УДК 661.7

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ГАЗОХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ПЕНТАСИЛ

PERSPECTIVE DIRECTIONS OF DEVELOPMENT OF MODERN TECHNOLOGIES IN THE FIELD OF GAS CHEMISTRY WITH USE OF ZEOLITES LIKE PENTASIL

Мурзакова Люция Реисовна
магистр,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
luciamurzakova@mail.ru

Загитова Яна Альбертовна
магистр,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
zagitova.yana@yandex.ru

Хакимова Лилия Рамилевна
магистр,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
1909lilia1909@mail.ru

Аннотация. В данной статье рассмотрены некоторые перспективные производства, где в качестве сырья выступает природный газ. Проанализированы характерные особенности цеолитов типа пентасил, выявлена и обоснована целесообразность применения катализатора данного типа в процессах MTG, MTO и в синтезе диметилового эфира.

Ключевые слова: природный газ, gtl, олефины, диметиловый эфир, катализатор, цеолит, топливо, синтетическое топливо.

Murzakova Lucia Reisovna
Undergraduate,
Ufa state oil technical university
luciamurzakova@mail.ru

Zagitova Yana Albertovna
Undergraduate,
Ufa state oil technical university
zagitova.yana@yandex.ru

Hakimova Lilia Ramilevna
Undergraduate,
Ufa state oil technical university
1909lilia1909@mail.ru

Annotation. In this article we consider some promising industries, where natural gas acts as raw material. The characteristic features of pentasil family of zeolites are analyzed the expediency of using a catalyst of this type in MTG, MTO and MTE processes is revealed and justified.

Keywords: natural gas, gtl, olefins, dimethyl ether, catalyst, zeolite, fuel, synthetic fuel.

В последнее время мировая промышленность стала рассматривать природный газ как альтернативный источник углеводородов, используемых в качестве сырья для нефтехимической промышленности. Это связано с сокращением мировых запасов нефти и резким взлетом цен на нефтепродукты, к тому же разведанные запасы природного газа значительно превосходят запасы черного золота, что нельзя оставить без внимания [1].

Не менее насущной является проблема утилизации попутного нефтяного газа, добытого совместно с нефтью на крупных, но отдаленных нефтяных и газовых месторождениях [2]. Ввиду их отдаленности считается, что экономически нецелесообразно добывать газ на таких «подземных кладовых» и затем транспортировать его. Внедрение процессов переработки газа в жидкие углеводороды в промышленных масштабах позволило бы газо- и нефтедобывающим странам решить данную проблему и превратить в востребованный продукт те обширные запасы газа, извлечение которых считалось раньше не рентабельным [3].

Для решения данных проблем можно выделить несколько перспективных направлений переработки природного и попутного газа в России.

Крупнотоннажное производство диметилового эфира (ДМЭ) для организации более дешевой по сравнению со сжиженным природным газом схемы вывоза энергоносителей с труднодоступных месторождений. Помимо этого, ДМЭ может быть использован в качестве экологически чистого дизельного топлива.

Олефины, как ненасыщенные соединения, отличаются высокой реакционной способностью и ввиду этого представляют исключительную ценность как исходные соединения для синтезов. Поэтому в настоящее время вызывает особый интерес трехстадийный процесс получения олефинов из природного газа через промежуточный синтез метанола.

Новой альтернативой бензину, получаемому перегонкой нефти, является синтетический бензин, который с легкостью можно назвать новым видом энергоносителя. Поэтому все более обсуждаемым становится процесс MTG (метанол в бензин), где метанол является промежуточным продуктом.

Ряд зарубежных фирм Haldor Topsoe (Дания), Air Products and Chemicals (США), NKK Corp. (Япония), BP (Великобритания) уже разработали технологию производства ДМЭ, причем объемы производства постоянно расширяются. Такие крупные компании, как Mitsui, Japan Oil и Mitsubishi Gaz Chemistry уже практически довели выпуск диметилового эфира до 10 тыс. тонн в сутки [8].

