

И. И. Миргаязов, А. И. Абдуллин

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ПРОЦЕСС ФИШЕРА-ТРОПША

*Ключевые слова: синтез-газ, природный газ, метан, конверсия.**В статье рассматриваются способы получения синтез-газа и производства синтетических моторных топлив с помощью процесса Фишера-Тропша. Приведены наиболее распространенные способы получения синтез-газа.**Keywords: synthesis gas, natural gas, methane, conversion.**The article discusses methods for producing synthesis gas and the production of synthetic motor fuels using Fischer-Tropsch process. Educed the most common methods of producing synthesis gas of synthetic fuels that are used in the petrochemical industry.***Введение**

В настоящее время подавляющее количество моторных топлив получают из нефти, запасы которой ограничены. Кроме того, перемещение основных нефтедобывающих регионов России на север неизбежно приведет к удорожанию нефти и продуктов, полученных на ее основе, поэтому уже сейчас необходима концепция обеспечения России моторными топливами в XXI в.

Существует общераспространенное мнение, что химическая переработка угля в синтетические моторные топлива придет на смену нефтепереработке по мере истощения запасов нефти. Другой альтернативной нефтепереработке является газохимия, основанная на химической переработке природного газа, запасы которого, по самым осторожным прогнозам, достаточны на 100-150 лет [1].

Производство синтетических топлив впервые началось в Германии в первой половине прошлого столетия. Сырьем тогда служил главным образом уголь. С 1950-х гг. дальнейшей разработкой процесса переработки угля занималась в Южной Африке компания Sasol. Процесс переработки угля и сегодня продолжает применяться в этом регионе, хотя целевым продуктом является не газойль, а бензин (получаемый в высокотемпературном варианте процесса Фишера-Тропша). При том, что уголь — наиболее изобильное ископаемое сырье, угольный процесс Фишера-Тропша может найти в ближайшем будущем значительно — более широкое применение, давая не только бензин, но также газойль и топлива нового поколения [2].

В 1980-х гг. был разработан также промышленный способ использования в качестве сырья природного газа, представляющий собой альтернативный путь извлечения прибыли на удаленных от рынков месторождений природного газа. Первая промышленная установка, вырабатывающая путем низкотемпературного синтеза Фишера-Тропша жидкие продукты из природного газа, была сравнительно невелика (14700 баррель/сут) и эксплуатировалась в Малайзии компанией Shell. В 2007 г. Sasol ввела в эксплуатацию в Катаре более крупную установку (34000 баррель/сут). Новые установки строятся компанией Shell также в Катаре (140 000 баррель/сут) и компаниями Sasol и Chevron в Нигерии (34000 баррель/сут); есть и другие проекты, находящиеся на стадии разработки.

Путь получения топлив из такого возобновляемого углеродного сырья, как биомасса или органические отходы, находится в настоящее время на ранней стадии разработки. Однако забота о надежности снабжения ископаемым энергетическим сырьем, а также обеспокоенность изменениями климата могут привести к изменениям политики в области энергоресурсов, благоприятствующим переводу этого направления на промышленную основу. Получение синтетического топлива из биомассы продемонстрировала германская компания Choren (частично принадлежащая Shell), которая сейчас осуществляет перевод этого процесса на промышленные рельсы.

Различные пути получения жидких синтетических топлив из углеродного сырья получили название по виду сырья: из природного газа (GastoLiquids — GTL), из угля (CoaltoLiquids — CTL) и из биомассы (BiomastoLiquids — BTL). Общий термин для обозначения всех этих процессов — XTL, где буква X соответствует виду сырья. Различные виды сырья при переработке в разных процессах XTL могут давать одну и ту же номенклатуру продукции, так как общим промежуточным продуктом всех процессов является синтетический газ (синтез-газ) [3].

Синтез-газ (смесь H_2 и CO) является исходным сырьем для производства многих химических и нефтехимических продуктов (метанол и другие оксигенаты, продукты синтеза Фишера-Тропша), а также используется для восстановления железной руды.

Преобладающим сырьем для производства синтез-газа по-прежнему остаются природный газ и легкие углеводороды (попутный газ или прямогонный бензин). Основным методом переработки природного газа является паровая конверсия метана (после парциального окисления метана кислородом и автотермического горения, который представляет собой комбинацию парциального окисления и паровой конверсии) [4].

В настоящее время удельные капитальные затраты производства моторных топлив из природного газа через стадию получения синтез-газа и синтез Фишера-Тропша почти в 2 раза выше, чем у процессов переработки нефти. Поэтому в настоящее время получение моторных топлив из синтез-газа мало распространено.

