«ЗЕЛЕНАЯ» ХИМИЯ И УСТОЙЧИВОЕ РАЗВИТИЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В.В.Лунин, Е.С.Локтева

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Данный доклад составлен по материалам статей G.Centi, книги Handbook of Heterogeneous Catalysis, прогнозного доклада фирмы BP, материалов, представленных на Конгрессе по катализу в 2012 г. (Мюнхен, Германия) и Европакат 2011 (Глазго, Великобритания), лекций проф. Третьякова В.Ф. и Мурзина Д.Ю., а также других открытых источников, представленных в сети Интернет

Содержание:

1. Понятия устойчивого развития и зеленой химии
2. Биомасса как источник химических продуктов
3. Альтернативные стратегии получения нефтехимических продуктов
4. Примеры действующих производств и разработанных процессов с использованием принципов «зеленой» химии
5. Децентрализация производства – стратегия будущего

Проблемы:

1. Истощение ископаемых источников энергии и химических продуктов

2. Глобальное потепление, вызванное парниковым эффектом

3. Нарастание количества отходов жизнедеятельности человечества и ущерба окружающей среде

«Устойчивое развитие - осознанное стремление человечества к такой жизни, при которой было бы разумное социальное равенство, развитая экономика и не погибла окружающая среда, потому что иначе человек тоже погибнет»
В.А.Коптюг

«Устойчивое развитие - удовлетворение потребностей нынешнего поколения, без ущерба для возможности будущих поколений удовлетворять свои собственные потребности»
Комиссия Г.Х.Брунтланд

Академик **В.Н.Ипатьев** (1867-1952).
Лауреат первой Ленинской премии по химии (1927 г.)

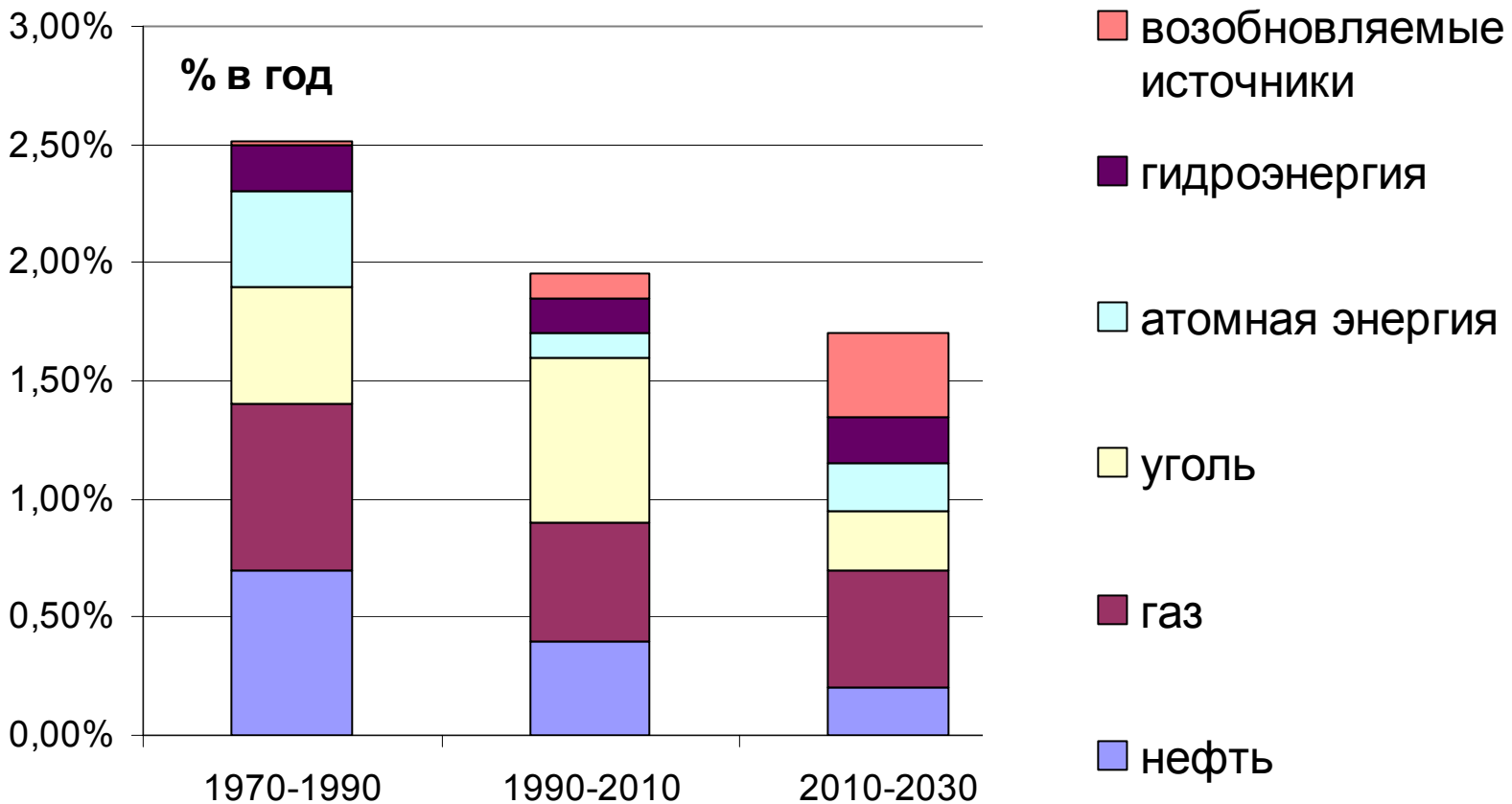
«Прочным и устойчивым может считаться лишь то производство, для которого все
без исключения сырые материалы могут быть разысканы внутри страны, а само производство обслуживается русским техническим персоналом»
Петроград, 1921

Академик **В.А.Коптюг** (1931-1997)
Вице-президент РАН, Председатель Сибирского отделения РАН, лауреат Ленинской премии.

Вице-президент и затем президент Международного союза химиков, вице-президент Научного комитета по проблемам окружающей среды Международного совета научных союзов (с 1992 года), член Высшего Консультационного совета по устойчивому развитию при Генеральном секретаре ООН

«…стратегия устойчивого развития - это задача для всего человечества. Но каждая страна должна учитывать при этом свои национальные интересы.»

Доля источников энергии в росте потребления (данные BP)



1. Неископаемые источники энергии обеспечивают до 34 % роста (атомная, гидроэнергетика + биотопливо) – больше вклада каждого ископаемого топлива
2. Газ обгоняет нефть
3. Темпы, которыми возобновляемые источники энергии проникают на глобальные экономические рынки, напоминают зарождение атомной энергетики в 70-80х годах

Сырье для химической промышленности: продукты (нефтяной, газовой и угольной промышленности), ***не востребованные при производстве энергии*** – первые химические производные: олефины, ароматические соединения, синтез-газ.

- Текущая добыча нефти достаточна для покрытия от 60 до 200% увеличения потребности до 2030 г.
- По мере исчерпания ресурсов производство нефти будет медленно снижаться, хотя потребности быстро растущих наций (Китай, Индия) могут ускорить этот процесс.
- Сейчас новые месторождения открывают со скоростью в два раза ниже, чем необходимо для потребления в настоящее время

Необходимы:

✓углубление переработки существующего сырья

✓переход к новым источникам сырья – газовый конденсат, природный газ, сланцевый газ, возобновляемые источники (биомасса) – и, следовательно,

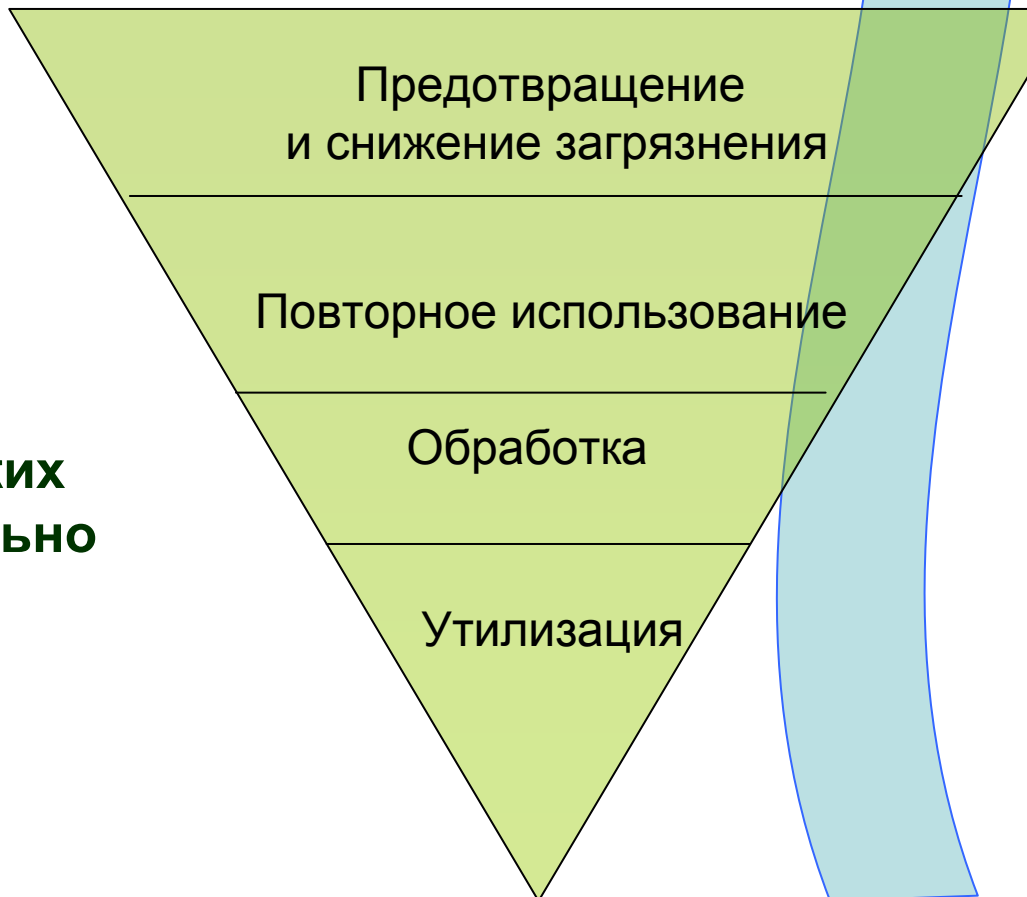
✓новые процессы для переработки такого сырья.

Охрана окружающей среды затратна и невыгодна для фирм, но выгодна для общества в целом.

В чем выход?

В переходе на новые ресурсосберегающие, энергосберегающие технологии.

Ключевая роль принадлежит зеленой химии.



Зеленая химия – это любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду.
(Анастас, Уорнер)

Современная зеленая химия – это (а) философия и (б) раздел науки:

✓«Зеленые» пути синтеза химических веществ (включая каталитические)

✓Нетрадиционные и безопасные растворители (сверхкритические флюиды, ионные жидкости, вода, реакции без растворителей).

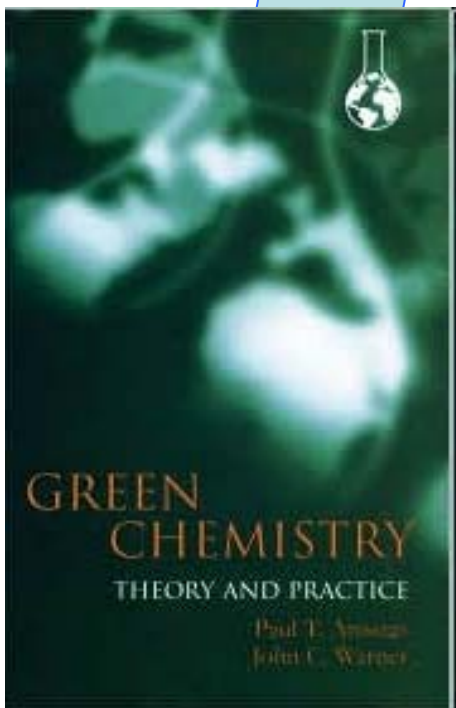
✓Химические продукты из возобновляемых источников

✓Новые источники энергии (биотопливо, водород, химические источники тока, и др.)

