

Новые процессы ИНХС РАН для получения нефтехимического сырья и топлив

Максимов А.Л.

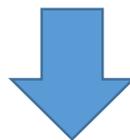
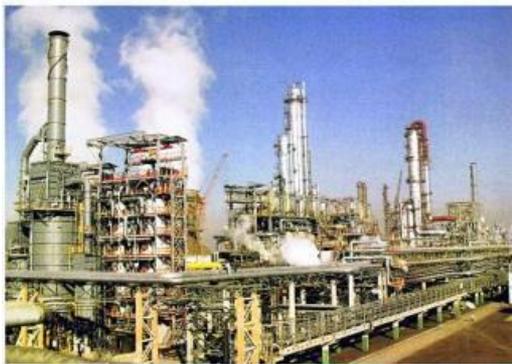
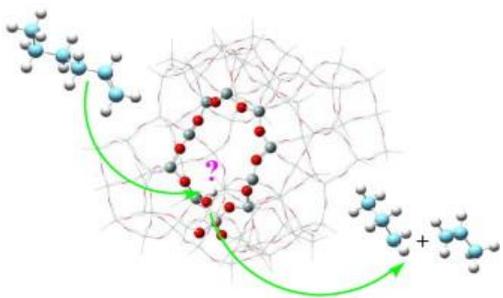
Учреждение Российской академии наук
Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
(ИНХС РАН)

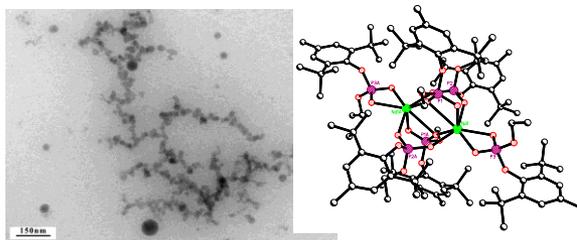
Фундаментальные исследования как основа практической реализации: от понимания основ к внедрению технологий



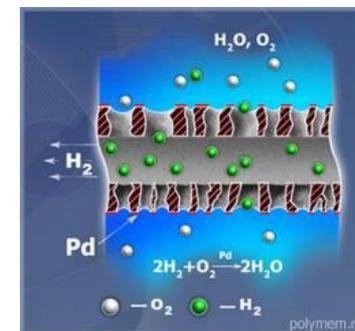
Более 75 лет опыта исследований в области нефтехимии и переработки нефти



Более 50 лет опыта исследований в области синтеза полимеров и полимерных материалов



Более 40 лет опыта исследований в области мембран и мембранных технологи



Новые технологии, разрабатываемые при участии ИНХС РАН

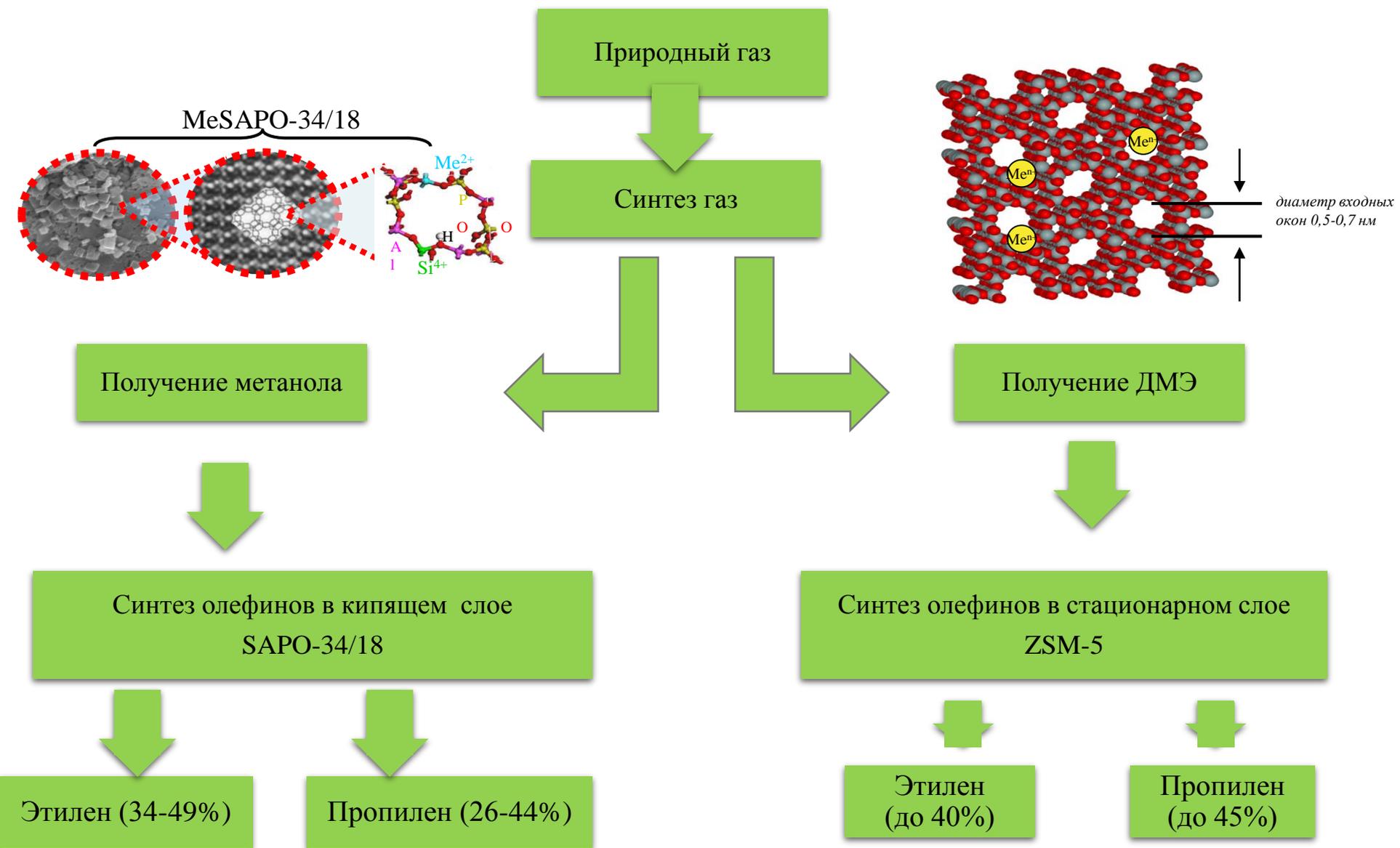
Получение мономеров

- А) получение олефинов (этилена и пропилена) через синтез-газ и оксигенаты с использованием цеолитсодержащих катализаторов различного типа.**
- Б) получение этилена каталитическим окислительным дегидрированием этана в системах с лифт-реактором(chemical looping)**
- В) Получение этилбензола и изопропилбензола**

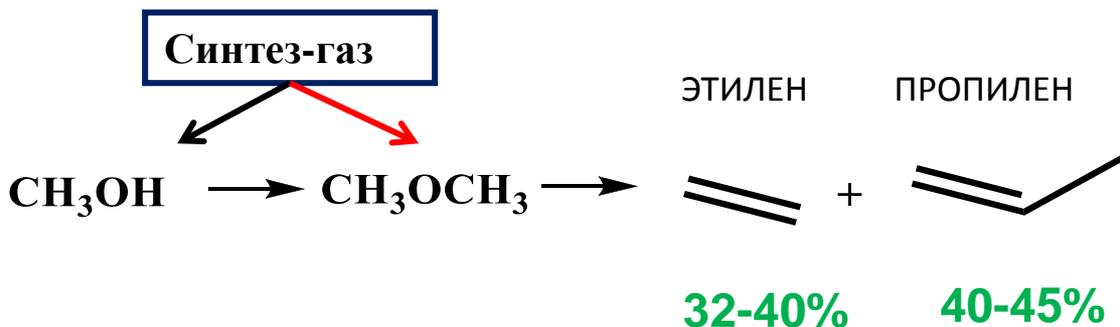
Получение компонентов топлив и сырья для нефтехимии

- А) алкилирование на твердокислотных катализаторах**
- Б) процессы «газ в жидкость»**

Процессы получения олефинов из природного газа



Глубокая переработка природного газа



КРУПНОТОННАЖНЫЕ
ПОЛИМЕРЫ:
ПОЛИЭТИЛЕН
ПОЛИПРОПИЛЕН

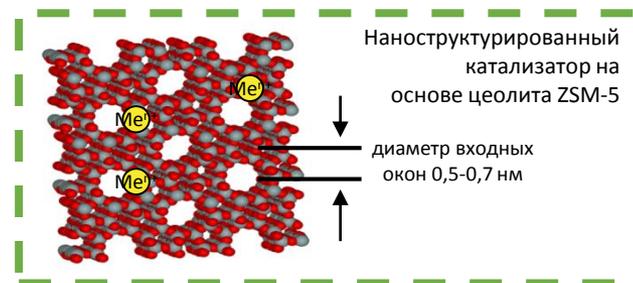


Конверсия 96-100% мас.

Выход низших олефинов 85% мас.

