

ПРОИЗВОДСТВО МЕТИОНИНА КАК ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОВОДОРОДА

РОССИЯ РАСПОЛАГАЕТ БОЛЬШИМИ ЗАПАСАМИ УНИКАЛЬНОГО МЕРКАПТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ПРИКАСПИЙСКОГО РЕГИОНА. ОСНОВНЫМИ ПРОДУКТАМИ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРОВОДОРОДА НА ГПЗ СЕГОДНЯ ЯВЛЯЮТСЯ ГАЗОВАЯ СЕРА И СЕРНАЯ КИСЛОТА – НЕДОРОГИЕ ПРОДУКТЫ, ПРЕДЛОЖЕНИЕ КОТОРЫХ НА РЫНКЕ ПРЕВЫШАЕТ СПРОС. УЧИТЫВАЯ ВЫСОКУЮ ПРИБЫЛЬ ОТ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИОНИНА АВТОРЫ СТАТЬИ ВЫСКАЗЫВАЮТ И ОБОСНОВЫВАЮТ МНЕНИЕ О НЕОБХОДИМОСТИ РАЗВИВАТЬ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА МЕТИОНИНА ИЗ ДОСТУПНЫХ СЕРО- И АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ, А ТАКЖЕ НЕОБХОДИМОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ КРУПНОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТИОНИНА НА ЮГЕ РОССИИ

RUSSIA HAS LARGE RESERVES OF UNIQUE MERCAPTOACETATE RAW MATERIALS IN THE FIELDS OF THE CASPIAN SEA REGION. THE MAIN PRODUCTS OF THE PROCESSING OF HYDROGEN SULFIDE AT THE GAS PROCESSING PLANTS TODAY ARE GAS SULFUR AND SULFURIC ACID, INEXPENSIVE PRODUCTS, THE SUPPLY ON WHICH IN THE MARKET EXCEEDS DEMAND. IN VIEW OF THE HIGH PROFITS FROM THE PRODUCTION OF METHIONINE, THE AUTHORS OF THE ARTICLE EXPRESS AND JUSTIFY AN OPINION THAT IT IS NECESSARY TO DEVELOP METHIONINE SYNTHESIS TECHNOLOGIES FROM THE AVAILABLE SULFUR AND NITROGEN-CONTAINING SUBSTANCES, AS WELL AS THE NEED TO ORGANIZE LARGE-SCALE INDUSTRIAL PRODUCTION OF METHIONINE IN SOUTHERN RUSSIA

Ключевые слова: меркаптансодержащее сырье, переработка сероводорода, ГПЗ, производство метионина, химический синтез.

Козлов Андрей Михайлович,
доцент кафедры оборудования нефтегазопереработки, к.т.н.

Карпов Алексей Борисович,
ассистент кафедры газохимии

Кондратенко Андрей Дмитриевич,
инженер

Кошелева Юлия Глебовна,
магистрант кафедры термодинамики и тепловых двигателей

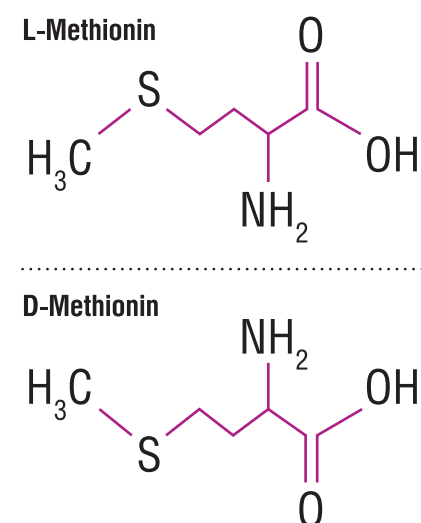
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

В настоящее время основными продуктами переработки сероводорода на ГПЗ являются газовая сера и серная кислота. Эти процессы давно применяются в промышленности, однако стоимость продуктов крайне мала (стоимость 1 т газовой серы не превышает 5 тыс. руб., а 1 т серной кислоты – 15 тыс. руб.), и на рынке предложение чаще превышает спрос, что приводит к снижению прибыли завода-изготовителя. Тем не менее существуют высоколиквидные продукты переработки сероводорода, стоимость которых превышает 150 тыс. руб. за тонну, одним из которых является незаменимая и широко применяемая в промышленности аминокислота – метионин (2-амино-4-(метилтио) бутановая кислота, рисунок 1).

