризации, гидрирования и дегидрирования, то производство тех же продуктов в газохимии протекает в условиях, часто контролируемых кинетикой процесса. Если в основе нефтехимических процессов лежит в первую очередь разработка активных и долговечных катализаторов, то в газохимии часто на первом плане стоит достижение необходимой селективности процессов по высокорекреационным целевым продуктам.

Наиболее перспективные технологии в газохимии связаны с вовлечением в переработку попутного и природного газа. Необходимо отметить, что в настоящее время традиционные технологии включают паровую конверсию метана, природного газа в синтез-газ; традиционные технологии получения метанола, формальдегида, уксусной кислоты, альдегидов и др. продуктов. Традиционные технологии синтеза указанных продуктов могут быть частично заменены на новые. Альтернативными технологиями переработки природного и попутного газа могут служить технологии получения углеводородов по Фишеру-Тропшу, переработки метанола в олефины или бензины. В последние годы были предложены новые модифицированные наноструктурированные системы, позволяющие превращать метан в этилен, что привело к активному развитию нескольких технологических решений в данной сфере:

- конверсия метана через синтез-газ в оксигенаты (метанол, диметиловый эфир), а последние с помощью наноструктурированных систем – в олефины и жидкие углеводороды.  
- превращение синтез-газа, полученного из метана в углеводороды или спирты на наноструктурированных катализаторах (реакция Фишера-Тропша).

Данный процесс требует использования высокостабильных и активных катализаторов для получения смеси углеводородов и разработка наноструктурированных катализаторов может позволить увеличить эффективность данного процесса. Технология Фишера-Тропша позволяет получать в зависимости от используемой технологии смеси парафинов с олефинами или линейные парафины нормального строения, переработка которых требует комплексной схемы производства. Реализованные в настоящее время технологии фирм Sasol и Shell недостаточно производительны и требуют существенно больших инвестиций по сравнению с процессами превращения оксигенатов в углеводороды. Технология получения углеводородов из синтез-газа значительно менее производительна, чем процессы получения метанола или диметилового эфира.

Таким образом, в заключение необходимо отметить, что для переработки легкого углеводородного сырья важнейшими признаны технологии, связанные с переработкой природных и попутных нефтяных газов в синтез-газ, с конверсией синтез-газов через метанол в бензины и олефины, конверсией диметилового эфира в бензины и легкий газовый конденсат, получением олефинов из диметилового эфира, получение метанола из синтез-газа в кипящем слое, мембранные технологии разделения и выделения водорода, получение синтез-газа с раздельным окислением – восстановлением, получение этилена из метана окислительной димеризацией.

#### Литература

1. Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Газохимия как ключевое направление развития энергохимических технологий XXI века. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. 47. – № 2. – С. 23 – 32.
2. Барбашин Я.Е., Рябов Ю.В., Восмерилов А.В., Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Ерофеев В.И. Деактивация цеолитных катализаторов в процессах превращения метанола, гексана и бензиновой фракции газового конденсата. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – № 8. – С. 17 – 21.
3. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. – М.: Академия, 2003. – 262 с.
4. Восмерилов А.В., Ерофеев В.И. Исследование каталитической активности Ga – содержащих цеолитов в процессе ароматизации низших алканов. // Журнал прикладной химии. – 1994. – Т. 67. – Вып. 7. – С. 1152 – 1156.
5. Глебова Е.В., Глебов Л.С., Сажина Н.Н. Основы ресурсо-энергосберегающих технологий углеводородного сырья. Изд. 2-е, исправленное и дополненное – М.: ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2005. – 184 с.
6. Ерофеев В.И., Восмерилов А.В., Коробицына Л.Л., Соловьев А.И. Превращение нефтяных газов на модифицированных цеолитных катализаторах // Нефтехимия. – 1990. – Т. 30. – № 4. – С. 496 – 500.
7. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabov Yu.V. Pyrolysis of straight-run Naphtha on ZSM-5 Zeolites modified with alkaline-earth metal cations // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 2. – P. 235 – 237.
8. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Kukharencov O.A. Effect of high-temperature treatment of Pentasils on their acid catalytic properties in conversion of straight-run Naphthas // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – N 11. – P. 1846 – 1849.
9. Erofeev V.I., Adyaeva L.V. Transformations of straight-run Naphthas on Indium-modified pentasils // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 7. – P. 1083 – 1088.
10. Erofeev V.I., Adyaeva L.V., Ryabova N.V. Effect of high-temperature steam treatment of high-silica Zeolites of the ZSM-5 type on their acidity and selectivity of Formation of lower olefins from straight-run Naphthas // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2003. – V. 76. – N 1. – P. 95 – 98.
11. Erofeev V.I., Medvedev A.S., Koval L.M., Khomyakov I.S., Erofeev M.V., Tarasenko V.F. Effect of UV Activation on acid and catalytic properties of zeolite-containing Catalysts in conversion of gas-condensate straight-run Gasolines to high-octane Gasolines // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2011. – V. 84. – N 10 – P. 1760 – 1766.
12. Erofeev V.I., Trofimova A.S., Koval L.M., Ryabov Yu.V. Acidity and catalytic properties of Cu-ZSM-5 in conversion of lower alkanes // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – V. 73. – N 12. – P. 2057 – 2061.
13. Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Antonova N.V., Vosmerikov A.V., Erofeev V.I. Physicochemical and catalytic properties of iron-containing Zeolites // Russian Journal of Physical Chemistry. – 1997. – V. 71. – N 1. – P. 54 – 57.
14. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
15. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Польшгалов Ю.И., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. – 2004. – № 3-4. – С. 83 – 87.
16. Ryabov Yu.V., Erofeev V.I. Carbonization of high-silica Zeolites during the conversion of methanol to hydrocarbons // Russian Chemical Bulletin. – 1986. – V. 35. – N 9. – P. 1785 – 1789.
17. Tretyakov V.F., Lermontov A.S., Makarfi Yu.I., Yakimova M.S., Frantsuzova N.A., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Motor Fuels from Bioethanol // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2008. – V. 44. – N 6. – P. 409 – 414.
18. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals. // Rus. J. of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537–S540.
19. Трофимова А.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.
20. Erofeev V.I., Khomyakhov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane Gasoline from straight-run Gasoline on ZSM-5 modified Zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2014. – V. 48. – N 1. – P. 71 – 76.