

## GTL-ПРОИЗВОДСТВО: ОСНОВЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ. ОБЗОР

И. Г. Лачугин<sup>1</sup>, А. П. Шевцов<sup>1</sup>, А. Г. Маринченко<sup>1</sup>, И. В. Аристов<sup>1</sup>, Д. А. Ендовицкий<sup>2</sup>,  
В. Н. Попов<sup>2</sup>, В. Ю. Хохлов<sup>2</sup>, О. Н. Хохлова<sup>2</sup>, В. Ф. Селеменев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Финансово-промышленная корпорация «Космос-Нефть-Газ»*

<sup>2</sup> *Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 13.08.2011 г.

**Аннотация.** В обзоре изложены вопросы актуальности разработки и внедрения GTL-производств; показаны преимущества синтетических моторных топлив по сравнению с традиционным; освещены научные основы стадий производства, принципы создания компактных установок, перспективы развития и внедрения GTL-процессов.

**Ключевые слова:** переработка природного газа, конверсия метана, GTL-процесс, синтез Фишера-Тропша.

**Abstract.** Various aspects of GTL-process such as scientific bases of all stages, creation of compact units, advantages of synthetic fuels, perspectives of development and applications are presented in this review.

**Keywords:** GTL-process, Fischer-Tropsch synthesis, conversion of methane, processing of natural gas.

### ВВЕДЕНИЕ

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 темпы роста разведанных запасов нефти уже не успевают за ее потреблением. Специалисты нефтедобывающих компаний сходятся в том, что снижение мирового производства нефти можно будет наблюдать уже через 5—10 лет. Для того чтобы, по крайней мере, возместить это снижение, потребуется увеличение объемов производства продуктов, полученных из других — «нефтяных», углеводородных источников.

Наиболее экономически выгодным и экологически привлекательным выглядит использование природного газа. По оценкам специалистов до 60% разведанных запасов газа расположены на большом расстоянии от конечного потребителя. Если бы этот газ можно было с низкими затратами преобразовывать в жидкость, его транспортировка до потребителя приобрела бы большую привлекательность. Помимо этого, в ряде других случаев, это поможет решить и экологические вопросы, так как отпадет необходимость сжигать попутный нефтяной газ, как это делается, например, на месторождениях Западной Африки. Тем более, это позволит использовать ранее уничтожавшиеся углеводороды [1, 2].

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) [1]. Основными продуктами процесса производства СЖТ являются: высококачественное экологически чистое дизельное топливо, которое по своим показателям полностью соответствует требованиям «Евро-5»; синтетическая легкая нефть, которая может быть использована как экологически чистый компонент моторных топлив (аналог прямогонной бензиновой фракции) и как высококачественное сырье для нефтехимических производств; синтетическая нефть (вместо синтетических моторных топлив) [3]. Известно, что синтезируемые продукты намного чище, чем нефтепродукты, произведенные традиционным путем. Это весьма актуально в связи с введением в Европе ограничений на содержание серы и ароматических составляющих топлива. К тому же, синтетическое дизельное топливо, производимое из сжиженных углеводородов, имеет более высокое цетановое число — около 70, в сравнении с 55 — для топлива, полученного обычным путем [4].

Россия, обладая богатейшими запасами природного газа, добывает 20% всего газа в мире и является крупнейшим его экспортером. Вместе с тем, до 25% добываемого попутного нефтяного газа (ПНГ) в России сжигается на факелах и еще

© Лачугин И. Г., Шевцов А. П., Маринченко А. Г., Аристов И. В., Ендовицкий Д. А., Попов В. Н., Хохлов В. Ю., Хохлова О. Н., Селеменев В. Ф., 2011

около 10—12% списывается на техпотери. Благодаря таким показателям, наша страна занимает второе после Нигерии место среди крупнейших центров сжигания ПНГ, теряя при этом миллионы долларов. По мнению специалистов ВНИИГАЗа, использование природного газа отдаленных месторождений путем его конверсии в синтетические жидкие топлива является более перспективным направлением по сравнению с существующим производством метанола или сжиженного газа [4]. Поэтому, создание GTL-производств в России является актуальным.

