

Оценка эффективности процесса пиролиза с использованием GTL-бензиновой фракции

А.Б. КАРПОВ, аспирант кафедры газохимии

И.В. МЕЩЕРИН, к.т.н., доцент, зам. завкафедрой газохимии

А.Л. ЛАПИДУС, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, завкафедрой газохимии

Ф.Г. ЖАГФАРОВ, д.т.н., проф., чл.-корр. РАЕН, зам. завкафедрой газохимии

А.Д. КОНДРАТЕНКО, бакалавр

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина (Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 65, корп. 1). E-mail: firdaus_jak@mail.ru

В статье рассмотрены не прямые процессы получения низших олефинов из природного газа. Одним из таких является технология, сочетающая процесс Фишера–Тропша (GTL) с традиционным процессом термического пиролиза. Представлены преимущества и недостатки использования синтетической нефти в процессе пиролиза. Показано, что при пиролизе синтетических бензиновых фракций наблюдаются повышенные выходы низших олефинов и снижение коксообразования. При моделировании определено, что целесообразность получения низших олефинов из природного газа путем комбинации установок GTL и пиролиза существует уже при ценах на нефть более 60 долл. за баррель. Общая экономическая эффективность при этом существенно превышает эффект от реализации традиционных вариантов производства низших олефинов. Предложено использовать для получения низших олефинов комбинированную технологию синтеза Фишера–Тропша и пиролиза при высоких ценах на нефть, а соответственно и на прямогонный бензин.

Ключевые слова: пиролиз, синтетические жидкие углеводороды, оценка эффективности, коксообразование, низшие олефины.

Производство низших олефинов является одним из наиболее динамично развивающихся секторов нефтехимии. Этилен и пропилен являются базовыми полупродуктами органического и нефтехимического синтеза, основой крупнотоннажного производства полимерных материалов. Для получения низших олефинов основными сырьевыми ресурсами служат нефть и природный газ в зависимости от доступности и стоимости. В США основным процессом получения этилена является пиролиз этана, содержание которого в добываемом природном газе достаточно велико. В Европе и на Ближнем Востоке преобладают процессы пиролиза углеводородов нефти и попутного нефтяного газа (прямогонного бензина, нефти, пропан-бутановой фракции).

В случае получения низших олефинов из метана возможно несколько вариантов не прямых процессов [1]. Одним из таковых является сочетание технологии Фишера–Тропша, или газ-в-жидкость (GTL) с традиционным процессом парового пиролиза (рис. 1).

С учетом многостадийности, а также дороговизны конверсии метана в синтез-газ существующие технологии

GTL становятся экономически приемлемыми только при очень больших объемах производства. Для получения низших олефинов этим путем также существуют весьма серьезные экономические препятствия. Основное из них – объем начальных инвестиций.

Для оценки рассмотрим два модельных варианта производства мощностью 1000 тыс. т/год по этилену:

- первый – традиционная установка пиролиза, использующая в качестве сырья прямогонный бензин;

- второй – сочетание установки GTL с установкой пиролиза, в качестве сырья используется природный газ.

Основные расчетные технико-экономические параметры сравниваемых производств приведены в табл. 1.

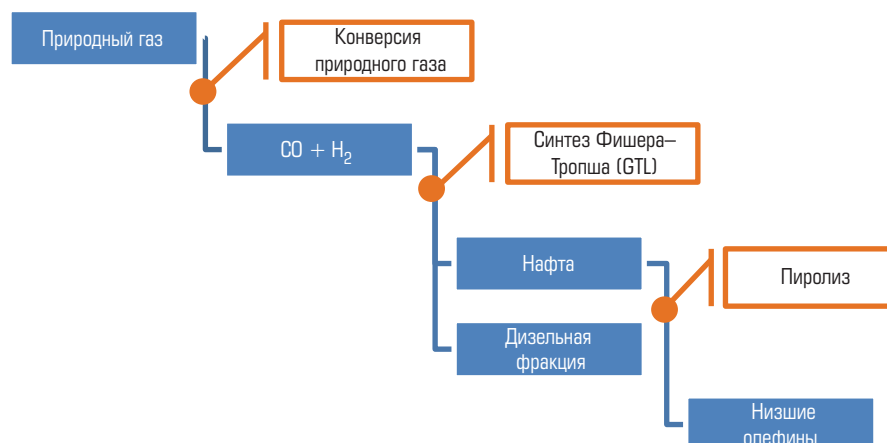
Как кажется на первый взгляд, второй вариант явно проигрывает за счет превышения объема инвестиций практически в шесть раз. Однако при детальном анализе следует рассмотреть не только капитальные, но и операционные затраты.

