

УДК 662.6:662.7

Технологии «газ в жидкость»

О. Л. Елисеев

ОЛЕГ ЛЕОНИДОВИЧ ЕЛИСЕЕВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории каталитических реакций окислов углерода Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: каталитическое карбонилирование органических соединений, синтез Фишера—Тропша.

119991 Москва, Ленинский просп., д. 47, ИОХ РАН, тел. (499)135-63-93, E-mail oleg@ioc.ac.ru

Что такое GTL?

На протяжении всего прошлого века нефть была и до сих пор остается основным источником сырья для получения моторных топлив и продуктов основного органического синтеза. Однако в настоящее время положение начинает меняться. Темпы роста разведанных запасов нефти уже не успевают за ее потреблением. Цены на сырую нефть марки «Брент» выросли от 20—25 долларов за баррель в 1999 г. до 70—120 долларов в 2008 г. и это, очевидно, не предел. Грядущий конец «нефтяной эры» уже воспринимается как неизбежность, к которой необходимо готовиться сейчас.

Насущной необходимостью становится диверсификация сырьевой базы. При взгляде на основные извлекаемые источники углеродсодержащего сырья [1] видно, что сокращение запасов нефти, в принципе, может в течение многих десятилетий компенсироваться за счет разработки других полезных ископаемых (табл. 1). В долгосрочной перспективе уголь, запасов которого при нынешних темпах потребления хватит более чем на 1000 лет, может занять доминирующую позицию в мировой энергетике, как это было более чем сто-

летие тому назад (разумеется, на базе новых технологических решений).

В ближайшее же время экономически более выгодным и привлекательным с точки зрения сохранности окружающей среды выглядит использование природного газа [2, 3]. По экспертным оценкам, в 2015 г. доля нефти на мировом энергетическом рынке сократится до 36—38%, в то время как доля газа возрастет до 24—26%, угля до 25—27%, на долю гидро- и атомной энергетики придется по 5—6% [4, 5].

Основные разведанные запасы природного газа сосредоточены в азиатской части России и странах Ближнего Востока, а основные потребители находятся в США и Европе (рис. 1, 2). Необходимо транспортировать газ на тысячи километров, что представляет собой сложную техническую задачу. Для европейских потребителей доставка осуществляется в основном по трубопроводам. В азиатском регионе используются танкеры-газовозы, транспортирующие охлажденный сжиженный газ [6]. Оба варианта весьма дороги. Существует третий путь — строительство предприятий по переработке газа в жидкие продукты не-

Таблица 1

Запасы углеродного сырья в извлекаемых источниках [1]		
Источник	Объем в нефтяном эквиваленте, млрд. баррелей	Срок исчерпания*, годы
Битумные пески	1500	40
Нефть	2000	50
Горючие сланцы	2500	65
Природный газ	3000	75
Уголь	53000	1300

* При потреблении 40 млрд. баррелей в год

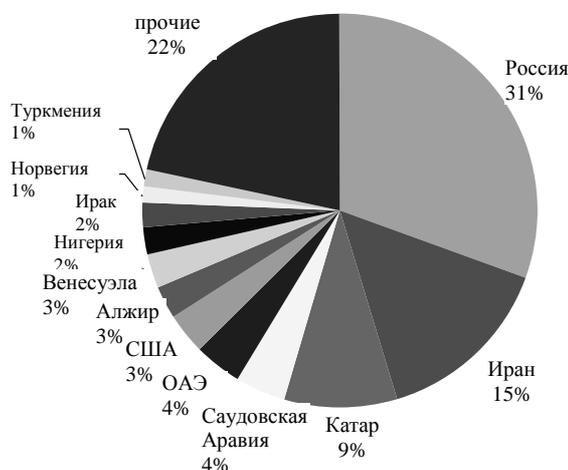


Рис. 1. Разведанные запасы природного газа по странам, Состояние 2002 г. [6]



Рис. 2. Импортёры природного газа [6]

посредственно в районах месторождений. Последующие транспортировка и хранение жидких продуктов конверсии природного газа могут использовать готовую инфраструктуру (танкеры, нефтехранилища), что обходится гораздо дешевле.

Совокупность химических производств по превращению природного газа в высшие углеводороды, топлива и химические продукты получили в англоязычной литературе название технологии *gas-to-liquids* (GTL). В отечественных публикациях используется термин «синтетическое жидкое топливо» (СЖТ). GTL-технология дает возможность перерабатывать природный газ в широкий спектр продуктов — от этилена и α -олефинов до твердого парафина. Важнейшим продуктом является синтетическая дизельная фракция, по эксплуатационным и экологическим параметрам превосходящая нефтяное дизельное топливо. Благодаря возможностям, которые открывает GTL-технология для освоения газовых ресурсов планеты, эта область переживает сейчас период бурного развития — ежегодно публикуются сотни статей и обзоров, собираются специализированные конференции. Количество патентов по различным аспектам GTL-технологии превысило 8000 [3]. Крупнейшие нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие компании — ExxonMobil, Shell, ConocoPhillips, Chevron, Marathon, Statoil, Syntroleum и другие — имеют собственные проекты GTL на разных стадиях реализации, от опытных установок до действующих предприятий. Не вызывает сомнений, что в ближайшем будущем значительная доля добываемого в мире природного газа будет перерабатываться в синтетические углеводороды. В коротком обзоре невозможно охватить все аспекты GTL-технологии. Дадим краткое описание современного состояния дел в этой области.

Основной компонент природного газа, метан, термодинамически весьма стабилен и устойчив к

действию большинства реагентов. Энергия связи C—H в молекуле CH_4 составляет 439 кДж/моль. Прямые синтезы на основе метана затруднены, поскольку продукты более лабильны, чем сам метан, и легко подвергаются дальнейшему полному окислению [7]. Так, превращение метана в метанол протекает с высокой селективностью, около 80%, лишь при конверсии не более 7% [8]. Метан активируется на металлах VIIIВ группы и в присутствии водяного пара при высоких температурах может быть превращен в смесь монооксида углерода и водорода — синтез-газ [9]. Последний получается также некаталитическим парциальным окислением метана в условиях недостатка кислорода. Продукт парциального окисления метана, оксид углерода CO, гораздо более реакционноспособен и может быть превращен в разнообразные соединения в присутствии подходящих катализаторов. В частности, превращение синтез-газа над нанесенными металлическими катализаторами дает высшие углеводороды — целевые продукты GTL-технологии [10, 11].