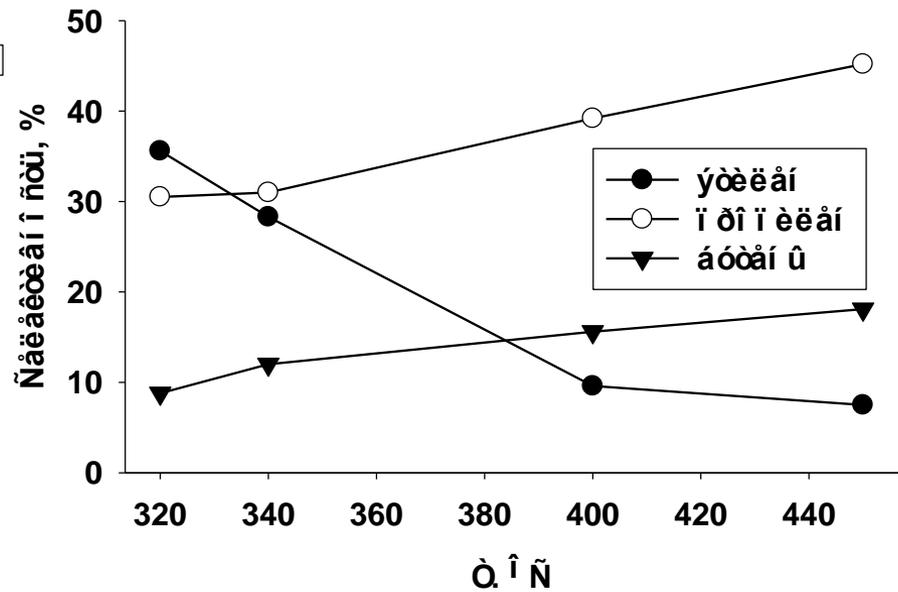
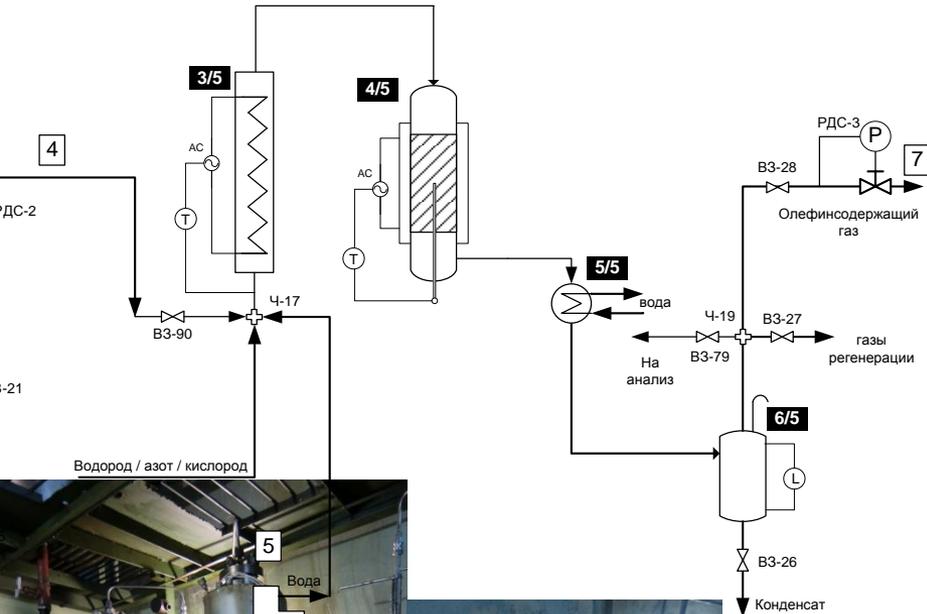
340-360 °С, 1.0 МПа, время работы 250 ч.

1. Отрабатывается процесс на опытных установках мощностью до 1 кг олефинов в час
2. Созданы катализаторы и наработаны опытно-промышленные партии



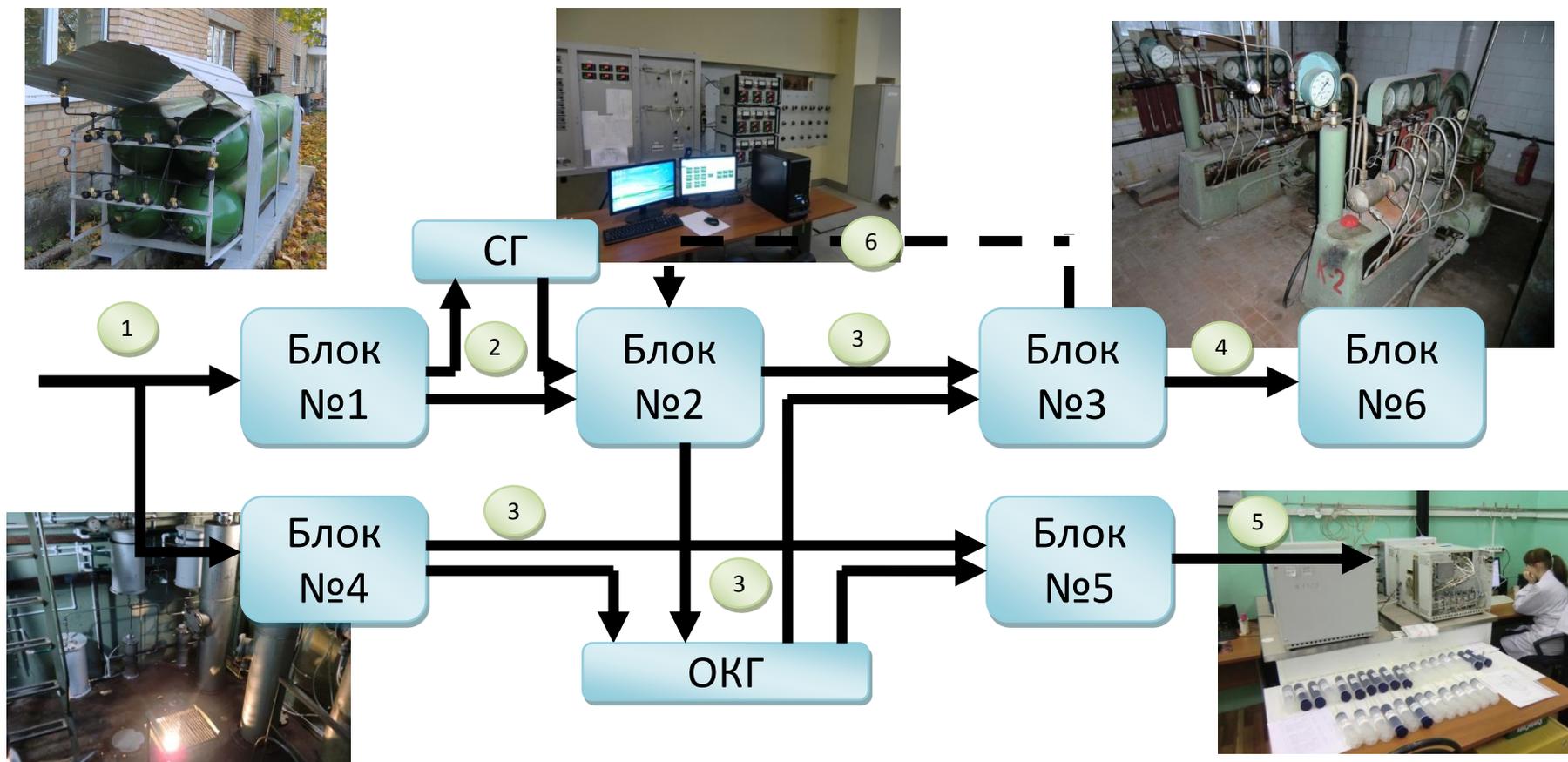
Синтез олефинов

Средняя селективность процесса получения олефинов из СО составила 80% масс.. На 1 тонну олефинов, содержащих 85 % масс. этилена и пропилена требуется 2667 м³ природного газа



Регулирование селективности процесса

МНОГОБЛОЧНАЯ ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОБОРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И БЕНЗИНА ЧЕРЕЗ МЕТАНОЛ И ДМЭ



Блоки №1 – получение синтез-газа; №2 – синтез оксигенатов; №3 – получение бензина; №4 - дегидратация метанола до ДМЭ; №5 - синтез олефинов из оксигенатов; №6 – выделение бензина, очистка продувочных и танковых газов.

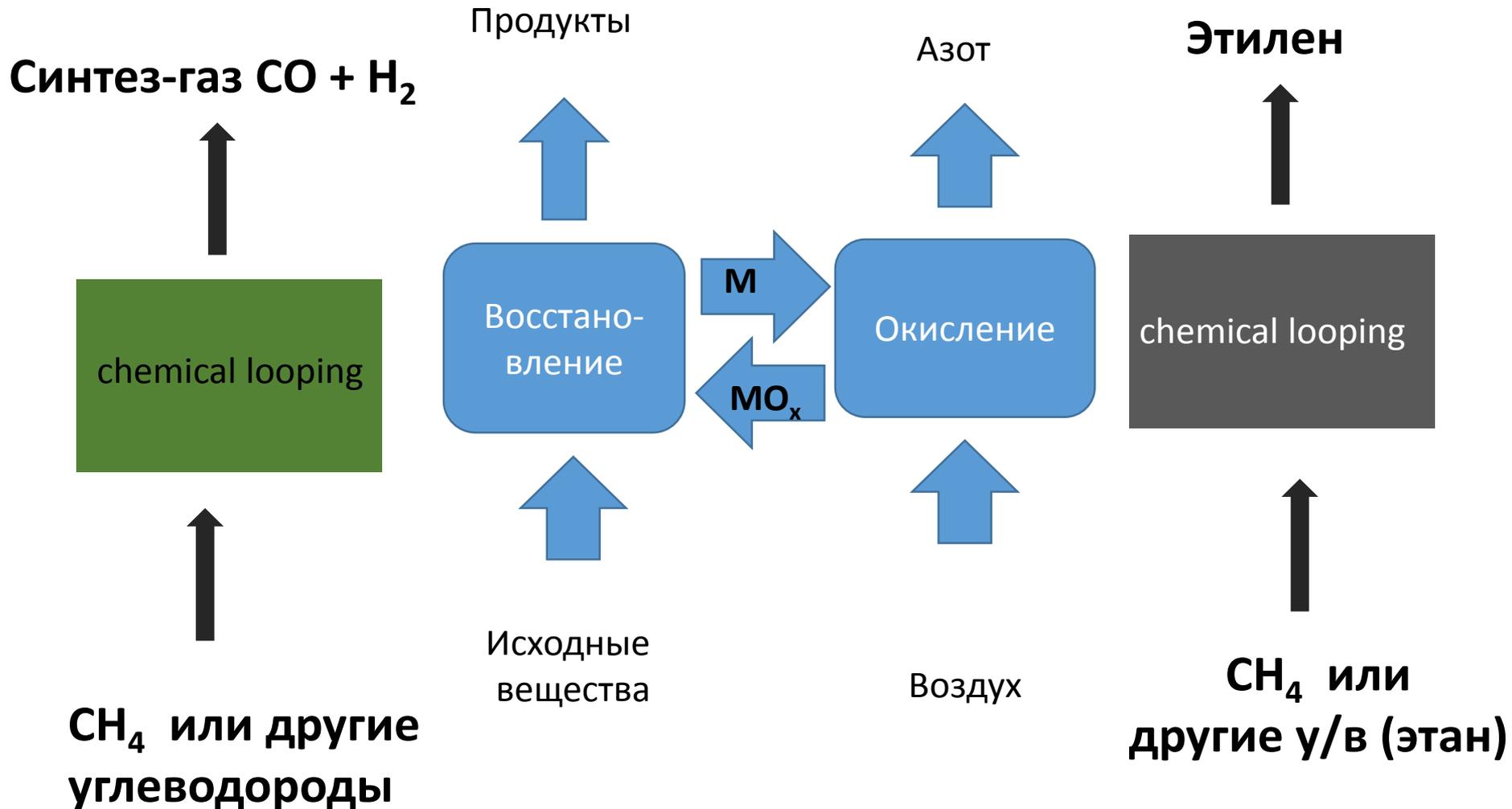
СГ – узел хранения синтез-газа; ОКГ - склад диметилового эфира.

