

Секция 13

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ОСВОЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ МИНЕРАЛЬНОГО И УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Подсекция 1.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ И ГАЗА

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ НЕФТЕ- И ГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

В.И. Ерофеев, академик РАН, профессор, заслуженный деятель науки РФ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время в связи с сильным истощением действующих месторождений легкой нефти в мире все больший вклад в общий сырьевой нефтяной баланс вносят тяжелые нефти, что требует огромных затрат не только по их добыче, но и 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 гидрогенизационных процессов: гидрокрекинга, гидроочистки и различных термических гидропроцессов.

Также необходимо отметить, что развитие современной мировой нефтепереработки характеризуется постоянным ужесточением экологических требований к качественным и количественным физико-химическим и эксплуатационным характеристикам моторных топлив, выполнение которых требует огромных капитальных и эксплуатационных затрат. В настоящее время развитие нефтепереработки характеризуется повышением спроса на моторные топлива и продукты нефтехимии и одновременным снижением потребления продукции нефтепереработки в энергетическом и промышленном секторах экономики. Экологические и эксплуатационные показатели моторных топлив (товарных автомобильных бензинов и дизельных топлив) в странах Европейского Союза (близкие экологические и эксплуатационные показатели имеют моторные топлива и в других высокоразвитых странах мира) представлены в таблице.

Таблица

Требования к моторным топливам по стандартам ЕС

Показатель	Евро-3	Евро-4	Евро-5
Автомобильные бензины			
Октановое число по исследовательскому методу, не менее	95/98	95/98	95/98
Суммарное содержание аренов, %, не более	35	30	30
в т. ч. бензола	1	1	1
Содержание серы, ppm, не более	150	50	10
Дизельные топлива			
Цетановое число, не менее	51	51	54(58)
Содержание серы, ppm, не более	350	50	10
Плотность при 15°C, кг/м ³	820-845	820-845	820-830
Фракционный состав (95 %), °C, не выше	360	360	340-350
Содержание полициклической ароматики, % об., не более	11	11	(2)

В связи с этим для современного производства моторных топлив требуется использование новых высокоэффективных процессов:

- алкилирование изобутана олефинами;

- изомеризация фракции углеводородов n-C5-C6;
- совершенствование и модернизация процесса риформинга;
- процесс конверсии прямогонных бензинов на цеолитсодержащих катализаторах (процесс цеоформинг);
- модернизации процесса гидроочистки;
- гидроизомеризация средних дистиллятов;
- использование процессов гидрокрекинга и крекинга для получения моторных топлив и др.

Эффективное использование всего комплекса новых технологий вторичной переработки различных нефтяных дистиллятов на современных НПЗ позволит получать высококачественные моторные топлива и другие нефтепродукты.

Важной особенностью современной нефти – и газохимии является комплексный подход к переработке нефти и газа с максимальной глубиной переработки и использованием процессов, позволяющих получать продукцию высокой степени переделов. Совершенствование технологий процессов переработки различных углеводородных фракций и остатков на современных НПЗ западных стран идет в направлении переработки и облагораживания на установках все более узких фракций нефти, что позволяет значительно улучшать качественные показатели товарных продуктов за счет использования более эффективных и селективных катализаторов. Общемировой тенденцией является рост потребления транспортных топлив при одновременном снижении потребления нефтепродуктов в энергетическом и промышленном секторах, т.е. модернизация передовых НПЗ западных стран направлена на разработку новых процессов, улучшающих качество товарных нефтепродуктов и обеспечивающих переработку тяжелых гудроновых фракций и нефтяных остатков в ценные товарные нефтепродукты [1-4].

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 нефте- и газохимии. Если в основе нефтехимических процессов лежит преимущественно разрыв относительно слабых С-С и С-Н 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 высокорекционным целевым продуктам.

В настоящее время рост цен на нефтяное сырье и развитие все более эффективных технологий получения оксигенатов и углеводородов из синтез-газа привело к развитию ряда процессов по превращению природного и попутного газа в сырье для нефтехимии (олефины) и моторные топлива. Снижение стоимости оксигенатов, появление на рынке готовых технологий такого типа в западных странах позволяет говорить о постепенном развитии этого направления газохимии и прогнозировать реализацию указанных процессов в течение ближайших 10 лет.

