

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние состава сжиженного природного газа на концентрационные пределы распространения пламени / И. А. Тетерин, В. А. Сулименко, М. А. Гудков [и др.] // Пожары и чрезвычайные ситуации: предотвращение, ликвидация. – 2023. – № 2. – С. 26-32. – DOI 10.25257/FE.2023.2.26-32. – EDN ESBTKU.

2 Luo Z., Liang H., Wang T., Cheng F., Su B., Liu L., Liu B. Evaluating the effect of multiple flammable gases on the flammability limit of CH₄: Experimental study and theoretical calculation. Process Saf. Environ. Prot. 2021. № 146. Pp. 369-376. DOI:10.1016/j.psep.2020.09.023

3. Fokin, D. R. Synergistic effect of trace impurities on oxidative processes in methane-air mixtures / Science and Technology: 21st Century Advances : VII научно-практическая конференция аспирантов и магистрантов, Санкт-Петербург, 27 февраля 2025 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 2025. – Р. 44. – EDN WDPMDV.

УДК 665.6/.7

Сергеев В.А., Морозова Т.Д., Шакирова О.Г.

(Комсомольский на Амуре
государственный университет)

ПЕРСПЕКТИВЫ ВНЕДРЕНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩУЮ ОТРАСЛЬ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ОЛЕФИНОВ

Олефины - одни из самых востребованных соединений, получаемых в ходе переработки нефти и газа. Они используются в химической промышленности для получения различных полимеров, таких как: полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС) и др., наравне с этим олефины востребованы в химическом синтезе.

В связи с этим возникает вопрос о их наиболее целесообразном получении. Переработку сжиженного природного газа (СПГ) в современном мире практически ничем нельзя улучшить в плане глубины переработки, однако мы можем усовершенствовать технологии переработки сырой нефти с целью повышения выхода не только олефинов, но и других ценных продуктов: ароматических углеводородов и легких бензиновых фракций.

На сегодняшний день проблема заключается в малой доле этилена, получаемого такими способами, как пиролиз углеводородов, крекинг

нефтепродуктов, дегидратация этилового спирта. При использовании в качестве сырья прямогонного бензина выход этилена составляет примерно 30%, при этом одновременно с этиленом образуется значительное количество жидких углеводородов, в том числе ароматических. При пиролизе газойля выход этилена ~ 15–25%. Наибольший выход этилена (до 50%) достигается при использовании в качестве сырья насыщенных углеводородов: этана, пропана и бутана, их пиролиз проводят в присутствии водяного пара (паровой крекинг при температуре 850 °С).

В общем случае использованием различных инновационных катализаторов, введением новых технологических установок, а также рециркуляцией получающихся в процессе фракций на другие установки, мы смогли бы увеличить выход олефинов. На основании анализа результатов научной деятельности коллег в нефтехимической отрасли, нами была разработана технологическая схема, объединяющая предлагаемые нововведения (рис. 1).

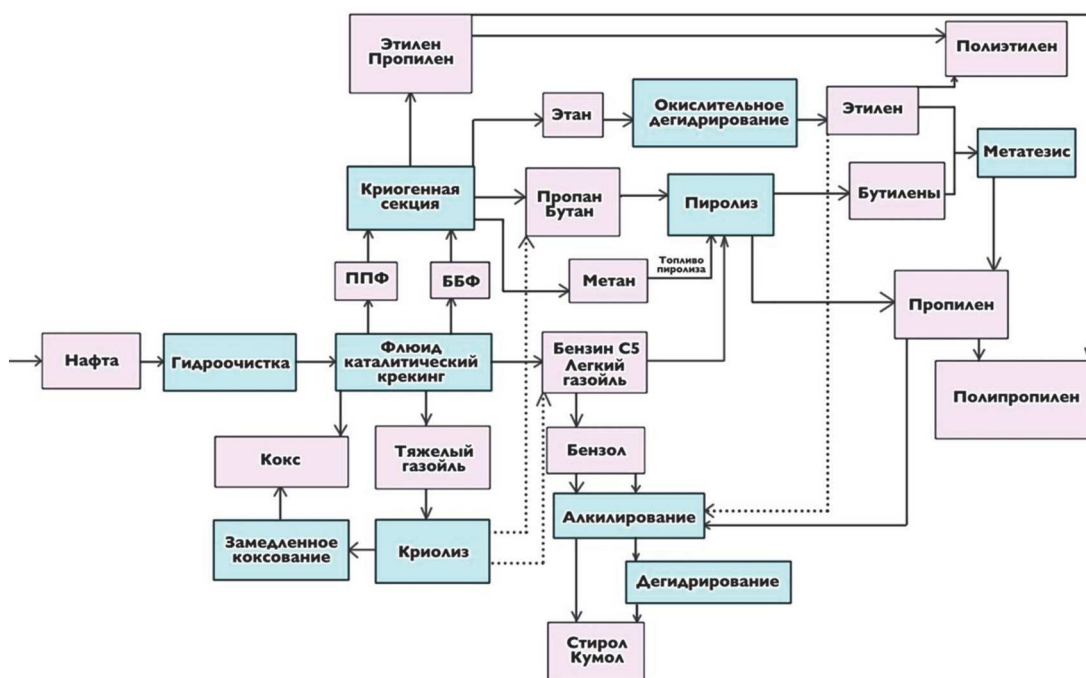


Рисунок 1 – Технологическая схема получения низших олефинов

Основным сырьем для каталитического крекинга и пиролиза в предлагаемой технологической схеме являются прямогонные бензиновые фракции, легкие газойли, нафта и насыщенные газы C1-C4, которые сразу после получения с установки первичной перегонки сырой нефти отправляются на гидроочистку, с целью избавления от вредных примесей, которые могут отравлять катализаторы.