Наибольшее количество синтез-газа расходуется для получения метанола (более 50%), продуктов оксосинтеза (15%) и уксусной кислоты (10-15%).

Способы получения синтез-газа

Для получения синтез-газа могут быть использованы любые виды твердого, жидкого и газообразного топлива.

В настоящее время существуют три основных промышленных метода получения синтез-газа[5].

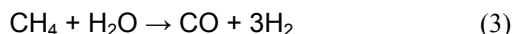
1. Газификация угля. Процесс основан на взаимодействии угля с водяным паром:



Эта реакция является эндотермической, равновесие сдвигается вправо при температурах 900-1000°C. Разработаны технологические процессы, использующие парокислородное дутье, при котором наряду с упомянутой реакцией протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс:

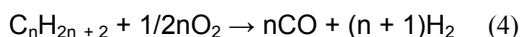


2. Конверсия метана. Реакция взаимодействия метана с водяным паром проводится в присутствии никелевых катализаторов ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$) при повышенных температурах (800-900°C) и давлении:



В качестве сырья вместо метана может быть использовано любое углеводородное сырье.

3. Парциальное окисление углеводородов. Процесс заключается в неполном термическом окислении углеводородов при температурах выше 1300°C:



Способ применим к любому углеводородному сырью, но наиболее часто в промышленности используют высококипящую фракцию нефти - мазут.

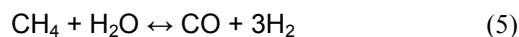
Соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ существенно зависит от применяемого способа получения синтез-газа. При газификации угля и парциальном окислении это соотношение близко к 1:1, тогда как при конверсии метана соотношение $\text{CO}:\text{H}_2$ составляет 1:3. В настоящее время разрабатываются проекты подземной газификации, то есть газификации угля непосредственно в пласте. Интересно, что эта идея была высказана Д.И. Менделеевым более 100 лет назад. В перспективе синтез-газ будут получать газификацией не только угля, но и других источников углерода вплоть до городских и сельскохозяйственных отходов.

Конверсия метана в синтез-газ

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ $\text{CO} + \text{H}_2$ - одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов [6].

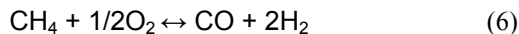
Существует три метода окислительной конверсии метана в синтез-газ:

паровая конверсия



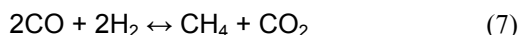
$$\Delta H = +206 \text{ кДж/моль}$$

парциальное окисление кислородом



$$\Delta H = -35,6 \text{ кДж/моль}$$

углекислотная конверсия



$$\Delta H = +247 \text{ кДж/моль}$$

В промышленности используется практически лишь метод паровой конверсии (5). Реакцию проводят на нанесенном Ni-катализаторе при высокой температуре (700 - 900°C). Что касается реакции (6), то на ее основе фирмой «Shell» был разработан технологический процесс в некаталитическом варианте при очень высоких температурах (1100 - 1300°C), реализованный на небольшом заводе в Малайзии. Реакция (7) пока находится в стадии исследования на уровне лабораторных и пилотных испытаний. Как следует из уравнений (5) - (7), количественный состав образующегося синтез-газа в этих реакциях различный: в реакции (5) получается синтез-газ состава $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$, в реакции (6) - смесь 1:2, в реакции (7) - смесь 1:1. Потребность в синтез-газе того или иного состава определяется его последующим техническим назначением.

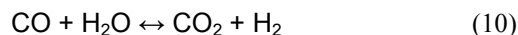
Так, для синтеза метанола требуется синтез-газ состава 1:2



В производстве аммиака из азотородной смеси на стадии ее получения применяют синтез-газ состава $1\text{CO}:3\text{H}_2$. Относительно недавно предложено использовать синтез-газ состава 1:1 для промышленного получения диметилового эфира. Формальная стехиометрия этой реакции соответствует уравнению



Однако, с учетом того, что в условиях этого процесса H_2O вступает во взаимодействие с CO (паровая конверсия CO) (10), реально для получения диметилового эфира требуется смесь $\text{CO}:\text{H}_2$ состава 1:1 (11):



Термодинамическое рассмотрение реакции (11) указывает, что она может осуществляться при давлениях значительно меньших, чем реакция (8). Катализатором реакции (11) может служить комбинация катализаторов дегидратации и синтеза метанола. Получаемый диметиловый эфир предлагается применять в качестве топлива в дизельных двигателях без переделки самих двигателей (это топливо резко снижает вредные выхлопы — «топливо 21 века», как его называли разработчики).

