ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИИ И КАТАЛИЗА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Уфа-2008

Член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович

МИРОВАЯ НЕФТЕХИМИЯ – ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Нефть

Газ

Уголь

Газогидраты

Сланцы

/ 1 т)

Биомасса

Торф

Отходы –

промышленные, бытовые, сельско-хозяйственные

Снег *(100* л

МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ НЕФТИ И ОБЪЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ

Запасы нефти

Потребление нефти

МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА И УГЛЯ

Природный газ

Уголь

Нефть

Мировые запасы и ежегодная добыча

Разведанные запасы

мировые	Россия	Республика Башкортостан
~ 300 млрд. тонн	10−20 млрд. тонн	0,5−1 млрд. тонн

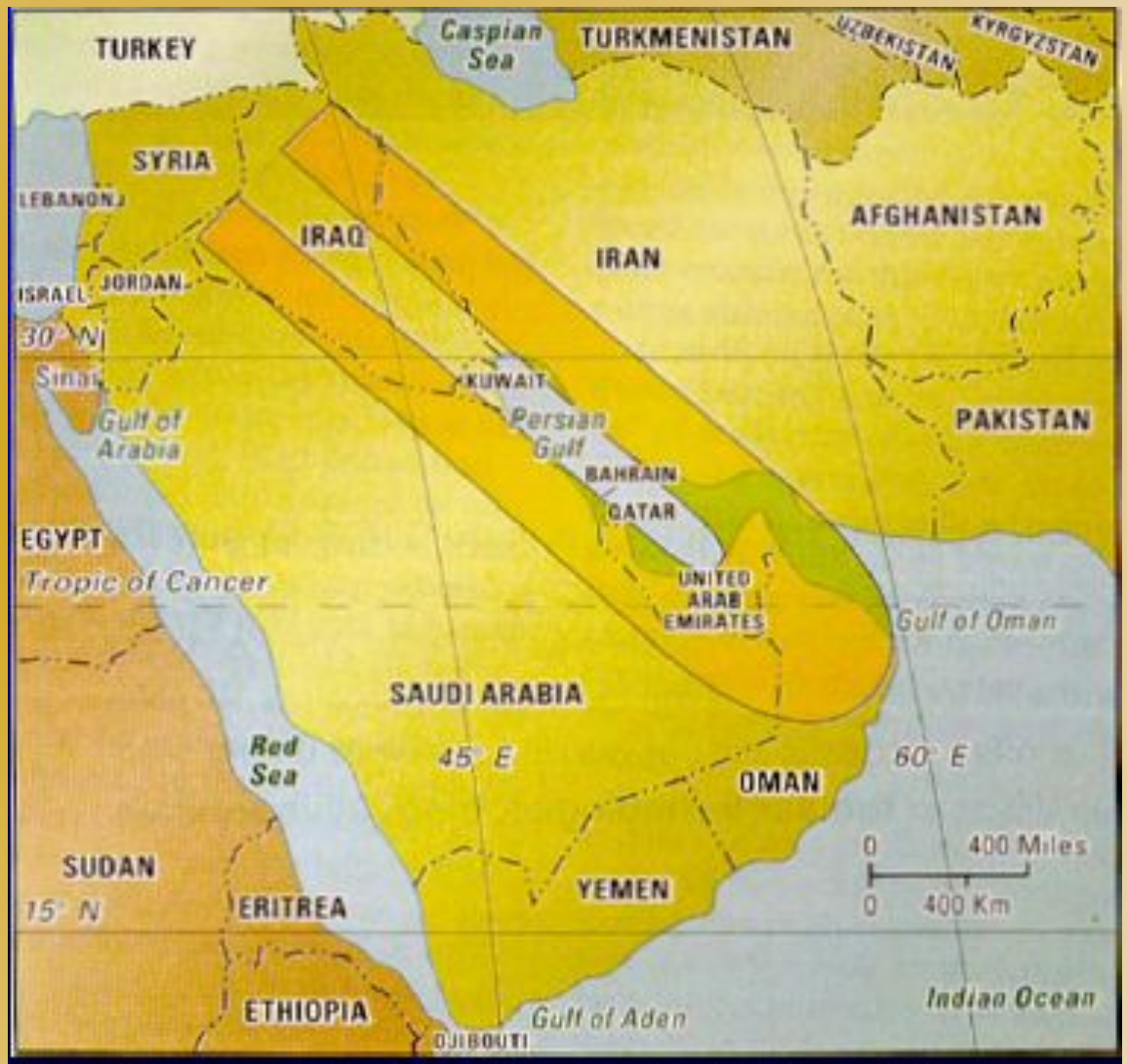
Ежегодная добыча

мировая	Россия	Республика Башкортостан
~ 6 млрд. тонн	~0,42−0,46 млрд. тонн	0,012 млрд. тонн

ОСТАВШАЯСЯ НЕФТЬ

60 % оставшейся нефти в 5 странах Персидского залива:

1. Саудовская Аравия
2. Оман
3. Ирак
4. Кувейт
5. Иран



Source: Dr. A.M. Samsam Bakhtiari, Senior Strategic Advisor, NIOC (2003).

Кинг Хуберт *(1903-1986)*

ЗНАМЕНИТЫЙ АМЕРИКАНСКИЙ ГЕОФИЗИК

ПРЕДСКАЗАЛ:

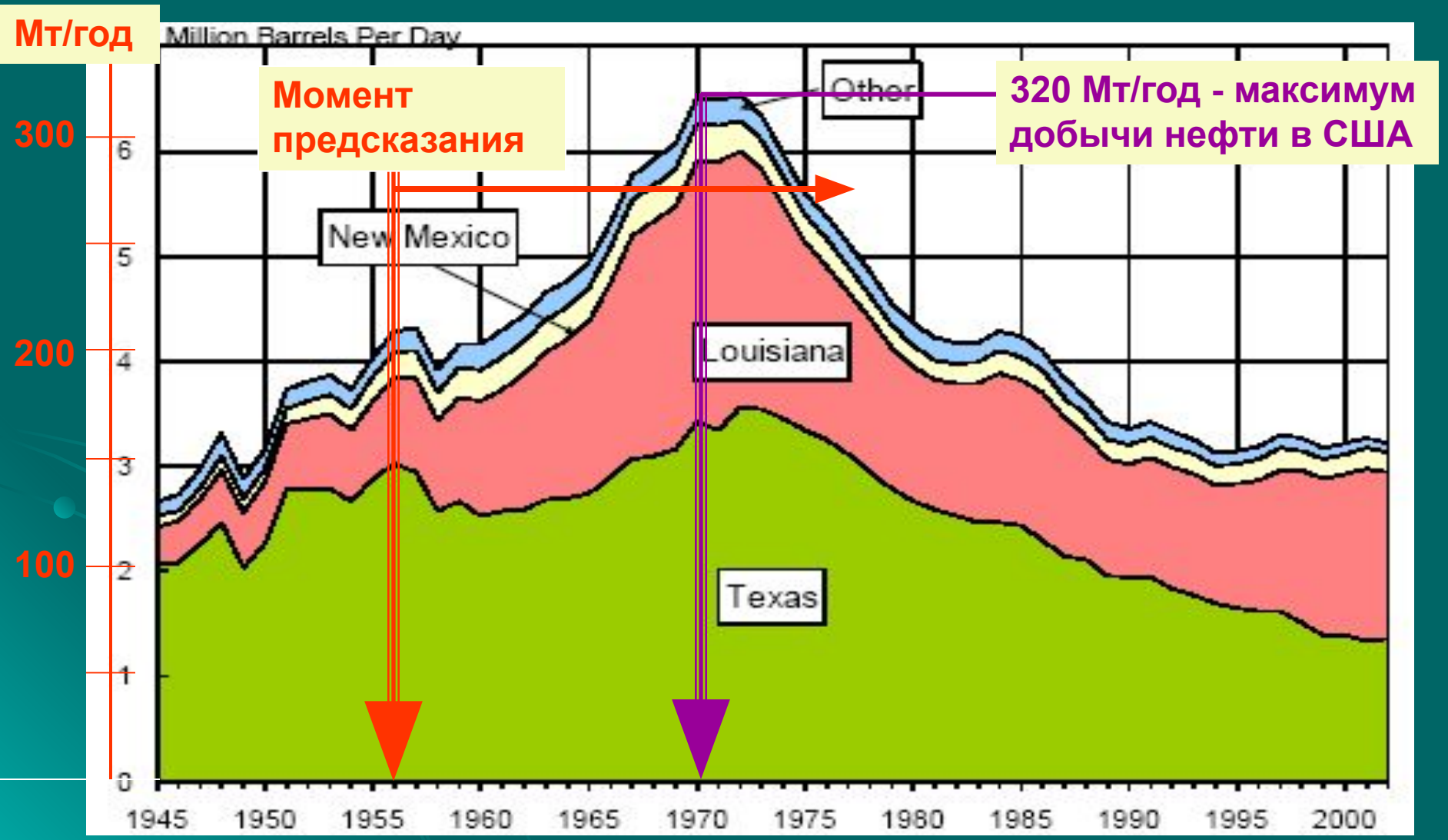
- **1949 г.:** ЭРА УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА БУДЕТ КОРОТКОЙ
- **1956 г.:** МАКСМУМ ДОБЫЧИ НЕФТИ В США БУДЕТ В в *1970 г.*, ЧТО ТОЧНО ПОДТВЕРДИЛОСЬ

ЗАКОН ХУБЕРТА:

Время между максимумами ОТКРЫТИЯ объемов залежей нефти и ее ДОБЫЧЕЙ равно 20 – 40 годам

Пик Хуберта в 1970 году,

предсказанный для добычи нефти в США (1956 г.)