Двенадцать принципов «Зеленой» химии

P.T.Anastas, J.C.Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 1998

1. Предотвращение загрязнений
2. Атомная эффективность
3. Безопасность (нетоксичность) исходных веществ и продуктов
4. Нетоксичность целевых продуктов
5. Отсутствие или низкая токсичность растворителей (экстрагентов и др.)
6. Энергетическая эффективность
7. Возобновляемое сырье
8. Сокращение числа стадий и побочных продуктов
9. Катализ
10. Разложение химикатов после использования
11. Мониторинг продуктов в режиме реального времени
12. Химические вещества и процессы для предотвращения аварий



Количественные оценки в зеленой химии

Е-фактор (Роджер А.Шелдон)

E = m побочных продуктов : m целевого продукта

	E	Объем, т/год
Нефтепереработка	0,1	10^6-10^8
Основные химические продукты	1-5	10^4-10^6
Тонкий синтез (парфюмерия и др.)	5-50	10^2-10^4
Лекарства	25-100	10-10^3

Sheldon R.// Chem. Tech. 1994. P. 39 P. 47.

В нефтехимии 75% всех процессов – каталитические

$$\text{А.Э.} = \frac{\text{Мол. Масса цел.продукта} \times 100\%}{\text{сумма мол. масс всех продуктов}}$$

Биомасса как источник нефтехимических продуктов

Запасы биомассы

2.8 x 10^9 га доступно

0.8 x 10^9 га доступно для непищевых целей

2.0 x 10^9 га для получения пищи для 10 млрд.людей

40 т/га в год

32 x 10^9 т/год

+ леса
+ потоки отходов

50 x 10^9 т/г биомассы

1% от всего количества биомассы достаточно для получения всех органических продуктов промышленности в 2040 г. + 19% от энергопотребления

1 x 10^9 т/г для органических продуктов

Более 40 x 10^9 т/г для получения энергии = 2 x 10^{20} Дж/г

Биомасса

первичная

растения, водоросли

В России образуется
15 млрд. т/г
растительной биомассы

вторичная

**отходы пищевой,
деревоперерабатывающей,
целлюлозно-бумажной
промышленности,
полеводства (солома, сено),
животноводства,
твёрдые бытовые отходы и др.**

в России - 360 млн. т/г отходов

Непищевые применения биомассы

1. Традиционное использование в виде лесоматериалов, бумаги, волокон, резины, экстракция химических веществ (отдушки, красители, биоактивные молекулы)
2. Термическое получение энергии при прямом сжигании биомассы или после газификации
3. Получение топлива для транспорта на основе биомассы, например, получение этанола ферментацией углеводов, или биодизеля методом транс-этерификации растительных масел, или паровым реформингом, методом ФТ, из лигноцеллюлозных материалов, или водорода методом парового реформинга/реакции водяного газа
4. Получение из биомассы продуктов каталитической конверсией углеводов, триглицеридов и терпенов

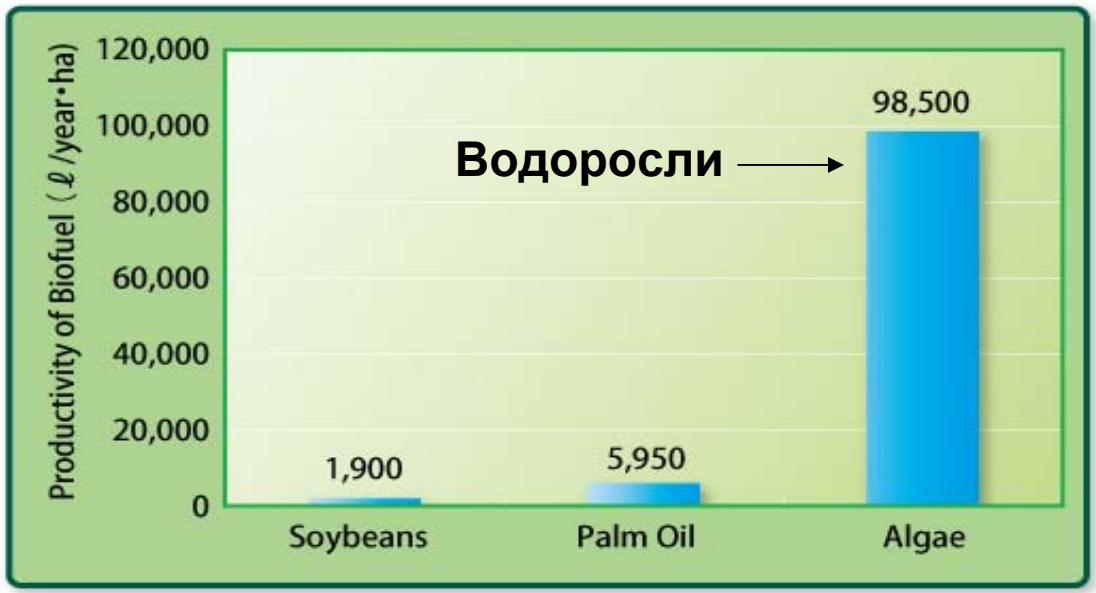



Сырье для биотоплива

Сырье	Выход, л
Кукуруза (зерно)	470
Стебли кукурузы	427
Рисовая солома	415
Отходы очистки хлопка	215
Лиственные опилки	381
Макулатура	439

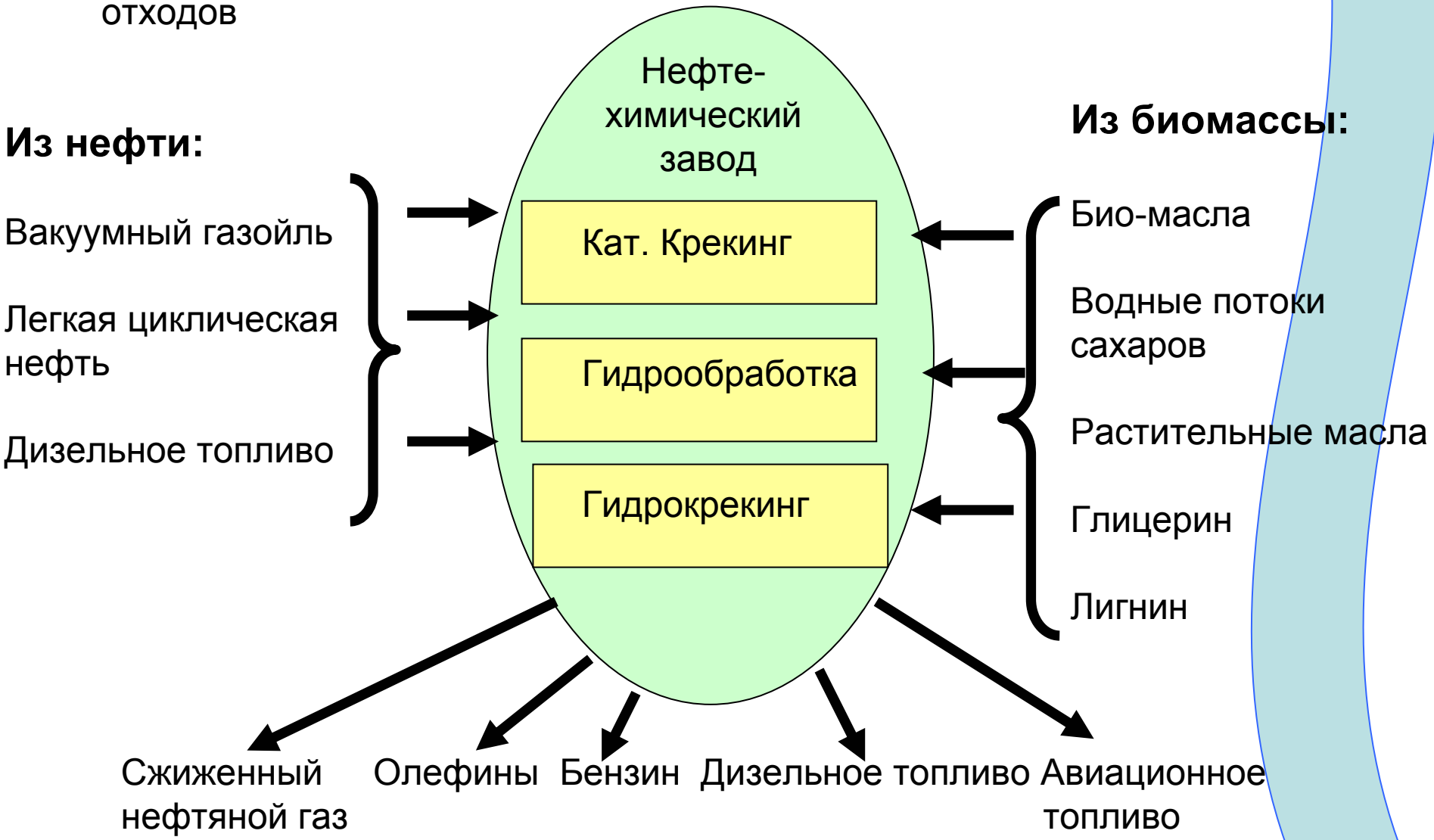
для Европы быстрорастущая ива,
для субтропической и тропической зоны – эвкалипт.
Себестоимость производства составит менее 0,80 евро за литр топлива.
высокая выработка с гектара (4046 литров дизель-эквивалента,
у этанола – 2500,
а у растительного масла, производимого из рапса, – всего лишь 1300)

МИСКАНТУС: 25-75 т/га



Биотоплива первого поколения: из зерна (рапсовое масло, подсолнечное масло и др.)

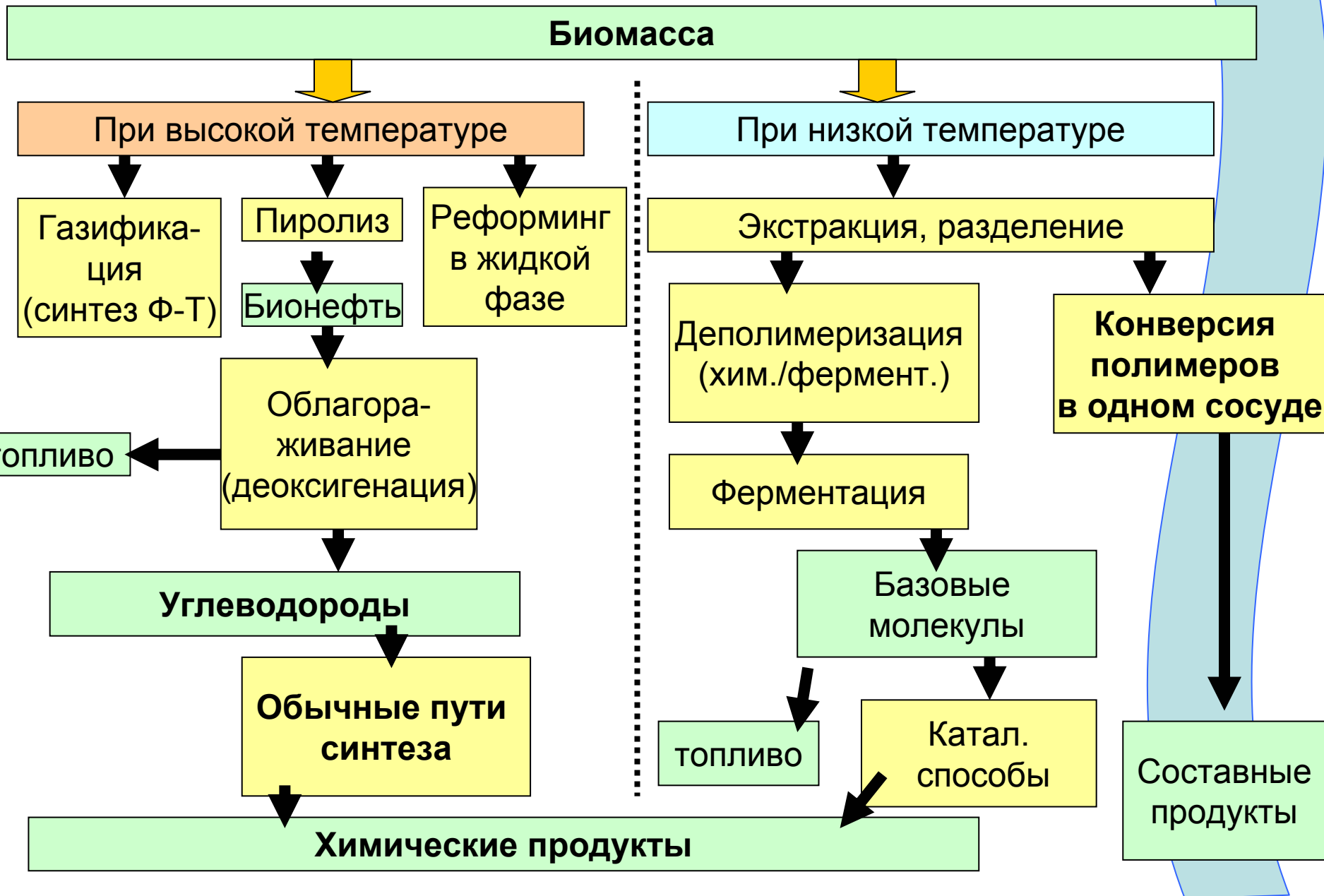
Биотоплива второго поколения: из растительных и бытовых отходов