Развитие GTL-производств целесообразно по следующим пяти причинам. Во-первых, независимость энергетики от нефти. Во-вторых, продукт GTL — экологически чистое топливо. В-третьих, GTL — это альтернативный путь экспорта природного газа и независимость от трубопроводов. В-четвертых, — возможность утилизации попутных газов нефтедобычи. В-пятых, — это извлечение прибыли от производства синтетического топлива. Только в России официально о планах развивать новую технологию объявили «Газпром», «Роснефть» и «Лукойл» [5].

На территории Воронежской области и всего Центрально-Черноземного региона поставки моторных топлив и смазочных материалов осуществляют действующие на рынке России крупные нефтяные компании. Однако, в период посевной и уборочной кампаний для крупного аграрного региона очень важны не зависящие от колебаний рынка объемы поставок и цены на горюче-смазочные материалы. Известно, что по территории Воронежской области проходит магистральный газопровод, который поставляет газ в Европу через Украину (т.е. имеется постоянный источник сырья для GTL-производства), область обладает высоким научным и техническим потенциалом, стабильным энергоснабжением (Нововоронежская атомная станция), удобными площадками для застройки, разветвленными железнодорожными и автомобильными магистралями для транспортировки продуктов. Вышеизложенные предпосылки свидетельствуют о возможности строительства комплекса по производству синтетического жидкого топлива на территории Воронежской области. Данное производство обеспечит независимость от поставок горюче-смазочных материалов сельхозпроизводителей области и всего Центрально-Черноземного региона, предоставит рабочие места специалистам химической и смежных специальностей.

## НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ GTL-ПРОИЗВОДСТВА

Получение моторных топлив из газа возможно двумя разными путями. Первой стадией любого процесса является конверсия метана (основной составляющей природного и попутного газа) в синтез-газ (смесь CO и H<sub>2</sub>). Далее производство углеводородов возможно через стадию получения метанола и непосредственно из синтез-газа методом Фишера-Тропша.

Основную часть природного газа (ПГ) составляет метан (CH<sub>4</sub>) — от 92 до 98%. Однако, помимо основного компонента, требующегося для дальнейшей переработки, в газе обычно присутствуют другие вещества, часть из которых инертны при синтезе и лишь приводят к нерациональному использованию сырья (увеличивается продувка в цикле синтеза). Также наличие посторонних соединений (сера) вызывает необратимое отравление катализатора. Обычно в природном газе содержится до 100 мг/м<sup>3</sup> меркаптанов, сероводорода и сероорганических соединений; суммарная же концентрация соединений серы в исходном газе для синтеза не должна превышать 0,2 мг/м<sup>3</sup> [6].

Выбор процесса очистки природного газа от сернистых соединений в каждом конкретном случае зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

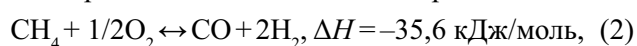
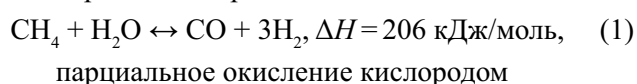
Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации.

Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа, либо для тонкой очистки газа [7,8].

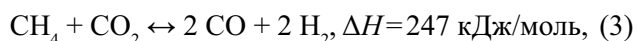
### КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Конверсия метана в синтез-газ (CO+H<sub>2</sub>) — один из важнейших химических процессов, пригодный для промышленного получения водорода и дающий начало синтезу углеводородов и других технически ценных продуктов. Существует три метода окислительной конверсии метана в синтез-газ:

паровая конверсия



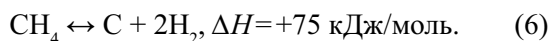
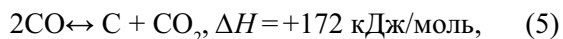
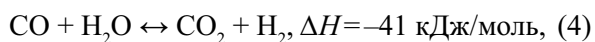
углекислотная конверсия



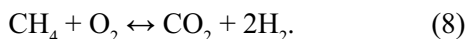
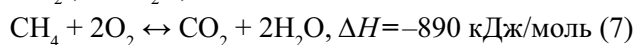
где  $\Delta H$  — тепловой эффект химической реакции; при  $\Delta H < 0$  реакция экзотермическая и идет с выделением энергии, а при  $\Delta H > 0$  — реакция эндотермическая и протекает с поглощением тепла.