Природный газ

Мировые запасы и ежегодная добыча

Разведанные запасы

мировые

~ 300 трл. $м^3$

Россия

~ 51 трл. $м^3$

Ежегодная добыча

мировая

~ 1,8 трл. $м^3$

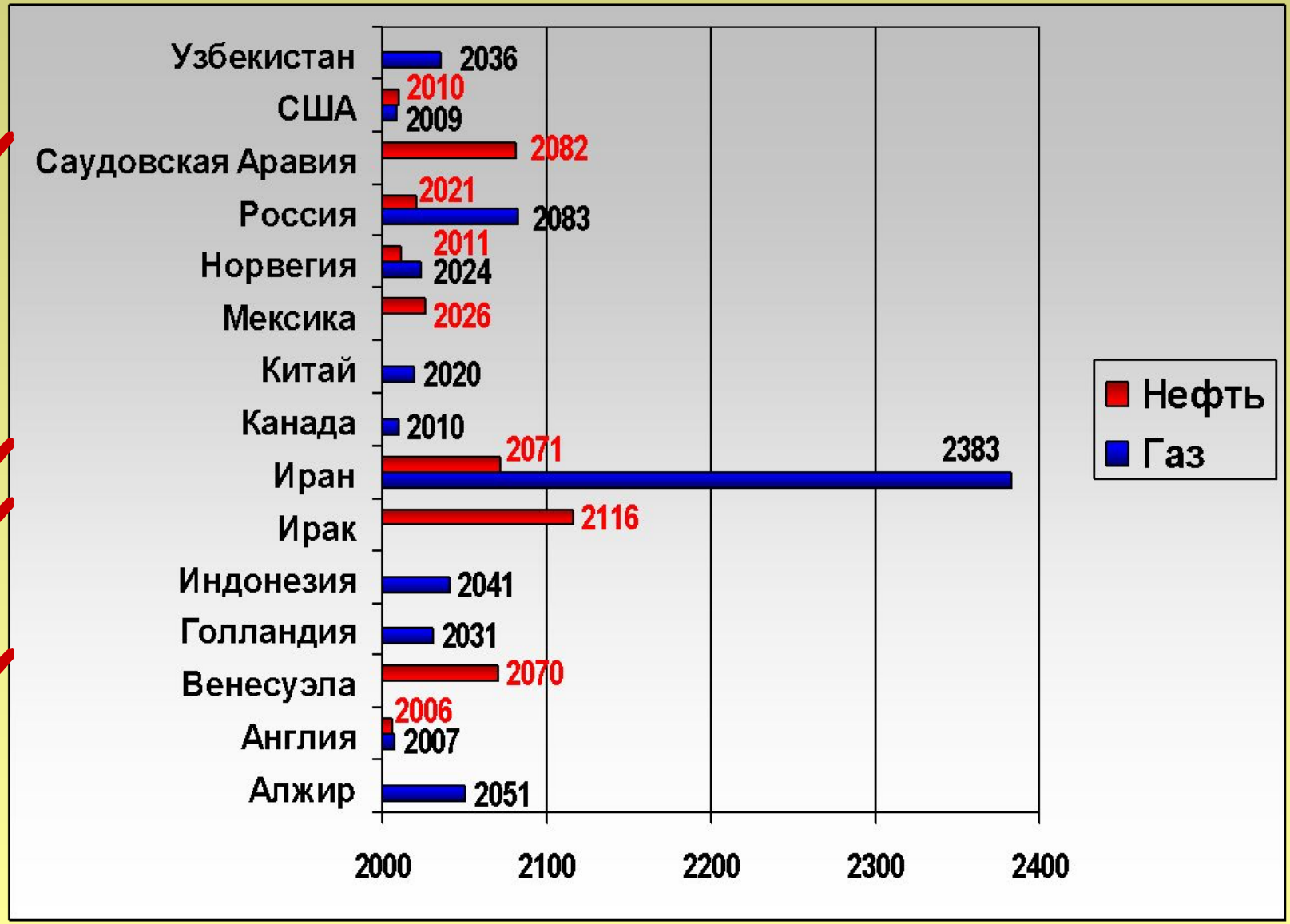
~ 1,5 млрд. тонн углеводородного сырья

Россия

~ 624 млрд. $м^3$

480 млн. тонн углеводородного сырья

СООТНОШЕНИЕ ЗАПАСОВ НЕФТИ И ГАЗА В КРУПНЕЙШИХ СТРАНАХ – ЭКСПОРТЕРАХ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ



Углекислый газ –CO_2

Антропогенные выбросы

мировые	Россия	Республика Башкортостан
~25 млрд. т / год	~1,5 млрд. т / год	0,05 млрд. т / год

Природные запасы

50 000 млрд. тонн / год

Древесина

Запасы лесных ресурсов

мировые

350 млрд. м^3

Россия

~ 82 млрд. м^3

Заготовка древесины

Россия

~ 154 млн. м^3/ год

Экспорт необработанной древесины («кругляк»)

41,4 млн. м^3 / 2004 год

Древесина

Производство деловой древесины

	Мировое	Европа	С.Америка	США	Россия
млрд. $м^3$	1,40	0,36	0,43	0,27	0,1
млрд. тонн	1,11	0,28	0,34	0,21	0,08

Потребление

млрд. $м^3$	~1	0,35	0,42	0,27	0,07
млрд. тонн	0,79	0,277	0,332	0,21	0,055

из 1 тонны древесины:

CH_4 (пиролиз).....16 кг
CH_3OH (пиролиз).....8–20 кг
C_2H_5OH (гидролиз).....100–180 кг