Россия не может остаться в стороне, ее также ждут перемены. Известно, что такие компании как «Газпром», «Сибур», «ТНК-ВР» уже предпринимали попытки к решению проблемы организации производства ДМЭ и продуктов его переработки, некоторыми из них была подготовлена целевая программа. Однако существенных результатов по данной программе пока не получено.

Масштабное производство ДМЭ лишено особой надежды на реализацию, если у компании нет большой уверенности в долговременном сбыте полученной продукции. Вероятно, что главным толчком для начала производства диметилового эфира в России может стать адресный гарантийный заказ – государственный или со стороны региональных администраций [8].

В двухстадийном методе получения ДМЭ для дегидратации спирта используются такие кислотные катализаторы, как γ-Al_2O_3, алюмосиликат и ZSM цеолит.

Особое место среди синтетических цеолитов занимают высококремнеземные цеолиты типа HZSM, которые вследствие своих структурных, адсорбционных и кислотно-основных свойств обладают высокой активностью и селективностью.

Каталитические свойства цеолитов связывают с наличием кислотных центров различной природы. Можно предполагать, что использование цеолитных катализаторов типа HZSM в реакции получения ДМЭ позволит получить целевой продукт с высоким выходом.

Технология MTG применяется не только для строительства новых установок, но и для того чтобы увеличить добавочную стоимость метанола.

Процесс MTG был выбран правительством Новой Зеландии вместо Фишера-Тропша (процесс SASOL) в 1979 году для преобразования природного газа в бензин из своих обширных месторождений Мауи и Капуни. Завод Новой Зеландии начал производить около 14500 баррелей бензина в сутки с апреля 1986 года, удовлетворяя одну треть спроса на бензин в стране. Производство бензина на заводе позже было закрыто ввиду высокой цены на бензин по сравнению с ценой на метанол. Тем не менее, производство метанола все еще находится в эксплуатации.

Коммерческая реакция MTG работает с использованием катализатора ZSM-5. Получаемый бензин полностью совместим с обычным бензином.

Во время проведения процесса MTG катализатор ZSM-5 становится менее эффективным из-за трех форм дезактивации катализатора:

1) осаждение углеродистого остатка на катализаторе ZSM-5;
2) необратимая потеря активности вследствие эффекта пара на структуре цеолита;
3) в процессе регенерации, когда кокс удаляется путем окисления, высокие температуры могут влиять на структуру цеолита.

Эти процессы можно контролировать путем сведения к минимуму температуры регенерации, температуры реакции, частично давления пара и корректировки оперативных процедур для минимизации образования кокса. Пока не сообщалось общее число циклов до нового заряда катализатора ZSM-5, которое требуется для процесса MTG. Поэтому было принято решение – исследовать вышеперечисленные параметры процесса.

Превращение метанола в легкие олефины (MTO) – процесс производства олефинов из метилового спирта. Данный метод открыли организации UOP и Haldor Topsoe. Широко распространен метод получения олефинов из метанола с катализатором SAPO34.

При получении пропилена данный катализатор очень эффективен, на нем при 350–450 ºС увеличивается выход олефинов 70–80 %, а превращение метанола до 90–99 %.

При превращении метанола при 460 ºС в парах воды выход этилена увеличивается примерно 45–50 %, а пропилена 25–30 %. Для пропилена необходимо повышать давление, для этилена нужно повышать температуру. Структура цеолита имеет микроскопические поры, вследствие чего повышается эффективность катализатора, а также за счет кислотных центров данного катализатора. В процессе конверсии метанола SAPO34 дезактивируется вследствие закоксовывания. Необходимо регенерировать воздухом при 560 ºС данный цеолит, чтобы его активность увеличилась и сохранилась кристаллическая структура.

Используя пар воды в качестве разбавителя, продлевается активная работа катализатора в одном цикле.

Наиболее перспективными для проведения вышеперечисленных процессов являются катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов семейства ZSM [4, 5].

Синтетические цеолиты сравнительно нового структурного типа – пентасилы – характеризуются необычно высоким мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 (обычно в пределах 12–100), вследствие чего их называют сверхвысококремнеземными (СВК) цеолитами. Обладая высокой каталитической активностью в важных процессах нефтепереработки и нефтехимии, они вызывают повышенный практический интерес. Особое место среди прочих разработок занял процесс производства высокооктанового бензина из метанола на цеолитах типа ZSM [6, 7].