Три стратегии получения химических продуктов из вторичной биомассы

1. **Через разложение до молекул низкой м.м.** (газификация в синтез-газ, пиролиз). Затем получение углеводородов и других веществ обычными способами. Недостатки: много стадий, потеря существующих структур
2. **Через базовые молекулы (платформы)**: концепция biorefinery (бионефтехимия). Часть биомассы превращают в топливо пиролизом или газификацией, другую часть методом ферментации или каталитическими превращают в молекулы-платформы (этанол, органические кислоты и др.), из них как из строительных блоков собирают другие молекулы. Недостаток: нужны новые пути синтеза (часто связанные с восстановлением и гидрогенолизом, поскольку молекулы-платформы содержат кислород в отличие от ископаемых углеводородов, для которых преимущественно работают окислительные реакции.)
3. **Прямое превращение биомассы в продукты** (one-pot synthesis): в состав многих коммерческих продуктов (краски, бумага, косметика, связующие, конструкционные материалы) входят смеси похожих веществ (например, диолов или полиолов) и их можно получать прямо из биомассы методами, часто включающими две или несколько каталитических стадий без выделения промежуточных продуктов.

Цепи производства химических продуктов (и топлив) из биомассы



Необходима разработка каталитических способов переработки и новых конструкций оборудования

Катализаторы и оборудование нефтепереработки разрабатывали в течение 120 лет

Процессы переработки биомассы только начинают разрабатывать

Необходимы:

✓Новые процессы, адаптированные для переработки кислородсодержащих соединений

✓Многостадийные процессы (каскадный катализ)

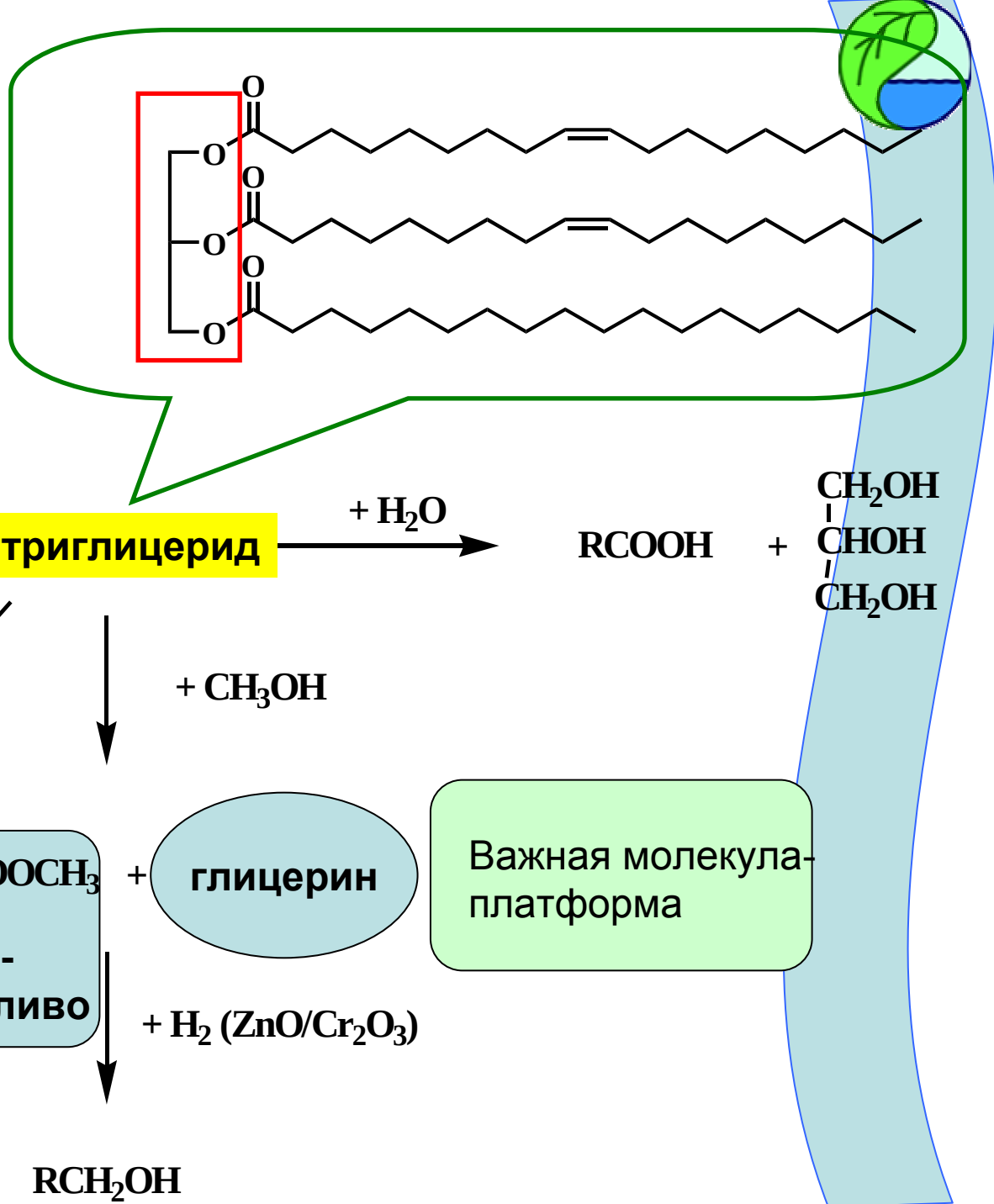
✓Катализаторы, устойчивые к действию примесей в сырье

✓Новые процессы активации (ультразвук, микроволны)

✓Новые реакционные среды (сверхкритические флюиды, ионные жидкости)

Т.е. процессы на принципах зеленой химии

Превращения триглицеридов из растительных масел



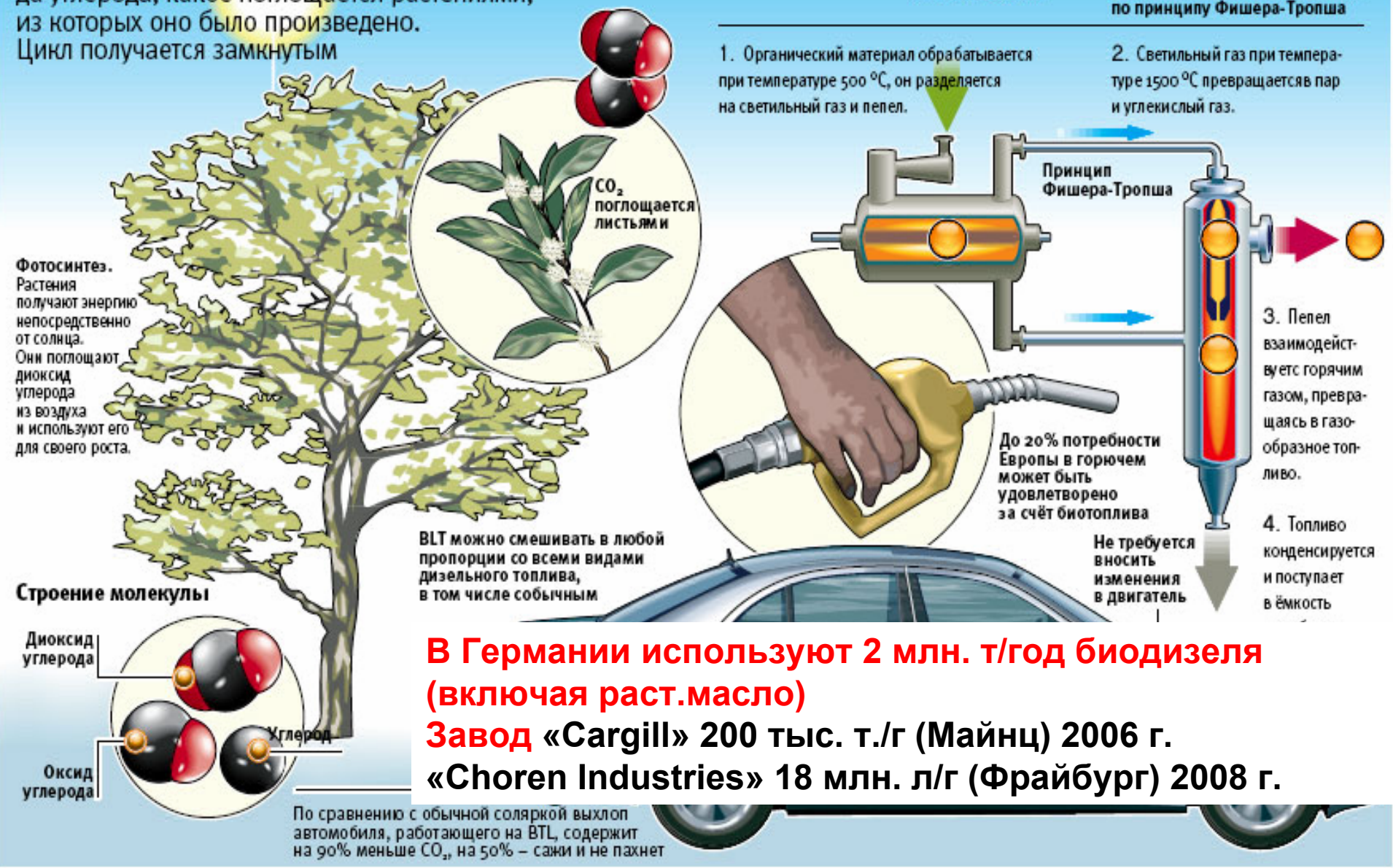
Чем хорош биодизель

Углеродно-нейтральное топливо. При сгорании биотоплива выделяется такое же количество диоксида углерода, какое поглощается растениями, из которых оно было произведено. Цикл получается замкнутым

Топливо из травы: переработка позволяет получить из растений топливо для двигателей

Из чего можно делать топливо: кукуруза, сахарный тростник, древесные опилки, конопля, рапс, отходы сельскохозяйственного производства

Типы биотоплива: этанол – топливо на основе алкоголя, получается путём дистилляции; биодизель – экстракты растительных масел; BTL– топливо из биомассы, позволяет использовать все растения, обрабатываемые по принципу Фишера-Тропша



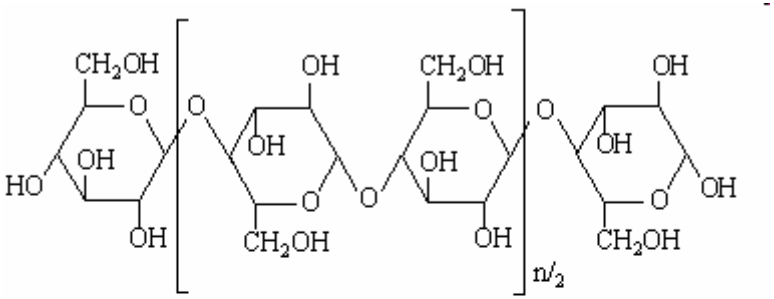
В Германии используют 2 млн. т/год биодизеля (включая раст.масло)

Завод «Cargill» 200 тыс. т./г (Майнц) 2006 г.

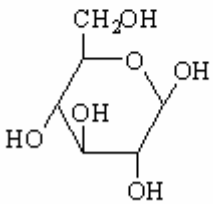
«Choren Industries» 18 млн. л/г (Фрайбург) 2008 г.