С позиций термодинамики цепочка окислительно-восстановительных превращений $\text{CH}_4 \rightarrow [\text{CO} + \text{H}_2] \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ сопряжена с неизбежными потерями. Теплота сгорания метана составляет 213 ккал/моль, высших алканов — около 163 ккал на моль углерода [12]. Следовательно, теоретическая энергетическая эффективность превращения метана в парафины составляет $\frac{163}{213} = 77\%$. Реальная

эффективность существующих предприятий GTL из-за неизбежных потерь еще ниже, около 63% [13, 14]. Такова плата за удобство транспортировки и хранения жидких углеводородов по сравнению с газом.

Итак, коммерческая переработка природного газа в высшие углеводороды осуществляется в три ступени, каждая из которых представляет, по сути, отдельное производство.

1. Получение синтез-газа из метана.
 2. Конверсия синтез-газа в высшие углеводороды.
 3. Разделение и конечная переработка продуктов.
- Рассмотрим эти стадии по отдельности.

Получение синтез-газа

Синтез-газ сам по себе является ценнейшим полупродуктом органического синтеза: он служит источником чистых H_2 и CO, используется в производстве аммиака, метанола, диметилового эфира, уксусной кислоты, в оксосинтезе и ряде других многотоннажных процессов. Производству синтез-газа из природного газа посвящена обширная литература (см. например недавние обзоры [3, 15—18]), поэтому здесь мы коснемся лишь основных особенностей этих процессов, важных для нашей темы.

Все современные технологии превращения метана в синтез-газ основаны на реакциях паровой конверсии метана (ПК) и парциальном окислении (ПО) (табл. 2). Углекислотная конверсия (УК) из-за отсутствия стабильных катализаторов не нашла пока промышленного воплощения [16]. Реакции (1) и (2) протекают на нанесенных катализаторах, как правило никелевых, при температурах 700—900 °С и требуют значительного подвода тепла извне [16, 17]. Часть СО при этом неизбежно теряется в реакции водяного газа (4):



Парциальное окисление метана (3) напротив, слабо экзотермичная реакция. При высоких температурах она протекает без катализатора и дает синтез-газ с соотношением $\text{CO}:\text{H}_2 = 1,7\text{—}1,8:1$. Часть углерода также теряется в виде сажи [17]. Каталитическое окисление протекает при меньших температурах на Ni катализаторах и дает в идеале соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$. Однако на практике процесс сопровождается реакциями (1) и (4), так что при высоких конверсиях метана реакционная смесь близка по составу к равновесной [19].

Отметим, что при использовании в ПО чистого кислорода требуется сооружение станций низкотемпературного разделения воздуха, затраты на получение кислорода составляют около 40% от стоимости всего завода производства синтез-газа [20]. Дешевые же технологии выделения кислорода, например, с помощью мембран, находятся пока в стадии лабораторных исследований [17]. Использование воздуха в качестве окислителя означает высокие производственные затраты на компримирование и нагрев балластного азота. Тем не менее, подобные проекты, требующие сравнительно низких капитальных вложений, могут быть реальны при наличии дешевого местного газа и прорабатываются [21—23].

Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ в синтез-газе зависит от метода его получения и варьирует от 1:3 для ПК до 1:1 для УК. Для разных процессов предпочти-

телен определенный количественный состав синтез-газа: для производства аммиака желателен максимальный выход водорода, в оксосинтезе требуется соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, в синтезе метанола соотношение 1:2. В реакции синтеза углеводородов, в зависимости от катализатора соотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1,5$ или несколько выше. Корректировка состава синтез-газа может быть достигнута путем газоразделения, проведения реакции водяного газа или добавления водорода, полученного из других источников.

Впервые процесс получения синтез-газа паровой конверсией метана был коммерчески реализован компанией Standard Oil of New Jersey в 1930-е годы [24]. До сих пор в промышленности почти 95% синтез-газа получают этим методом, несмотря на многочисленные разработки альтернативных технологий [3].

Большую техническую проблему в процессах получения синтез-газа составляет подвод и последующая утилизация значительного количества тепла в случае паровой конверсии метана или наоборот, отвод его из печи парциального окисления [16]. Проблемы теплопередачи решаются в процессах автотермической конверсии природного газа (АК). Энергия, необходимая для реакции (1), обеспечивается реакцией (3) и полным сгоранием части метана. При этом снижено потребление кислорода и образование сажи по сравнению с процессами, основанными на ПО [25]. Лидером в разработке автотермических процессов получения синтез-газа является компания Haldor Topsøe, спроектировавшая установки АК для проектов GTL в ЮАР, Катаре и Нигерии [26].

Компания Shell для своих заводов GTL в Бинтулу (Малайзия) и Pearl (Катар) модифицировала свой процесс парциального окисления кубовых остатков, переориентировав его на природного газ. Температура реакции 1300—1500 °С, давление до 7 МПа, соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ на выходе из печи получается около 1,7—1,8, содержание CO_2 2%, потери метана не превышают 0,5% [27]. Дополнительный водород для достижения нужного соотношения $\text{H}_2:\text{CO} = 2,1:1$ вырабатывается на небольшой установке паровой конверсии и подается по мере необходимости, тем самым точно выдерживается желаемый состав сырья в реакторах синтеза углеводородов [13, 27].