Сера

Мировые запасы

В земной коре

~ 5,5 • 10^{13} тонн
~ 50 трл. тонн

Самородная сера

Россия, США, Италия, Япония, Узбекистан, Туркмения

Сера в нефтях

Россия

Переработка нефти
150–200 млн. тонн / год

Отвалы S_8
~ 1,5 млн. тонн / год

Республика Башкортостан

Переработка нефти
20–25 млн. тонн / год

Отвалы S_8
~ 0,25 млн. тонн / год

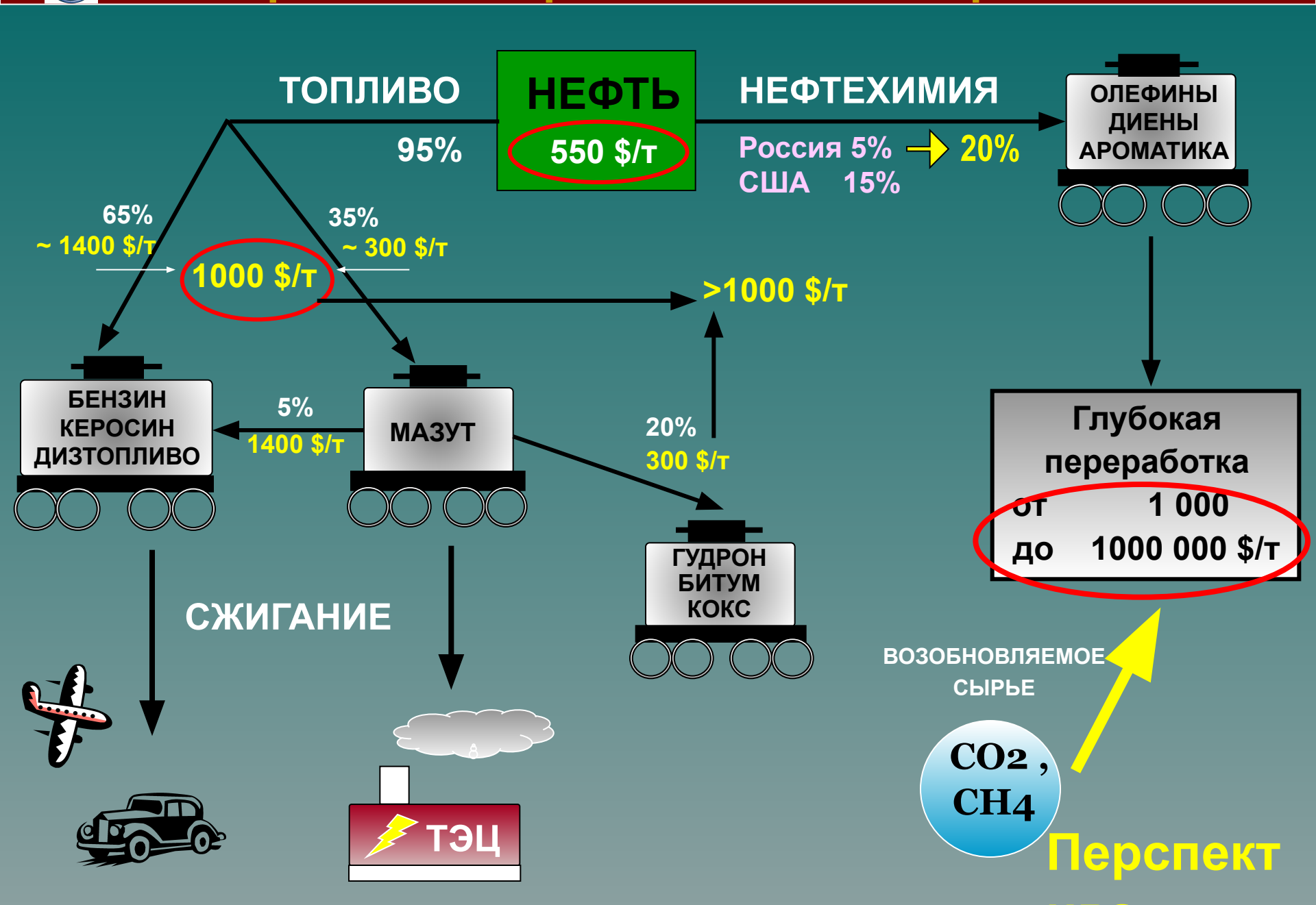
Мировая нефтехимия

- ***Динамично развивающаяся отрасль промышленности***
- ***Темпы роста нефтехимии в 1,5– 2 раза превышают темпы роста ВВП***

Все это связано с быстрым развитием научно-технического прогресса

- ***Создание новых материалов***
- ***Внедрение новых технологий***
- ***Повышение эффективности производства***
- ***Спрос на продукты нефтехимии***

Стратегия развития нефтехимии



НЕКОТОРЫЕ БАЗОВЫЕ МОНОМЕРЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НЕФТЕХИМИИ

(мировое производство > 3000 наименований)

Мономеры	Производство (млн. т)		Цена за 1 тонну ($)
	мировое	Россия	
Этилен	100,0	2,5	700
Бензол	45,0	1,0	1000
Пропилен	30,0	1,3	650
Винил хлористый	2,1	0,56	500
Бутадиен	5,5	0,47	1430
Изопрен	0,84	0,46	860
Фталевый ангидрид	3,4	0,054	750
Терефталевая кислота	34,0	0,357	1200
Стирол	27,0	5,5	500

Общий мировой объем продукции химических производств составляет более 300 млн. тонн в год

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ВАЖНЕЙШИХ ВИДОВ ПРОДУКЦИИ НЕФТЕХИМИИ ПО РЕГИОНАМ МИРА (%)

Наименование продукции	Северная Америка	Западная и Восточная Европа, в том числе Россия	Азия, Австралия	Ближний Восток, Африка	Южная Америка	Всего
Полиэтилен	30	31	26	9	4	100
Полипропилен	24	26	40	5	5	100
ПВХ	29	30	32	5	4	100
Полистирол	27	23	44	2	4	100
Бензол	30	36	24	4	6	100
Метанол	20	25	20	15	20	100

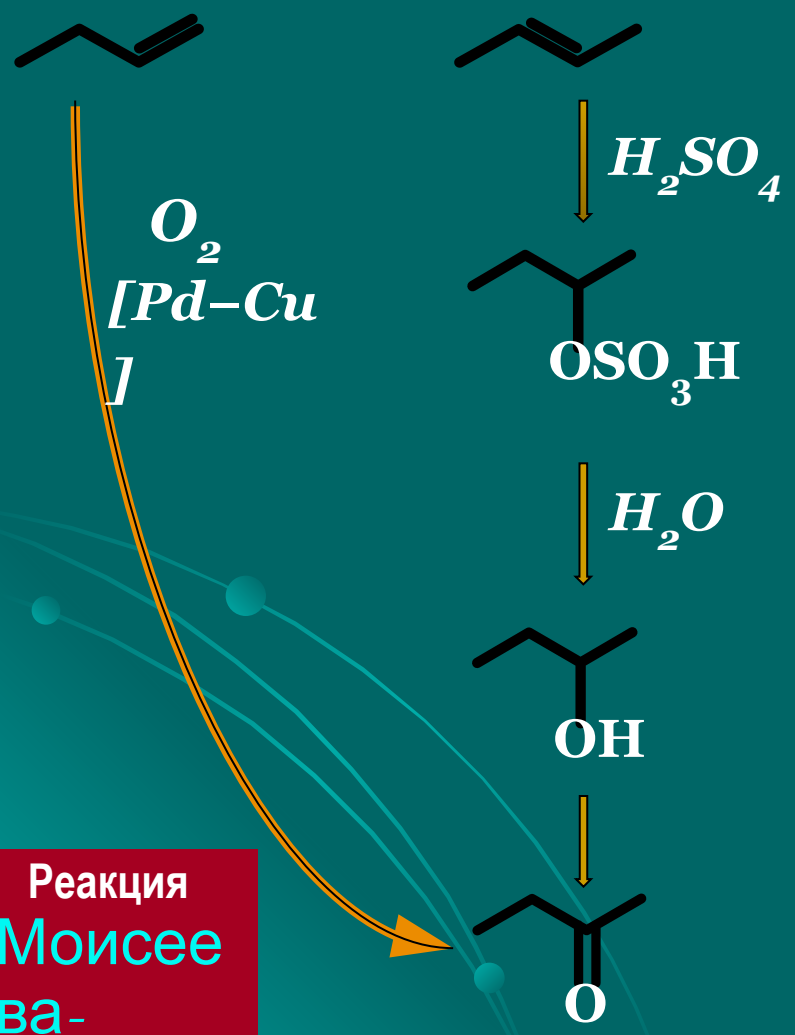
Башкортостан

ОБЪЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА БАЗОВЫХ МОНОМЕРОВ, ПОЛИОЛЕФИНОВ И ПОЛИДИЕНОВ

Мономеры	Объем производства (тыс. т)
Этилен	380,0
Пропилен	240,0
Стирол	200,0
Винилхлорид	135,0
Бутадиен из ББФ	30,7
Изопрен из изопентана	123,9
Каучук бутадиен-метилстирольный	67,0
Полистирол	150,0
Каучук полиизопреновый	121,0
Полиэтилен низкого давления	135,0
Полипропилен	100,0
Поливинилхлорид	125,0

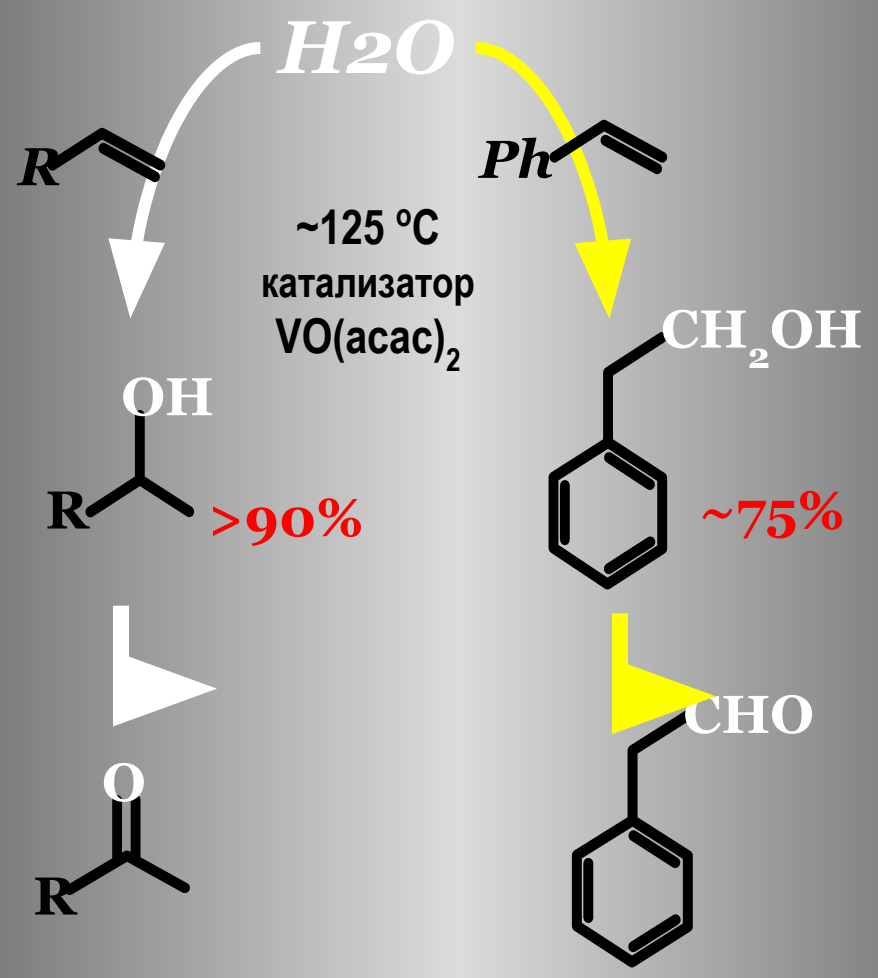
H_2O в каталитическом гидроксилировании олефинов