Важнейшее значение в качестве базовых продуктов нефте- и газохимии имеют низшие олефины: этилен, пропилен, бутен, изо-бутилен, пентены. В настоящее время основным процессом их получения является пиролиз легких нефтяных фракций. В небольшом количестве олефины получают также при каталитическом крекинге и при дегидрировании газообразных алканов. В России основным сырьем для производства этилена, пропилена и других олефинов являются прямогонные бензиновые фракции нефти; за рубежом — углеводородные газы (этан, пропан), нефтяные фракции, причем установки комбинированы для работы на различных видах сырья. В рамках развития российской нефте- и газохимии предполагается увеличение доли сжиженных углеводородных газов С1-С4 в качестве сырья. При этом важными оказываются процессы дегидрирования этана и пропана в этилен и пропилен. Мировой спрос на низшие олефины С2-С4 будет расти быстрыми темпами и в ближайшее десятилетие практически удвоится.

В настоящее время нефтегазохимия стала основной частью нефтегазового комплекса, входя составным элементом в структуру крупнейших нефтегазовых компаний мира. Нефтегазохимические сектора многих нефтегазовых компаний играют существенную роль в функционировании этих компаний. По показателям развития нефтехимических секторов можно судить о степени диверсифицированности компаний, их устойчивости. В суммарном производстве крупнейших мировых нефтегазовых компаний, таких как British Petroleum, Royal Dutch Shell, Exxon Mobil, Total, Chevron-Техасо, Conoco Phillips и ряда других доля продуктов нефтегазохимического сектора достигает 10 % и более. В современной мировой нефте- и газохимии не менее половины всей выпускаемой продукции (начиная от исходных полупродуктов, включая нефтегазохимикаты и такие конечные продукты, как пластмассы, синтетические смолы, синтетические каучуки, химические волокна) производится нефтегазовыми компаниями. Стратегия развития многих нефтехимических комплексов развитых стран основана на переходе на выпуск все более высокотехнологичной, дорогой продукции. Все более широко применяются технологии «всеядные» по сырью, что позволяет наряду с квалифицированным сырьем использовать побочную продукцию и отходы других отраслей. Существенную роль приобретают такие

направления, как создание новых материалов, в том числе и с заданными свойствами, технологий по переработке алканов, создание новых все более совершенных катализаторов и др. При сохранении темпов роста крупнотоннажных нефтехимических продуктов массового использования ускоренными темпами растет производство относительно малотоннажной, но дорогостоящей высокофункциональной продукции специального назначения.

Важной особенностью современной нефте- и газохимии является переход от «грязных», загрязняющих окружающую среду технологических процессов к технологиям, соответствующим принципам «зеленой химии» и энергосбережения. Такой процесс сопровождается перестройкой технологической базы, внедрением ресурсо-, энерго- и трудосберегающих экологически чистых процессов. Проблема охраны окружающей среды приобретает в настоящее время решающее значение в мировом нефтегазохимическом комплексе. При строительстве нефтегазохимических установок, как минимум, 5-10 % капиталовложений приходится на объекты по охране окружающей среды. Ужесточение экологических норм, в частности введение европейского регламента REACH, будет стимулировать переход компаний на высокоэффективные экологически безопасные технологии. Ужесточение экологических требований к качеству моторных топлив предполагает значительные инвестиции в строительство новых вторичных процессов, улучшающих экологические характеристики продукции действующих заводов. Экологический подход при обосновании проектов нефтегазохимических производств и эксплуатации установок становится необходимым и одним из основных для многих нефтегазохимических компаний.