Получение синтез-газа обходится весьма дорого — капитальные затраты по разным оценкам составляют от 40 до 70% общих вложений в производство GTL [2, 13, 28] (табл. 3). Отметим также, что применение чистого кислорода на стадии получения синтез-газа сопряжено с повышенной опасностью. В 1997 г. на заводе в Бинтулу случилась серьезная авария — в результате лесных пожаров сажа попала в установку газоразделения,

Таблица 2

Энтальпия реакций получения синтез-газа из природного газа

Основная реакция	Процесс	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
Паровая конверсия (ПК)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)	206
Углекислотная конверсия (УК)	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (2)	247
Парциальное окисление (ПО)	$\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)	-36

Таблица 3

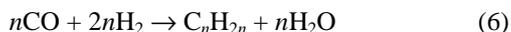
Распределение капитальных затрат на строительство завода GTL мощностью 2,5 млн. т/год [28]

Основные технологические процессы	Доля затрат, %
Производство синтез-газа	36—48
Синтез углеводородов	19—20
Гидрокрекинг	9—10
Прочее оборудование	23—35

что привело к ее взрыву и разрушению значительной части остального оборудования завода. Производство было возобновлено лишь в 2000 г. [27].

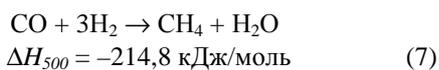
Синтез Фишера—Тропша

Превращение синтез-газа в высшие углеводороды на железных и кобальтовых катализаторах было открыто в лаборатории исследования топлив Института угля в Мюльгейме (Германия) Франсом Фишером и Гансом Тропшем и носит их имена [10, 11, 29]. Реакцию ведут в проточных реакторах при температурах 180—360 °С и давлении до 45 атм [10, 11, 30]. Продуктами являются α-олефины и парафины в основном линейного строения широкого фракционного состава, от C₁ до C₁₀₀ и выше:



Тепловой эффект этих реакций составляет 165 кДж на моль прореагировавшего СО [10].

Также могут образовываться кислородсодержащие соединения — спирты, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты и, при высокой температуре, бензол и его гомологи. Обычно в той или иной степени протекают побочные превращения СО:



Синтез Фишера—Тропша рассматривают как реакцию гидрополимеризации СО, в ходе которой образуется широкая углеводородная фракция [10, 31—33]. На поверхности катализатора происходит два типа реакций: рост цепи в результате присоединения мономера к уже имеющемуся интермедиату и обрыв цепи с образованием продукта.

При этом константы скорости роста и обрыва цепи k_1 и k_2 не зависят от длины цепи интермедиата (гипотеза Флори). В рамках этой модели молекулярно-массовое распределение продуктов однозначно определяется соотношением констант скорости роста и обрыва цепи, т.е. величиной вероятности роста цепи:

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

Массовая доля продукта с углеродным числом n задается формулой Флори:

$$p_n = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2$$

или, приближенно, формулой Шульца:

$$p_n = n\alpha^{n-1}\ln^2\alpha$$

Для типичных в синтезе Фишера—Тропша величин $\alpha \geq 0,7$ обе формулы дают практически одинаковые результаты. Представление экспериментальных данных в координатах $\ln\left(\frac{p_n}{n}\right) - n$

аппроксимируется прямой линией и позволяет найти α по углу ее наклона [10, 31].

Херингтон [34], Фридель и Андерсон [35] впервые показали применимость обоих уравнений к распределению продуктов синтеза Фишера—Тропша. В большинстве случаев фракционный состав продуктов C₂₊ хорошо согласуется с приведенными формулами, метан же всегда образуется в большем количестве по реакции (7). Иногда наблюдаются отклонения от распределения Андерсона—Шульца—Флори в области низких или наоборот, высоких углеродных чисел. Обсуждение этого важного для теории вопроса можно найти в работах [31, 36—43].

Величина α может находиться в пределах от 0 до 1 и отражает весовой состав продуктов: при низких значениях α образуются преимущественно легкие углеводороды, при высоких — тяжелые. При данном значении α максимум молекулярно-массового распределения приходится на углеродный номер $-\frac{1}{\ln\alpha}$. Распределение Андерсона—

Шульца—Флори налагает очевидные ограничения на селективность процесса в отношении образования индивидуальных продуктов и узких фракций углеводородов. Так, из всех углеводородов только метан может быть получен со 100%-ной селективностью — предельный случай $k_1 = 0, \alpha = 0$. Селективность по бензиновой фракции C₅—C₁₀ не может превысить 45%, по дизельной C₁₁—C₁₈ 30%. Важно отметить, что твердые парафины могут быть получены с селективностью, приближающейся к 100% при стремлении α к единице (рис. 3). Практический максимум α по литературным данным для кобальтовых катализаторов составляет 0,94, для железных 0,95 [44]. По сообщениям компании Shell, ее кобальтовые катализаторы обещивают получение продукта с величиной α «хорошо за 0,9» при давлении синтеза «слегка выше 30 атм» [13]. Выход продуктов C₅₊ при этом выше 90% [27], что является очень высоким показателем.

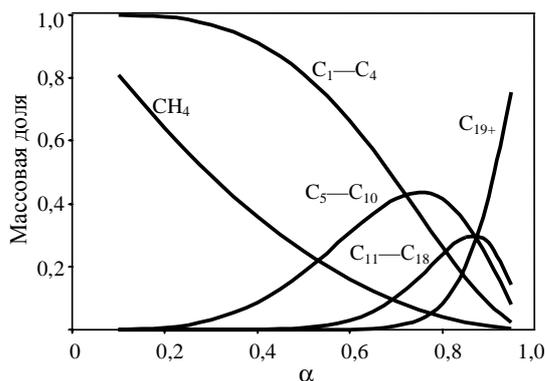


Рис. 3. Фракционная селективность синтеза Фишера—Тропша

Управление селективностью возможно путем подбора катализатора и варьирования параметров процесса. Величина α резко снижается с повышением температуры реакции и, как правило, возрастает при повышении давления и увеличении соотношения $\text{CO}:\text{H}_2$ в синтез-газе [10, 32, 33]. Однако Драй [30] указывает, что повышение давления от 27 до 45 атм не приводит к изменению селективности, а лишь пропорционально увеличивает производительность железного катализатора. По-видимому, разница объясняется различием в кинетике процесса для железных и кобальтовых катализаторов [45].