Традиционные методы



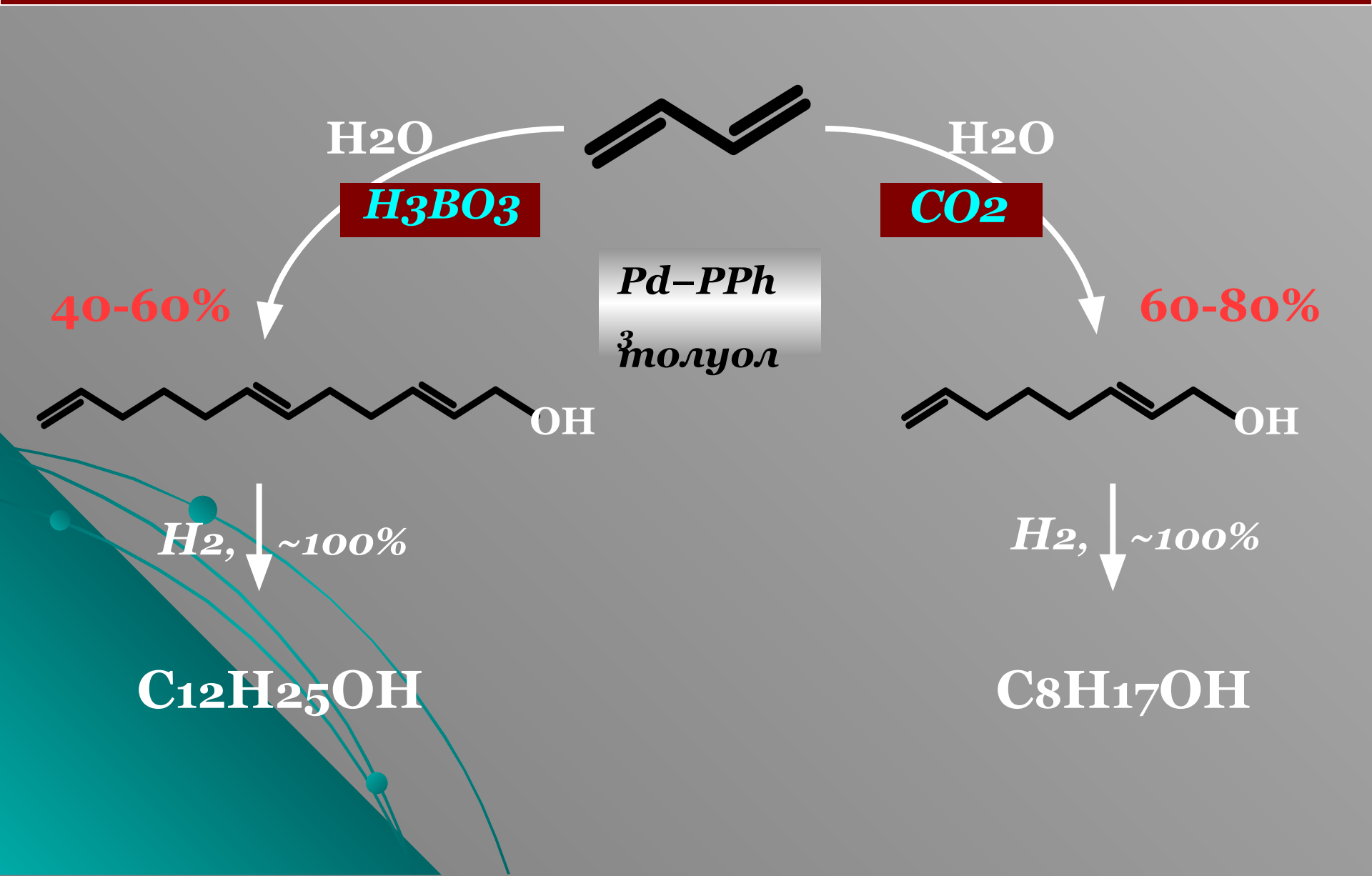
Реакция Моисеева-Шмидта

Новый метод

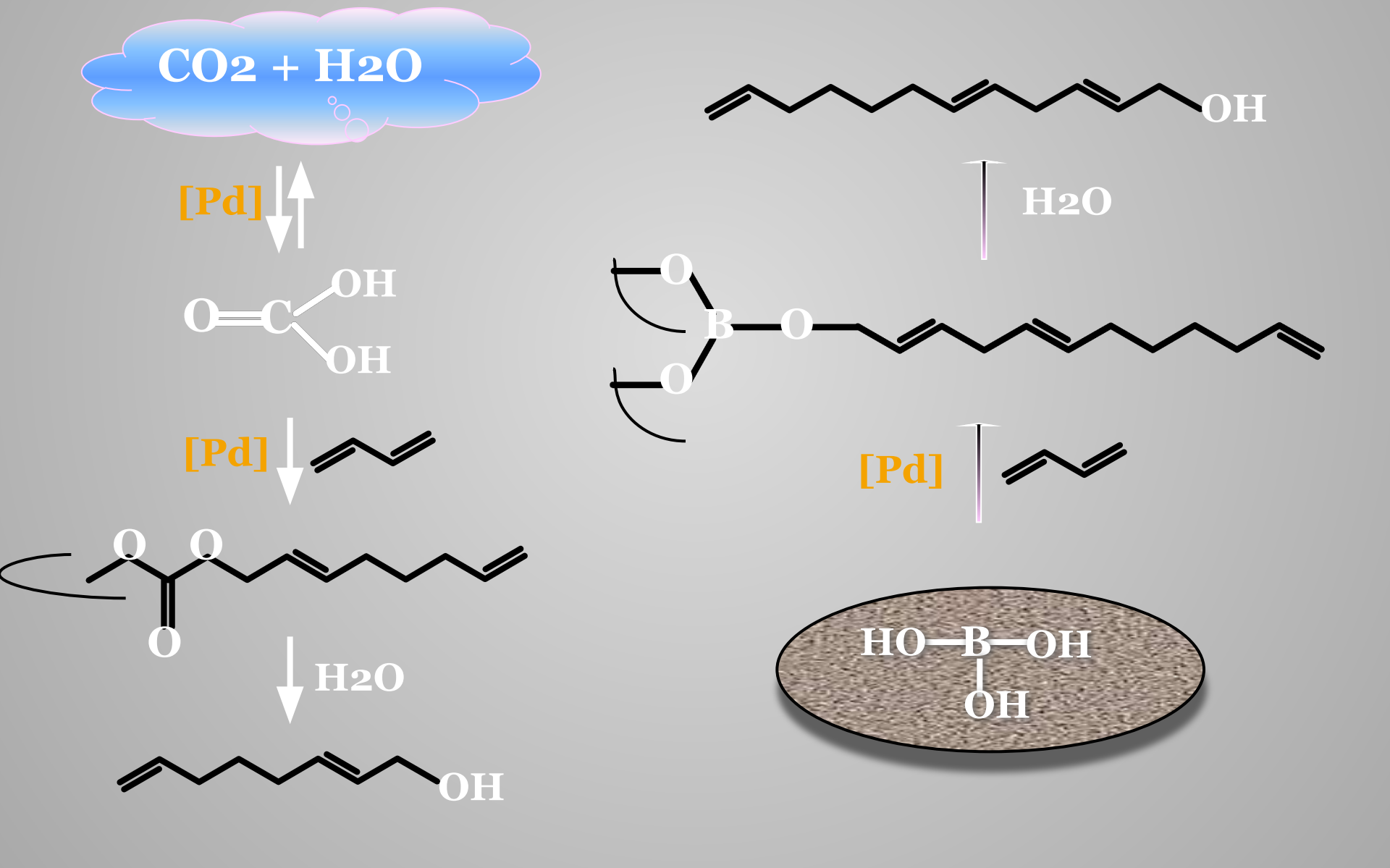


- одна стадия
- отсутствие отходов

Каталитическая активация H_2O в синтезе индивидуальных высших спиртов



CO_2 и H_3BO_3
в синтезе высших индивидуальных спиртов



NH_3 в синтезе высших аминов

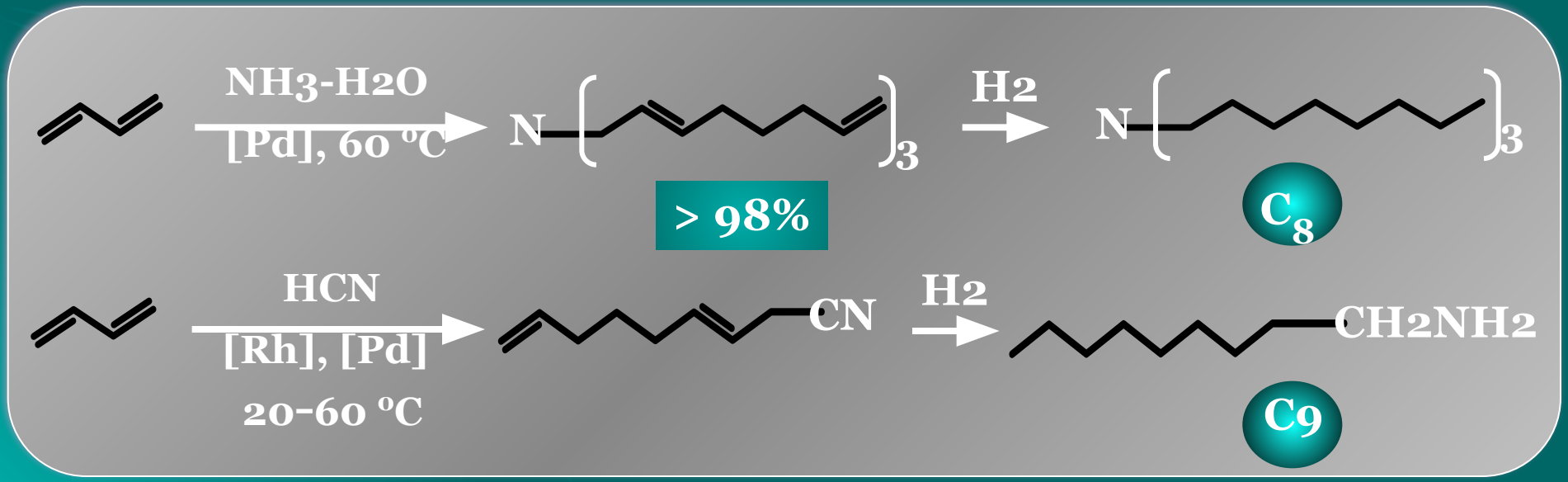
Традиционные технологии

1. $R(CH_2)_nOH \xrightarrow{NH_3,\ [Ni]} R(CH_2)_nNH_{3-n}$
2. $R(CH_2)_nCl \xrightarrow{NH_3,\ [Ni]} R(CH_2)_nNH_{3-n}$
3. $RCN \xrightarrow{H_2,\ [Ni]} RCH_2NH_2$

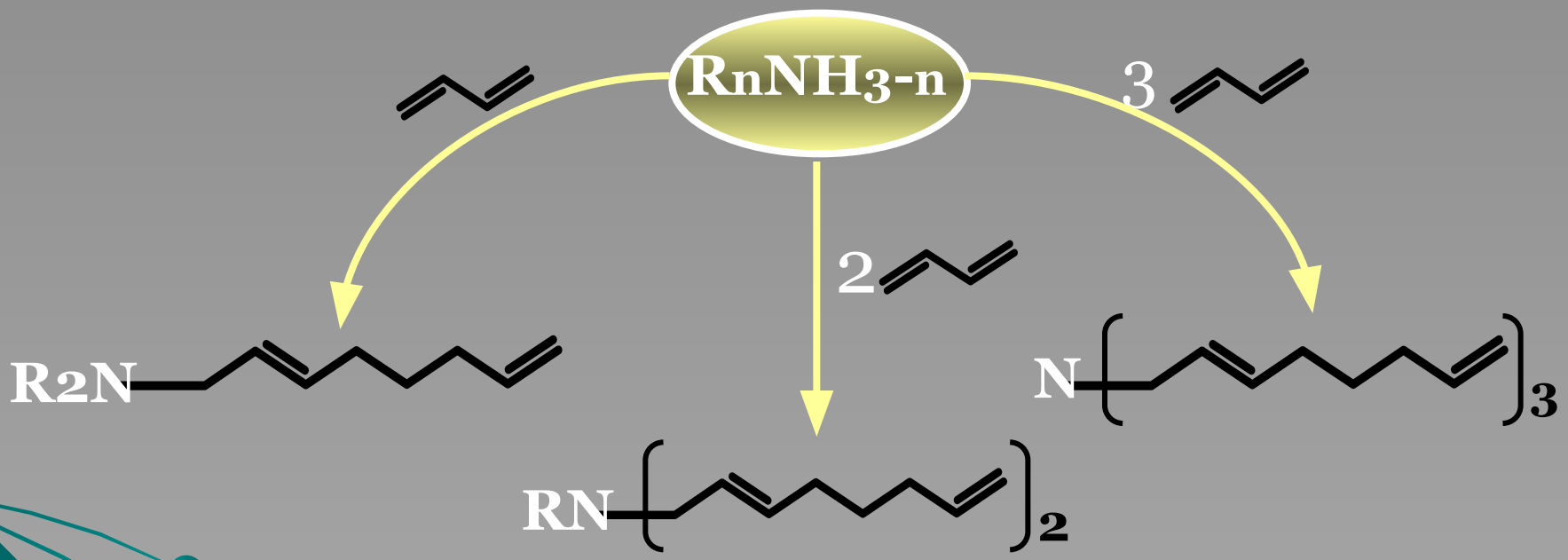
Области применения

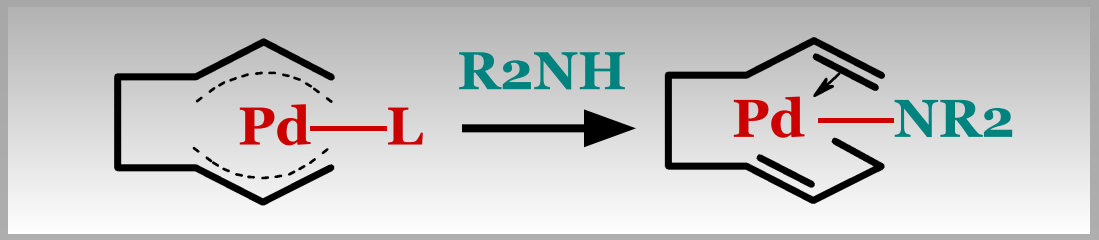
Ингибиторы коррозии, флотореагенты, эмульгаторы, экстрагенты, катализаторы

Новые технологии



КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОАМИНИРОВАНИЕ 1,3-ДИЕНОВ – перспективные технологии в синтезе высших индивидуальных аминов

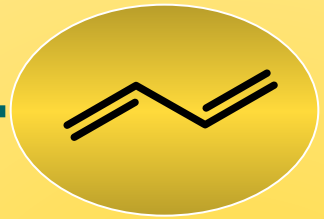




Катализатор [Pd]–L

H_2O-углеводородная среда

Co в синтезе важнейших мономеров



$HO_2C(CH_2)_8CO_2H$

себациновая кислота

80%

CO

[Rh] ([Pd])

CO

CH_3OH, $Co(CO)_8$

(140°C)

$MeO_2C(CH_2)_4CO_2Me$

адипиновая кислота

90%

CH_3COOH

1. [Pd]
2. H_2 (20-60°C)
3. OH^-

$HO(CH_2)_4OH$

бутан-1,4-диол

> 85%

$$CH_2O + CO \xrightarrow[2.\ H_2\ (120^oC)]{1.\ [Co]} HOH_2C–CH_2OH$$

этиленгликоль

> 90%

Новое в синтезе бутан-1,4-диола

Традиционный метод

$HC{\equiv}CH + CH_2O$

[Cu]

$HOH_2CC{\equiv}CCH_2OH$

150-170°C [Cu-Ni/H2]

$HOH_2C(CH_2)_2CH_2OH$

Бутан-1,4-диол

Новый метод

$Al(C_2H_5)_3 + CH_2{=}CH_2$

120 °C, 120 атм.