Состав древесной массы

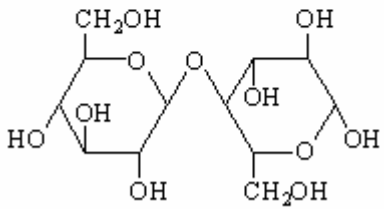
Целлюлоза



(104)



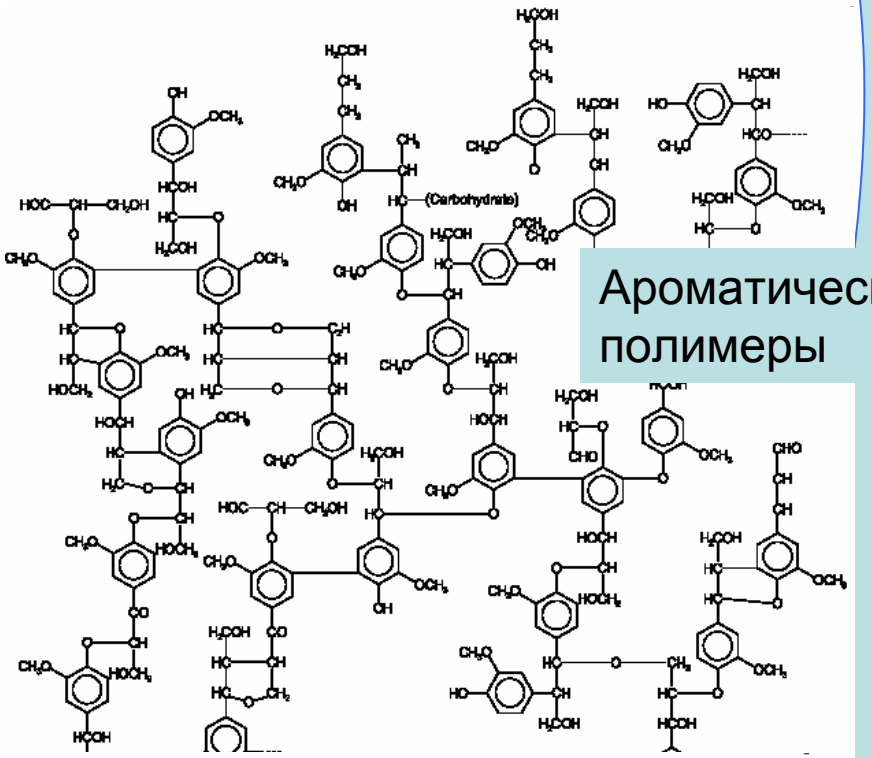
(97.2)



(105)

Бета-глюкоза

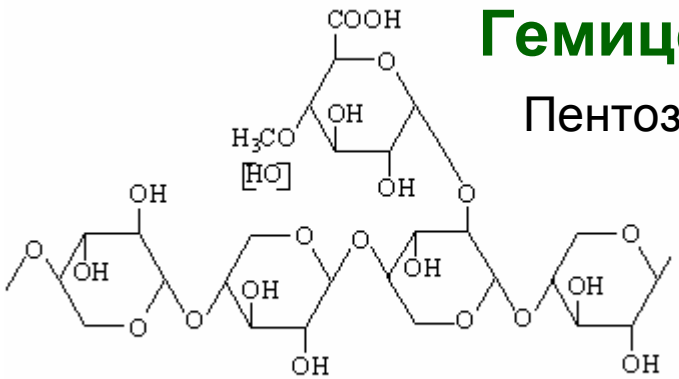
Лигнин



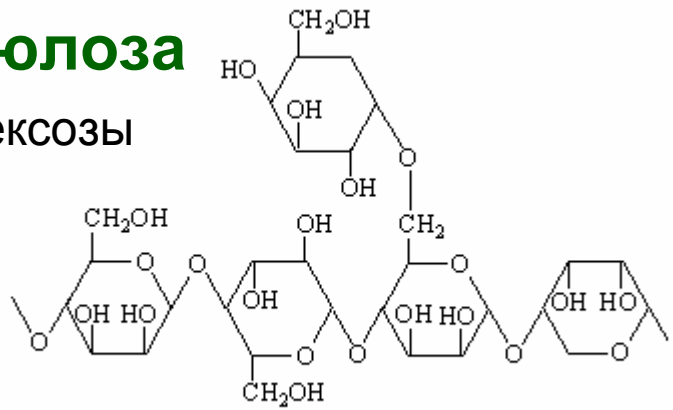
Ароматические полимеры

Гемицеллюлоза

Пентозы и гексозы

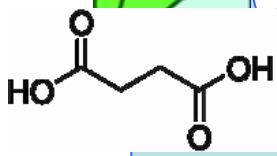


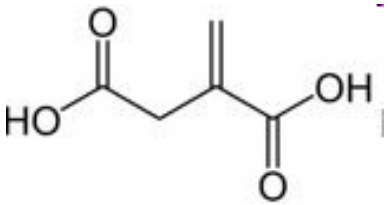
(106)



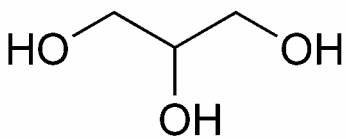
(107)

Базовые молекулы (молекулы-платформы) (по определению Агентства по энергетике США)

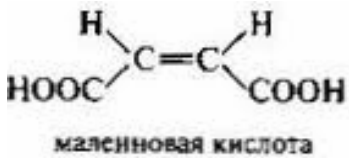


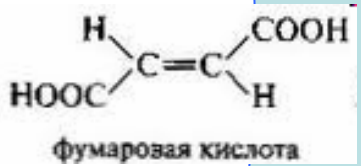


Итаконовая кислота

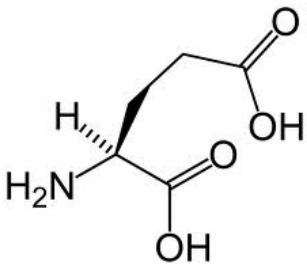


Глицерин

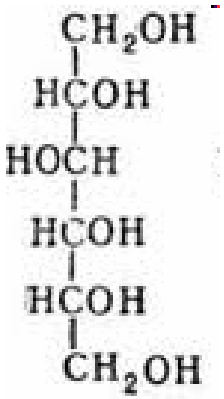




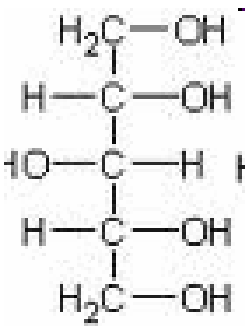
1,4-дикислоты (сукциновая, фумаровая, малеиновая)



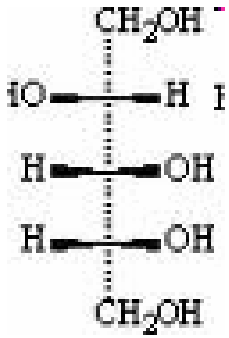
Глутаминовая кислота



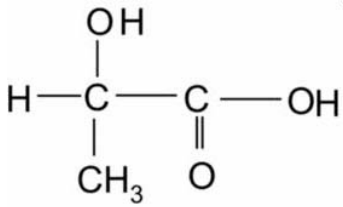
Сорбит



Ксилит

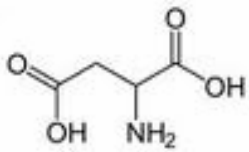


Арабит

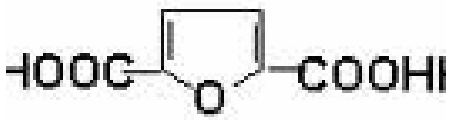


2-гидрокси-пропионовая (молочная) кислота

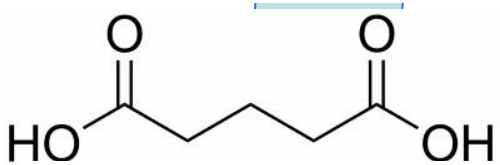
Левулиновая кислота



Альфа-аминоянтарная (аспаргиновая) кислота



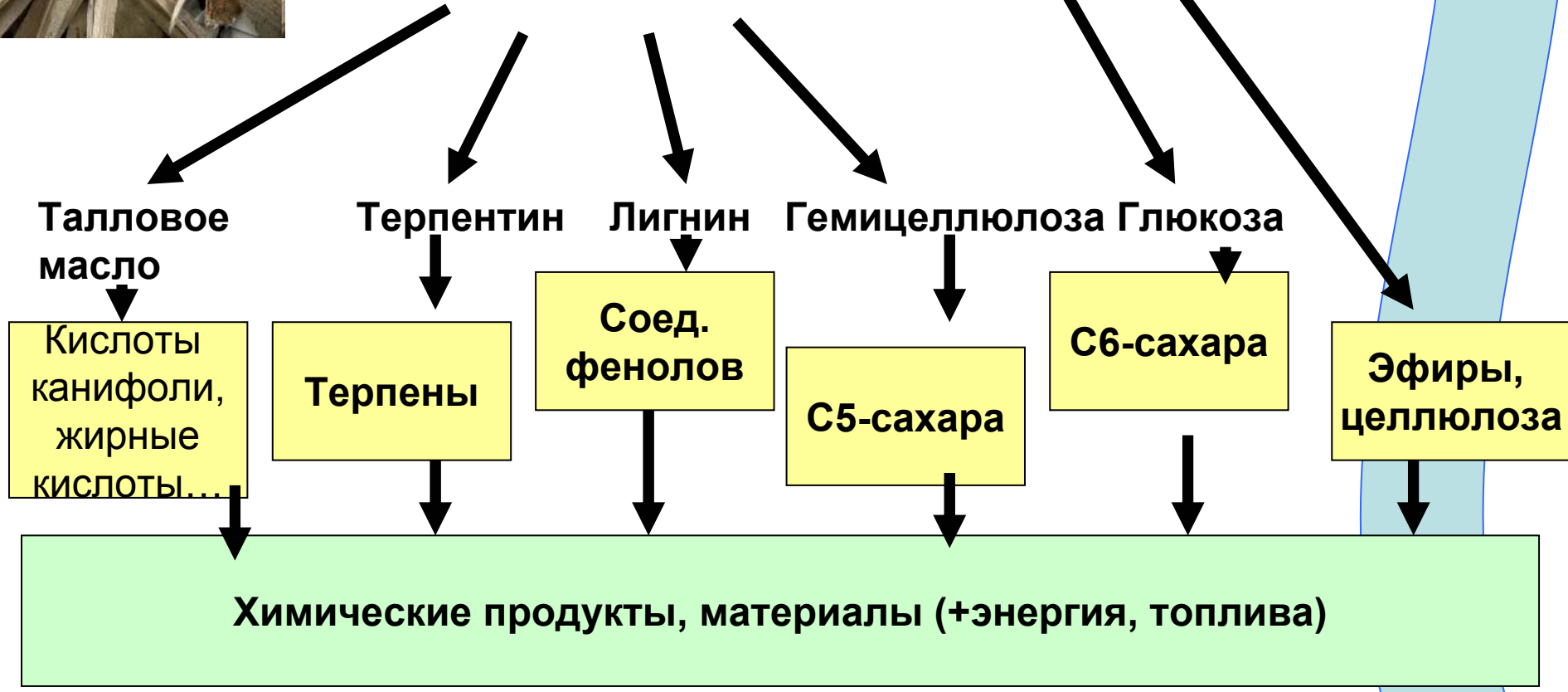
2,5-фурандикар-боновая кислота



Глутаровая кислота

Превращение ЦБК в фабрику по производству химических продуктов из лигноцеллюлозы

Интеграция процессов; сокращение расходов на возделывание, транспорт, разделение

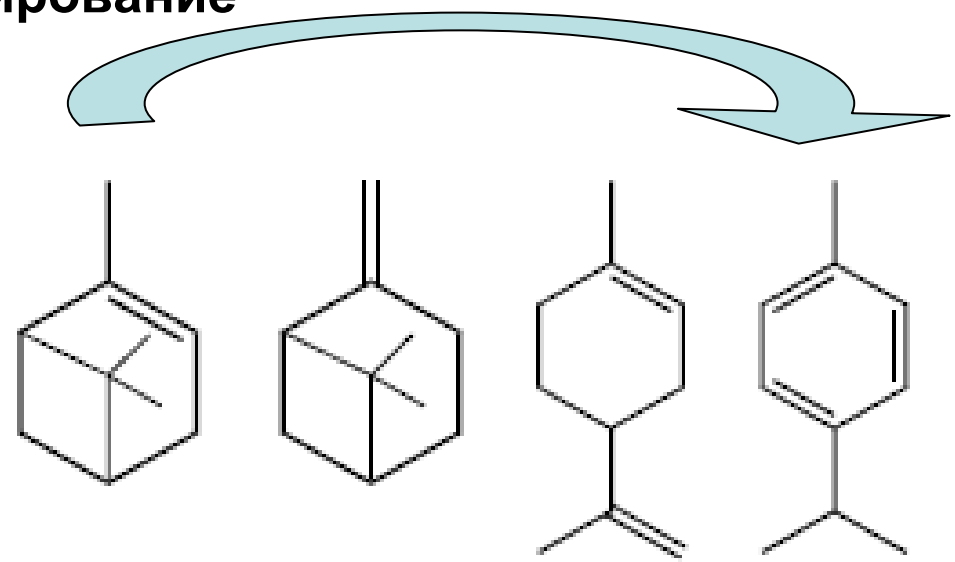


Семейство терпенов: переработка в ароматические вещества

Разнообразные химические реакции с участием катализаторов:

- ✓ **Переруппировки/изомеризация**
- ✓ **Окисление/эпоксидирование**
- ✓ **Гидрирование**
- ✓ **циклизация**

300C, Pd/SiO_2



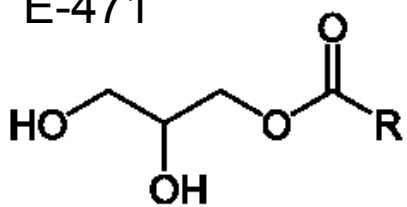
Терпены (альфа и бета) **Лимонен** **Пара-цимол**

Терпентиновое масло **Цитрусовое масло**

350 тыс.т/г **40 тыс.т/г**

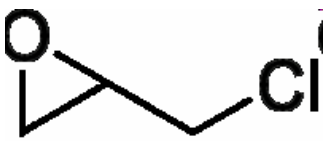
Глицерин как базовая молекула

E-471



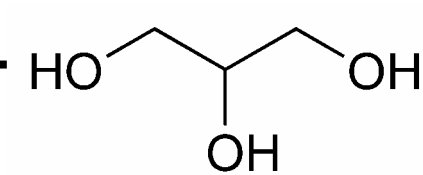
Моноглицеридные эфиры жирных кислот

Жирная к-та, Сложн.эфир



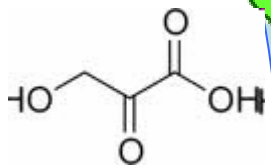
Эпоксидные смолы, пластики

HCl

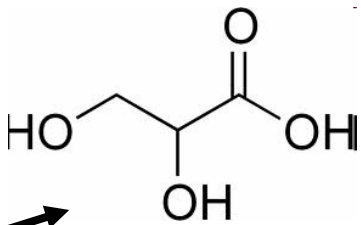


O_2

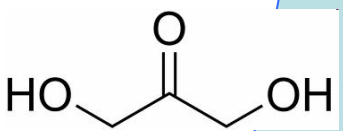
Pd



hydroxypyruvic acid



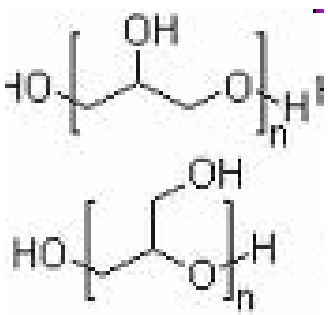
Глицерин.к-та



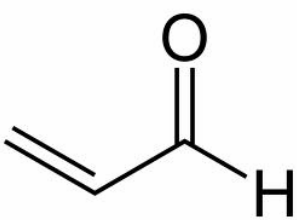
дигидроксиацетон

H_2, Pt,Pd/C + Bi
Au/C

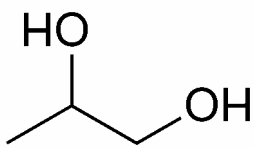
$-H_2O$



Полиглицерины
MCM-41, Cs



акролеин

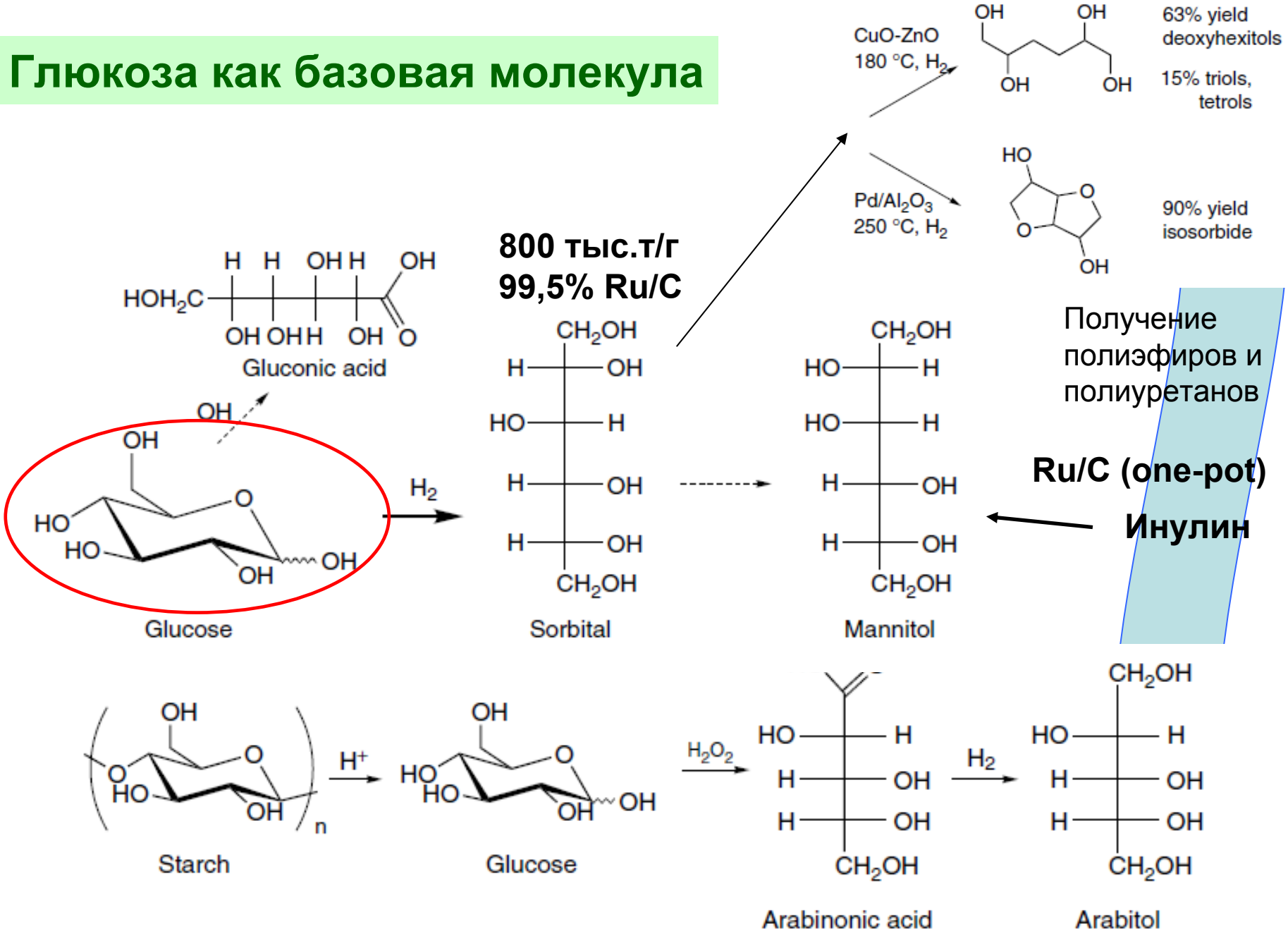


пропандиолы

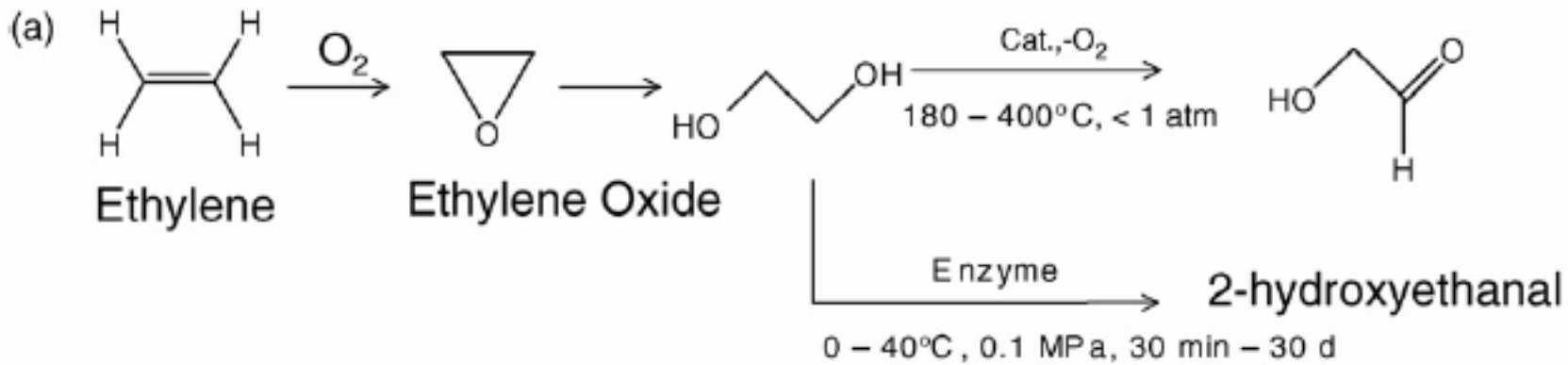
1,3-антифриз

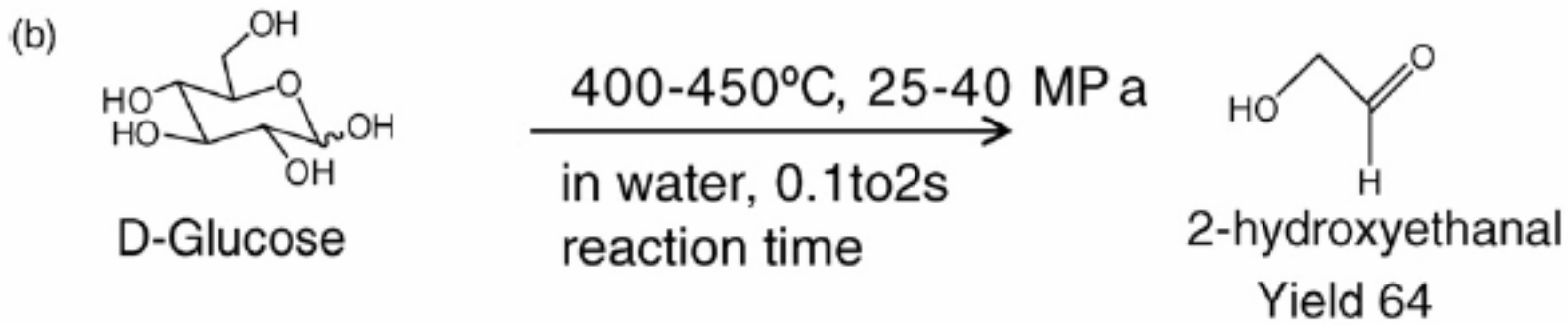
1,2-сополимер

Глюкоза как базовая молекула



Пример прямого синтеза из сахара (d-глюкоза) 2-гидроксиэтаналя

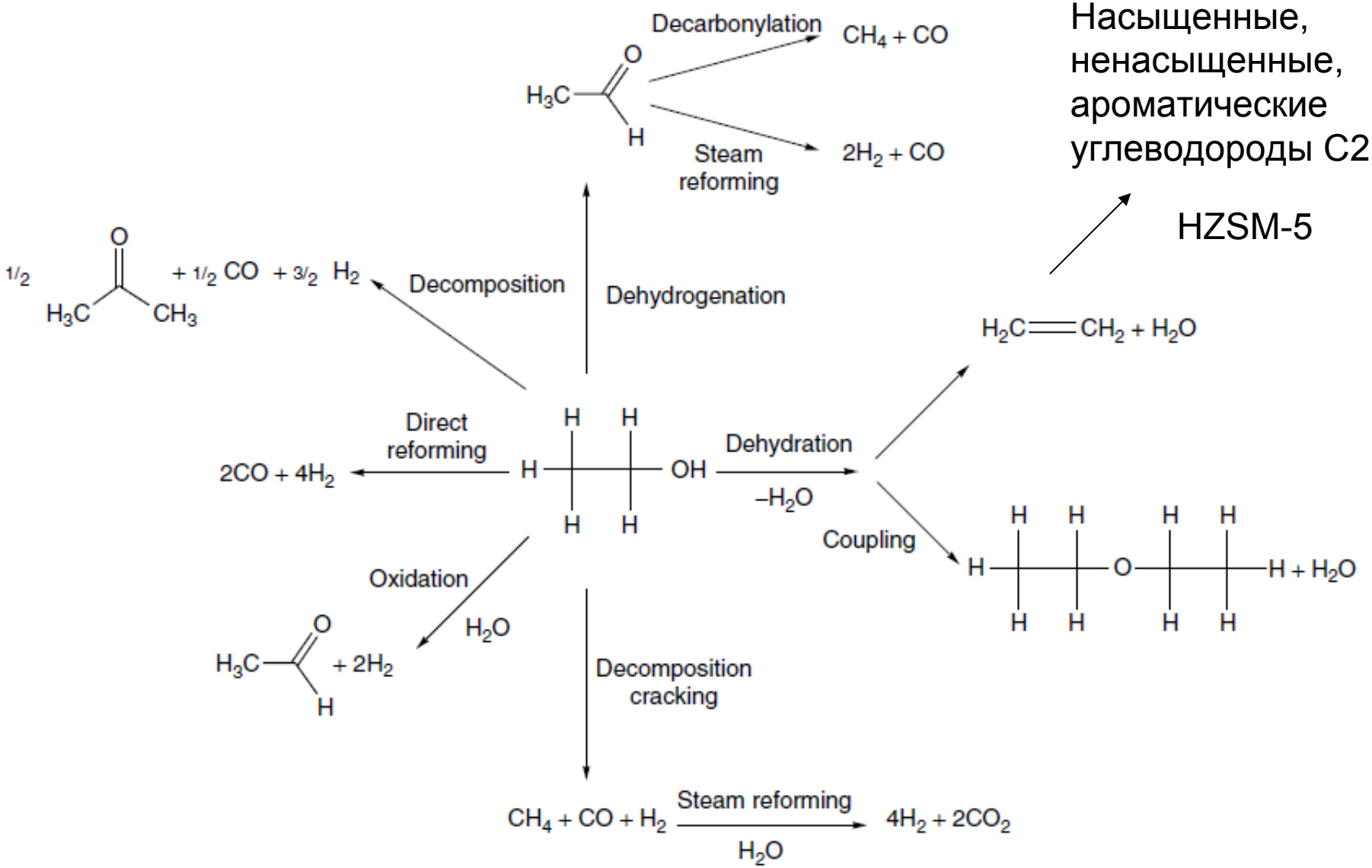




↓

глицин

Каталитический реформинг этанола водяным паром



Насыщенные, ненасыщенные, ароматические углеводороды C2+

HZSM-5

Альтернативные стратегии получения нефтехимических продуктов

Типичный химический синтез 20 века

(1) Исходные вещества получены из нефтяного сырья.

(2) Их растворяют в органическом растворителе.

(3) Добавляют реагент.

(4) Происходит реакция с образованием промежуточных соединений.

(5) Стадии (2)–(4) повторяют несколько раз до получения конечного продукта; выбрасывают все отходы и использованные реагенты; при экономической возможности повторно применяют растворитель

(6) Продукт развозят по миру, часто для длительного хранения.

(7) Продукт используют, при этом он попадает в экосистему; оценки его долговременного воздействия на экосистему не производят.

Типичный химический синтез 21 века

(1) Конструирование (подбор) молекулы, которая оказывает минимальное воздействие на окружающую среду (короткое время пребывания, биоразлагаемая).

(2) Получение этого продукта из возобновляемого сырья (например, углеводов).

(3) Применение катализатора с продолжительным сроком действия.