Согласно старой работе Ванниса [46], удельная каталитическая активность металлов в синтезе Фишера—Тропша падает в ряду:



Однако более поздние результаты показывают, что активность кобальта выше, чем железа [47]. Только эти два металла применялись в промышленных установках синтеза углеводородов. Рутений, несмотря на высокую активность и селектив-

ность в отношении высокомолекулярных парафинов [48], слишком дорог и редок. Необходимо использовать все имеющиеся запасы рутения, чтобы обеспечить производство углеводородов на уровне предприятий одной только компании Sasol в ЮАР [30]. Никель катализирует главным образом реакцию метанирования [10, 11, 33, 49]. Кроме того, он склонен образовывать летучие карбонилы в условиях синтеза, что приводит к вымыванию его из катализатора [49].

Сравнительный анализ железных и кобальтовых катализаторов приведен в многочисленных монографиях и обзорах [2, 10, 11, 22, 33, 49, 50—53]. Эти данные суммированы в табл. 4. Основным отличием кобальтовых систем является их большая по сравнению с железом гидрирующая активность и инертность в реакции водяного газа (4). Это предопределяет условия эксплуатации и спектр получаемых продуктов. Кобальтовые катализаторы могут использоваться в низкотемпературном процессе, при 180—240 °С. В этих условиях продукты состоят главным образом из алканов линейного строения, с незначительным содержанием α -олефинов (в основном в легких фракциях) и изоалканов. Повышение температуры приводит к резкому росту выхода метана по реакции (7) и поэтому недопустимо. Считается, что на кобальтовых катализаторах получают более тяжелые продукты по сравнению с железными в одинаковых условиях синтеза [50]. Однако сообщалось и о противоположных результатах [44, 54]. Вероятность роста углеводородной цепи сильно зависит от давления для кобальтовых катализаторов и почти не зависит для железных [53].

Железные катализаторы могут работать в более широком температурном интервале, до 320—350 °С, давая при высокой температуре в основном легкие продукты с вероятностью роста цепи

Таблица 4

Сравнение железных и кобальтовых катализаторов синтеза Фишера—Тропша

Fe	Co
Дешевые	Со дороже Fe в ~200 раз
Низкий выход CH_4 даже при высокой температуре	Выход CH_4 резко возрастает при повышении температуры
Низкая гидрирующая активность — в продуктах много олефинов	Высокая гидрирующая активность, образуются почти исключительно алканы
Значительное образование оксигенатов	Кислородсодержащие соединения почти не образуются
Способны работать при низком соотношении $\text{H}_2:\text{CO}$	Требуется близкое к стехиометрическому соотношение $\text{H}_2:\text{CO}$
Часть CO превращается в CO_2 по реакции водяного газа	Не катализируют реакцию водяного газа
Быстро окисляются H_2O и CO_2	Устойчивы к окислению
H_2O ингибирует синтез углеводородов	H_2O не влияет на кинетику
Короткий срок службы	Срок службы ограничен в основном каталитическими ядами в синтез-газе

0,67—0,68 [13, 55, 56]. При этом даже при 340 °С селективность по метану невысока [57]. В продуктах обнаруживается значительное количество олефинов и кислородсодержащих соединений — спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Железо катализирует реакцию (4), поэтому часть СО непроизводительно переводится в СО₂. С другой стороны, эта реакция служит дополнительным источником водорода, так что железные катализаторы предпочтительнее кобальтовых для работы на бедном синтез-газе с низким содержанием водорода (получаемом, например, газификацией угля или биомассы).

Вода, образующаяся в синтезе в стехиометрических количествах, оказывает сильное негативное влияние на кинетику реакции в присутствии железных катализаторов, тогда как кобальтовые лишены этого недостатка [52]. Высокая степень превращения СО ведет к увеличению парциального давления реакционной воды, что снижает скорость реакции. Как следствие, конверсия СО за проход в реакторах с кобальтовым катализатором может быть выше, чем с железным при прочих равных условиях.

Дешевизна железных катализаторов по сравнению с кобальтовыми в известной степени компенсируется большей стабильностью последних. В высокотемпературном синтезе катализаторы быстро закоксовываются и подлежат частой замене. При низких температурах срок службы катализаторов снижается из-за отравления примесями сернистых соединений. Железные катализаторы, кроме того, окисляются водой и СО₂.

В длительных экспериментах в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора было найдено, что верхние слои железного катализатора отравляются серой, а средние и особенно нижние — реакционной водой. Последнее естественно следует из того обстоятельства, что парциальные давления реакционной воды и СО₂ увеличиваются по длине реактора. В случае кобальтового катализатора отравление серой верхних слоев также было заметно, дезактивация же средних и нижних участков была низкой [53]. Кобальтовые катализаторы в установках синтеза Фишера—Тропша Новочеркасского завода синтетических продуктов сохраняли активность год и более при постепенном подъеме температуры. При этом остановка и перегрузка реакторов обуславливалась более необходимостью профилактического осмотра аппаратуры, чем дезактивацией катализатора. Специалисты компании Shell утверждают, что их кобальтовые катализаторы сохраняют активность в течение 5 лет [27]. Однако столь длительная работа, очевидно, возможна лишь при тщательной очистке синтез-газа от серосодержащих примесей, необратимо отравляющих катализатор [10, 11, 51, 52].

Продукты GTL

Продукт синтеза Фишера—Тропша в общем случае — широкая фракция углеводородов преимущественно линейного строения. Непредельные углеводороды представлены главным образом α-олефинами, содержание ароматики минимально. Однако имеется возможность варьировать фракционный состав в довольно широких пределах. Главным управляющим параметром здесь является температура синтеза. В низкотемпературном процессе содержание твердых парафинов в катализате может составлять 50% и выше, в высокотемпературном преобладают углеводороды бензиновой фракции, причем содержание олефинов в них достигает 70% (табл. 5).