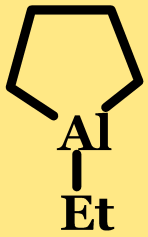
[Zr], 20 °C, ~100%

$Al(CH_2\text{-}CH_2)_nC_2H_5$

[Ti], 30–50 °C; 1. O_2 2. $2H_3O^+$

$C_2H_5(CH_2\text{-}CH_2)_nOH$

Высшие спирты C_2–C_{30}

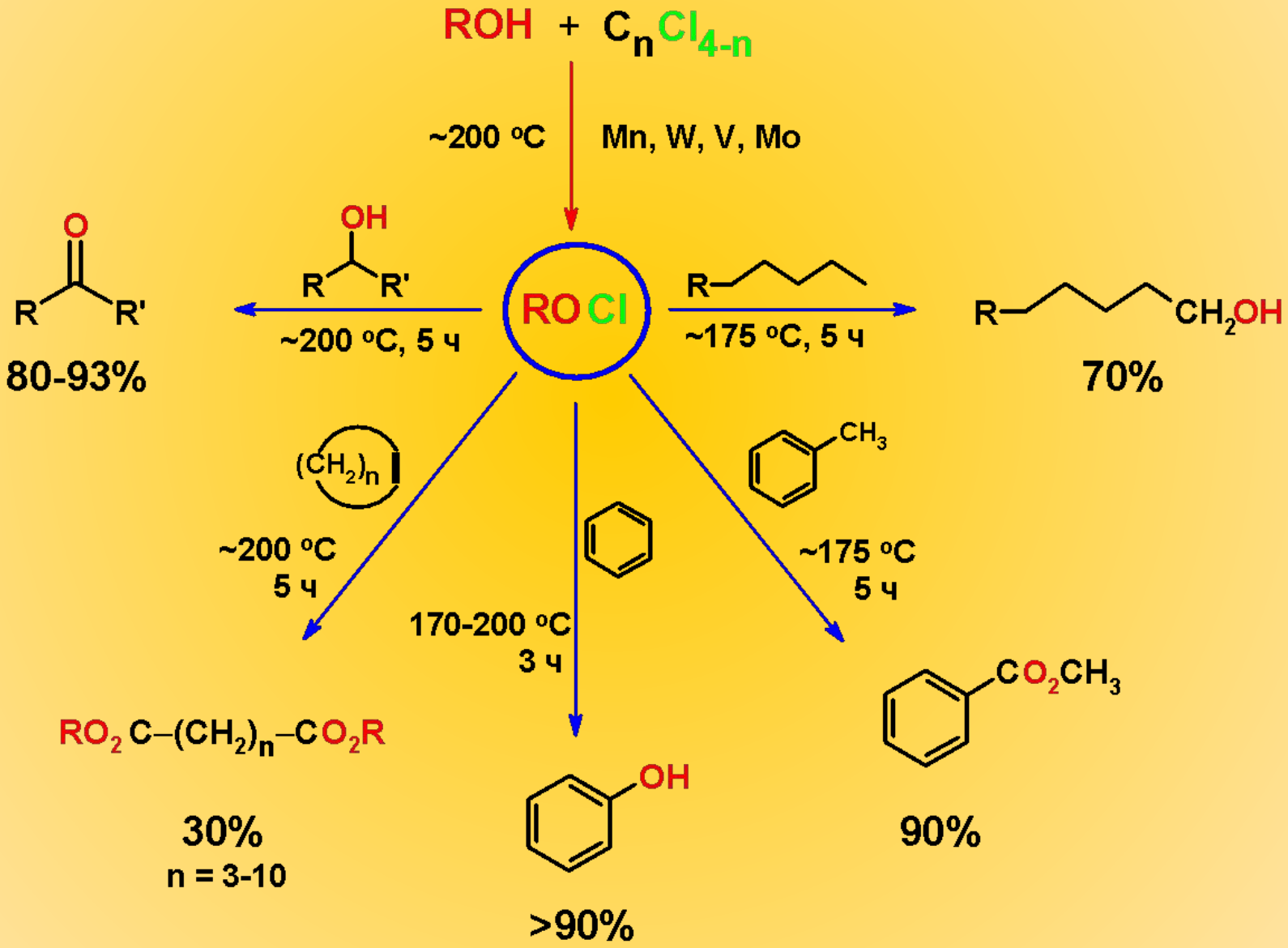


1. O_2 2. $2H_3O^+$

$HOH_2C(CH_2)_2CH_2OH$

Бутан-1,4-диол

НОВЫЙ КЛАСС СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ - основа для создания перспективных технологий

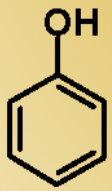


ОДНОСТАДИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕНОЛА

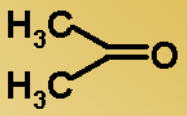
традиционный метод (+ пропилен) → **три стадии**

1. Алкилирование
2. Окисление (O_2)
3. Разложение с катализатором H_2SO_4

80%



+



фенол ацетон

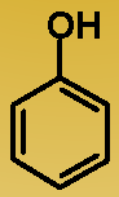
СССР
1944-1945 гг.

новый метод → **одна стадия**

1. Окисление закисью азота (N_2O),

(цеолиты + Fe)

~400 °C, ~98% ,
токсичность N_2O



фенол

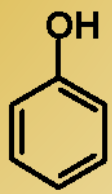
Россия, США
1998 г. ИК СО РАН

новый метод → **одна стадия**

1. Жидкофазное окисление в растворе $C_2H_5OH + CCl_4$,

(Mn^{+3} + CH_3CN)

~200 °C, >90%

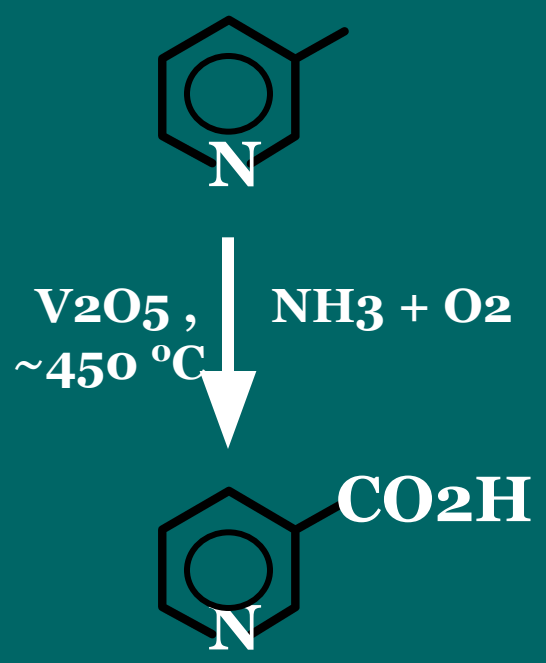


фенол

Россия
2000 г. ИНК РАН

ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

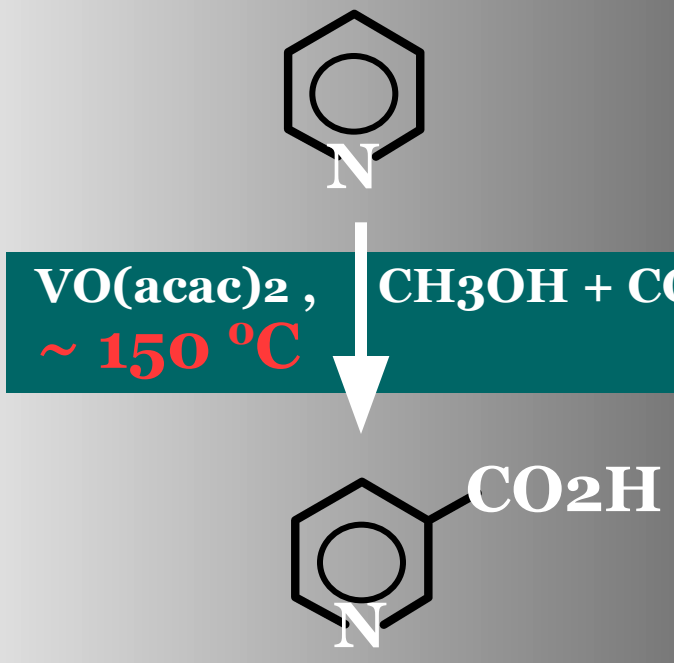
Традиционная технология



Сырье

- Каменно-угольная смола
- $CH_3CHO + NH_3 + CHO$

Новый метод



Сырье

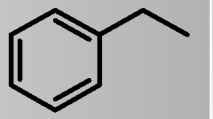
- Каменно-угольная смола
- $HC{\equiv}CH + HCN$

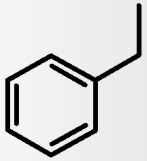
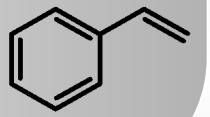
Новая технология получения стирола

Традиционная технология

1200 $/т

1. Бензины прямой перегонки —(480-510 °C, риформинг; кат-р (Pt - Re/Al_2O_3))→

2. —(80–120 °C, $H_2C{=}CH_2$; кат-р ($AlCl_3$, цеолиты))→ 

3.  —(600–640 °C, дегидрирование; кат-р (Fe - K, угл-род/H_2O=1:10))→ 

Недостатки

- *Многостадийность*
- *Низкая селективность*
- *Энергоемкость*

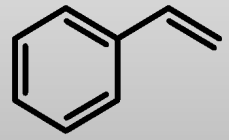
Новая технология

Преимущества

- *Высокая селективность*
- *Отсутствие отходов*
- *Технологичность*

1. $HC{\equiv}CH$ —(50–100 °C, $CuCl_2$; H_2O–NH_4Cl)→ $CH_2{=}CH{-}CH{\equiv}CH$