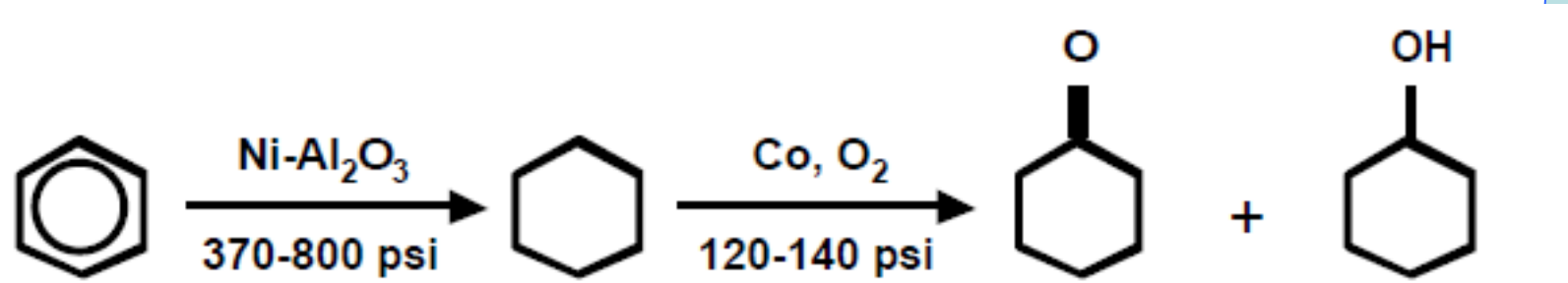
(4) Проведение реакции без растворителя или в полностью экологичном растворителе.

(5) Применение синтеза, включающего наименьшее возможное число стадий.

(6) Получение продукта в таком месте, которое насколько это возможно близко к месту потребления.

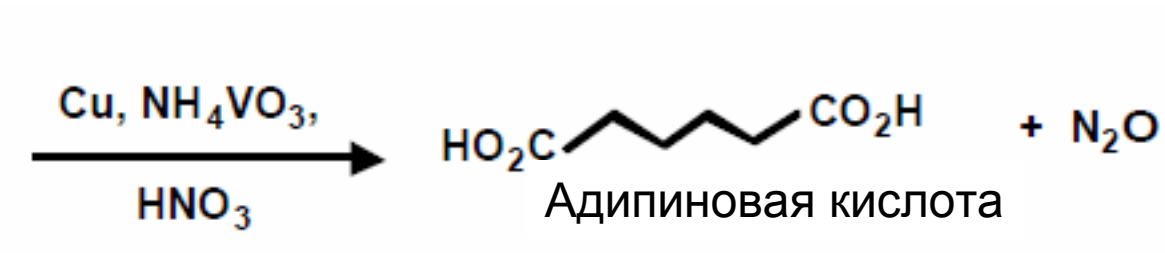
Традиционный способ синтеза адипиновой кислоты

Адипиновая кислота: сырьё в производстве полигексаметиленадипинамида (нейлон) (~90% всей производимой кислоты), её эфиров, полиуретанов; пищевая добавка E355 для придания кислого вкуса; средство для удаления накипи



Бензол циклогексан циклогексанон циклогексанол

25-50 атм.



Адипиновая кислота

2,5 млн.т/г

Проблемы при производстве адипиновой кислоты:

1. Инцидент в Фликсборо (1974, «Нипро Кемикл Плант») установки окисления ЦГ (150С, 10 бар), для достижения высокой селективности конверсия ниже 10%, большие объемы реакционной смеси для рециркуляции (140 т ЦГ в 6 реакторах) **Нужно**: избегать реакций окисления и горючего сырья, особенно в местах соприкосновения с кислородом и воздухом

2. Закаливание продукта водой для удаления побочных продуктов и катализатора ведет к **выбросу тяжелых металлов** в окр.среду и затратам материалов и энергии; при использовании борной кислоты выходы выше (борат циклогексанола устойчив к окислению), но кислоту нужно выпаривать (затраты на энергию и оборудование)

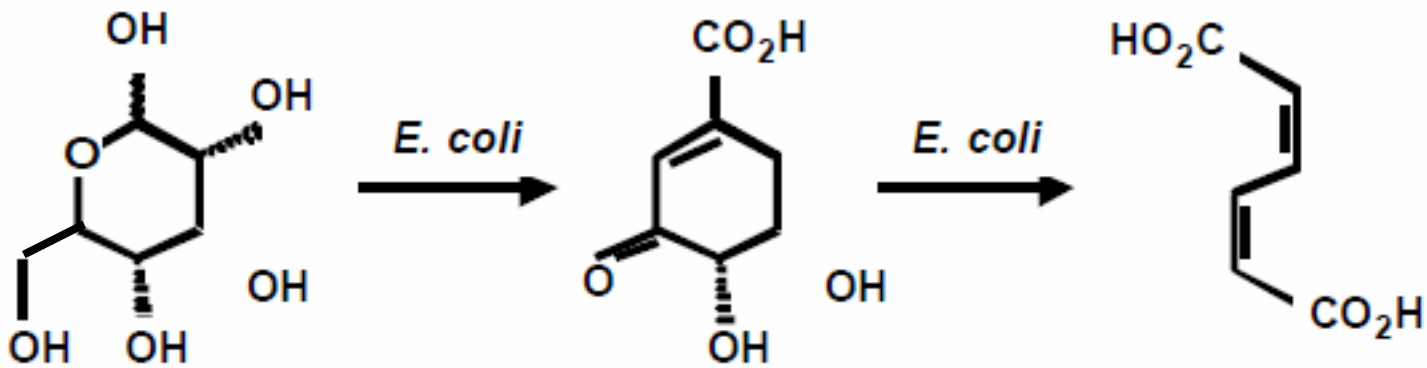
3. **Коррозия** на стадии 2 (использование конц.HNO_3) – затраты на оборудование (дорогие марки стали и титан)

4. **Выброс закиси азота** (парниковый эффект в 200 раз выше по сравнению с диоксидом углерода). 10% N_2O поступает в атмосферу из процесса синтеза адипиновой кислоты

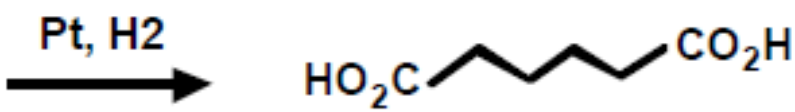
При создании процесса задаем себе ряд вопросов:

1. Нужен ли нам этот продукт (адипиновая кислота) или ему есть замена?
2. Есть ли альтернативные пути синтеза?
3. Можно ли получить смесь кетона/спирта так, чтобы не использовать опасные вещества в реакции окисления?
4. Можно ли получить эту смесь с меньшим риском?
5. Можно ли снизить подачу углеводорода?
6. Есть ли альтернатива стадии окисления азотной кислотой?
7. Можно ли повторно применить диоксид азота?
8. Можно ли избежать выбросов диоксида азота?