После гидроочистки смесь углеводородов (УВ) направляется на усовершенствованную Сун Цоем и коллегами (RU2404152C2) установку

флюид каталитического крекинга (ФКК) с быстрой флюидизацией, позволяющей наиболее эффективно контролировать потоки сырья и катализатора. В самом процессе ФКК мы предложили использовать катализатор, разработанный Дорониным В. П. и коллегами (RU2709521C1). Данный катализатор представляет собой ZSM-5 с модифицированной фосфором матрицей и проявляет высокую селективность к выходу легких олефинов.

После ФКК стоит задача наиболее точечного разделения получившейся смеси на составляющие, а именно на насыщенные (C1-C4) и ненасыщенные (C2-C4) газы. С этим наиболее эффективно справится криогенная секция (КС), которая разделяет газы по температуре сжижения и основана на работах Жана-Пьера Транье (RU2761562C2) и Гаррольда М. Р. с соавтором (RU2039329C1).

Разделенные компоненты отправляется на параллельные установки. Метан используется в пиролизе как топливо для снижения издержек производства. Этан поступает на установку окислительного дегидрирования (ОД), в которой достигается его конверсия до 80% с селективностью к этилену до 98% при использовании в качестве катализатора MoVNbTeO_x , разработанного Юйсинь Чэнем и коллегами [1]. Далее после ФКК и ОД, большая часть получившегося этилена поступает на установку полимеризации для получения полиэтилена, а около 10% этилена направляется на установку метатезиса с бутиленом с целью повышения выхода более ценного пропилена по сравнению с бутиленом. Также некоторая доля этилена направляется в реакторы алкилирования ароматических УВ с целью получения стирола. Эффективность реакции метатезиса и ее продуктивный выход оценены Чанцзи Ваном и другими в работе [2].

Пропан, бутан, бензин C5 и легкие газойли далее перерабатываются на установке каталитического пиролиза. С целью снижения энергозатрат процесса к внедрению рассматривается технология по модернизации реакторов пиролиза Сундарам К. М. (RU2663622C1). А также с целью повышения выхода низших олефинов предлагается катализатор пиролиза, запатентованный Ерофеевым Е.И. и коллегами (RU2238142C2).

С целью выделения остатков легких фракций тяжелый газойль, полученный с ФКК, отправляется на установку криолиза (вымораживанию в определенных технологических режимах с последующей отгонкой светлых топливных фракций). Способ переработки вакуумного газойля, заключающийся в физическом разделении на фракции, где для увеличения выхода наиболее ценных светлых топливных фракций продукт вакуумной перегонки мазута (вакуумный газойль) подвергают криолизу при температуре не выше -35°C в течение не менее 20 ч с предварительным введением в него донорной присадки (воды) не менее 0,5% к весу газойля, описывает Копыл Н. В. с соавторами в своем патенте (RU2628508C1). Далее легкие фракции возвращаются в цикл

переработки, а тяжелый остаток поступает на установку замедленного коксования для получения товарного кокса.

Так, предложенная схема является перспективным вариантом повышения глубины переработки нефти, а также повышения выхода товарных низших олефинов - этилена и пропилена, а также снижению доли образующегося в процессе переработки кокса. Строительство нового комплекса мощностью 100 тыс. тонн/год (со всеми нововведениями) оценивается нами в 34 млрд.руб. Проект характеризуется высокими показателями эффективности, такими как положительное значение NPV, высокий уровень IRR и привлекательный индекс рентабельности PI. Срок окупаемости DPP находится в разумных пределах.

Расчеты эффективности и сравнение методов переработки нефти представлены в таблице 1 и 2.

Таблица 1 – Расчет эффективности проекта

Параметр	Пиролиз	Кат. пиролиз	Кат. крекинг	Флюид крекинг
Выход первичных Парафинов	0	+83,33 %	+111,84 %	+116,66 %
Выход первичных Олефинов	0	+80,55 %	-5,5 %	+77,77 %
Средняя удельная стоимость продукта	0	-3,55 %	+14,79 %	+1,34 %
Глубина переработки нефти	84,55	91,67	90,25	91,67

Таблица 2 – Сравнительная таблица предложенного и традиционного методов переработки нефти на 1 тонну нефти

Продукт	Традиционный метод (Паровой крекинг + термический пиролиз), кг	Предложенная комплексная циркулирующая схема, кг	Прирост, %
Этилен	300-360	400-450	+30-35
Пропилен	150-180	250-300	+60-70
Бутилены	50-70	80-100	+40-50
Стирол	0	50-80	Новый продукт
Кумол	0	30-50	Новый продукт
Товарный кокс	100-150	20-30	-80

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen, Yu. State-of-the-Art Review of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over MoVNbTeOx Catalysts / Yu. Chen, B. Yan, Yi. Cheng // Catalysts. – 2023. – Vol. 13, No. 1. – P. 204. – DOI 10.3390/catal13010204.

2. Remarkably enhanced performance of the metathesis reaction of ethylene and 1-butene to propene using one-step prepared W-MCM-41 catalysts / C. Wang, H. Li, F. Jiang [et al.] // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9, No. 69. – P. 40618-40627. – DOI 10.1039/c9ra08646c.