Альтернативный способ получения синтез-газа

Современные проблемы энергетики могут быть решены только при рациональном использовании всех существующих на Земле и околоземном пространстве источников топлива и энергии [7]. Среди них биомасса, как постоянно возобновляемый источник топлива, занимает существенное место [8].

Биомасса - термин, объединяющий все органические вещества растительного и животного происхождения. Биомасса делится на первичную (растения, животные, микроорганизмы и т.д.) и вторичную - отходы при переработке первичной биомассы и продукты жизнедеятельности человека и животных. В свою очередь отходы также делятся на первичные - отходы при переработке первичной биомассы (солома, ботва, опилки, щепа, спиртовая барда и т.д.) и вторичные - продукты физиологического обмена животных и человека [9].

Ежегодное количество органических отходов по разным отраслям народного хозяйства России составляет более 390 млн. т. Сельскохозяйственное производство дает 250 млн. т, из них 150 млн. т приходится на животноводство и птицеводство, 100 млн. т - на растениеводство. Лесо- и деревопереработка дают 700 млн. т, твердые бытовые отходы городов - 60 млн. т, коммунальных стоков - 10 млн. т (все приведенные значения даются на абсолютно сухое вещество).

Энергия, запасенная в первичной и вторичной биомассе может конвертироваться в технически удобные виды топлива или энергии несколькими путями.

1. Получение растительных углеводов (растительные масла, высокомолекулярные жирные кислоты и их эфиры, предельные и непредельные углеводороды и т.д.). Например, для южных регионов России это может быть рапсовое масло, добавляемое к дизельному топливу.

2. Термохимическая конверсия биомассы (твердой, до 60%) в топливо: прямое сжигание, пиролиз, газификация, сжижение, фаст-пиролиз.

3. Биотехнологическая конверсия биомассы (при влажности от 75 % и выше) в топливо: низкоатомные спирты, жирные кислоты, биогаз.

В зависимости от влажности биомасса перерабатывается термохимическими или биологическими способами. Биомасса с низкой влажностью (сельскохозяйственные и городские твердые отходы) перерабатываются термохимическими процессами: прямым сжиганием, газификацией пиролизом, ожижением, гидролизом. В результате получают водяной пар, электроэнергию, топливный газ, водород (метанол), жидкое топливо, газ, древесный уголь, глюкоза.

Биомасса с высокой влажностью (сточные воды, бытовые отходы, продукты гидролиза органических остатков) перерабатываются биологическими процессами: анаэробная переработка, этанольная ферментация, ацетонбутанольная ферментация. В результате этих процессов получают биогаз (CH_4 , CO_2), органические кислоты, этанол, ацетон, бутанол. Различие физико-химических свойств биомас-

сы обуславливает выбор термохимического или биологического процесса ее переработки.

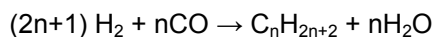
Синтез Фишера-Тропша

Синтезы на основе CO и H_2 развиваются уже более 80 лет. В 1924 г. Фишер и Тропш разработали метод получения смеси углеводородов и кислородсодержащих соединений. Этот синтез осуществляется при давлении 10 – 15 МПа и температуре 360–420°C в присутствии железного катализатора, промотированного KOH . В присутствии же кобальта при давлении 3 МПа и температуре 200°C преимущественно образуются углеводороды.

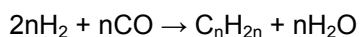
Промышленное производство синтетического углеводородного топлива по Фишеру и Тропшу было реализовано в Германии перед Второй мировой войной, а затем возобновлено около 40 лет назад в Южно-Африканской Республике.

В настоящее время эксплуатируются несколько технологических вариантов синтеза Фишера-Тропша, которые описываются следующими уравнениями.

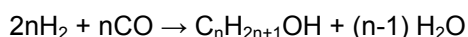
Получение парафинов:



Получение олефинов:



Получение спиртов:



Это гетерогенно-каталитические цепные реакции, инициируемые первичным кислородсодержащим интермедиатом, образующимся из CO и H_2 . Общим для рассматриваемого механизма этих реакций является представление о стадии роста углеродной цепи как о последовательном присоединении одноуглеродных фрагментов.

Поведение процесса синтеза Фишера—Тропша и ассортимент его главных продуктов определяются сочетанием типа катализатора, технологических условий и интеграцией установки синтеза с остальной частью завода ХТЛ.