Операционные расходы складываются из затрат на сырье, энергетических и топливных затрат, оплаты труда и амортизации оборудования. При этом затраты на сырье составляют более 40% всех эксплуатационных расходов, поэтому для сравнения экономических параметров необходимо обратить внимание на его стоимость.

Как видно из рис. 2, цена на нефть зависит от колебаний цены на нефть. При определенных сценарных условиях цена на нефть, а соответственно и на прямогонный бензин, может настолько повыситься, что более целесообразным будет использование для

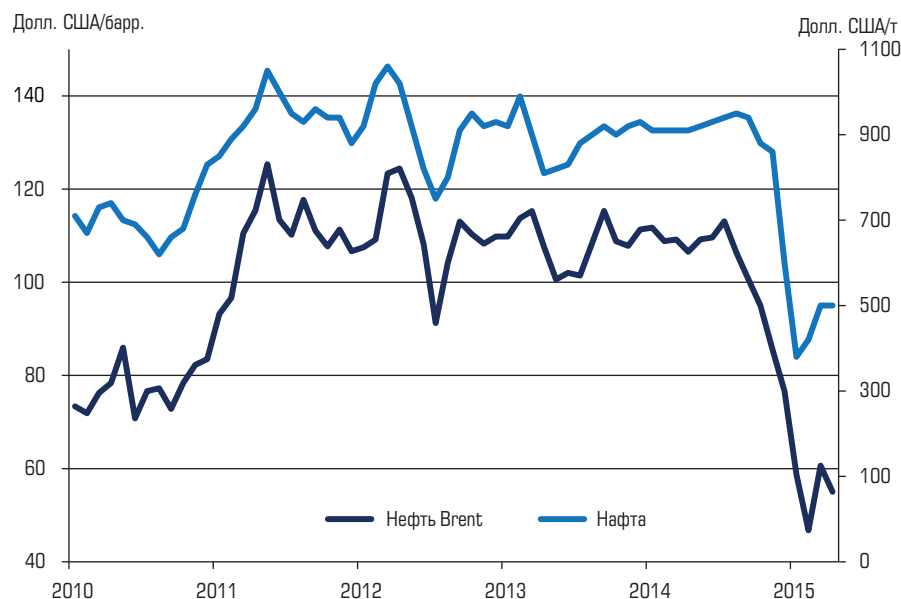
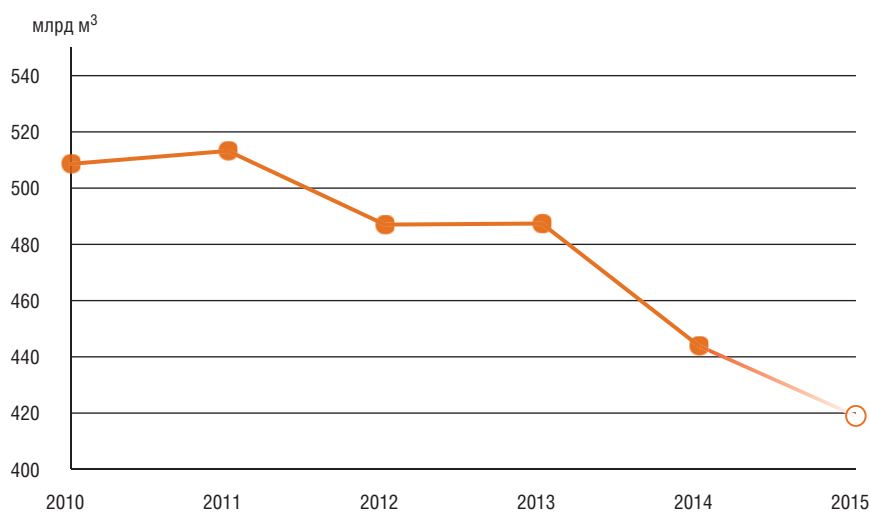
Рис. 1

Схема получения низших олефинов из природного газа



**Таблица 1****Основные технико-экономические параметры сравниваемых производств**

Вариант	Мощность по этилену, тыс. т/год	Сырье	Потребление сырья	Капитальные затраты, млн долл. США		
				установка GTL	установка пиролиза	всего
Пиролиз	1 000	Прямогонный бензин	3,1 млн т/год	–	1 900	1 900
GTL + пиролиз	1 000	Природный газ	33,9 млрд м ³ /год	9 901	1 900	11 801