Традиционно заводы синтетических углеводородов были ориентированы на получение топлива [10, 11]. Для получения бензиновой фракции наиболее подходящим является высокотемпературный вариант процесса на железных катализаторах. Содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции (нафте), как видно из табл. 5, с запасом удовлетворяет современным требованиям к автомобильному бензину. Однако количество олефинов слишком высоко, а октановое число слишком низко для современных автомобильных двигателей [2]. Для получения бензина хорошего

Таблица 5

Состав продуктов синтеза Фишера—Тропша (% мольн.) на железных катализаторах при различных температурах [2]

Компонент	235 °С	340 °С
СН ₄	3	8
С ₂ Н ₄	0,5	4
С ₂ Н ₆	1	3
С ₃ Н ₆	1,5	11
С ₃ Н ₈	1,5	2
С ₄ Н ₈	2	9 (85% бутен-1)
С ₄ Н ₁₀	2	1
Фракционный состав жидких УВ		
до 160 °С	9	20
160—350 °С	17,5	16
>350 °С	51	5
Оксигенаты	4	5
Состав фракции С ₆		
н-гексан		8
гексен-1		58
метилпентены-1		24
Состав фракции С ₁₀		
н-декан		8
децен-1		38
метилнонены-1		20
Состав фракции С ₅ —С ₁₂		
алканы	29	13
алкены	64	70
ароматика	0	5
оксигенаты	7	12

качества следует направить фракцию C_5-C_6 на изомеризацию, C_7-C_{10} на платформинг, олефины C_3-C_4 на олигомеризацию с последующим гидрированием [2]. Кроме того, пропилен может быть направлен на получение диизопропилового эфира, имеющего высокое октановое число [58]. Очевидно, что большое число дополнительных процессов, необходимых для получения бензина приемлемого качества, не привлекательно с экономической точки зрения [2]. Тем не менее компания Sasol производит высокооктановый бензин из нефти синтеза Фишера—Тропша [59].

Повысить содержание изопарафинов и/или ароматических соединений в бензиновой фракции можно, используя бифункциональные металл-цеолитные катализаторы [31, 60—62]. Приготовленные пропиткой кобальт-цеолитные системы обеспечивают селективное получение углеводородов C_1-C_{10} с содержанием изопарафинов до 80% [60—62].

Гораздо привлекательней выглядит производство дизельной фракции в низкотемпературном варианте процесса, поскольку она без дополнительных переделов обладает высокими эксплуатационными характеристиками [59]. Синтетические парафины $C_{11}-C_{20}$ имеют линейное строение и цетановое число около 75 [2], что выше требований спецификации на современные дизтоплива (40—50). Дополнительным аргументом в пользу дизельного направления служит то обстоятельство, что современные дизельные двигатели имеют более высокий КПД по сравнению с бензиновыми — около 44% против 24% [2]. К сожалению, селективность синтеза по дизельной фракции лимитируется кинетикой процесса и не может превышать 30% (рис. 3).

Существует, однако, способ резко повысить выработку дизельной фракции, используя всего одну дополнительную технологическую стадию. Для этого низкотемпературный синтез Фишера—Тропша следует вести так, чтобы получать максимальное количество твердых парафинов, иными

словами приблизить вероятность роста цепи α к единице. Например, мультитрубчатый реактор, работающий при температуре 230 °С, обеспечивает селективность по твердым парафинам около 60% [30]. Затем образующиеся парафины направляются на мягкий гидрокрекинг, в котором образуется до 80% дизельной фракции, 15% нефти и 5% газов C_1-C_4 [63]. Цетановое число этого «вторичного» дизеля также выше 70, суммарное соотношение фракций дизельная: бензиновая получается примерно 2,4:1, что недостижимо в синтезе Фишера—Тропша [2].

Компания Sasol проводила пилотные испытания этой технологии в 1970-х годах [63, 64]. Однако в то время топливный рынок был ориентирован на бензин, и в коммерческое производство процесс не пошел. Затем лидерство в производстве синтетического дизельного топлива захватила компания Shell. В 1983 г. компания построила пилотную установку в Амстердаме [65], а в 1993 г. завод GTL в Бинтулу (Малайзия) мощностью 12,5 тыс. баррель/день, производящий «средние дистилляты» по схеме, включающей мягкий гидрокрекинг тяжелых продуктов синтеза (рис. 4). Гидрокрекинг осуществляется при 300—350 °С и давлении 30—50 атм в присутствии бифункционального катализатора. При этом достигается гидрирование олефинов и кислородсодержащих примесей, изомеризация и собственно гидрокрекинг тяжелых парафинов. В зависимости от степени конверсии и рецикла тяжелых продуктов достигается различная глубина превращения. Соотношение нефть : керосин : газойль можно варьировать от 15:25:60 до 25:50:25 [13]. Благодаря отсутствию ароматических и гетероароматических соединений в сырье гидрокрекинг углеводородов синтеза Фишера—Тропша по всем параметрам (давление, производительность, потребление водорода, стабильность катализатора, капитальные вложения в установку) превосходит гидрокрекинг нефтяного вакуумного газойля [59]. В настоящее время Shell строит завод в Катаре мощностью уже