Как и любая аминокислота, метионин является дорогостоящим продуктом, который применяется главным образом при производстве современных комплексных кормов для сельского хозяйства, а также в фармацевтике, поэтому основным потребителем метионина являются производители премиксов и готовых кормов для

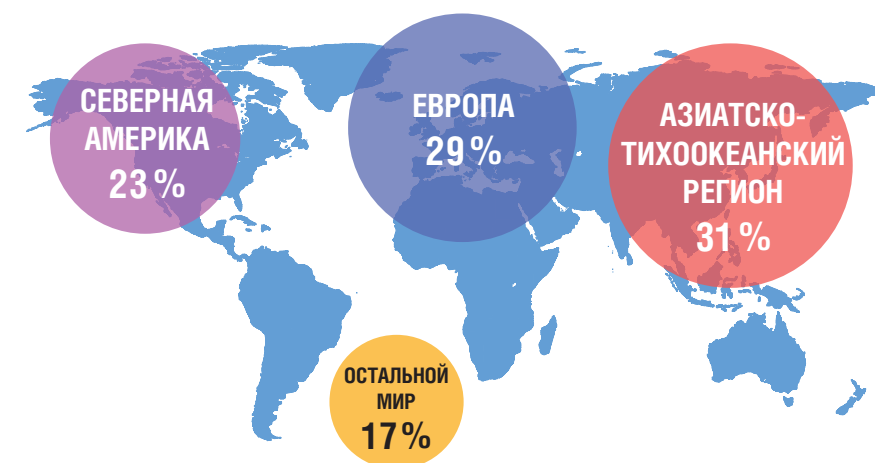
животноводства, птицеводства, а в последнее время и рыбоводства. Это обусловлено тем, что основой белковой части современных кормов является соевый белок, который дефицитен по сере, и для получения устойчивых привесов необходимо добавлять в белковый концентрат метионин. Также следует отметить, что метионин добавляется в состав спортивного питания, что также расширяет рынок сбыта.

РИС. 1. L,D-метионин



УДК 66.01

РИС. 2. Распределение потребления метионина по континентам



Следует отметить, что потребление метионина тесно связано с уровнем дохода и предпочтениями в мясной пище (рисунок 2). Учитывая увеличение достатка и, как следствие, потребления мясных продуктов в Азии этот континент является лидером по потреблению данной аминокислоты, использование которой в 2018 году превысило 390 тыс. т. Однако и европейский рынок будет развиваться, и к 2025 г. потребление превысит 500 тыс. т, что связано с увеличением эффективности животноводства и оптимизации структуры кормов. Таким образом, рынок метионина не будет являться избыточным по предложению и актуален для новых игроков.

Особенностью метионина является наличие двух стереоизомерных форм – L и D (эти формы зеркальны). Во многих организмах живых существ может усваиваться только L-форма и именно она

используется организмом для синтеза гормонов, ферментов и белков, для использования D-формы необходимо её преобразование в L-форму. В настоящее время основные мощности синтезируют метионин химическим путем, применяя многостадийный химический синтез и используя акролеин, синильную кислоту и метилмеркаптан, и получают смесь изомеров, несмотря на повышенную стоимость чистого L-метионина. Поэтому также актуален выход на рынок L-метионина, синтезируемого ферментативно, как более дорогостоящего продукта.

В промышленности существуют два способа синтеза метионина – биотехнологический и химический. Общий принцип первого метода основан на искусственном выращивании определенного вида штамма в питательной среде с

постоянным источником углерода, например крахмальной патоки. Бактерии с нарушенным азотным обменом выделяют какую-либо одну аминокислоту в большом количестве в ферментационный раствор, после чего ее выделяют химическим методом. С одной стороны, ферментативный способ достаточно простой, выполняется на малогабаритном оборудовании, осуществляется в одну-две стадии, экологически безвреден. Но, с другой стороны, микроорганизмы очень чувствительны к изменениям условий процесса, в частности pH, температуре; кроме того метод обладает низкой селективностью, из-за чего концентрация получаемой α-AK довольно низкая. Поэтому данный метод не столь широко распространен в крупнотоннажном производстве.

Химический синтез более универсален и дает гораздо больший выход и лучшее качество целевого продукта. Но процесс многостадийный, требует больших капиталов- и энергозатрат. Определяющим фактором является, как правило, экономика. Как показывает практика, при крупном промышленном производстве химический синтез оправдывает себя. На данный момент существует несколько запатентованных методов химического получения D,L-метионина. В качестве реагентов могут быть использованы различные соединения органические и неорганические (пропилен, L,D-гомосерин, синильная кислота, аммиак, поташ, щелочи), однако во всех способах на начальном этапе синтеза основным участником является газовое



ТАБЛИЦА 1. Распределение мощностей по производству метионина

Производитель	Расположение	Мощность, тыс. т/год
Arkema	Малайзия	80
ChemChina-BlueStar	Китай	70
	Франция	н/д
	Франция	77
	Франция	н/д
	Испания	105
Evonik Degussa	США	24
	Сингапур	430
	Германия	
	Бельгия	
Evonik Rexim	США	
Metabolic Explorer	Китай	3
Nisso	Малайзия	н/д
Unisplendour Tianhua Methionine	Япония	250
Sumitomo Chemicals	Китай	60
	Китай	20
Волжский оргсинтез	Япония	140
	Россия	23
Другие		300

сырье – пропилен и меркаптан, причем из всех гомологов меркаптанов применяется только метилмеркаптан. Метилмеркаптан с акролеином превращают в 3-метилтиопропионовый альдегид. Эту операцию можно организовать непосредственно на заводе, получающем природный метилмеркаптан, что исключит транспортировку токсичного меркаптана.