В связи с тем, что Россия обладает громадными ресурсами нефтяного и газообразного углеводородного сырья, квалифицированными кадрами, одним из наиболее предпочтительных направлений развития отечественной нефте- и газохимии является активное вовлечение в переработку ценных компонентов природного (богатого этаном) и попутного нефтяного газа, создание на базе этих ресурсов нефте- и газохимических комплексов по переработке различных нефтегазохимических продуктов [5-14]. В настоящее время по объемам переработки нефти Россия находится на третьем месте в мире, уступая США и Китаю. Лидерами по объему переработки нефти в России на сегодняшний день являются нефтяные компании ОАО «Роснефть» и ОАО «ЛУКОЙЛ», от 20 до 30 млн. т. в год нефти перерабатывают ОАО «ТНК-ВР», ОАО «Газпром нефть», ООО «Сургутнефтегаз», ОАО «Система-Инвест», технический уровень значительной части заводов не соответствует передовому мировому уровню и характеризуется:

- низким уровнем переработки нефти в более ценные продукты. Средний показатель глубины переработки нефти на НПЗ России составляет 70-75 %. При этом по 11 предприятиям глубина переработки составляет менее 65 % и только на шести НПЗ превышает 80 %, приближаясь к уровню современных зарубежных НПЗ (от 85 до 95 %);

- низкой долей деструктивных процессов (каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование) в технологической схеме переработки нефти и низкой долей облагораживающих процессов. В последние годы в России этот показатель не превышает 13 % от объема первичной переработки нефти (в странах Западной Европы, соответственно, от 30 % до 50 % и выше). Это влечет за собой низкий выход суммы светлых нефтепродуктов на российских НПЗ (не более 50 %), по сравнению с передовыми НПЗ западных стран (не менее 75 %), что обусловлено отсутствием набора процессов по глубокой переработке нефти, что отличает отечественные заводы от НПЗ США и стран Западной Европы, где выход мазута составляет 5 и 12 %, соответственно. Суммарная мощность установок каталитического крекинга и гидрокрекинга в нашей стране в несколько раз меньше, чем в Европе и США, и лишь суммарные мощности установок по риформингу сопоставимы с европейскими и американскими. Доля деструктивных процессов от установленной мощности приближается лишь к 21%, доля вторичных процессов – 54 %;

- низким уровнем производительности труда (ниже мирового в 3-5 раз);

- значительным физическим и моральным износом оборудования (Из 27 крупных НПЗ, расположенных в России, шесть были пущены в эксплуатацию до войны, еще шесть — построены до 1950 г., восемь – введены в строй до 1960 г., 20 из 27 НПЗ работают по 40-50 лет. Эти данные указывают, что резервы российской нефтепереработки с точки зрения увеличения отбора светлых продуктов с тонны сырья остаются очень значительными и оцениваются на уровне 50 млн. т/год при существующем объеме первичной переработки на уровне 250 млн. т. нефти в год.

В общей стоимости затрат на переработку нефти затраты на топливо и энергию составляют 60-70 %.

Перспективные технологии газохимии и нефтехимии

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. Так, в получении синтез-газа существенно увеличивается роль окислительной конверсии, которая может быть решена как в уже предлагаемых технологиях парциального окисления, так и в технологии получения синтез-газа в реакторах с движущимся слоем катализатора, в которых отсутствует смешение кислорода и природного газа. В синтезе метанола определенное значение может приобрести технология синтеза в кипящем слое. В процессах с участием металлокомплексных катализаторов (карбонилирование, гидроформилирование) существенную роль начинают играть технологии с использованием новых иммобилизованных систем и альтернативных растворителей.

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.