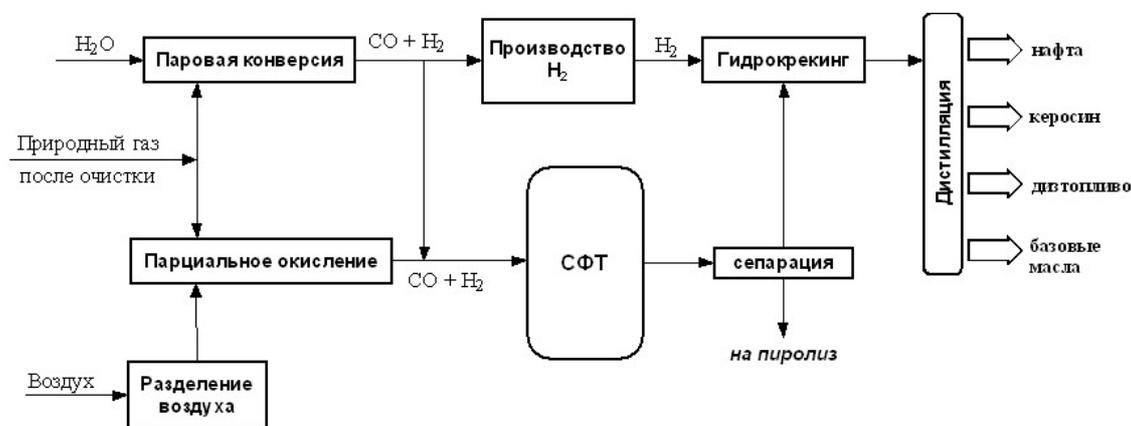


Рис. 4. Схема производства «средних дистиллятов» компании Shell [65]

140 тыс. баррель/день [27, 65], работающий по той же схеме. Новейшие проекты GTL других компаний — Sasol, Chevron, ExxonMobil — также ориентированы на производство «средних дистиллятов» [21, 66].

Кроме высокого цетанового числа, синтетическая дизельная фракция (СДФ) имеет превосходные экологические характеристики. Химически она представляет собой практически чистые парафины с незначительным содержанием ароматических углеводородов. Примеси азот- и серосодержащих соединений ничтожны, поскольку сырье проходит тщательную очистку, оставшиеся же примеси соединений серы оседают на катализаторе Фишера—Тропша [13, 27, 59, 65]. Благодаря отсутствию ненасыщенных соединений содержание водорода в СДФ выше, чем в стандартном дизельном топливе. Это приводит к лучшему сгоранию. Эмиссия оксидов азота и токсичных продуктов неполного сгорания СДФ существенно снижается по сравнению со стандартным дизельным топливом: содержание NO_x на 6—28%, СО на 18—91%, СН на 40—63%. Отмечалось также снижение содержания бензола, нафталина, формальдегида, бенз(а)пирена и других продуктов неполного сгорания [2, 27, 67, 68].

Однако смазывающие свойства СДФ вследствие отсутствия ароматических соединений хуже, а температура застывания выше [67, 68], что является проблемой для регионов с холодным климатом. Впрочем, введение присадок эффективно повышает смазывающую способность [67]. По некоторым данным, СДФ имеет лучшую биодеградацию. С другой стороны, ее чувствительность к кислороду воздуха снижает стабильность, что должно учитываться при хранении [67]. Плотность синтетической дизельной фракции ниже, чем у стандартного дизтоплива (табл. 6). Поскольку на автозаправках топливо

продают на объем, это дает дополнительную прибыль производителям.

Дизельная фракция производства Новочеркаского завода синтетических продуктов, где в 1954—1990 гг. функционировала установка синтеза Фишера—Тропша, использовалась для заправки грузовиков областных автохозяйств. Механики отмечали уменьшение нагарообразования. Компания Shell проводила испытания синтетического дизельного топлива в малолитражках VW Golf в Берлине и автобусах в Лондоне в 2003 г. [65]. При испытаниях в Калифорнии грузовиков водители не ощущали разницу в поведении машин, заправленных стандартным дизелем и СДФ [68].

Кроме высококачественного дизельного топлива, технологии GTL открывают новые возможности в производстве продуктов основного органического синтеза. Тео Ван Дер Пас, генеральный менеджер компании Sasol, заявил в 1988 г., что «невысокая селективность синтеза Фишера—Тропша в отношении бензиновых и дизельных фракций рассматривается скорее как преимущество, а не недостаток, так что компания решила направить дополнительные средства на выделение более ценных побочных продуктов синтеза». Сегодня компания, имеющая полувековой опыт в этой области, поставляет на рынок более 100 наименований продуктов, лишь небольшое число которых относится к топливной категории [59].

Газообразные углеводороды синтеза могут быть переработаны в ароматические углеводороды в Циклар-процессе [69]. Компания Sasol производит этилен и пропилен как непосредственные продукты высокотемпературного синтеза Фишера—Тропша (Synthol-процесс), так и пиролизом легких фракций синтеза. Пропилен первоначально направляли на олигомеризацию для получения компонентов моторных топлив, позднее он начал использоваться в качестве сырья для установок

Таблица 6

Сравнительный анализ дизельных фракций

Показатель	Стандартное дизельное топливо	Низкотемпературный синтез Фишера—Тропша	Высокотемпературный синтез (компания PetroSA)
Плотность при 15 °С	0,8464	0,7695—0,7905 [67]	0,8007—0,8042 [67]
Фракционный состав, °С [67]			
начало кипения	174	159—210	230
50%	253	244—300	254
90%	312	327—334	323
последняя капля	344	338—358	361
Цетановое число	44,9 [67] 46—50 [65]	> 70 [67] 75—80 [65]	~ 50 [67]
Сера, ppm	300 [67]	< 1 [67]	< 1 [67]
Ароматика	~ 30 [67]	0,1—2 [67]	~ 10 [67]
Водород, % (масс.)	13—13,5 [67]	~ 15 [67]	14,4 [67]

полимеризации, мощность которых в 1990 г. составляла 120 тыс. т полипропилена в год [30].

Нафта синтеза, благодаря высокому содержанию линейных парафинов (до 100%) является прекрасным сырьем для установок пиролиза [27, 59, 65]. Выход этилена из нефти синтеза Фишера—Тропша выше, чем из традиционного сырья [63, 70].

Тяжелые парафины являются отличным сырьем для производства синтетических масел групп III, IV с высоким индексом вязкости [70]. Твердые парафины синтеза, благодаря высокой чистоте, используются в пищевой и парфюмерной промышленности [70]. Для улучшения цвета продукта при необходимости компания Sasol применяет дополнительное гидрооблагораживание [53].