Рис. 2**Динамика цен на нефть и нефту (по данным [4])****Рис. 3****Динамика добычи газа Группой Газпром (по данным [5,6])****Таблица 2****Групповой углеводородный состав бензиновых фракций**

Бензиновая фракция	Парафины	Изо-парафины	Ароматика	Нафтены	Олефины	Итого
Нефтяная	26,248	30,673	5,421	36,667	0,991	100,000
Синтетическая GTL	32,407	59,893	0,833	6,477	0,389	99,999

получения низших олефинов природного газа.

В то же время в России для этих целей возможно задействовать «невостребованные» объемы газа. При обычных мощностях в 617 млрд м³ [2] в последние годы добыча газа у Группы Газпром падает (рис. 3), а сырьевая база является крупнейшей, при этом себестоимость газа на действующих месторождениях одна из самых низких в мире. В 2014 году с учетом затрат на его подготовку она составила 1435 руб. за 1 тыс. м³ товарного газа, или менее 38 долл. за 1 тыс. м³, включая НДС. В 2015 году себестоимость, согласно расчетам, составила менее 30 долл. за 1 тыс. м³ газа [3].

На самом деле значительный эффект и еще большее снижение себестоимости в ближайшем будущем может дать применение технологий гидроразрыва пласта, отработанных для добычи сланцевого газа, для традиционных российских месторождений в комплексе с объективно снижающимися затратами на строительство и эксплуатацию, связанных с макроэкономической ситуацией в стране.

Также для комплексной экономической оценки необходимо учесть особенности пиролиза синтетического прямогонного бензина. Для сравнения выходов основных продуктов в процессе пиролиза были использованы нефтяная и синтетическая фракция «нк.-180». Групповой углеводородный состав данных фракций, определенный по ГОСТ 32507-2013, приведен в табл. 2.

Исследование процесса термического пиролиза жидких углеводородов проводили в лабораторной установке проточного типа. Процесс осуществляли в стальном реакторе U-образной формы диаметром 10 мм и длиной 250 мм. На входе в верхней части реактора имеется штуцер для возможности подвеса в среднюю часть реактора металлического кольца для определения интенсивности коксообразования.

По результатам проведенных исследований выявлено, что по сравнению с нефтяной фракцией выход этилена при использовании синтетической фракции нефти выше на 2–3%, пропилена – на 1–1,5% (рис. 4).

Одной из проблем на установках пиролиза является образование углеродистых отложений на змеевиках печи и в закально-испарительном аппарате (ЗИА). Накопление кокса при термическом пиролизе углеводородов приводит к снижению теплопередачи, сокращению сечения змеевика и по-

Рис. 4

Выход низших олефинов при пиролизе нефтяной и синтетической бензиновых фракций

Выход, % масс.