В статье описаны выявленные плюсы и минусы использования данного катализатора для проведения процессов, где промежуточной является стадия образования метанола. Также были рассчитаны и проанализированы основные показатели процессов, на основе чего были сделаны некоторые выводы о целесообразности применения пентасилов.

Литература:

1. Каримова А.Р., Ширияздanов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмутова О.Н., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н. Процессы XTL. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеводородсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша : Сырьевая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 2. – Сообщение 1. – С. 71–81.
2. Каримова А.Р., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Ширияздanов Р.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов // Нефтегазохимия. – 2015. – № 1. – С. 17–20.
3. Перспективы переработки газа в моторные топлива и другие химические продукты / материалы научно-технического совета ОАО «Газпром». – М., 2005. – Июнь.
4. Восмериков А.В. Превращение углеводородных фракций газового конденсата на цеолитсодержащих катализаторах / А.В. Восмериков, Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, Н.В. Антонова, А.И. Вагин, В.И. Ерофеев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 1997. – № 2. – С. 16–19.
5. Хамзин Ю.А., Хакимов В.Н., Ширияздanов Р.Р., Давлетшин А.Р., Ипатова Е.А., Дойницына Л.С., Имашев У.Б., Удалова Е.А. Регенерация катализатора среднетемпературной изомеризации в среде сверхкритического диоксида углерода, модифицированного изоалканами C_5–C_6 // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2015. – Т. 10. – № 3. – С. 71–83.
6. Dr. Wolfgang Hölderich, Dr. Michael Hesse, Dr. Fritz Näumann. Zeolites: Catalystsfor Organic Syntheses. – 2006. – № 27 (2). – P. 226–246.
7. Ширияздanов Р.Р. Суперкислотные цеолитные каталитические системы для алкилирования изобутана олефинами // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 121–127.
8. Пастернак Е. // Химический журнал. – 2006. – № 9. – С. 26–29.

References:

1. Karimova A.R., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Makhmutova O.N., Telyashev E.G., Rakhimov M.N. XTL processes. Technological aspects of processing of fossil and renewable hydrocarbon of containing raw materials on the basis of Fischer-Tropsh's process: Source of raw materials and catalytic bases of process of Fischer-Tropsh // Bashkir chemical magazine. – 2016. – T. 23. – No. 2. – Message 1. – P. 71–81.
2. Karimova A.R., Ipatov E.A., Abdyushev R.R., Hamzin Yu.A., Davletshin A.R., Shiriyazdanov R.R. Problems and prospects of processing of associated oil gases // Oil and gas chemistry. – 2015. – No. 1. – P. 17–20.
3. The prospects of processing of gas in motor fuels and other chemical products / materials of scientific and technical council of JSC Gazprom. – M., 2005. – June.
4. Vosmerikov A.V. Transformation of hydrocarbonic fractions of gas condensate on the zeolite of containing of catalysts / A.V. Vosmerikov, L.M. Velichkina, L.L. Korobitsyna, N.V. Antonova, A.I. Vagin, V.I. Erofeyev // Oil processing and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices. – 1997. – No. 2. – P. 16–19.
5. Hamzin Yu.A., Hakimov V.N., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Ipatova E.A., Doynitsyna L.S., Imashev U.B., Udalova E.A. Regeneration of the catalyst of a medium temperature isomerization in the environment of the supercritical carbon dioxide modified by C_5–C_6 isoalkanes // Supercritical fluids: theory and practice. – 2015. – T. 10. – No. 3. – P. 71–83.
6. Dr. Wolfgang Hölderich, Dr. Michael Hesse, Dr. Fritz Näumann. Zeolites: Catalystsfor Organic Syntheses. – 2006. – No. 27 (2). – River 226–246.
7. Shiriyazdanov R.R. Superacid tseolitny catalytic systems for isobutane alkylations by olefins // the Polzunovsky messenger. – 2010. – No. 3. – P. 121–127.
8. Pasternak E. // Chemical magazine. – 2006. – No. 9. – P. 26–29.