Данное технологическое решение предполагает использование уже хорошо отработанных технологий получения оксигенатов в сочетании с новой технологией – синтеза олефинов. Для реализации последней необходимо создание новых наноструктурированных материалов с оптимальной кислотностью и пористой структурой, которая бы обеспечила устойчивость катализаторов в течении длительного периода времени. Требования к таким материалам определяются характером выбранного процесса: для проведения его в стационарном слое важно сочетание максимальной селективности по олефинам (пропилен, этилен, желательнее более 95%) с длительной устойчивостью к косообразованию. Для процесса в кипящем слое с непрерывной регенерацией катализатора важным является не только высокая конверсия и селективность, но и высокая устойчивость при удалении кокса. Предлагаемые к реализации технологии превращения оксигенатов в бензины позволяют в зависимости от используемого катализатора не только получать существенно лучший по качеству высокооктановый бензин, не содержащий дуrolа; аналог газового конденсата или прямогонного бензина для транспортировки вместе с нефтью. Существенно также, что предлагаемые к реализации технологии обладают преимуществом перед известным процессом фирмы Mobil. Диметиловый эфир содержит в своем составе в два раза больше атомов углерода, чем метанол, что ведет к уменьшению размеров оборудования. Благодаря меньшему тепловыделению и благодаря снижению количества воды в реакционной среде срок службы катализатора ZSM-5, используемого при получении бензина из ДМЭ, больше, чем в Mobil- процессе. Энергозатраты при его осуществлении на ~ 15- 20 % ниже, чем при получении бензина из синтез-газа через метанол. При этом бензин, получаемый из синтез-газа через ДМЭ, имеет столь же высокое качество, как и бензин Mobil- процесса.

В настоящее время ведущие нефтегазовые компании Европы и мира начали широкомасштабные инвестиции в принципиально новое направление производства сырья для нефтехимии - олефинов C2-C4 из природного газа. К настоящему времени эти процессы, разрабатываемые в течение последних 20 лет целым рядом фирм (Mobil Oil Corporation, Exxon Mobil Corporation, UOP, Hydro Norsk и др.), доведены до коммерческого использования и сегодня активно внедряются в промышленность: с 2006 г. крупный завод работает в Нигерии, строительство заводов ведется в Бельгии и Китае, Ближнем Востоке. Методы превращения природного газа в низшие олефины через диметиловый эфир, получаемый дегидратацией метанола, разрабатываются фирмой Lurgi (совместно с MG Technologies AG, Metallgesellschaft AG, Sud-Chemie AG) и компанией Van Dijk Technologies. Процессы получения низших олефинов из природного газа через стадию прямого синтеза диметилового эфира из CO/H₂ разрабатываются японской фирмой JGC Corporation.

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 нанооструктурированных катализаторов может позволить увеличить эффективность данного процесса. Важными техническими решениями в данном случае являются решения по конструкции реакторов – использование сларри, микроканальных реакторов. Возможно решение, связанно с использованием наноструктурированных мембран. Технология Фишера-Тропша позволяет получать в зависимости от используемой технологии смеси парафинов с олефинами или линейные парафины нормального строения (ваксы), 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.

Превращение метана по реакции с кислородом на специальных созданных наноструктурированных катализаторах в этилен.

Данное решение может быть реализовано при использовании особого типа реактора, сводящего к минимуму гомофазные реакции. Также условием реализации данного процесса в промышленности является разработка промышленного метода получения катализатора окисления, который бы позволил достигать максимальной эффективности превращения. Для этого необходимо использование специальных методов, обеспечивающих оптимальную структуру катализатора на наноуровне.