Альтернативный способ синтеза адипиновой кислоты



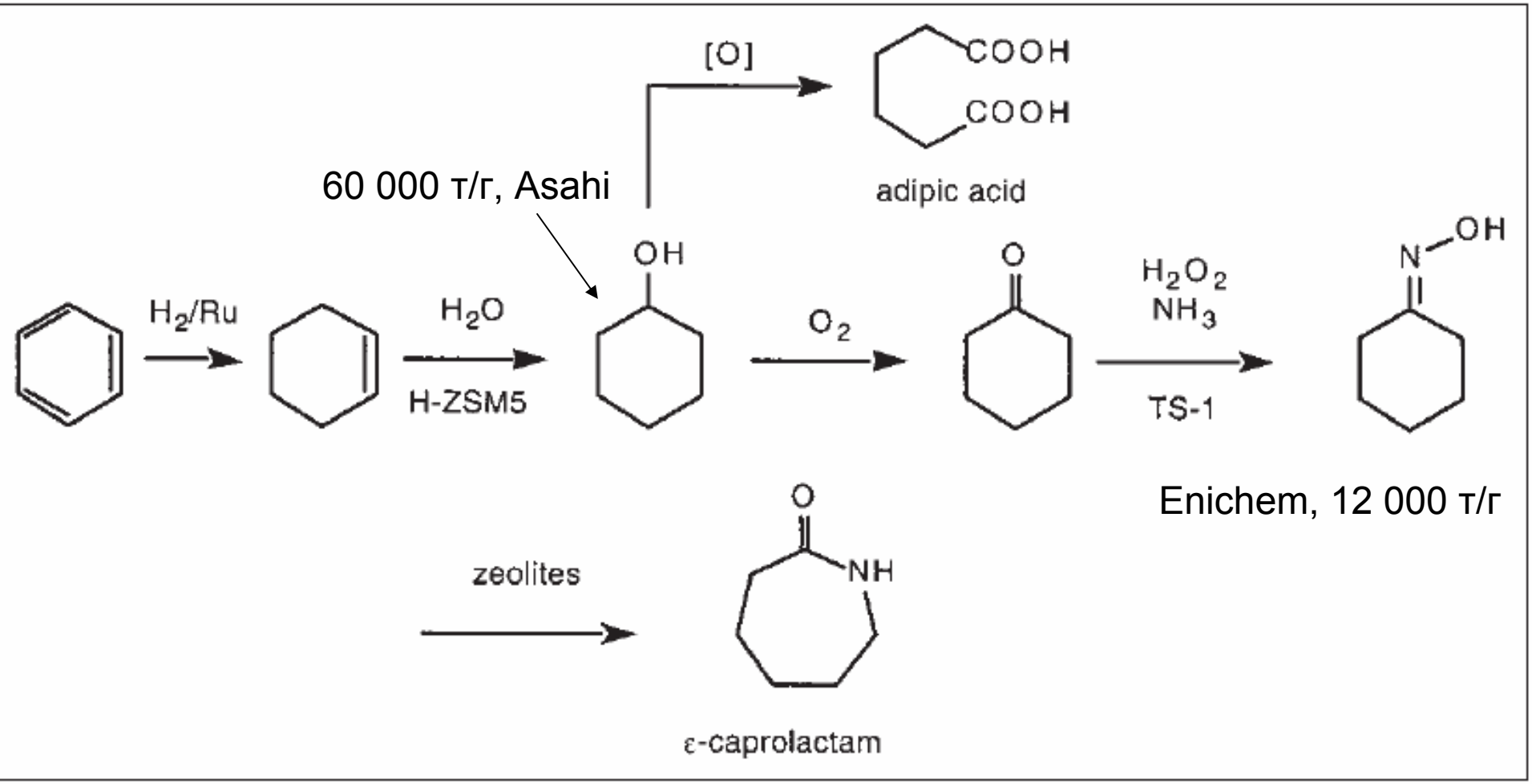
D-глюкоза 3-дегидрошикимат цис,цис-муконовая кислота



3 атм.

Адипиновая кислота

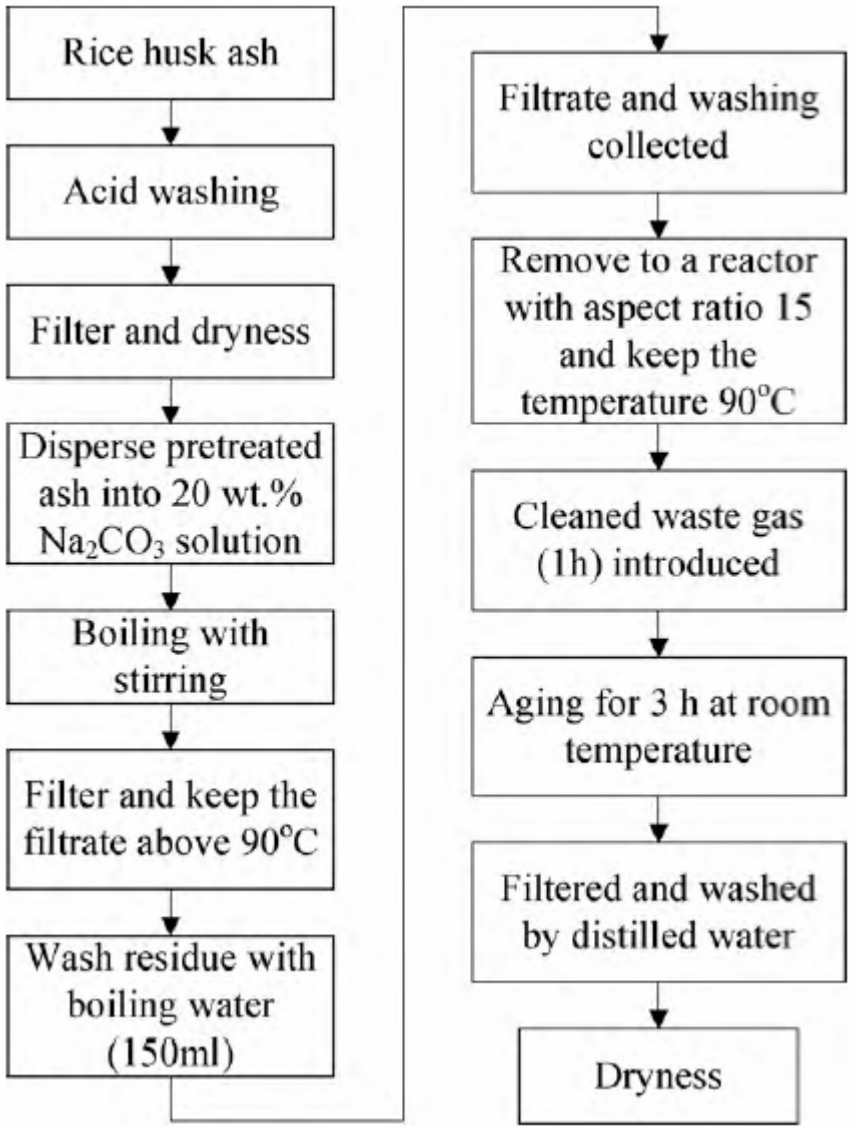
Новые пути получения адипиновой кислоты и капролактама с помощью гетерогенных катализаторов (включая TS-1)



Получение оксида кремния из золы шелухи рисового зерна и кислого газа, полученного при ее сжигании

ChemicalEngineeringJournal162 (2010) 509–5

Composition	Value (wt.%)
K_2O	0.0037
Na_2O	0.0109
CaO	0.0011
MgO	0.0012
Al_2O_3	0.0019
Fe_2O_3	0.0023
ZnO	0.0000
MnO_2	0.0009
CuO	0.0000
TiO_2	0.0000
Sum	0.022



Примеры действующих производств и разработанных процессов с использованием принципов «зеленой» химии

СКФ-технологии в нефтедобыче, нефтепереработке и нефтехимии

Ново-Уфимский НПЗ:

В установке пропановой деасфальтизации предусмотрена регенерация экстрагента в сверхкритических условиях.
Раствор деасфальтизата в пропане переводят в СКФ состояние.
При соответствующих этому состоянию параметрах (120–130°С, 40–50 бар) растворимость деасфальтизата в пропане становится ничтожно малой.

По различным оценкам

- Расход водяного пара снизился в 1,7–2,1 раза,
- Расход топлива в 1,1–1,5 раза,
- Расход воды в 1,5–2,6 раза.
- Общие энергозатраты снизились в 1,5–1,1 раза,
- Капитальные затраты на реконструкцию окупились менее чем за год.

В 2004 году в США **доля нефти, дополнительно добытой с помощью CO_2,** составила 206 тыс. баррелей в день, что составило 4 % нефтедобычи в целом.

СК – флюиды в химический реакциях

800 т/год.
Research Development Corporation (Япония)

Idemitsu Petrochemical
40 тыс. т/год
метилэтилкетона

✓ $H_2 + CO_2 \xrightarrow{\text{СК-}CO_2} HCOOH$

✓ $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{\text{СК-}C_4H_{10}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$

✓ $2C_2H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_2H_5 + CO_2 \xrightarrow{\text{СК-}CO_2}$ цикло-$C_{13}H_{20}O_2$

Получение биодизеля по реакции триглицеридов с скСпиртами

Без катализатора

Высокий выход

Отсутствие ПАВ в качестве побочного продукта

«Зеленый» полиэтилен фирмы Braskem (процесс запущен в 2010 г. в Бразилии, этилен из этанола, 200 кт/г)

Процесс удаляет из атмосферы 2.5 метрических тонн CO_2 на 1 т производимого продукта

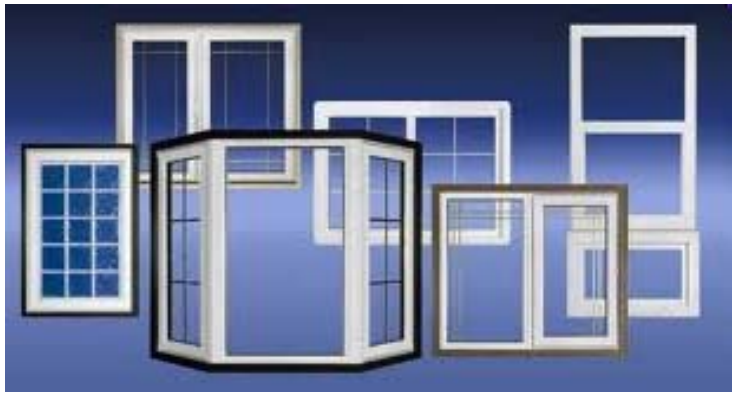
Создается производство полипропилена (димеризация и метатезис) по аналогичной технологии производительностью 30 кт/г или более (2013) и производство этил-трет-бутилового эфира.

ПВХ из «зеленого» этилена

Этилен из сахарного тростника планируется применять для синтеза ПВХ:
компания Solvay Indupa построила завод в Santo Andre в 2010.
Планируемая мощность 360 кт/г ПВХ;
360 кт/г винилхлорида (мономера)
и 60 кт/г биоэтилена.

Полипропилен из глицерина

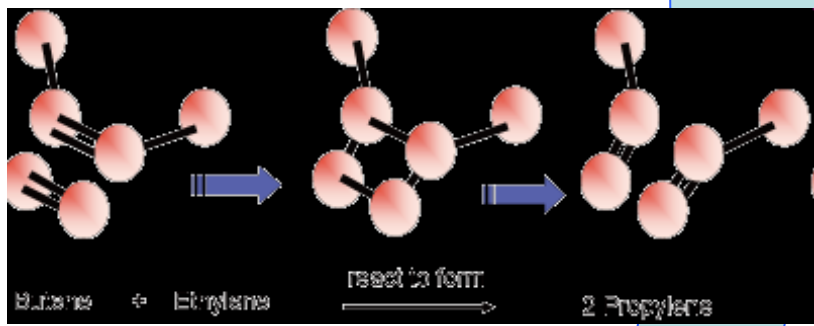
Бразильский производитель полиолефинов Quattor планирует использовать пропилен из глицерина для получения полипропилена. Ожидается начало промышленного получения «зеленого» полипропилена в 2012.



Получение пропилена

✓Обычно: пиролиз или каталитический крекинг (пропилен + этилен)

✓Каталитическое дегидрирование пропана (высокая стоимость из-за необходимости очистки от пропана)



✓**Метатезис (этилен + 2-бутен)**

В сочетании с установкой крекинга позволяет увеличить соотношение производства пропилен/этилен с обычных 0,4-0,46 до 0,7-1,1.

Процесс «OCT» (Olefins Conversion Technology, Toyo Engineering Corp.)

С4-фракцию и этилен подают в реактор метатезиса, содержащий смесь WO_3/SiO_2 (катализатор метатезиса) и MgO (катализатор изомеризации бутена-1 в бутен-2) при 260˚ С и 30-35 атм.

Конверсия бутенов за один проход около 60% при селективности более 90%. Увеличение прибыли происходит за счет уменьшения потребления энергии на 8% и сырья - на 2%.

Ферменты при получении покрышек

Два основных источника каучука:
✓Натуральный латекс
✓Каучук из нефтяного сырья

Альтернатива компаний Genencor, Gevo, Amyris, and Genomatica:
Компоненты каучука из сахара
С помощью микробной ферментации можно получить изопрен, изобутен, бутадиен

Genencor с помощью генной инженерии создали микробы для получения фермента изопренсинтесазы, который работает в деревьях для получения латекса из углеводородов.
В 2010 получено 60 г изопрена на литр раствора сахара.