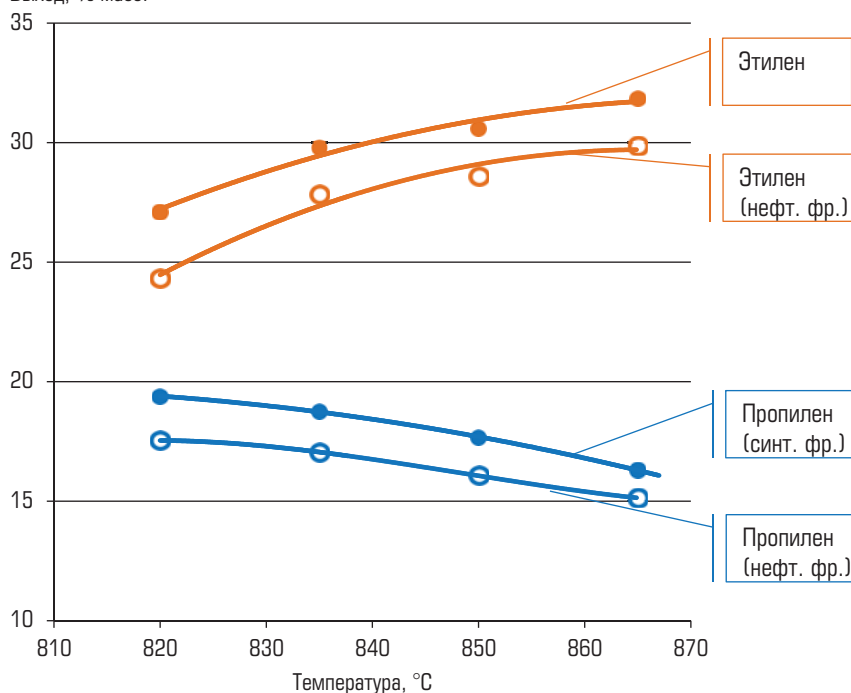
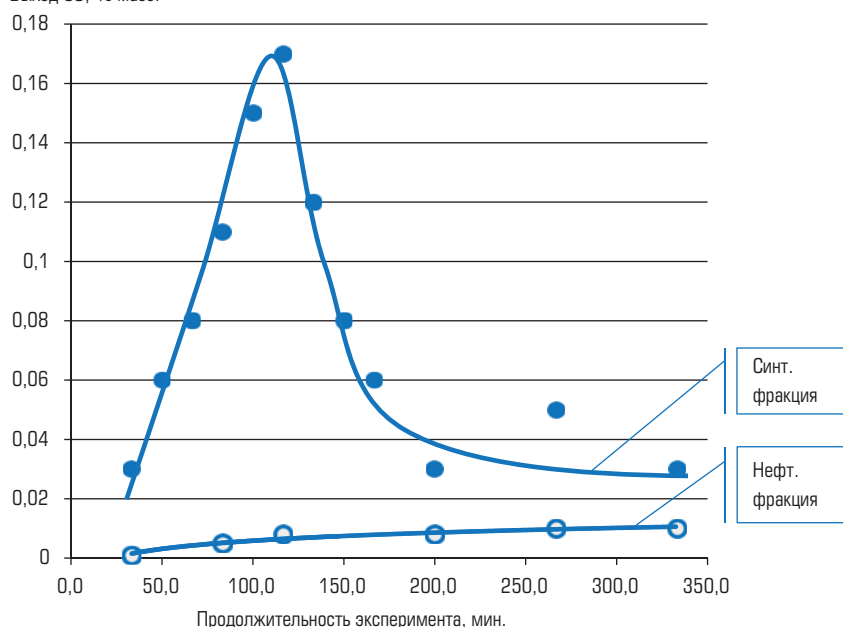


Рис. 5

Зависимость выхода монооксида углерода при пиролизе нефтяной и синтетической бензиновых фракций

Выход CO, % масс.



вышению перепада давления. Потери из-за остановок печи для удаления кокса, уменьшение селективности по олефинам, потери энергии, связанные с накоплением кокса на стенке реактора приводят к серьезным негативным последствиям для экономики процесса пиролиза. Кроме того, науглеро-

живание труб может привести к механическим повреждениям и прогарам. Отложения кокса в ЗИА повышают температуру выхода пирогаза, а перепад давления в ЗИА препятствует производству пара под высоким давлением.

Помимо отложений кокса нежелательным является образование

монооксида углерода (CO). Окись углерода, получаемая в процессе пиролиза, действует как яд на катализатор $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, используемый в последующем процессе гидрирования ацетилена.

В промышленной практике часто применяются добавки для контроля производства CO. Наиболее широко используется группа добавок на основе соединений серы. Компоненты серы присутствуют в нефтяном сырье и соответственно в прямогонном бензине, используемом в процессе пиролиза.

В дополнение к сокращению выхода CO добавки серы минимизируют общий уровень коксования путем подавления каталитической активности металлической стенки змеевика.

На рис. 5 представлены выходы CO при пиролизе нефтяной и синтетической нефти в зависимости от длительности эксперимента. Во время пиролиза синтетической фракции концентрация CO возрастает со временем и достигает максимума, а затем уменьшается до постоянного значения. Важную роль в описании данной зависимости играет взаимодействие пара и кокса. На металлической поверхности змеевика происходит каталитическая газификация кокса. Высокое начальное выделение CO связано с каталитическим действием стенки. Затем частицы металла покрываются коксом, и их каталитическая активность уменьшается. Однако при высоких температурах кокс продолжает газифицироваться при небольшом каталитическом влиянии металла, что приводит к асимптотическому выделению монооксида углерода.

Если рассматривать зависимость выхода CO при использовании прямогонного бензина, полученного из нефти, то можно заметить, что ввиду присутствия в ней серосодержащих соединений каталитически активные центры на стенке змеевика постоянно отравляются, что, в свою очередь, подавляет процесс газификации.