Синтез Фишера—Тропша предоставляет уникальную возможность получения α -олефинов с нечетным числом углеродных атомов, которые недоступны для получения традиционным методом — олигомеризацией этилена. Эти и другие индивидуальные углеводороды производились Новочеркасским заводом синтетических продуктов в качестве реактивов для химических лабораторий, о чем химики бывшего СССР несомненно еще помнят. Высшие α -олефины также представляют интерес для производства ПАВ [2].

Доля кислородсодержащих соединений в продуктах высокотемпературного синтеза Фишера—Тропша составляет 5—6% [33, 71]. Состав этих продуктов показан в табл. 7. При значительных объемах производства выход отдельных продуктов может быть значительным. Компания Sasol выделяет и поставляет на рынок кислоты, спирты и кетоны, увеличивая тем самым капитализацию производства [2, 71].

Заключение

Очевидно, что технологии «газ в жидкость» представляют собой динамично развивающуюся область химической промышленности и энергетики, хотя показатели в абсолютных величинах пока достаточно скромны. По прогнозам, лишь около 2% от мирового потребления природного газа в 2015—2020 гг. придется на долю GTL-технологии [70]. Мировое производство дизельного топлива составляет около 12,5 млн. баррель/день и быстро растет [70, 72]. Прогнозируемая же мощность заводов GTL к 2020 г. составит 800 тыс. баррель/день жидких углеводородов. При 70% выходе дизельной фракции это составит менее 3% мирового рынка дизельного топлива [70]. Таким образом, синтетические углеводороды в обозримом будущем не могут претендовать на роль глобального топлива. Однако на местных рынках синтетическое дизельное топливо уже в ближайшее время может играть заметную роль. По оценкам

Таблица 7

Состав кислородсодержащих продуктов синтеза [71].
Реактор с кипящим слоем, 340 °С, железный катализатор

Компонент	Содержание, % (масс.)
Ацетальдегид	3
Ацетон	10
Этанол	55
Метилэтилкетон	3
Изопропиловый спирт	3
Пропиловый спирт	13
Изобутиловый спирт	3
Бутиловый спирт	4
Кислоты:	
Уксусная	70
Пропионовая	16
Масляная	9
C ₅₊	5

компании Shell, крупный завод GTL способен снабжать моторным топливом такой город, как Лондон. Компания ведет активный маркетинг своих продуктов, поставляя дизельную фракцию завода в Малайзии как улучшающую добавку к традиционному дизтопливу. Такое дизельное топливо сейчас продается в ЮАР, Таиланде, Греции и Германии [70].

Рынок химикатов более узок, и продукты GTL-технологии уже сегодня занимают значительную часть некоторых его сегментов. Так, потребление базовых масел в 2002 г. составляло 720 тыс. баррелей/день [70]. Даже один завод GTL мощностью 100 тыс. баррель/день (такой порядок характерен для современных проектов GTL, осуществляемых в Катаре, Австралии и Нигерии) способен поставлять на рынок около 30 тыс. баррель/день высококачественных базовых масел. Что касается твердых парафинов, то заводы Shell в Малайзии и Sasol в ЮАР сегодня обеспечивают 17% этого рынка [70]. В ЮАР внутренние потребности в низших олефинах для производства полиэтилена, полипропилена, ПВХ и акрилонитрила полностью покрываются за счет продукции высокотемпературных установок синтеза Фишера—Тропша. Гексен-1 и, по-видимому, октен-1 также выделяются и поставляются на экспорт [2].