Потоки: 1 – метанол, 2- синтез-газ, 3- оксигенаты, 4-бензин, 5- олефины, 6 - рецикл.

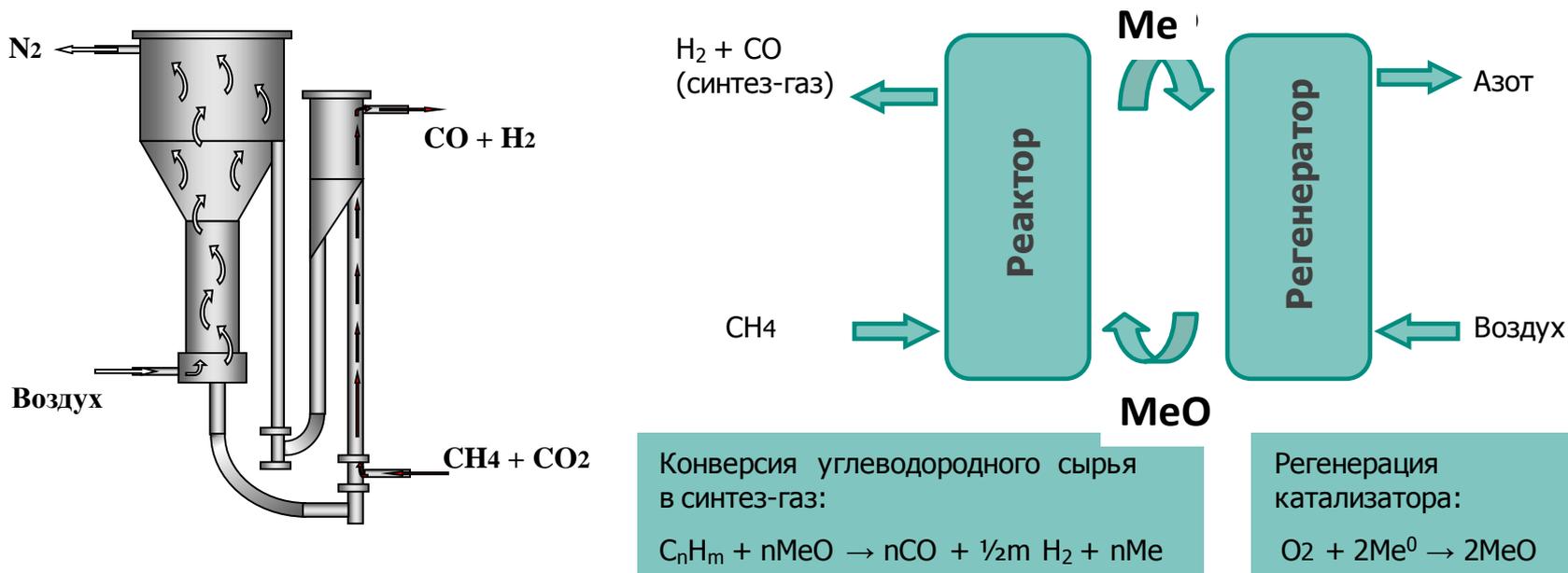
ПРИРОДНЫЙ ГАЗ В ОЛЕФИНЫ

Процесс	Конверсия	Стадия синтеза олефинов			C2-C4 олефины, %	Селективность		Возможные другие продукты
		Катализатор	T, °C	%		C2=	C3=	
Пиролиз	70	-	1000	>99	47	31	17	Бензин 22%
Mobil	50-70	ZSM-5	350-400	47-75	26-56	7-24	20-28	Бензин 25%
UOP/Norsk-hydro	70	SAPO-34	450	До 100	75-90	38-50	32-36	MTБЭ
Lurgi (DME)	70	ZSM-5	430-450	99	>69	0	70	Бензин 26%
Van Dijk (DME)	-	SAPO-34	450	70	49	70	0	-
DME из СГ ИХС	>80	ZSM-5	340-450	95-100	80-88	30-50	20-47	ДМЭ, МТБЭ

Chemical Looping – возможность получения синтез-газа и этилена



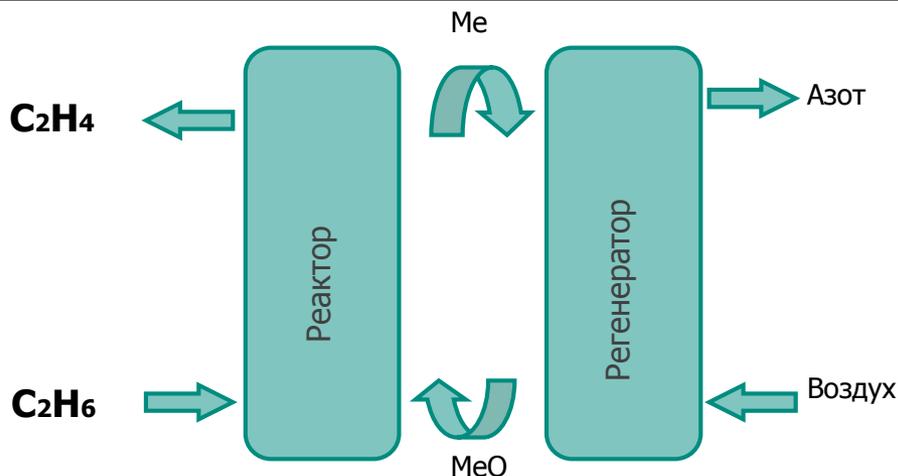
Новая технология получения синтез-газа из природного или попутного нефтяного газа



Преимущества разрабатываемой технологии

- относительно низкий уровень капитальных затрат
- снижение энергозатрат
- использование воздуха в качестве окислителя без разбавления синтез-газа азотом
- исключение образования взрывоопасных смесей углеводороды - кислород
- предотвращение дезактивации катализатора в результате удаления кокса на стадии регенерации
- получение значительных количеств чистого азота

Окислительное дегидрирование этана в этилен с отдельной подачей сырья и окислителя



Конверсия углеводородного сырья в синтез-газ:



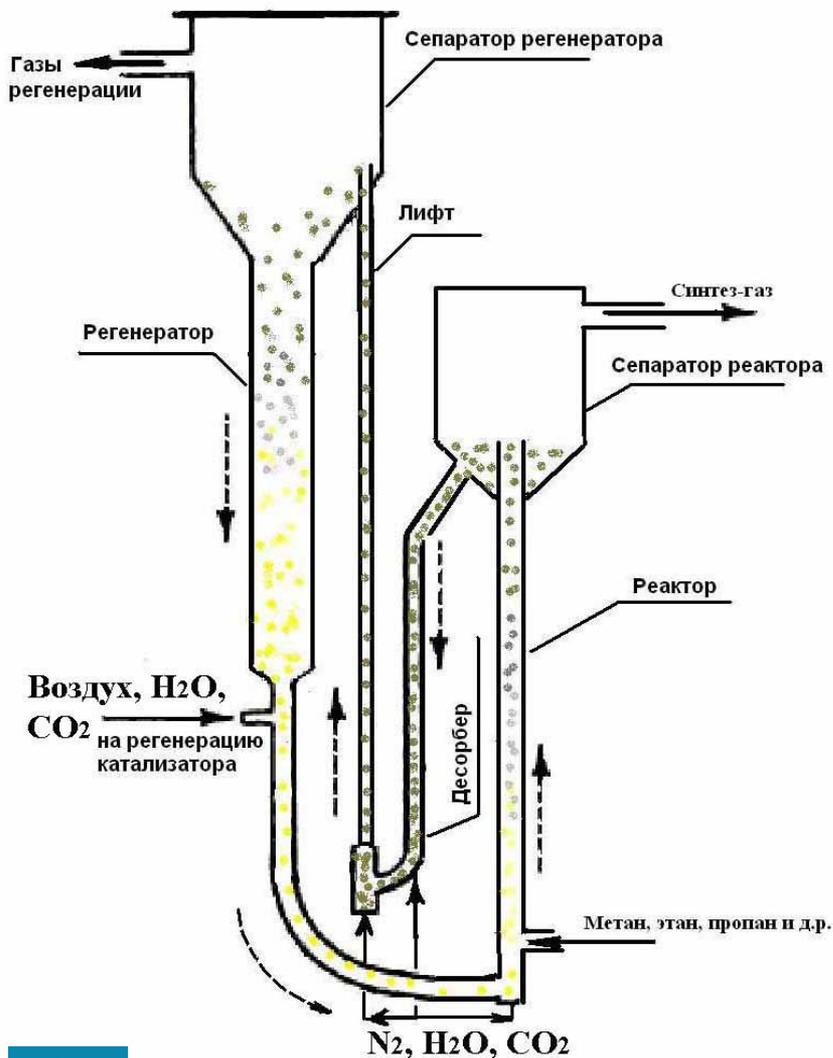
Регенерация катализатора:



Преимущества предлагаемой технологии:

- ♦ Снижение капитальных и эксплуатационных затрат.
- ♦ Изготовление реакционного оборудования из простых марок стали.
- ♦ Высокая взрывобезопасность производства вследствие проведения реакции и регенерации параллельно в разных аппаратах (отдельная подача сырья и окислителя).
- ♦ Использование кислорода воздуха для окисления катализатора при отсутствии балласта в виде азота в этилене.
- ♦ Дополнительное получение технического азота (500–600 н.м³ на 1000 н.м³ этилена).