M. Bomgardner //Chemical and Engineering news, Volume 89 Issue 50 | December 12, 2011 | pp. 18-19

Другие примеры получения химических мономеров с помощью биотехнологий

Gevo разработала штамм дрожжей для получения **изобутилового спирта** из сахара путем блокирования альтернативного пути образования этанола и уксусной кислоты.

Lanxess разработала процесс дегидратации для превращения изобутанола в **изобутен**, из которого полимеризацией получают **бутиловый каучук**

Genomatica наработала несколько фунтов **бутадиена**, компонента стирол-бутадиенового каучука, из возобновляемого сырья. Эта фирма давно эффективно получает бутандиол из сахара с помощью генно модифицированного штамма Escherichia coli.

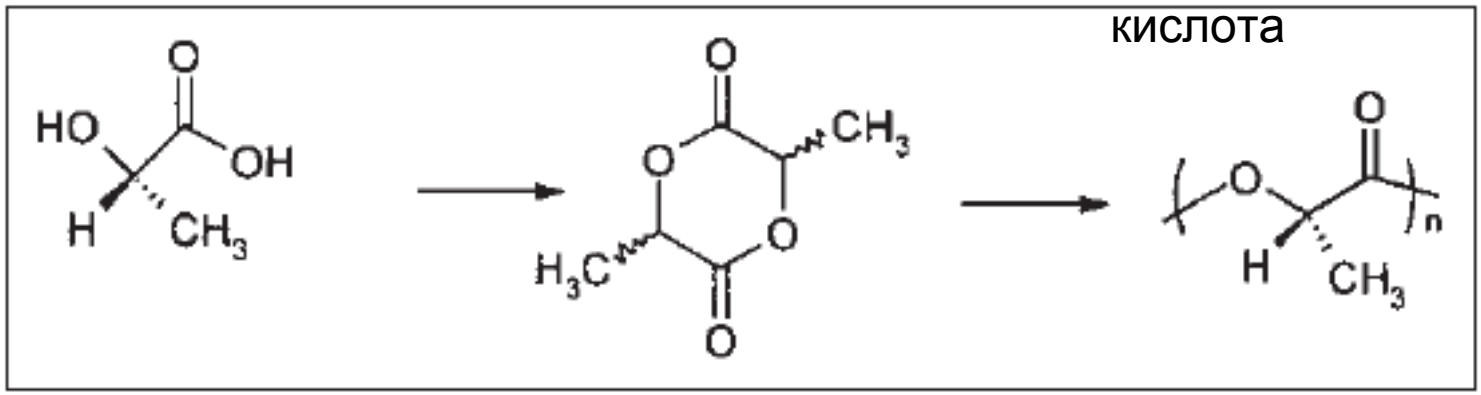
Как скоро возможна разработка промышленной технологии?
Зависит от цен на сырье

Когда эти работы начинались, природный каучук стоил около 70 центов за фунт, а сейчас цена составляет более $2.00.

Полимеры из возобновляемого сырья:

Можно получить биоразлагаемые*

Поли-молочная кислота

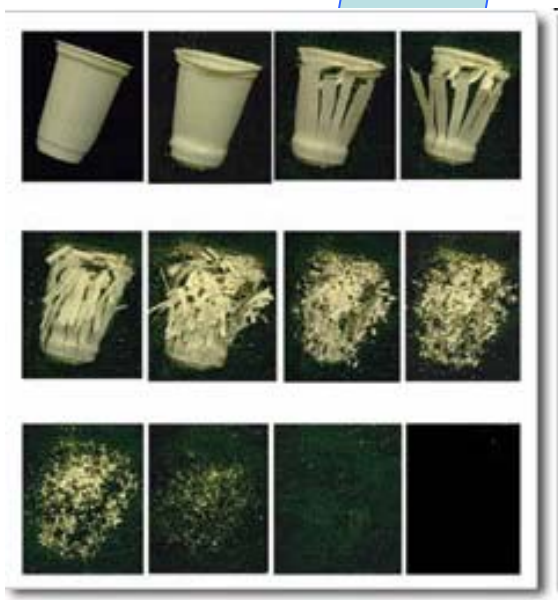


Кукурузный крахмал →декстроза → D и L-молочные кислоты → лактиды (D, L и meso) → полимер

•Полимеры из нефти тоже достаточно хорошо разлагаются (полиэтилены, полиизопрены); разложению препятствуют добавки антиоксидантов

Упаковка – высокая способность к обработке на существующем оборудовании и прочность, устойчивость к жирам и маслам; биоразлагаемость

При мировом производстве ПЛ 900 тыс. т/г, его рыночная цена станет вполне конкурентоспособной



Децентрализация производства – стратегия будущего

Производство: Централизация или децентрализация

4 цикл Кондратьева – эпоха централизации

Крупный нефтехимический комбинат
Снижаются: затраты на коммунальные расходы, обслуживание, транспорт и т.д.
Увеличивается: локальный ущерб окружающей среде (даже при относительной безопасности отдельных установок на предприятии)
Пример: Олефины в ассортименте преимущественно получают в процессе парового крекинга нефтяного сырья

Выгодно: расположить рядом с установкой крекинга установки, потребляющие различные олефины

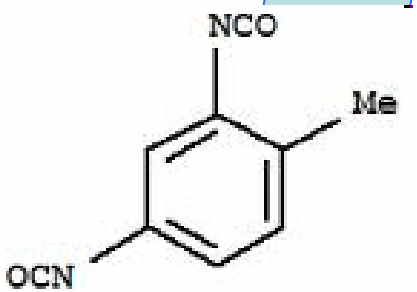
→ Растет централизация

G. Centi, S. Perathoner / Catalysis Today 77 (2003) 287–297

Новая философия: децентрализации

Олефины можно получать дегидрированием алкана (окислительным дегидрированием алкана), можно в среднем и мелком масштабе (использование каталитических мембранных процессов)
Получаем **один тип олефина**
Интегрируем с **одним нефтехимическим процессом**
Получаем вместо горизонтальной вертикальную интеграцию по получению конкретного продукта (полимера) для местных нужд

Отсутствуют:
Транспортные проблемы
Склады
Масштабное влияние на окружающую среду



Пример: локальное получение HCN для процесса получения толуолдиизоцианата
Экономичность достигается использованием катализатора и специального дизайна реакторного узла

Вместо укрупнения в целях экономии – децентрализация

Снижение

1)транспортных расходов

2) расходов на хранение

3) вероятности и масштабов аварий

4) капитальных расходов

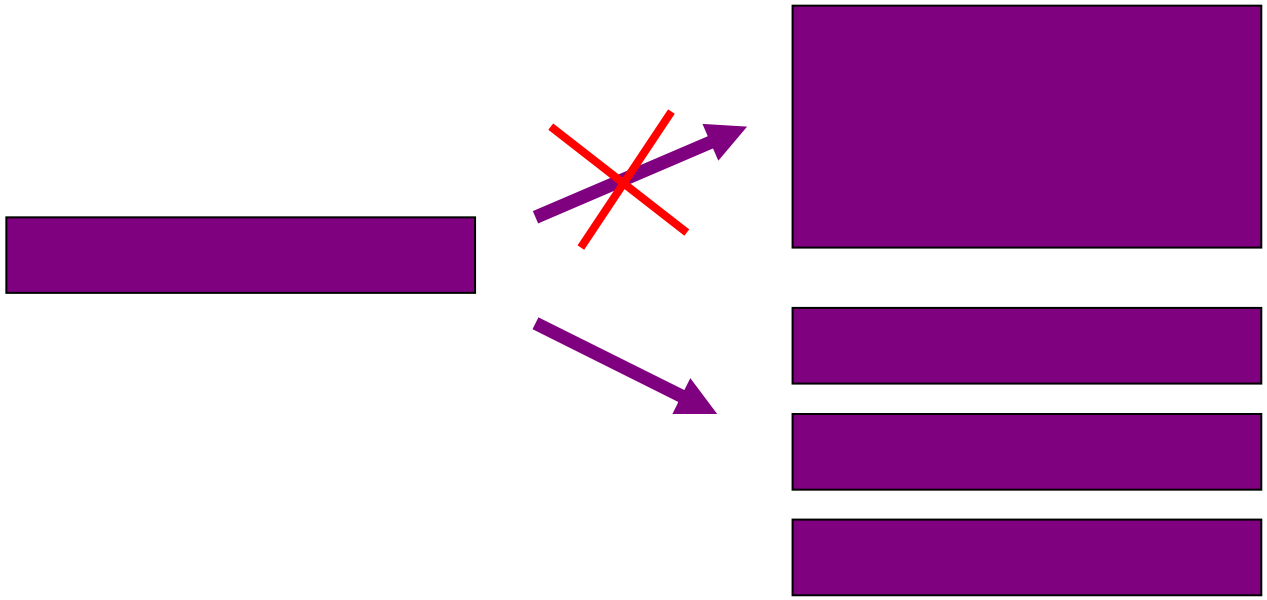
5) операционных расходов

6) сроков разработки

Облегчается внедрение новых продуктов

По требованию можно модульно расширять производство

Отсутствует перепроизводство и недопроизводство в результате неправильных прогнозов

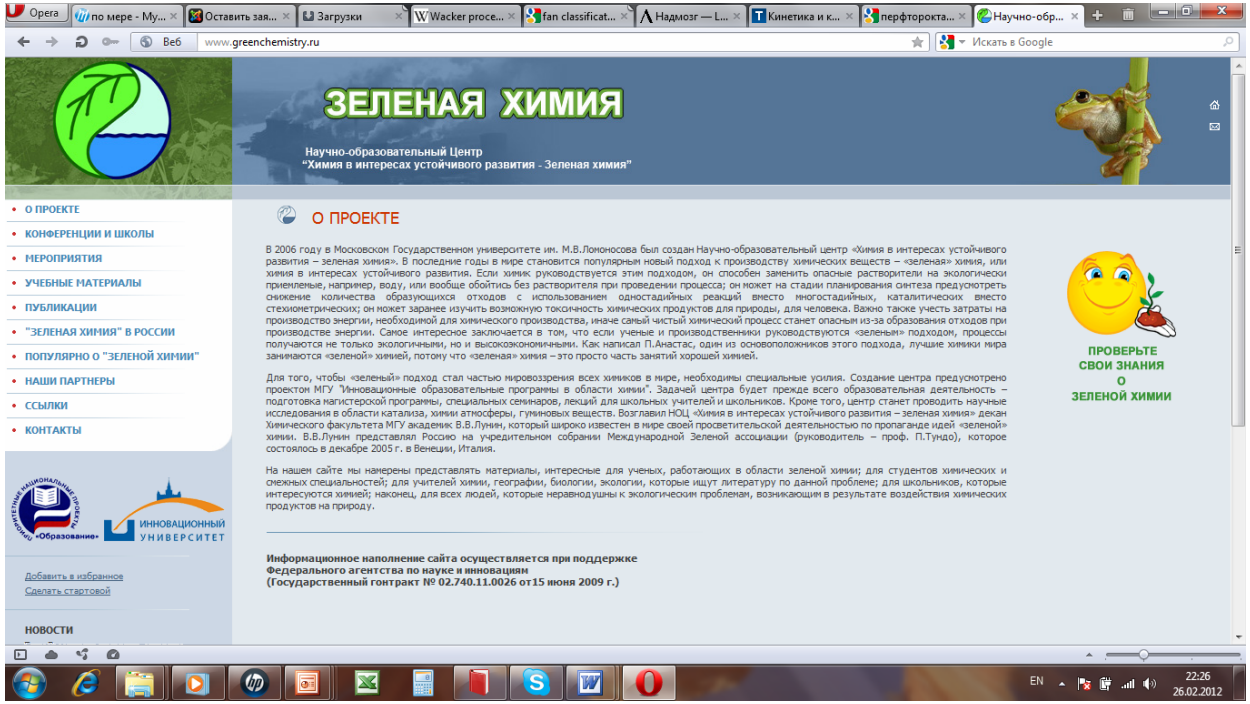


"Земля производит достаточно, чтобы удовлетворить потребности, но недостаточно, чтобы насытить жадность". (Пауло Коэльо)

Жить на Земле, возможно, дороговато, зато вы получаете ежегодный бесплатный круиз вокруг Солнца.

Интернет-сайт НОЦ «Зеленая химия»

http://www.greenchemistry.ru/



Спасибо за внимание!