Таким образом, при пиролизе синтетических фракций, полученных путем синтеза Фишера-Тропша, газификация коксовых отложений происходит более интенсивно по сравнению с пиролизом прямогонного бензина нефтяного происхождения.

Интенсивность газификации кокса в сочетании с низким содержанием ароматических углеводородов в сырье (см. табл. 2) существенно объясняет снижение коксообразования при пиролизе синтетической (GTL) бензиновой фракции по сравнению с нефтяной (табл. 3).

Таблица 3

Сравнение выхода монооксида углерода и коксообразования при пиролизе нефтяной и синтетической бензиновых фракций

Сырье: бензиновая фракция	Выход CO, % масс.	Коксообразование, мкг·ч ⁻¹ ·см ⁻²
Нефтяная	0,01	342,47
Синтетическая GTL	0,03	170,15

Таблица 4

Сценарные условия расчетной модели

Вариант «Пиролиз»		Вариант «GTL+пиролиз»	
Цена нефти, долл. США/барр.	Цена нефти, долл. США/т	Себестоимость природного газа, долл. США/тыс. м ³ :	
40	380	Действующие месторождения	Новые месторождения
50	420		
75	660		
100	750		
		8–13	30–50

Рис. 6

Зависимость дисконтированного периода окупаемости (DPP) производств от изменения цены нефти и себестоимости природного газа

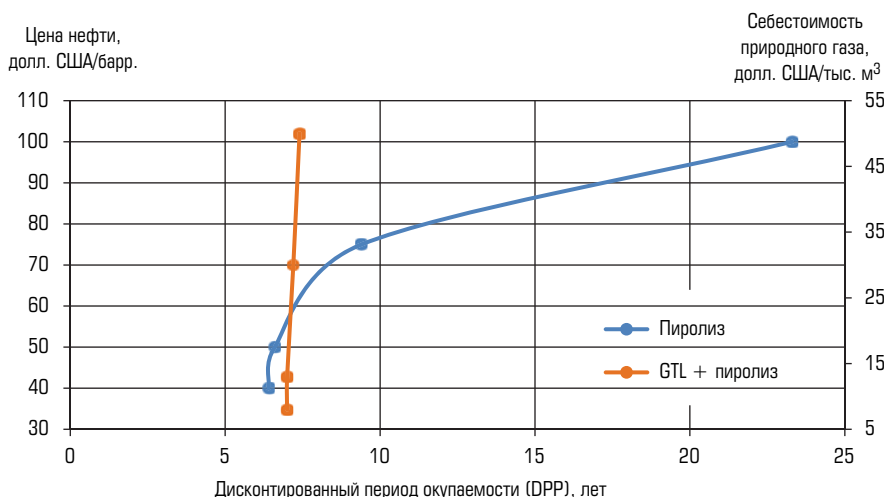
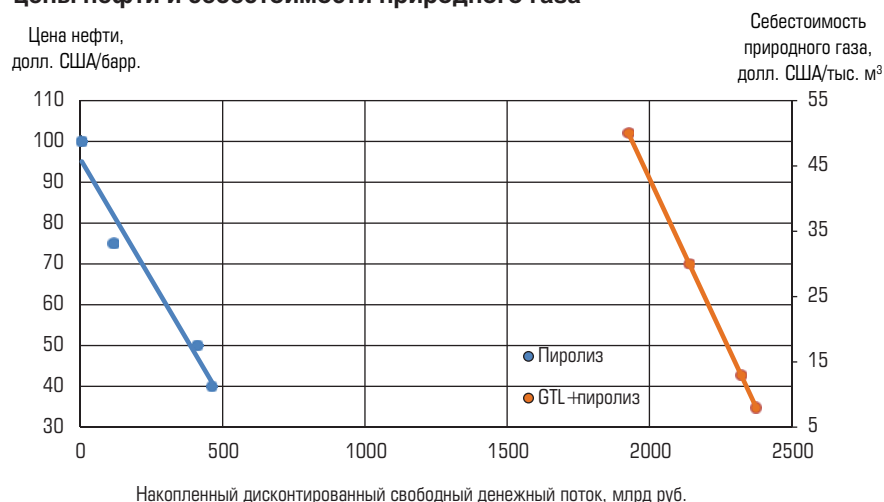


Рис. 7

Зависимость накопленного дисконтированного свободного денежного потока производств от изменения цены нефти и себестоимости природного газа



Уменьшение коксообразования снижает количество и длительность остановок печей для регенерации, что напрямую влияет на операционные затраты производства и должно быть учтено при сравнении экономической эффективности работы установки. Помимо этого, оно способствует снижению энергетических затрат на процесс регенерации ввиду уменьшения температуры регенерации и соответственно необходимого количества подводимого тепла, что, в свою очередь, влияет на объем сжигаемого топлива и приводит к уменьшению выбросов диоксида углерода [7].