Показатели технологии окислительного пиролиза с раздельной подачей сырья и окислителя

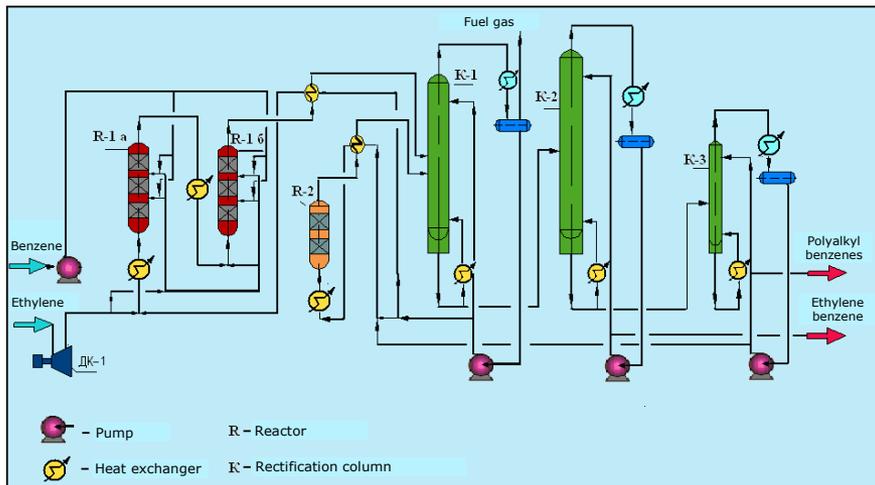


- Соотношение этан/кислород – 2:1 (моль/моль);
- Конверсия этана за проход – 30–60;
- Селективность по этилену – 90–95

Оптимальная и максимальная производственная мощность по технологии (расчетные данные)

- Оптимальная производственная мощность единичной установки – 350 тыс.т./г
- Максимальная производственная мощность единичной установки – 600 тыс.т./г

Технология алкилирование бензола этиленом на гетерогенных катализаторах



Промышленная реализация технологии
На ОАО «Газпром нефтехим Салават»
200 тыс.тон в год (2003 год)

Технология трансалкилирования бензола диэтилбензолами на гетерогенных катализаторах

Эффект от внедрения в 2011 году на ОАО «Газпром нефтехим Салават»:

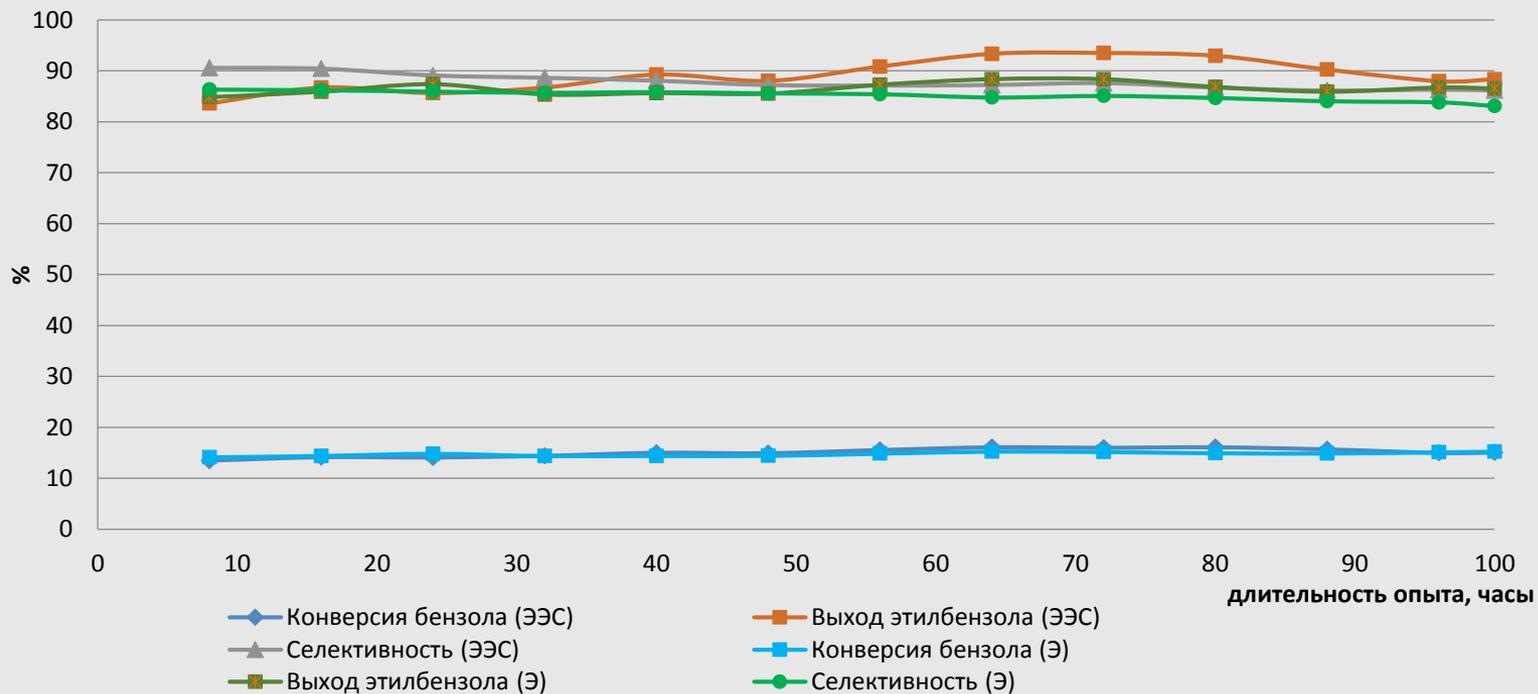
Увеличение выпуска этилбензола на 11500 т/год, что дополнительно приведет к увеличению выпуска стирола на 11000 т/год.

Экономия по энергозатратам по установке «Этилбензол» составит примерно 10%.



Алкилирование бензола смесью этана и этилена (30:70)

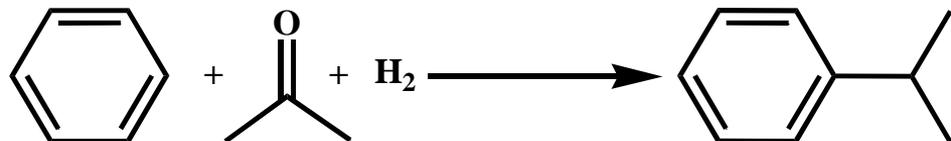
Условия: пилотная установка, температура 390°C, объемная скорость подачи бензола $W = 15 \text{ ч}^{-1}$, давление 2,5 Мпа, мольное отношение в сырье бензол:этилен 7:1, катализатор на основе цеолита ZSM-5.



Показатели реакции алкилирования,%	ЭЭС (смесь этана и этилена, 30:70)	Э (этилен 99,99%)
Конверсия бензола	15,0	14,8
Выход этилбензола от теории	89,0	86,5
Селективность	87,8	85,1

Преимущества: 1) отделение этана от этилена, 2) контроль температуры и большая селективность по этилбензолу.

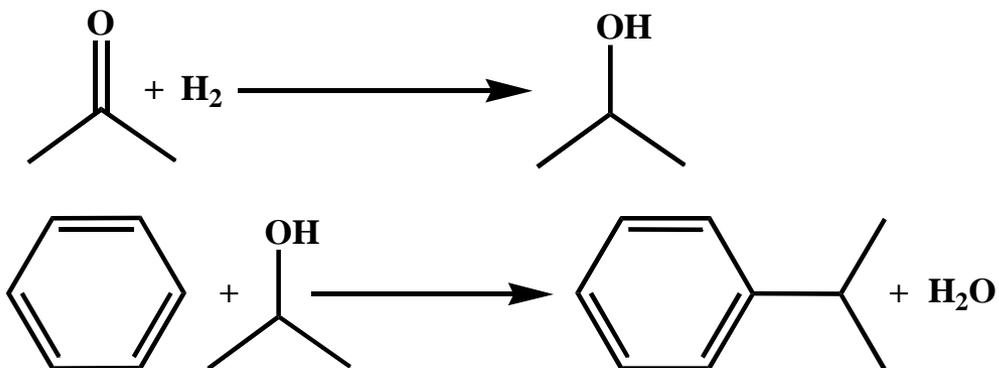
Алкилирование бензола смесью этана и этилена (30:70)



Условия:

30 атм, 150°C, 1,2 г/г·ч,
C₆H₆/C₃H₆O/H₂ = 7/1/13

Основные стадии:

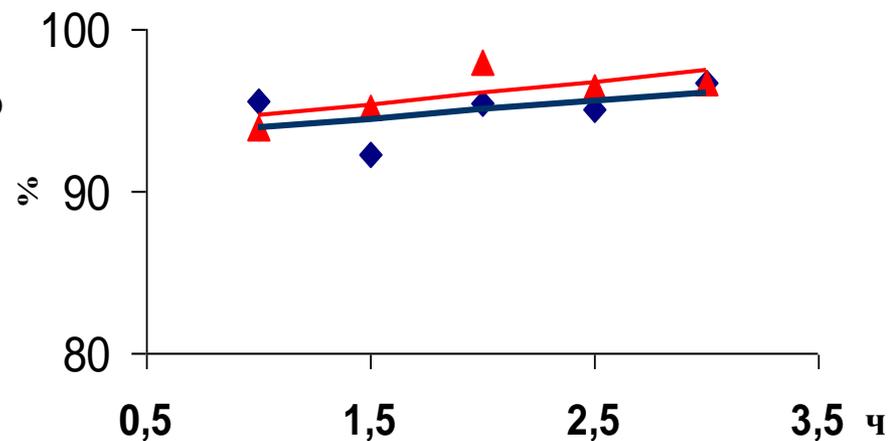


Показатели:

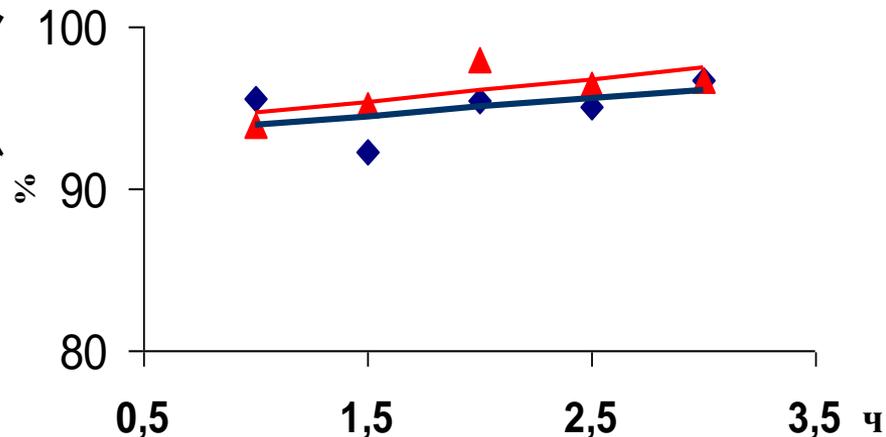
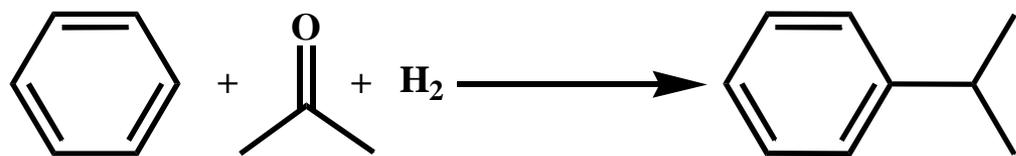
Конверсия ацетона 95%

Селективность по:

- продуктам алкилирования 96%
- кумолу 84%



Каталитический синтез кумола из бензола и ацетона



Условия:

30 атм, 150°C, 1,2 г/г•ч,
С₆H₆/С₃H₆O/H₂ = 7/1/13

Показатели:

Конверсия ацетона 95%

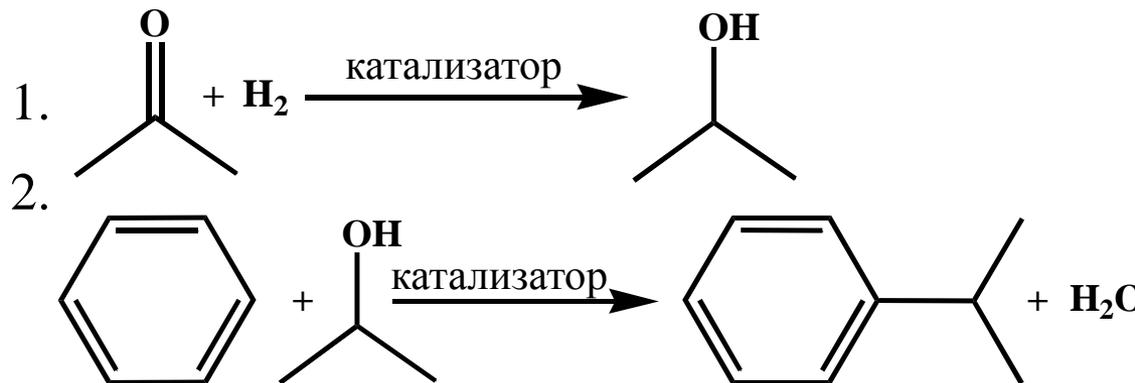
Селективность по

- продуктам алкилирования

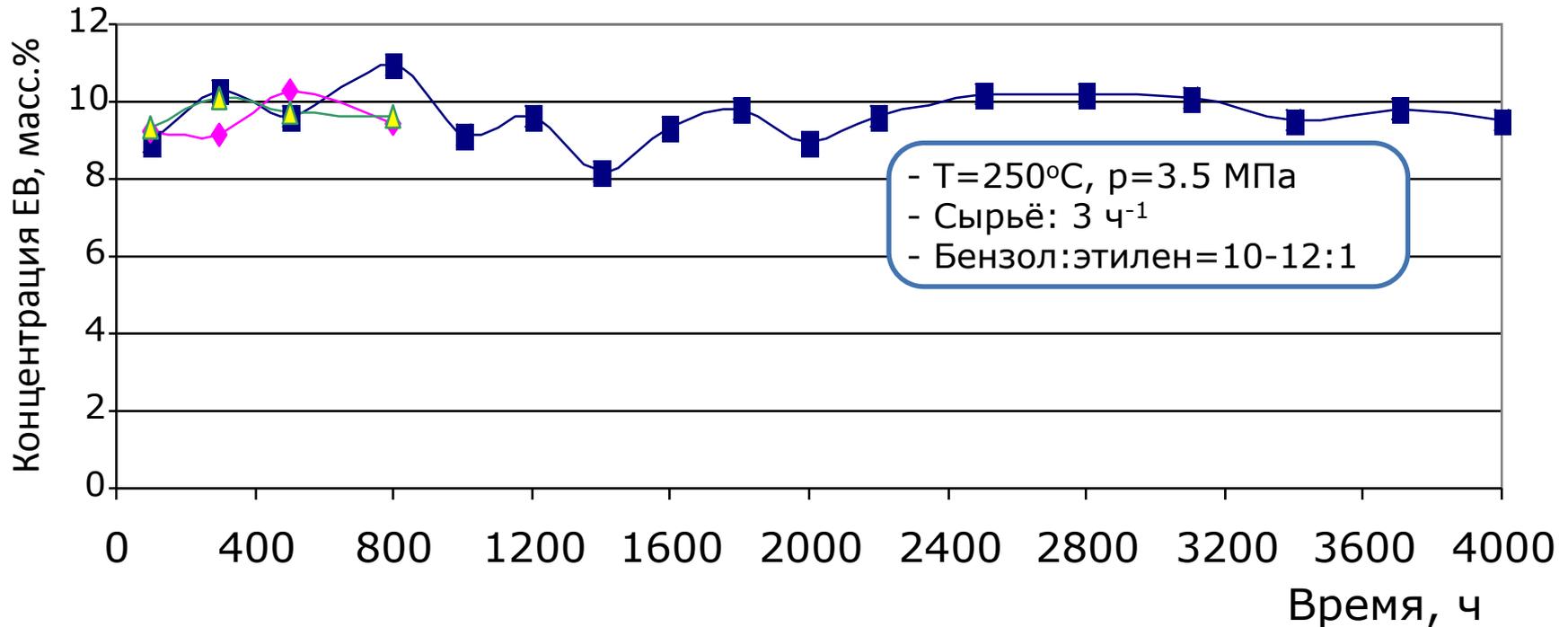
96%

- кумолу 84%

Основные стадии:



Стабильность цеолитных катализаторов



- Пилотная установка
- ▲ Пилотная установка до регенерации
- ◆ Пилотная установка после 10 регенераций

💧 Цеолитные катализаторы демонстрируют повышенную долгосрочную стабильность (вкл. 10 стадий окислительного восстановления).

Изопарафины для бензина

Компоненты	Евро-4	Евро-5
Ароматика	35	25
Изопарафины	39	45
Алкилциклопентаны	3	2
Циклогексан	3	2
<i>n</i> -Парафины	7	6
Олефины	8	10
Оксигенаты	5	10

Изомеризация пентан-гексановой фракции

♦ Октановое число: 86-89
(исследовательский метод)

♦ Ограничения испарения до 50 % точки кипения бензина (не распространяется на весь диапазон кипения)

♦ Отсутствие ароматических и ненасыщенных углеводородов, S- и O-содержащих соединений

Алкилирование изобутана бутиленом

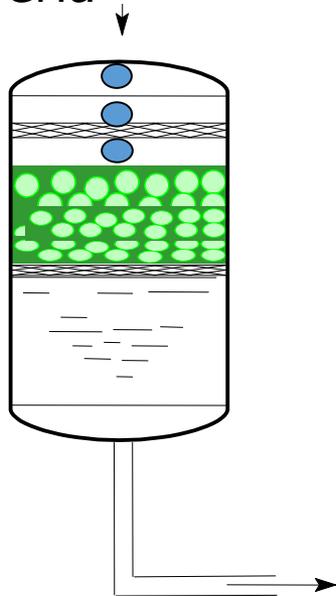
♦ Высокое октановое число: 93-94 (моторный метод), 96-99 (исследовательский метод)

♦ Одинаковые параметры октановых чисел при различной температуре кипения в пределах 40-200°C

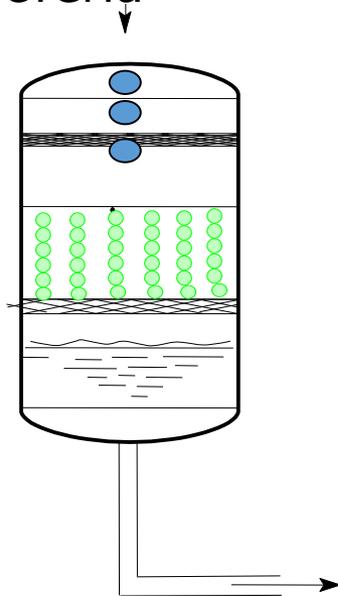
♦ Отсутствие ароматических и ненасыщенных углеводородов, S- и O-содержащих соединений

Производство бензина путём алкилирования: сравнение жидкофазных и «структурированных» ($\Delta=50-100$ нм) систем

Обычная жидкофазная система



«Структурированная» система



Δ - расчётная толщина жидкой плёнки на поверхности катализатора

Преимущества процесса:

НОВОГО

Алкилирование изобутана широким спектром олефинов с использованием высокоактивных цеолитных катализаторов, модифицированных РЗЭ