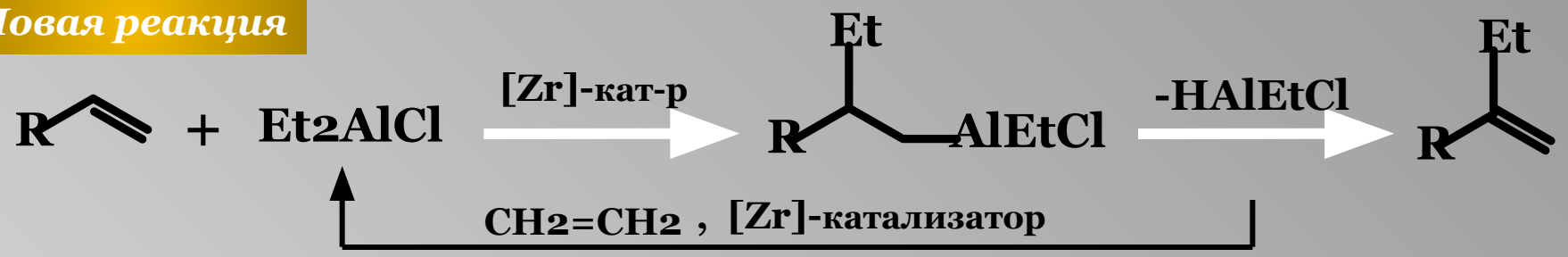
1400 $/т

2. $CH_2{=}CH{-}CH{\equiv}CH$ —([Pd – PPh_3]; 60–100 °C)→ 

> 90%

Реакция β–этилирования α–олефинов — новые технологии в нефтехимии

Новая реакция



Изв. АН СССР.Сер. хим.,1981, № 2, С. 361-364

Новые технологии

Катализатор:

$ZrCl_4$

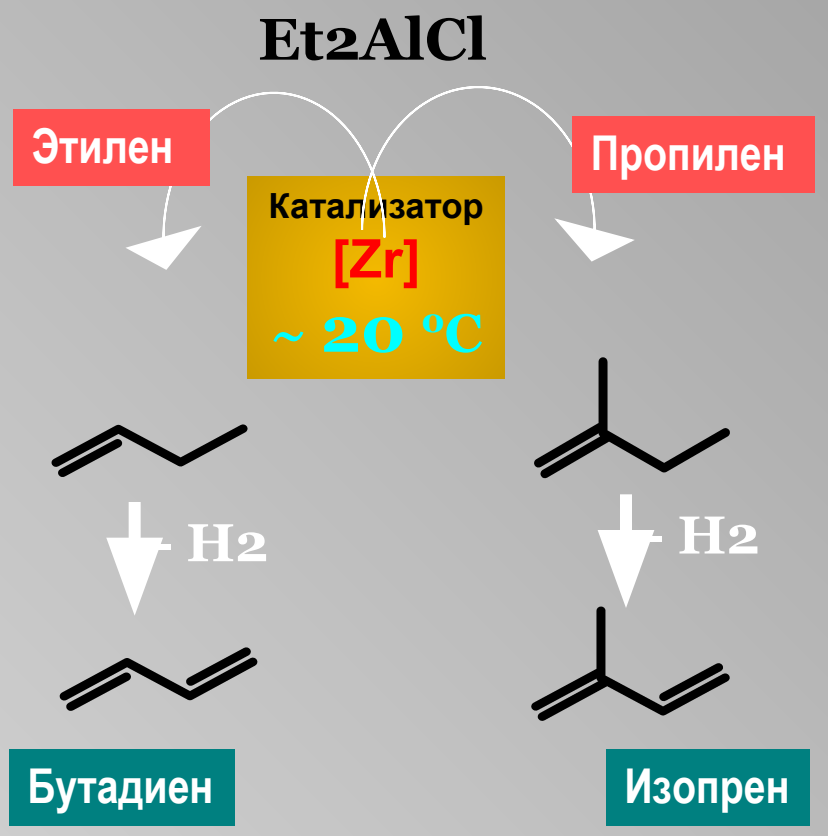
$Zr(OR)_4$

$(RO)_nZrCl_{4-n}$

Cp_2ZrCl_2

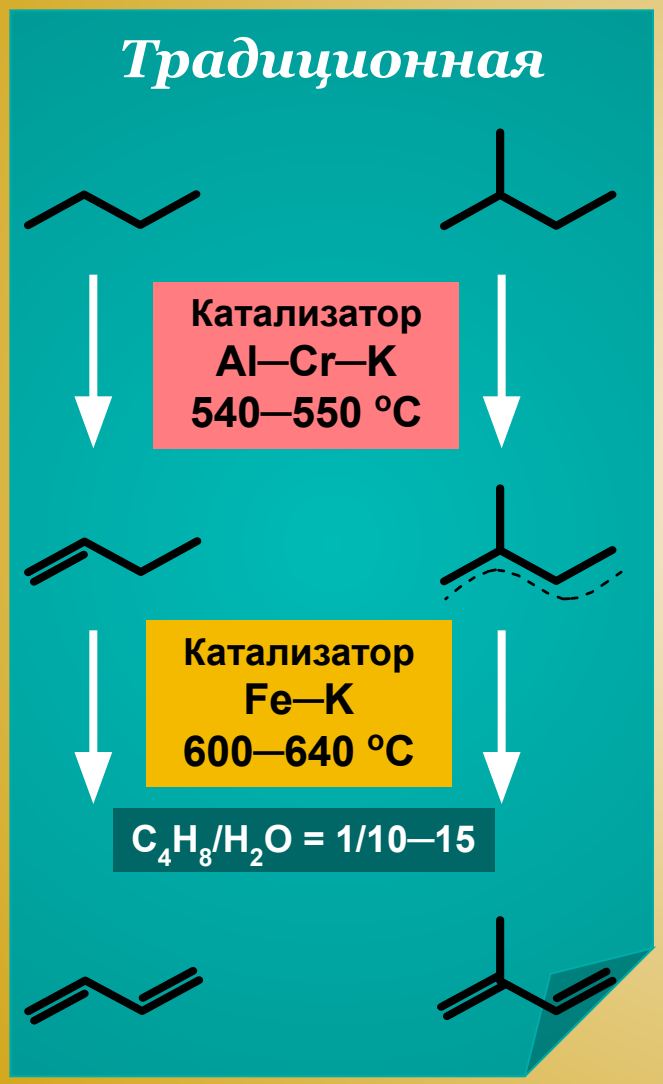
Эффективность:

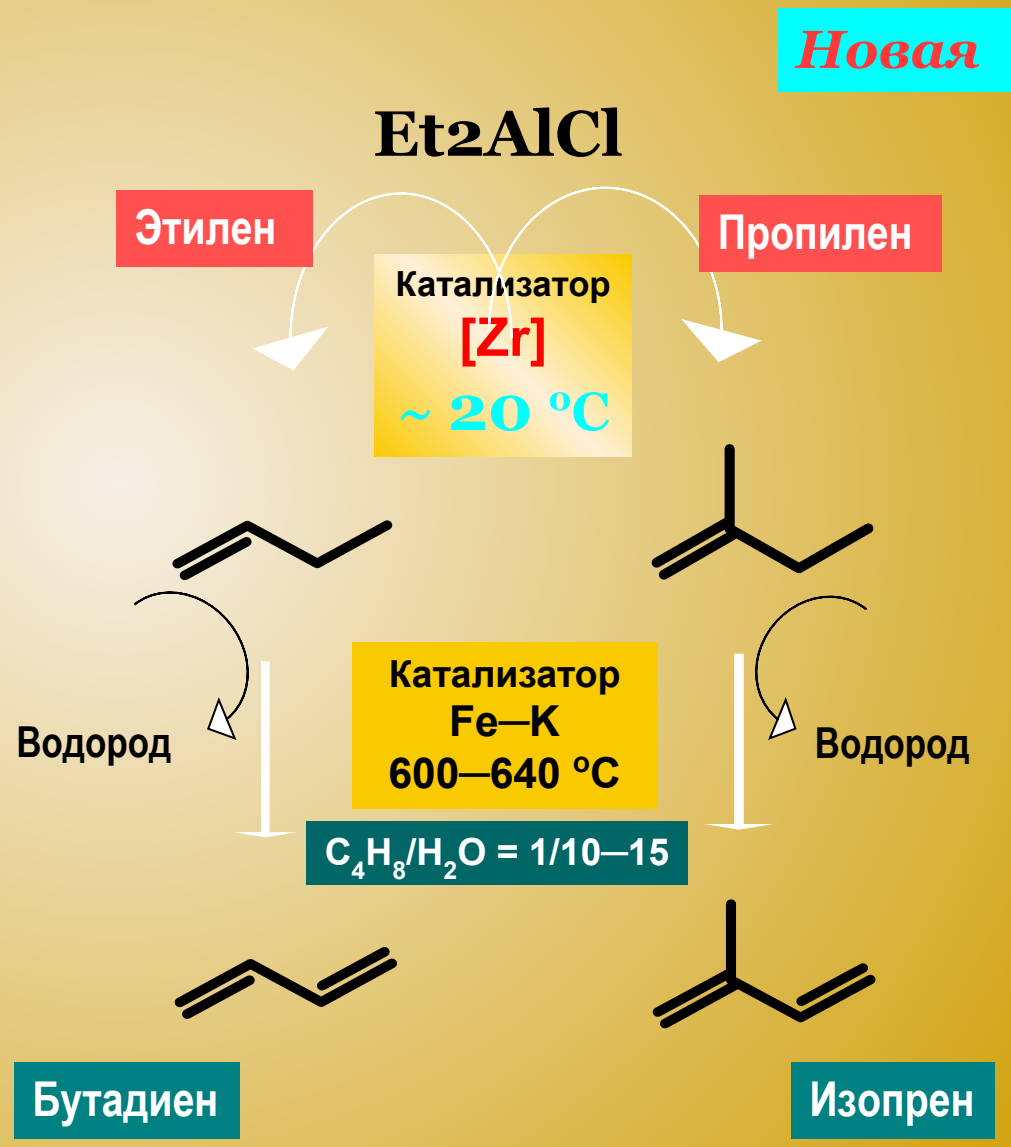
100 000 моль олефина / моль катализатора