Таким образом, в заключение необходимо отметить, что для газохимии важнейшими признаны технологии, связанные в 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. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
2. 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.
3. Брагинский О.Б., Шлихтер Э.Б. Мировая нефтепереработка: экологическое измерение. – М.: Академия, 2003. – 262 с.
4. Арутюнов В.С., Лapidус А.Л. Газохимия как ключевое направление развития энергохимических технологий XXI века. // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. 47. – № 2. – С. 23 – 32.
5. 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.
6. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Рябов Ю.В. Пиролиз прямогонных бензинов на цеолитах ZSM-5, модифицированных катионами щелочноземельных металлов. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 2. – С. 231 – 234.
7. Рябов Ю.В., Ерофеев В.И. Исследование зауглероживания высококремнеземных цеолитов в процессе превращения метанола в углеводороды. // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1986. – № 9. – С. 1966 – 1970.
8. 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.
9. Ерофеев В.И., Трофимова А.С., Коваль Л.М., Рябов Ю.В. Исследование кислотности и каталитических свойств Cu-ZSM-5 в процессе конверсии низших алканов. // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73. – Вып. 12. – С. 1969 – 1974.
10. Ерофеев В.И., Адяева Л.В., Кухаренко О.А. Влияние высокотемпературной обработки пентасилов на их кислотные и каталитические свойства в процессе превращения прямогонных бензинов. // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74. – Вып. 11. – С. 1791 – 1794.
11. Trofimova A.S., Koval L.M., Erofeev V.I. Synthesis of Lower Olefins from C₃-C₄ Alkanes on ZSM-5 Zeolites Modified with Alkali Metals. // Rus. J. of Physical Chemistry. – 2000. – V. 74. – Suppl. 3. – pp. S537-S540.
12. Трофимова А.С., Ерофеев В.И., Коваль Л.М. Получение низших олефинов из алканов C₃-C₄ на цеолитах ZSM-5, модифицированных литием. // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 6. – С. 1034 – 1037.
13. Ерофеев В.И., Адяева Л.В. Превращение прямогонных бензинов на пентасилах, модифицированных индием. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – Вып. 7. – С. 1116 – 1121.
14. Ерофеев В.И., Медведев А.С., Коваль Л.М., Хомяков И.С., Ерофеев М.В., Тарасенко В.Ф. Влияние УФ активации на кислотные и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов в процессе превращения прямогонных бензинов газового конденсата в высокооктановые бензины. // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – Вып. 10. – С. 1668 – 1674.

INVESTIGATION OF CeO₂-DOPING ON γ -Al₂O₃-SUPPORTED Pt CATALYSTS FOR PARTIAL
 OXIDATION ON ETHANOL TO SYNGAS

P. Almeroth, D. Männel, M. Jahn, W. Reschetilowski

Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems, Dresden, Germany;
 Dresden University of Technology, Dresden, Germany

For partial oxidation (POX) of ethanol, the effect of CeO₂-doping on catalytic performance particularly regarding by-product formation was investigated. Basis of all catalyst systems was a γ -Al₂O₃-supported Pt-catalyst.

γ -Al₂O₃ was chosen as a high surface support despite of its acid properties, which lead to dehydration of ethanol to ethylene. The occurrence of ethylene as a by-product is undesirable in the application of POX as a reforming step in solid oxide fuel cell systems. Coking downstream the catalyst is related to its role as a coke precursor. To neutralize surface acidity of γ -Al₂O₃, metal oxides with basic properties like CeO₂ added in various amount, aimed to study its impact on catalytic performance in connection with properties of the catalytic systems.

The catalysts were prepared by wet-impregnation in form of powder. In catalytic tests particle fraction of 250...315 μ m was used and diluted with quartz granulate of the same particle fraction. Catalytic tests were done in a heated quartz reactor with connected NDIR- and GC-analysis. Input of chemical energy by ethanol was fixed for all catalytic tests at P_{chem} = 120 W.

To figure out optimal reaction parameters, thermodynamic equilibrium calculations of POX of ethanol were done. They showed highest syngas-yields and suppression of coke formation for oxygen-to-carbon-ratios O/C near 1,1 ($\lambda=0,2$) and $\vartheta > 700$ °C. For POX of ethanol, referring to POX of methane, two reaction zones could be expected [1]. In the first zone exothermic total oxidation of ethanol takes place. Endothermic dry and steam reforming proceed in the second zone, using previously formed CO₂ and H₂O. Considering that, process parameters were optimized prior to catalytic tests particularly regarding heat management. The axial disbalance of heat input by POX necessitates heating especially at the end of the reactor to balance temperature over reactor length and to guarantee an axial temperature difference $\Delta\vartheta < 100$ K. The heat input of the installed heating was shown by blank experiments with inert gas flow (Ошибка! Источник ссылки не найден.). As was shown in experiments of one chosen catalyst, its mass influences the axial temperature profile due to occurrence of exothermic reactions at the beginning of the reactor. Dilution ratios of the catalyst were investigated regarding their impact on axial temperature profile (Ошибка! Источник ссылки не