В процессе GTL помимо синтетической нефти одним из товарных продуктов является синтетическое дизельное топливо. Особым достоинством дизельных фракций процесса Фишера–Тропша в отличие от продуктов, полученных из нефти, является практически полное отсутствие в их составе серосодержащих соединений, что устраняет образование токсичных оксидов серы при сгорании таких моторных топлив в двигателях и тем самым решает одну из наиболее актуальных экологических проблем использования нефтяных моторных топлив [8].

Удовлетворение все более жестким и широким требованиям по сере увеличивает нагрузку на нефтепереработчиков в Европе, повышая дефицит газойля, и в то же время поддерживает высокие цены спотового рынка на импортный газойль и дизельное топливо. С учетом данных факторов появляется возможность использования GTL дизельного топлива с ультранизким содержанием серы (ULSD) на рынке Европы. Смешение GTL-дизеля и дизельного топлива с существующих НПЗ позволит операторам с недостаточной сероочисткой модифицировать и добавить ценность некондиционному нефтяному дизельному топливу.

С учетом вышеизложенных особенностей для оценки эффективности применения комбинированной технологии синтеза Фишера–Тропша и пиролиза была разработана расчетная модель. В качестве сценарных условий с учетом исторических колебаний (см. рис. 2) были рассмотрены следующие варианты (табл. 4).

В качестве модельных приняты также следующие условия:

- объем капитальных вложений не зависит от цены нефти;
- инфляция в расчете не учитывалась;

• прочие операционные затраты приняты:

– для варианта «Пиролиз» – 10% от суммарных издержек,

– для варианта «GTL+пиролиз» – 20% от суммарных издержек;

• обменный курс доллара принят 73,4 руб./долл;

• ставка дисконтирования – 12%.

По результатам моделирования построены зависимости дисконтированного периода окупаемости (DPP) от изменения цены нефти для варианта «Пиролиз» и от изменения себестоимости газа для варианта «GTL+пиролиз» (рис. 6).

Как видно из зависимости, срок окупаемости комбинированного варианта «GTL + пиролиз» превышает срок

окупаемости пиролизного производства с использованием нефтяной нефти (вариант «Пиролиз») только при ценах на нефть ниже 60 долл. США/барр. Максимальная разница в сроках (при низкой цене на нефть и высокой себестоимости газа) составляет всего один год.

Если проанализировать при этом разницу накопленного дисконтированного свободного денежного потока за 25 лет эксплуатации (рис. 7), то можно заметить, что прибыль, получаемая при реализации варианта установки, сочетающей синтез Фишера–Тропша и пиролиз, значительно превышает реализацию производства по получению низших олефинов из нефтяной нефти.

Таким образом, сочетание технологии Фишера–Тропша с традиционным процессом термического пиролиза при реализации имеет определенные преимущества: во-первых, использование природного газа для получения нефтехимической продукции как альтернативы нефти. Во-вторых, повышенные выходы низших олефинов и уменьшение коксообразования при пиролизе синтетических бензиновых фракций снижают удельный расход синтетической нефти на тонну олефинов. Третьим существенным преимуществом является расширение продуктовой линейки, получаемой из природного газа, за счет реализации дизельного топлива высшего экологического класса. **НГХ**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Синева М. Великая «сланцевая революция» // Пластик № 12 (118), 2012. С. 18–23.
2. Информация Алексея Миллера президенту о текущей деятельности ОАО «Газпром». Дата обновления: 17.09.2014. URL: <http://www.kremlin.ru/events/president/news/46633> (дата обращения 09.01.2016).
3. Стенограмма пресс-конференции на тему «Финансово-экономическая политика ОАО «Газпром» Дата обновления: 25.06.2015. URL: <http://www.gazprom.ru/f/posts/55/584542/transcript-press-conference-2015-06-25-ru.pdf> (дата обращения 09.01.2016).
4. Российская нефтехимия и дешевая нефть: конкурентоспособность и риски // информационно-аналитический центр RUPEC (авг. 2015 г.) 40 с.
5. Добыча газа и нефти. URL: <http://www.gazprom.ru/about/production/extraction/> (дата обращения 09.01.2016).
6. «Газпрому» предсказали падение до исторического минимума. Дата обновления: 18.12.2015. URL: <http://www.rbc.ru/economics/18/12/2015/5673d4899a7947338c733307> (дата обращения 09.01.2016).
7. Карпов А.Б., Жагфаров Ф.Г., Козлов А.М. Повышение энергоэффективности процесса пиролиза путем снижения коксообразования // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2015. № 11. С. 100–104.
8. Мещерин И.В., Жагфаров Ф.Г., Лapidус А.Л. и др. Нефтегазохимия – ключ к освоению Арктики // Нефтегазохимия. 2015. № 2. С. 16–20