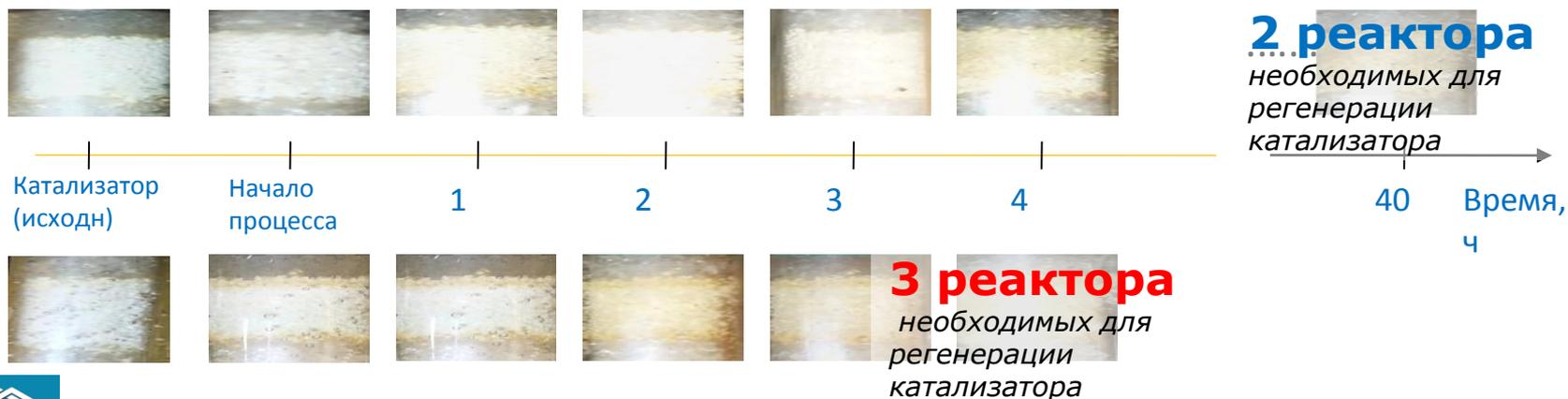
«Алкилирование в структурированном режиме»: особый метод введения парожидкостной смеси в реактор обеспечивает ультратонкий жидкий слой (50-1000 нм) на поверхности гетерогенного катализатора

Химическая

www.ips.ac.ru
реакция

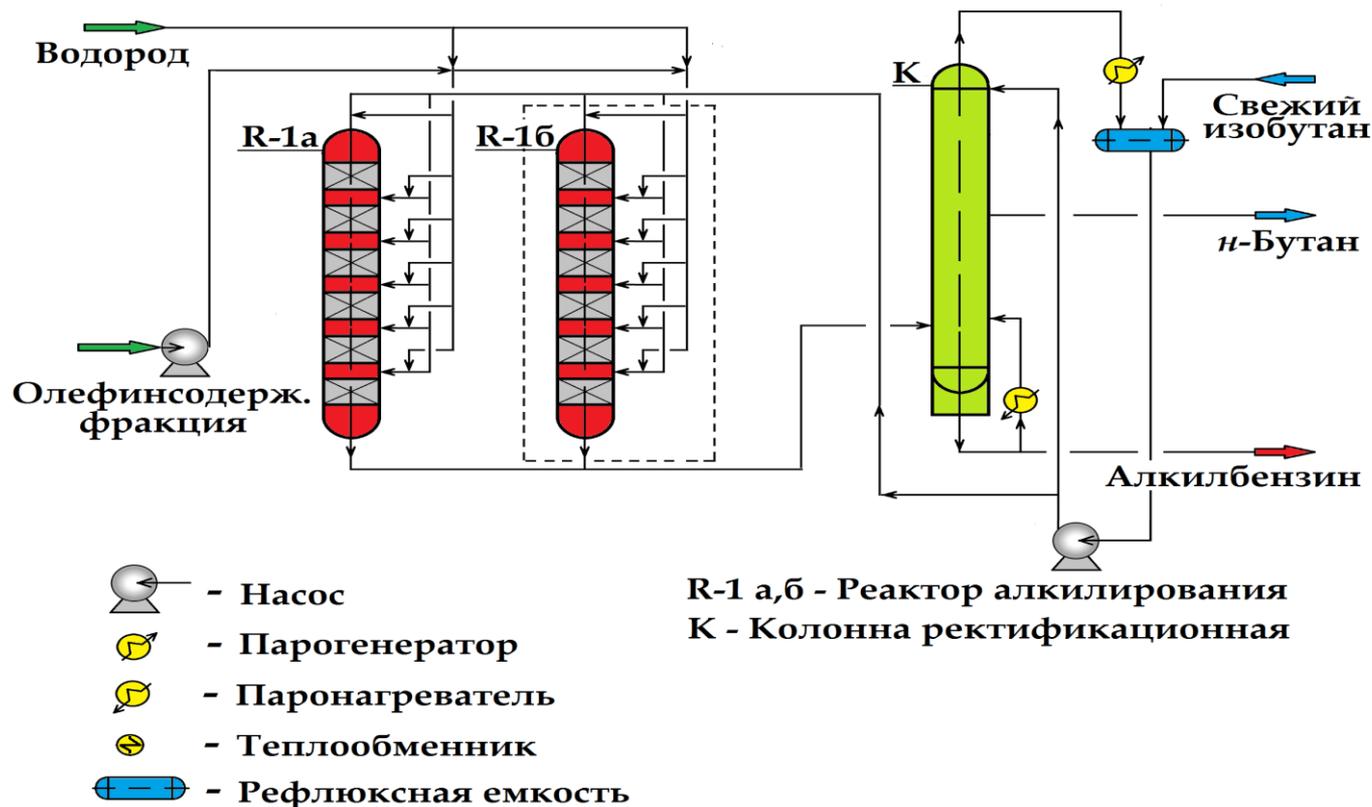
Пилотные испытания: алкилирование изобутана бутенами

Система	Расход сырья, ч ⁻¹	Время непрерывной работы катализатора, ч	Содержание бензина-алкилата, масс. %					ОЧИ
			ΣC_5	ΣC_6	ΣC_7	ΣC_8	ΣC_9	
Жидкофазная система	0.15	5	6.8	5.5	5.0	75.2	7.5	96
«Структурированная» система	0.15	40	1.9	2.4	3.9	87.9	3.9	98



Загрузка катализатора – 1 л

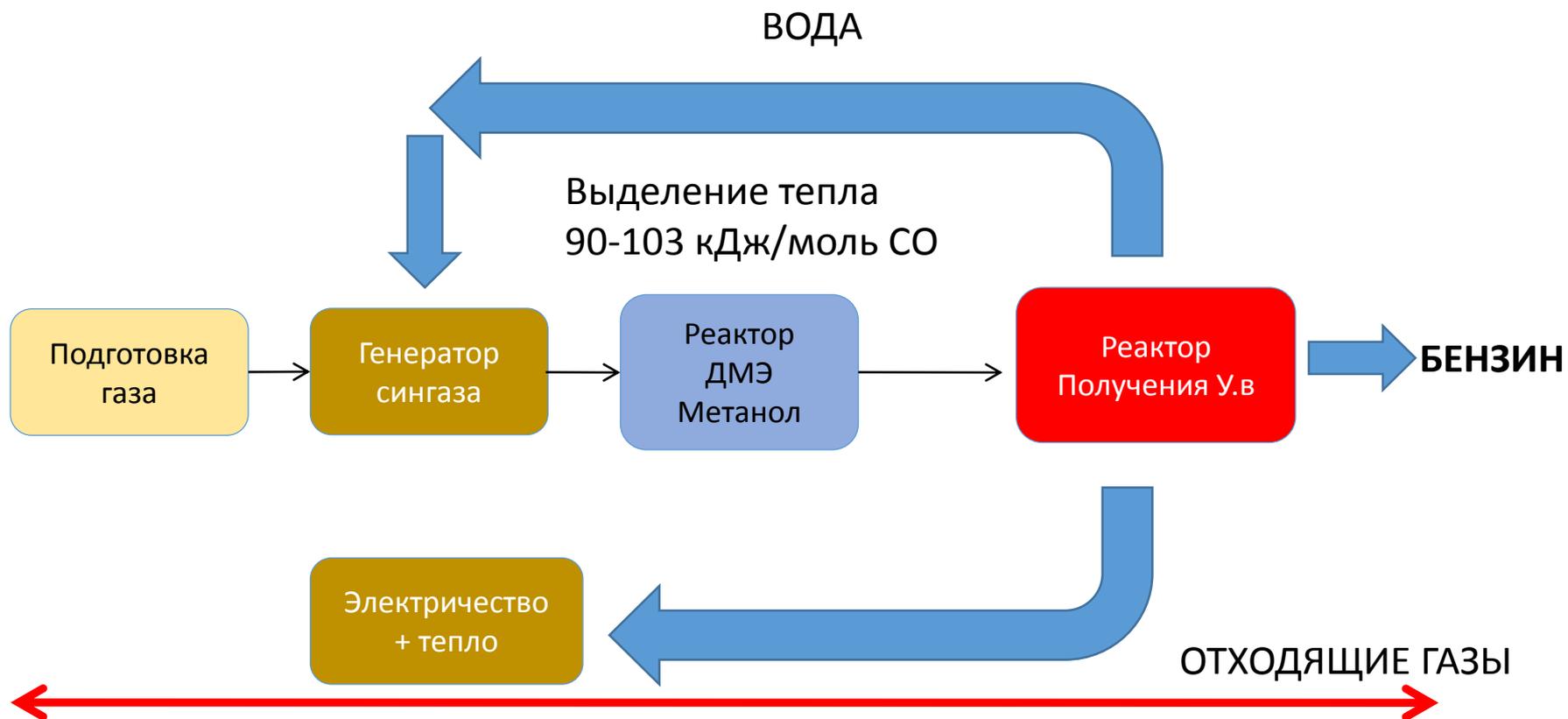
Статус процесса: опытно-демонстрационная установка мощностью 1 т в сутки