Учитывая, что метионин можно отнести к крупнотоннажным продуктам, преобладают крупнотоннажные установки химического синтеза (таблица 1), однако появляются и малотоннажные ферментационные производства.

Несмотря на официальные интервью представителей компаний о преимуществах классического синтеза метионина, все из них имеют большой багаж патентов по ферментационному синтезу и наращивают его. Таким образом, ферментационный способ является на настоящий момент перспективным особенно при относительно небольших объемах производства. Однако, несмотря на большую

концентрацию мощностей, цена метионина составила более 180 тыс. руб. за тонну с колебаниями, соответствующими циклам производства и потребления животного белка. В настоящее время стоимостные показатели аналогичны, а значит, нет и предпосылок для снижения цены аминокислоты и прибыли производств синтеза метионина.

Тем не менее традиционно в России серосодержащие аминокислоты производятся ограниченно и существующее производство не позволяет существенно нарастить выпуск продукта, а учитывая ввод новых и модернизацию существующих мощностей по высокопродуктивному птицеводству и животноводству объемы импорта метионина растут ежегодно.

Причина ограниченного производства метионина – наличие только одного производства на АО «Волжский синтез» мощностью около 23 тыс. т год. Первоначально установки мощностью 3,5 тыс. т в год были построены в 1964 году, а модернизированы (по факту построено второе производство)

в 1987 году специалистами французской фирмы Рон-Пуленк. Однако мощностей производства не хватает и около 33 тыс. т метионина (т.е. больше, чем производится) в Россию экспортируется (но также следует отметить, что с одновременным импортом российский метионин и экспортируется). Основная компания-импортер метионина в России – Эвоник, но учитывая, что основной объем метионина завозится из Бельгии, стоимость продукта коррелирует со среднеевропейской. Таким образом, в России есть рыночная ниша для импортозамещения около 30–35 тыс. т метионина, а также возможности для экспорта этого продукта.

Россия располагает большими запасами уникального меркаптансодержащего сырья месторождений Прикаспийского региона и эти ресурсы (30 тыс. т/год) находятся на уровне их общемирового получения синтетическим путем, следовательно, в первую очередь следует рассматривать организацию крупного промышленного производства метионина на юге России. В данном случае с учетом низкой себестоимости можно рассматривать синтез метионина не только на внутренний рынок, но и на экспорт, что создает экономический эффект за счет глубокой переработки сероводорода.

Учитывая высокую прибыль от производства метионина и существующую рыночную нишу, следует развивать технологии синтеза метионина из доступных серо- и азотсодержащих веществ (сероводорода, меркаптанов, карбамида, аммиака), которые производятся на газоперерабатывающих и газохимических предприятиях России. Установки производства метионина могут быть интегрированы в имеющиеся производства как для снижения капитальных и эксплуатационных затрат, так и для снижения выпуска дешевых газовой серы или серной кислоты. ●

KEYWORDS: *mercaptoacetate raw materials, processing of hydrogen sulfide, gas processing, production of methionine chemical synthesis.*

Neftegaz.RU

РЕСУРСЫ С ЦИФРОВЫМ ХАРАКТЕРОМ!

Самые свежие новости и события ТЭК, актуальная аналитика, интервью и экспертные мнения — теперь в новом, улучшенном формате, а также **МАРКЕТПЛЕЙС НЕФТЕГАЗОВОЙ И СМЕЖНЫХ ОТРАСЛЕЙ.**



ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ПОРТАЛ NEFTEGAZ.RU —

Популярный отраслевой интернет-ресурс. Посещаемость ресурса — свыше 13 000 уникальных пользователей в сутки и количество аудитории постоянно растет!

МАРКЕТПЛЕЙС NEFTEGAZ.RU —

Платформа электронной B2B-коммерции. Помогаем бизнесу развиваться, а покупателям — находить поставщиков по всей России и за ее пределами!

ПЕЧАТНЫЕ ДЕЛОВЫЕ ЖУРНАЛЫ + ONLINE-ВЕРСИЯ ЖУРНАЛОВ NEFTEGAZ.RU —

Ежемесячный Neftegaz.RU и ежеквартальный OFFSHORE&СУДОСТРОЕНИЕ теперь имеют не только печатную, но и полноценную online-версию, а также выходят на английском языке к крупным отраслевым мероприятиям.



ПРЕДЛАГАЕМ ПОЛНЫЙ СПЕКТР PR-УСЛУГ



ГАРАНТИРУЕМ ИНДИВИДУАЛЬНЫЙ ПОДХОД



РАСПОЛАГАЕМ МОЩНЫМИ РЕСУРСАМИ



ДОСТИГАЕМ ВАШИХ БИЗНЕС-ЦЕЛЕЙ



РАБОТАЕМ ОТКРЫТО И ПРОЗРАЧНО

МЫ ДЕЛАЕМ ВСЁ ДЛЯ УДОБСТВА НАШЕЙ АУДИТОРИИ!