EVALUATION OF EFFECTIVENESS PROCESS OF STEAM CRACKING WITH GTL-NAPHTHA

Karpov A.B., Postgraduate student of the Gaschemistry Department

Mescherin I.V., Cand. Sci. (Tech.), Associate Prof. of the Gaschemistry Department

Lapidus A.L., Corresponding Member RAS, Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Gaschemistry Department

Zhagfarov F.G., Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Gaschemistry Department

Kondratenko A.D., Bachelor

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University) (65, korp.1, Leninskiy pr., 119991, Moscow, Russia).

E-mail: firdaus_jak@mail.ru

ABSTRACT

The article deals with indirect processes for producing lower olefins from natural gas. One such technology, which combines the Fischer-Tropsch (GTL) process with a traditional steam cracking. Presents the advantages and disadvantages of the use of synthetic naphtha in the process of steam cracking. It is shown that in the pyrolysis of synthetic gasoline fractions observed increased yields of lower olefins and reduced coking. In the simulation, it is determined that the feasibility of producing light olefins from natural gas by a combination of GTL plants and steam cracking has been at oil prices of more than US \$ 60 / barrel. The overall economic efficiency while significantly exceeds the effect of the traditional options for the production of lower olefins. Proposed by high oil prices and, consequently, to the naphtha used to produce lower olefins combined technology of Fischer-Tropsch synthesis and steam cracking.

Keywords: steam cracking, synthetic liquid hydrocarbons, assessment of efficiency, coke formation, lower olefins

REFERENCES

1. Sineva M. Great "shale revolution". *Plastics* [Plastics processing industry], 2012 no.12 (118), pp. 18–23. (in Russian).
2. *Aleksey Miller informiroval Prezidenta o tekushchey deyatel'nosti* ОАО «Газпром» (Alexei Miller informed the President about the current operations of Gazprom) Available at: <http://www.kremlin.ru/events/president/news/46633> (accessed 09January 2016).
3. *Press-konferentsiya na temu «Finansovo-ekonomicheskaya politika* ОАО «Газпром» (Transcript of the press conference on "Financial and Economic Policy of Gazprom") A available at: <http://www.gazprom.ru/f/posts/55/584542/transcript-press-conference-2015-06-25-ru.pdf> (accessed 09January 2016).
4. *Rossiyskaya neftekhimiya i deshevaya neft': konkurentosposobnost' i riski* (The Russian petrochemicals and cheap oil: competitiveness and risks) Moscow, Information-Analytical Center RUPEC, 2015. 40 p.
5. *Dobycha gaza i nefti* (Production of gas and oil) Available at: <http://www.gazprom.ru/about/production/extraction/> (accessed 09January 2016).
6. «Газпрому» предсказали падение до исторического минимума ("Gazprom" predicted a drop to historic lows) Available at: <http://www.rbc.ru/economics/18/12/2015/5673d4899a7947338c733307> (accessed 09January 2016).
7. Karpov A.B., Zhagfarov F.G., Kozlov A.M. Improving the energy efficiency of the pyrolysis process by reducing coking. *Territoriya «NEFTEGAZ»* [The territory of Oil and gas], 2015, no.11. pp. 100–104. (in Russian).
8. Meshcherin I.V., Zhagfarov F.G., Lapidus A.L., Karpov A.B., Vasilenko V.YU. Petrochemical – the key to the development of the Arctic. *Neftgazokhimiya* [Oil and gas chemical], 2015, no. 2. pp. 16–20. (in Russian).