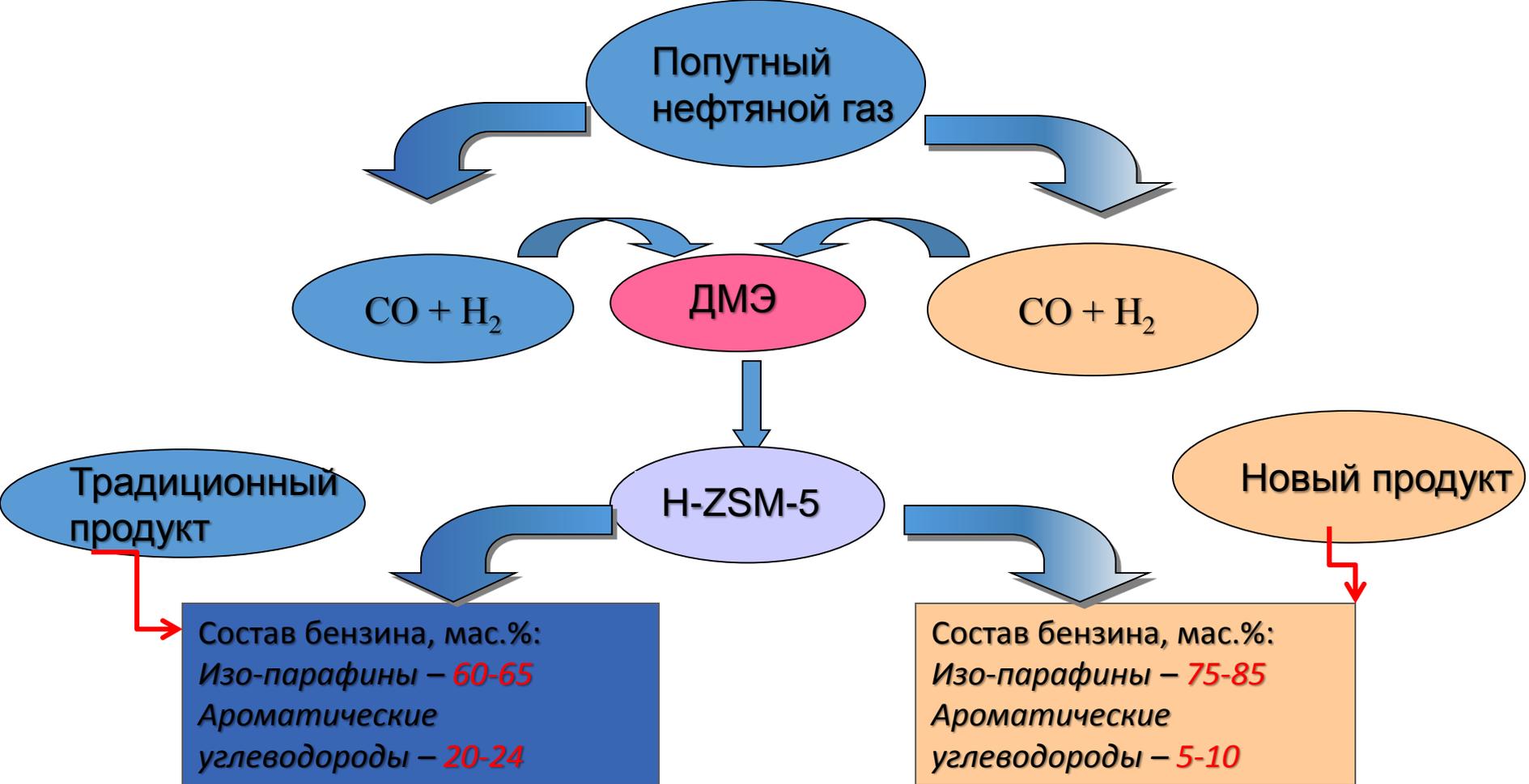
Условия проведения процесса:

Процесс протекает на стационарном слое гетерогенного катализатора при температуре **50-90°C** и давлении **1,5-3,5 МПа**, обеспечивающих жидкофазное состояние изобутана.

Получение бензина/аналога легкого газового конденсата

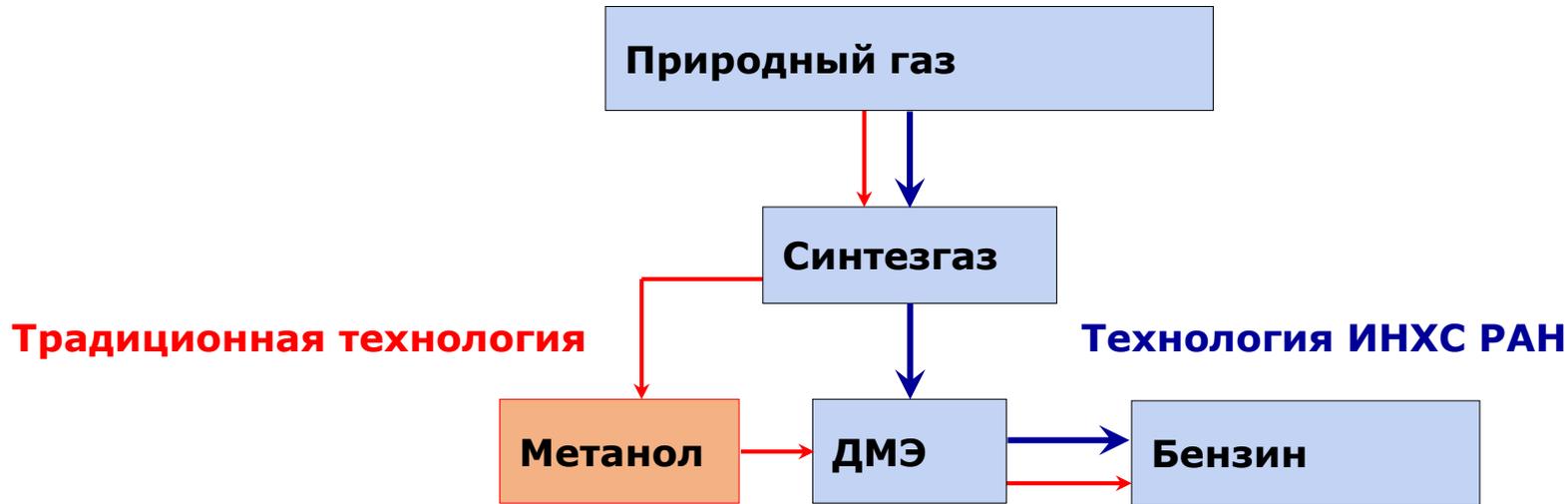


**Из 100 млн. м³ природного газа (300 млн. м³ синтез-газа)
50-55 тыс. т. бензина в год (ОЧ 92/95)**



Катализатор модифицированный H-ZSM-5
Температура 340°C
Давление 5-10 Мпа

Технология GTL: производство бензина



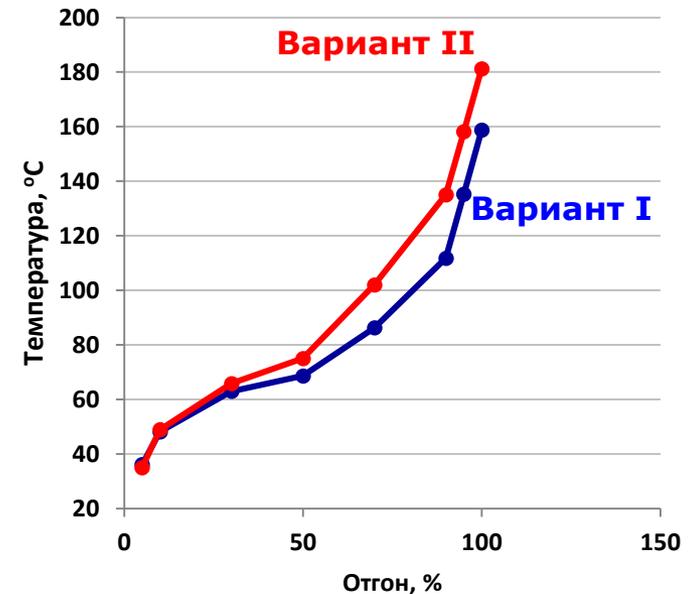
- Из 100 млн.м³ исходного газа может быть получено около 50 000 тон высокооктанового бензина (ОЧИ = 90-92).
- Состав продуктов в расчете на углеводородную часть (%масс.): бензин = 75-80 %; C₁-C₂ = 8-10 %; C₃-C₄ = 10-12 %.
- Срок службы до регенерации: 600-700 ч.
- Отработана технология синтеза катализатора с использованием промышленного оборудования ОАО «Ангарский завод К и ОС» (www.kataliz.ru).

СВОЙСТВА ПРОДУКТА

Групповой состав

Состав	Вариант I: Бензин с низким содержанием ароматики	Вариант II: Бензин с высоким содержанием ароматики
изо-парафины	74.8	59.8
н-парафины	7.0	7.0
цикло- парафины	11.3	5.0
олефины C ₄ -C ₇	0.6	0.9
ароматические соединения (дурол)	(0.6)	(1.1)
ИТОГО:	100.0	100.0

Кривая разгонки стабильного бензина (ASTM D86)



Качество бензина

Характеристика	Вариант I: Бензин с низким содержанием ароматики-газовый конденсат	Вариант II: Бензин с высоким содержанием ароматики	Вариант III: Бензин премиум класса
Бензол, мас. %	<0.5	<1.0	<1.0
ОЧИ	78-84	89-91	95-98
Давление паров, кПа	53	55	50-70
Плотность 15°C, кг/м ³	690-720	700-720	720-750
Спирты, мас. %	-	-	5-15

ТЕХОЛОГИЧЕСКИЕ ПРЕИМУЩЕСТВА

- 🔥 **Возможность получения бензина с низким содержанием ароматических соединений, хорошо смешиваемого с нефтью –газовый конденсат**
- 🔥 **Отсутствие блока гидрирования/изомеризации**
- 🔥 Низкое коксообразование на катализаторе синтеза бензина
- 🔥 **Высокая степень использования углерода**
- 🔥 Реакторы со стационарным слоем катализатора (простота конструкции, легкость масштабного перехода)
- 🔥 Состав продуктов в расчете на углеводородную часть:

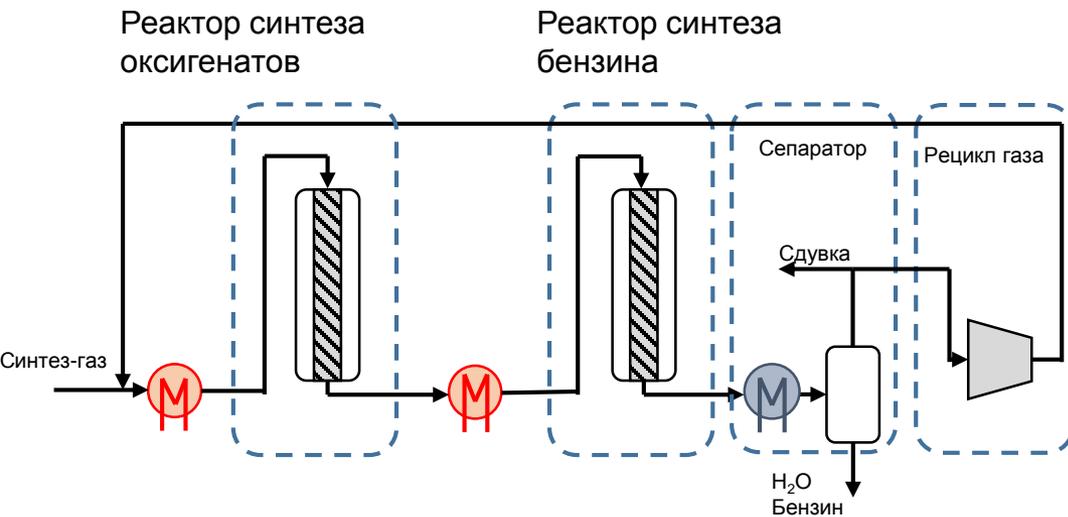
Бензин=75-80мас.%;

$C_1-C_2 = 8-10 \text{ мас.}\%$; $C_3-C_4 = 10-12 \text{ мас.}\%$

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ СТАТУС Технология

Пилотная установка получения бензина из синтез-газа в г.Электрoгорск (ОАО «ЭЛИНП»)

- Загрузка катализатора в каждый реактор $0.5 \div 5.0$ л
- Мощность по бензину – 15-20 кг/сут



ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЙ СТАТУС КАТАЛИЗАТОРЫ

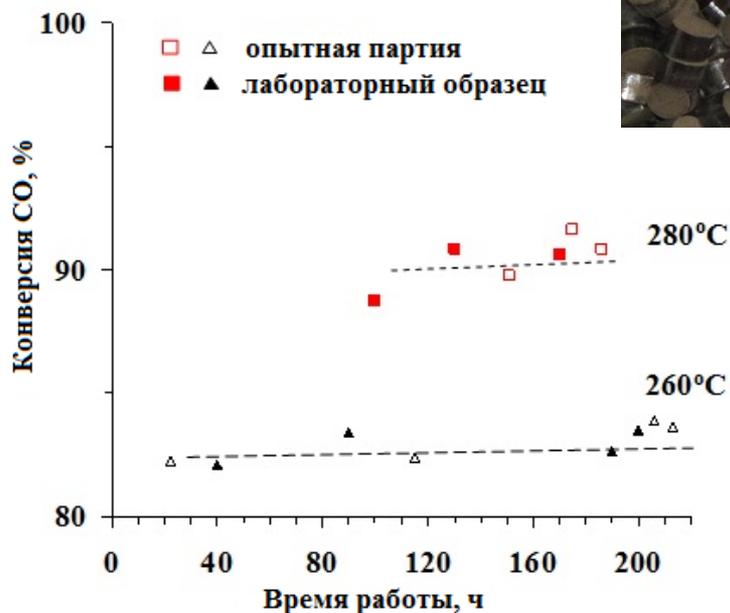
Синтез оксигенатов

Бифункциональный катализатор

оксидный

Производительность по диметиловому эфиру **0,28-0,33 т/т(кат)·ч**

Общий срок службы 2 года



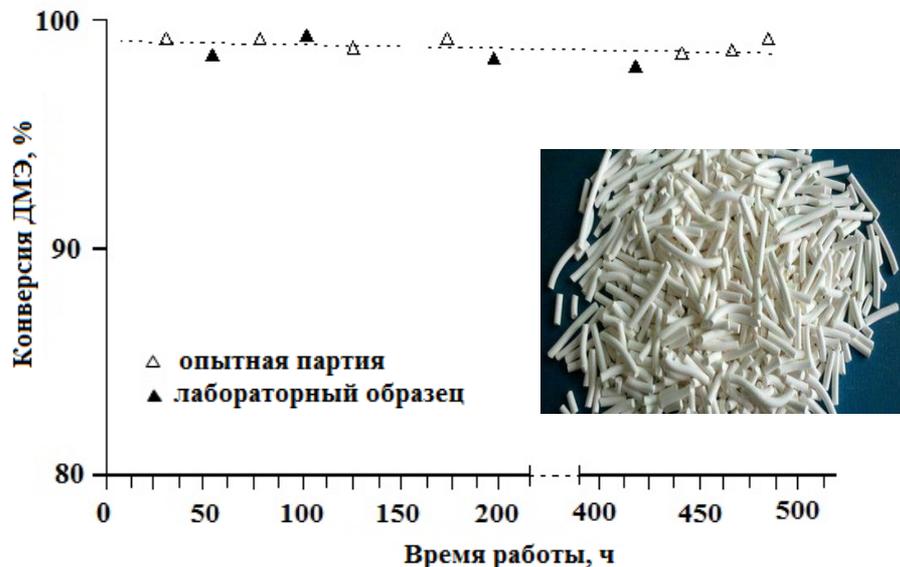
Синтез бензина

Цеолитный модифицированный металлами катализатор

Производительность по бензину **0,5-0,6 т/т(кат)·ч**

Срок службы до регенерации 29-30 суток

Общий срок службы 2 года



Технология производства катализаторов отработана на промышленных is verified by using industrial facility at JSC "Angarsk Plant of Catalysts and Organic Synthesis" and LLC "NIAP Catalyst"

Новая технология получения синтетической нефти и органических продуктов по Фишеру-Тропшу на наноразмерном катализаторе



Уголь
Природный газ
Попутный газ
Биомасса

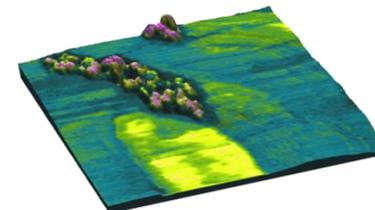


синтетическая
нефть

органические
продукты

➤ Единственная в мире технология жидкофазного высокотемпературного синтеза Фишера-Тропша на наноразмерном катализаторе

➤ Высокопроизводительный наноразмерный катализатор, для производства которого не нужен коммерческий партнер (приготовление in situ)

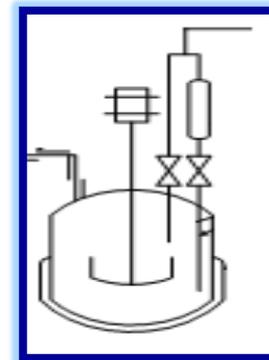




ОСНОВНЫ ПОКАЗАТЕЛИ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Me-ПАРАФИН

(сларри-реактор)



МЕТОД ПРИГОТОВЛЕНИЯ	КОНВЕРСИЯ СО, %	ВЫХОД ЖИДКИХ УВ, г/м ³	ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ, г/кг·час
Метод 1	83	<u>130</u>	<u>600</u>
Метод 2	63	76	284
Метод 3	77	<u>108</u>	404

Новое поколение высокодисперсных катализаторов получения кислородсодержащих продуктов из синтез-газа

Устойчивая суспензия:



СИНТЕЗ МЕТАНОЛА ИЗ CO и H₂

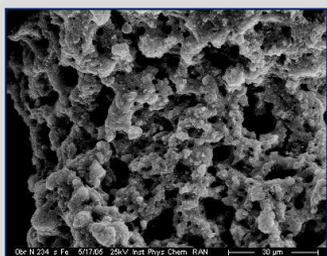
Наноразмерный Me
+ углеводородная дисперсионная среда



Катализатор	Производительность по метанолу г/л суспензии*час	Селективность по метанолу, %
Cu-Zn-Al-ПАРАФИН	1400	93
Cu-Zn-ПАРАФИН	960	99

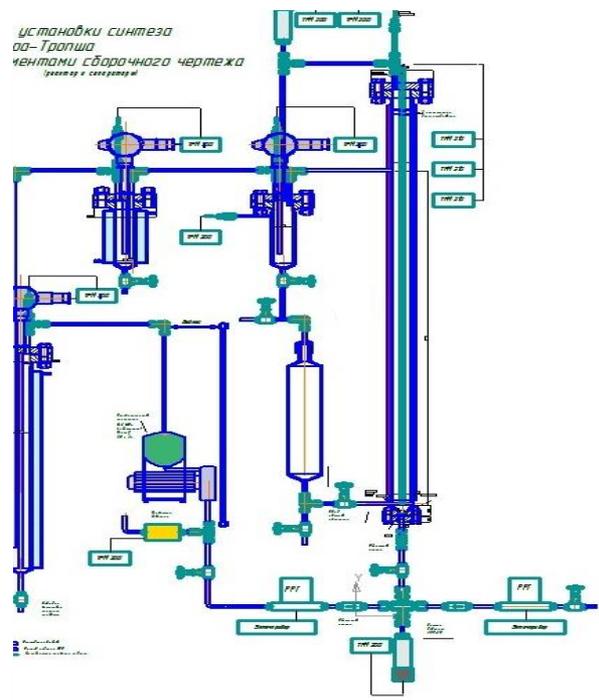


СИНТЕЗ МЕТАНОЛА И СПИРТОВ ИЗ CO и H₂



Катализатор	Производительность г/кг Me·час		Селективность %	
	по метанолу	по спиртам C2-C4	по метанолу	по спиртам C2-C4
Cu-Zn-полиакрилонитрил	298	31	85	15

Пилотная установка производства синтетической нефти



Производительность по синтетической нефти:

1,0-2,0 л/сутки

Конверсия CO, не ниже - 80%;

Селективность по целевому продукту, не ниже - 85%.

Спасибо за внимание