Таким образом, GTL технологии позволяют использовать природный газ для получения моторных топлив и продуктов основного органического синтеза и тем самым ослабить зависимость этих производств от колебаний нефтяного рынка. В перспективе открывается возможность диверсификации сырьевой базы энергетики и химической промышленности, более полного использования углеродсодержащих полезных ископаемых нашей планеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sie S.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 85, p. 627.
2. *Dry M.E.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 189, p. 185.
3. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Успехи химии, 2005, т. 74, с. 1216—1245.
4. *Davies P.* Proc. of the 11th World Clean Air Congress, Durban, South Africa, September 1998.
5. *Fleisch* Proc. of the DGMK/SCI-Conference «Synthesis Gas Chemistry», Dresden, Germany, October 2006, p. 7.
6. *Hafner M.* Presentation for Technology Center of the EU-Russia Energy Dialogue. Moscow, April 2004.
7. *Crabtree R.H.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1994, v. 81, p. 85.
8. *Yarlagadda O.S., Morton L.A., Hunter N.R., Gessar H.D.* Combust. Flame, 1990, v. 79, p. 216.
9. *Rostrup-Nielsen J.R.* In: Catalysis, Science and Technology. Eds. J.R. Anderson., M. Boudart, 1984, v. 5, ch. 2, Springer, Berlin.
10. *Пенер М.* В кн.: Катализ в C₁-химии. Под ред. В.Кайма. Л.: Химия, 1987.
11. *Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р.* Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. М.: Издательский, 1954.
12. Справочник химика, т. 1. М., Л.: Издательский, 1962.
13. *Eilers J., Posthuma S. A., Sie S.* Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 253—270.
14. *Dry M.E.* Appl. Catal. A: General, 1996, v. 138, p. 319.
15. *Арутюнов В.С., Крылов О.В.* Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998.
16. *Крылов О.В.* Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2000, т. 44, № 1, с. 19—33.
17. *Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J.K.* Adv. Catal., 2002, v. 47, p. 65—139.
18. *Hu Y. H., Ruckenstein E.* Ibid., 2004, v. 48, p. 297—345.
19. *Basini L., Aasberg-Petersen K., Guarneri A., Aragno A., Osberg M.* Catal. Today, 2001, v. 64, p. 9.
20. *Rostrup-Nielsen J.R.* Ibid., 2000, v. 63, p. 159.
21. *Jess A, Popp R., Hedden K.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, p. 321—342.
22. *Agee K.* Proc. of the Conf. «LNG & GTL: World and Russian Prospects», Moscow, May 26—27, 2004.
23. *Shurupov S.* Proc. of the Conf. «LNG & GTL: World and Russian Prospects», Moscow, May 26—27, 2004.
24. *Byrne J.P.J., Gohr R.J., Haslam R.T.* Ind. Eng. Chem., 1932, v. 24, p. 1129.
25. *Christensen T.S., Primdahl I.I.* Hydrocarbon Process., 1994, v. 73, p. 39.
26. *Bakkerud P.K.* Proc. of Conf. «LNG & GTL: World and Russian Prospects», Moscow, May 26—27, 2004.
27. *Hoek A.* Proc. of the DGMK/SCI-Conference «Synthesis Gas Chemistry», Dresden, Germany, October 2006, p. 75.
28. *Zenarro R., Hugues F., Caprani E.* Proc. of the DGMK/SCI-Conference «Synthesis Gas Chemistry», Dresden, Germany, October 2006, p. 11—108.
29. *Fischer F., Tropsch H.* Brennst. Chem., 1926, v. 7, p. 97.
30. *Dry M.E.* Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 241—252.
31. *Udaya V., Rao S., Gormley R.J.* Catal. Today, 1990, v. 6, p. 207.
32. *Ланудус А.Л.* Изв. АН СССР, Сер. хим., 1991, № 12, с. 2681—2698.
33. *Adesina A.A.* Appl. Catal. A: General, 1996, v. 138, p. 345.
34. *Herington E.F.G.* Chem. Ind. (London), 1946, p. 346.
35. *Friedel R.A., Anderson R.B.* J.A.C.S., 1950, v. 72, p. 1212, 2307.
36. *Tau L.-M., Dabbagh H., Bao S., Davis B.H.* Catal. Lett., 1990, v. 7, p. 127—140.
37. *Schulz H., Beck K., Erich. E.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1988, v. 36, p. 457.
38. *Kuipers E.V., Vinkenburg I.H., Oosterbeek H.G. J.* Catal., 1995, v. 152, p. 137.
39. *Iglesia E., Reyers S.C., Madon R.J.* Ibid., 1991, v. 129, p. 238.
40. *Iglesia E.* Appl. Catal. A: General, 1997, v. 161, p. 59.
41. *Puskas I., Hurlbut R.S.* Catal. Today, 2003, v. 84, p. 99.
42. *Geerlings J.J.C., Wilson J.H. e.a.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, p. 27—40.
43. *Tsubaki N., Yoshii K., Fujimoto K.* J. Catal., 2002, v. 207, p. 371—375.
44. *Jager B., Espinoza R.* Catal. Today 1995, v. 23, p. 17.
45. *Yates I.C., Satterfield C.N.* Energy and Fuels, 1991, v. 5, p. 168.
46. *Vannice M.A.* J. Catal., 1975, v. 37, p. 449.
47. *Li S., Krishnamoorthy S., Li A., Meitzner G., Iglesia E.* J. Catal., 2002, v. 206, p. 202.
48. *Pichler H., Buffleb H.* Brennstoff-Chem., 1940, v. 21, p. 273.
49. *Schulz H.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, p. 3—12.
50. *Davis B.H.* Ind. Eng. Chem. Res., 2007, v. 46, p. 8938.
51. *Anderson R.B.* The Fischer-Tropsch synthesis, Academic Press, N.-Y., 1984.
52. Fischer-Tropsch Technology. Eds. Steynberg A.P., Dry M.E. Elsevier, Amsterdam, 2004.
53. *Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, p. 13—26.
54. *Van Berge, P.J.; Everson, R.C.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 107, p. 207—212.
55. *Sie S., Eilers J., Minderhout J.K.* Proc. of the 9th Int. Congr. on Catalysis. Calgary, Alberta, Canada, 1988, p. 743.
56. *Steyns M., Froment G.F.* Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1981, v. 20, p. 660—668.
57. *Hoogendorn J.C.a., Salomon J.M.* Brit. Chem. Eng., 1957, p. 308, 368, 418.
58. *Heese F., Dry M.E., Möller K.P.* Catal. Today 1999, v. 49, p. 327.
59. *Gregor J.H.* Catal. Lett. 1990, v. 7, p. 317—322.
60. *Елисеев О.Л., Волков А.С., Будцов В.С. Ланудус А.Л.* Докл. АН, 2007, т. 413, № 4, с. 486—488.
61. *Ланудус А.Л., Елисеев О.Л., Волков А.С. и др.* Химия тверд. топлива, 2007, № 3, с. 16—20.
62. *Lapidus A.L., Eliseev O.L., Davydov P.E., Volkov A.S.* DGMK/SCI-Conference «Synthesis Gas Chemistry» Dresden, Germany, 4—6 October, 2006, p. 185—190.
63. *Dry M.E.* Hydrocarbon Processing, 1982, p. 121.
64. *Dry M.E.* In: Applied Industrial Catalysis, Ed. B.E. Leach, v. 2, Academic Press, New York, 1983, Ch. 5.
65. *Kersten L.* Presentation for Technology Center of the EU-Russia Energy Dialogue. Moscow, April 2004.
66. *Halstead K.* Chem. Engineer, 2006, p. 34—36.
67. *McCormick B., Alleman T.* ARB/CEC Alternative Diesel Fuel Symp., Sacramento, California, August 19, 2003.
68. *Norton P., Vertin K., Bailey B. e. a.* International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, San-Francisco, CA, October 19—22, 1998, p. 1—10.
69. *Gregor J., Gosling C., Fullerton H.* Upgrading Fischer-Tropsch LPG with the Cyclar Process, topical report prepared for U.S. DOE contract № DE-AC22-86PC90014, April 28, 1989.
70. *Rahmin I.I.* Oil and Gas J., 2005, v. 103, № 10, p. 2—8.
71. *Steynberg A.P., Espinoza R.L., Jager B., Vosloo A.C.* Appl. Catal. A: General, 1999, v. 186, p. 41—54.
72. Gas-to-Liquids News, 2003, v. 6, № 12, p. 2.