А.С. 941340 (СССР). Б.И. № 25 (1982)

Традиционная и новая технологии получения бутадиена и изопрена





Сернистые нефти Перспективные технологии обессеривания

Традиционная технология

Новая технология

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ДИСТИЛЛЯТЫ
Сульфиды (RR'S)

ГИДРООЧИСТКА
H_2
подача водорода на катализатор

H_2S

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ
подача воздуха на катализатор

S_8
Элементная сера

~ 2500 тонн

ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ
с помощью H_2O_2 или NaOCl

ЭКСТРАКЦИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ
ацетоном

RR'SO
Нефтяные сульфоксиды – уникальные экстрагенты в гидрометаллургии

~ 8000 тонн

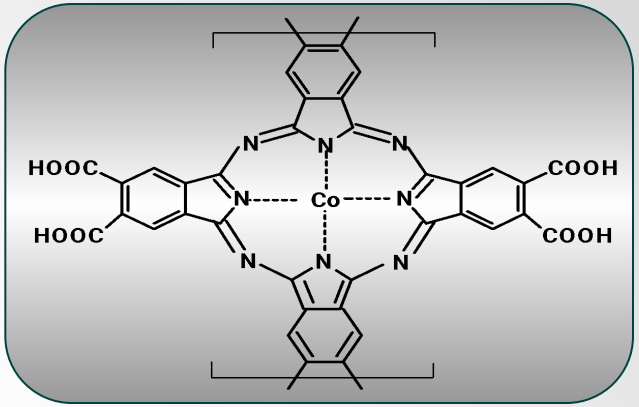
НЕФТЬ
Сульфиды ~ 3,5 %

100000 тонн

ОБЕССЕРИВАНИЕ БЕНЗИНОВ, КЕРОСИНА И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ
(RSH + R'-S-R' 5%)

Новая технология		Традиционная технология
O_2, ПФЦК 30 °С		NaOH 20-30 °С
RSSR + R'-S(O)-R'		RSNa
0,0003 %	ОСТАТОЧНАЯ СЕРА	0,02 %
0	МЕРКАПТАНЫ	30 %
0	СУЛЬФИДЫ	100%
0,5 кг	ОТХОДЫ НА 1 тонну	45–50 кг



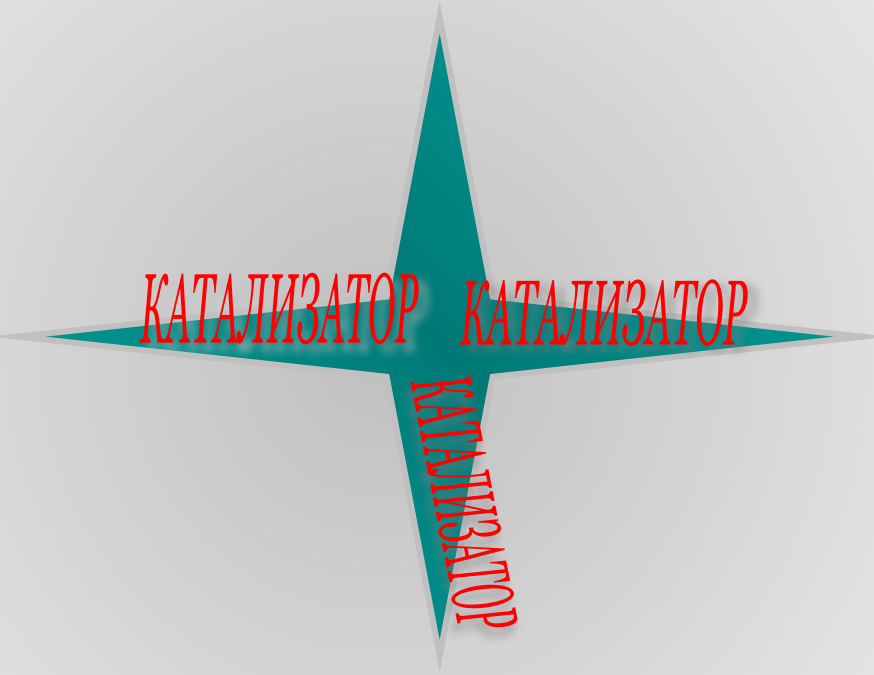
ПФЦК –полифталоцианин кобальта

Технология внедрена в опытно-промышленном масштабе на Ново-Уфимском НПЗ, Самарском НПЗ и Шкаповском ГПЗ

Технологии будущего

$$CO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow CH_3OH + (H_2O)_n$$

$CH_3CH{=}CH_2$



$CH_2{=}CH_2$

Технологии будущего

$$CH_4 + {}^{2}/_{3}\,O_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3OH + {}^{1}/_{3}\,CO$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	-37,6	-38,8	-35,9	-30,1	-29,9
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	39,0	38,7	37,9	36,8	35,3
Конверсия CH_4 (%)	100				

$$CH_4 + {}^{1}/_{2}\,O_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3OH$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	-26,7	-28,1	-25,9	-20,7	-21,0
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	30,2	30,1	29,8	29,3	28,6
Конверсия CH_4 (%)	100				

Технологии будущего

(на окисление)

$$CH_4 + N_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3OH + N_2\uparrow$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	-51,5	-52,6	-55,1	-57,8	-60,4
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	49,7	50,2	51,5	53,0	54,5

$$CH_4 + CH_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} C_2H_5OH$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	-1,3	-0,4	2,9	7,8	13,2
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	10,4	11,1	11,7	11,6	11,1

$$2\,CH_4 + \tfrac{1}{4}\,S_8 \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_2{=}CH_2 + 2\,H_2S$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	29,7	25,2	17,0	10,2	5,7
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	-32,6	-29,0	-22,6	-17,8	-15,2

Технологии будущего

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} CO + 3\,H_2$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	33,9	32,8	26,8	20,8	14,8
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	-49,3	-48,7	-47,1	-44,8	-42,0
Конверсия CH_4 (%)	0	0	0,01	0,16	2,8

$$CH_4 + {}^1/_3\,H_2O \xrightarrow{\text{катализатор}} {}^1/_3\,C_2H_2 + {}^1/_3\,CO + 2\,H_2$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	36,8	34,0	27,7	21,3	14,9
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	-46,4	-46,8	-47,2	-47,9	-48,7
Конверсия CH_4 (%)	0	0	0,05	1,2	8,5

$$CH_4 + CO_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} CH_3OH + CO$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	34,8	32,2	32,2	32,1	32,1
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	-37,4	-37,8	-37,8	-37,7	-37,7
Конверсия CH_4 (%)	0	0	0	0	0,03

Технологии будущего

$$CH_4 + 2\,N_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} H_2N\text{-}NH_2 + CH_2{=}CH_2$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	39,2	41,2	43,6	46,0	48,5
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	-35,5	-35,4	-36,6	-36,9	-37,5
Конверсия CH_4 (%)	0				

$$CO_2 + N_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} N_2O + CO$$

Температура (К)	298	400	600	800	1000
Энергия Гиббса (ΔG, ккал/моль)	86,2	87,6	90,4	93,1	95,8
Тепловой эффект (Qp, ккал/моль)	-87,1	-87,9	-89,4	-90,8	-92,3
Конверсия CH_4 (%)	0				

Стратегические проблемы нефтехимии

1. ***Решение проблемы получения, хранения и транспортирования дешевого водорода***
2. ***Использование возобновляемого природного сырья***

H_2O, CO_2, CO, N_2, O_2, CH_4

3. ***Разработка гомогенных, гетерогенных и ферментоподобных катализаторов, обладающих высокой селективностью действия и длительным сроком службы***
4. ***Увеличение доли углеводородного сырья в нефтехимическом синтезе***

Проблемы, пути решения

В условиях меняющегося мира и меняющейся экономики

- *Обеспечение нефтехимии дешевым углеводородным сырьем*
- *Увеличение доли газового сырья (метан, этан, бутан)*
- *Внедрение технологий, основанных на переработке газа и газоконденсата*

- ***Реконструкция и модернизация нефте- и газоперерабатывающих предприятий***
- *Увеличение выхода сырья, сокращение потерь, внедрение новых технологий, сокращение числа стадий переработки*