Традиционный катализатор для угольного процесса (CTL) основан на железе, так как он недорог и сравнительно стоек к отравлению примесями, присутствующими в получаемом из угля сингазе, такими как соединения серы. Кроме того, он позволяет перерабатывать сингаз с низким соотношением H_2/CO (типичным для газификации угля), так как способствует реакции конверсии водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$), на месте восполняющей недостаток водорода. Недостатки катализатора на основе железа — короткий срок службы (как правило, несколько месяцев), низкая активность и недостаточная избирательность к тяжелым углеводородам. Поэтому такой катализатор дает лишь посредственный выход синтетического газойля.

В разрабатываемых в Катаре проектах мирового масштаба различных компаний (Sasol, Shell) будут применяться кобальтовые катализаторы, как на действующем заводе GTL компании Shells Малайзии. Они более дороги и более чувствительны к от-

равлению, но обладают высокой активностью и избирательностью к тяжелым парафиновым продуктам, дающим (путем гидрокрекинга в мягких условиях) наибольший выход синтетического газойля (и ценных специальных продуктов) [8].

Для заводаХТЛ, производящего синтетический газойль, наиболее подходят суспензионно-пузырьковые реакторы и трубчатые реакторы с неподвижным слоем. Так как суспензионный реактор позволяет оперативно заменять катализатор, он в особенности подходит для таких катализаторов с коротким сроком службы, как железосодержащие. Для кобальтовых катализаторов со сроком службы до нескольких лет целесообразны трубчатые реакторы с неподвижным слоем. Они позволяют достичь больших скоростей реакций и высокой избирательности к тяжелым продуктам, благоприятствуя выходу газойля. Повышенный выход газойля привлекателен также с точки зрения перспектив рынка, так как ожидается увеличение спроса на средние дистилляты на главных рынках.

Типичные условия реакций Фишера—Тропша для получения газойля как основного продукта — температуры от 180°C до 270°C (низкотемпературный синтез Фишера—Тропша) и давления от 20 до 80 бар. Низкие температуры благоприятствуют получению тяжелых продуктов (выходу газойля), а высокие давления увеличивают интенсивность (требуется меньше катализатора) и избирательность реакций.

Первичный продукт низкотемпературного синтеза Фишера—Тропша на кобальтовом катализаторе представляет собой широкий спектр неразветвленных парафиновых (и олефиновых) углеводородов от CH_4 (метана) до $\text{C}_{200}\text{H}_{402}$ (тяжелый парафин). С точки зрения распределения по молекулярной массе лишь небольшая доля (около 10%) продукта синтеза Фишера—Тропша состоит из газообразных углеводородов (не тяжелее бутана); остаток составляют пентан и более тяжелые углеводороды.

Заключение

В мире проводятся интенсивные исследования по усовершенствованию и замене традиционных методов получения синтез-газов на более современные, с целью снижения капиталовложений и эксплуатационных затрат на этой стадии.

В настоящее время удельные капитальные затраты производства моторных топлив из природного газа через стадию получения синтез-газа и синтез Фишера—Тропша почти в 2 раза выше, чем у процессов переработки нефти.

Перспективными являются работы по синтезу метанола и водородного топлива через процесс получения синтез-газа.

Литература

1. Козин В.Г., Солодова Н.Л., Башкирцева Н.Ю., Абдуллин А.И. Современные технологии производства компонентов моторных топлив: учебное пособие — Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009, 328 с.
2. Таймаров М. А., Шакиров И. М. Усовершенствование комплекса для получения угольной нефти // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2013. - №23. - С.183-185
3. Б. Эльверс (ред.). Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник: пер. с англ. / под ред. Т.Н. Митусовой. — СПб.: ЦОП “Профессия”, 2012. — 416 с.
4. Ван ден Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. Достижения в производстве синтез-газа // Российский химический журнал. Том XLIV (2000) №1, С.34-42
5. Курбатов Н. И., Зайцев А. К. — Конверсия природного газа в жидкое топливо // Журнал «Потенциал», 1996. № 11. С. 44—52.
6. Крылов О. В.. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Российский химический журнал. Том XLIV (2000) №1, С.19-33
7. Караханов Э. А., Что такое нефтехимия // Соросовский Образовательный журнал. 1996. № 2. С. 65—73.
8. Березин И.В., Панцхава Е.С. Техническая биоэнергетика // Биотехнология. 1986. Т. 2. № 2. С. 1-12; № 3. С. 8-15
9. Тимербаев Н. Ф., Сафин Р. Г., Хисамеева А. Р. Газификация органических видов топлива // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2011. - №1. — С.326-329
10. Караханов Э. А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера—Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 6. С.69.