Как следует из уравнений реакций (1) — (3), количественный состав образующегося синтез-газа в этих реакциях различный: в реакции (1) получается синтез-газ состава  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ , в реакции (2) — смесь 1:2, в реакции (3) — смесь 1:1. Потребность в синтез-газе того или иного состава определяется его последующим техническим назначением [2,9,10].

В процессе переработки метана протекают так же конверсия водяного пара (4) и углеотложение по реакциям (5) и (6):



При парциальном окислении метана возможно протекание реакции глубокого окисления до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  (или  $\text{H}_2\text{O}$ ):



Таким образом, во всех процессах часть  $\text{CO}$  неизбежно теряется, а катализаторы отравляются образующимся углеродом.

Реакции (1) и (3) протекают на нанесенных катализаторах, как правило никелевых, при температурах 700—900 °С и требуют значительного подвода тепла извне. Парциальное окисление метана кислородом (2), напротив, слабо экзотермичная реакция. При высоких температурах она протекает без катализатора и дает синтез-газ с соотношением  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:(1,7—1,8)$ . Каталитическое окисление протекает при меньших температурах на  $\text{Ni}$  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 степенях конверсии метана реакционная смесь близка по составу к равновесной.

Помимо указанных никелевых катализаторов активными при конверсии метана являются металлы VIII группы Периодической системы химических элементов. Например, их ряд активности для паровой конверсии следующий:  $\text{Rh}, \text{Ru} > \text{Ni} > \text{Ir} > \text{Pd}, \text{Pt} > \text{Co}, \text{Fe}$ . Наиболее активен родий  $\text{Rh}$ , число циклов синтеза (каталитическая активность) на котором в 13 раз больше, чем на никеле  $\text{Ni}$ , затем идет

рутений  $\text{Ru}$ . Железо  $\text{Fe}$  и кобальт  $\text{Co}$  в условиях паровой конверсии окисляются и дезактивируются, а благородные металлы дороги, поэтому единственным промышленным катализатором является никель, нанесенный на различные носители.

Типичным носителем для никелевых катализаторов является оксидная керамика:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Для повышения прочности применяют цементные связки, не содержащие  $\text{SiO}_2$ , чаще всего —  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Например, катализатор фирмы «Topsoe» содержит около 25%  $\text{Ni}$ , нанесенного на  $\text{MgO}$  с добавкой 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оксид магния менее подвержен закоксовыванию, чем такой носитель, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для этой же цели в катализатор добавляют щелочные добавки, например гидроксид калия, однако его добавление снижает активность.

Основными недостатками паровой конверсии и парциального окисления метана являются высокая стоимость используемых перегретого водяного пара и кислорода. Получаемый при паровой конверсии синтез-газ состава  $\text{H}_2:\text{CO} = 3:1$  удобен для синтеза аммиака, но неудобен для синтеза метанола, уксусной кислоты и углеводов по методу Фишера-Тропша; напротив, состав синтез-газа при парциальном окислении подходит для дальнейшего получения углеводов [9].

Углекислотная конверсия не нашла пока промышленного воплощения. Однако изучение взаимодействия  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$  интересно с точки зрения вовлечения в практику такого неисчерпаемого источника сырья, как диоксид углерода. Использование окислительных свойств  $\text{CO}_2$  в реакции с метаном позволяет прогнозировать возможность создания многотоннажных производств на их основе, поскольку оба компонента реакции дешевы.

Одним из путей решения проблемы, связанной с подводом и отводом тепла при получении синтез-газа, является разработка процесса комбинированной конверсии смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ , в котором бы без дополнительного подогрева сочетались реакции (1) — (4). Такую термонейтральную (автотермическую) конверсию можно осуществить, комбинируя углекислотную (3) и кислородную (2) конверсию метана в системе  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ . Кроме того, используя комбинацию углекислотной конверсии метана с паровой или кислородной конверсией, можно получить смесь  $\text{CO} + \text{H}_2$  любого состава. Совместному риформингу способствует тот факт, что во всех трех реакциях конверсии метана активны похожие катализаторы. Это позволяет решать проблемы как коксообразования, так и энергопотребления.

Термодинамический расчет процесса комбинированной конверсии, включающей реакции (2), (3) и паровой конверсии CO (4), показывает, что в смеси 50 % CH<sub>4</sub> + (50-*x*)% CO<sub>2</sub> + *x*% O<sub>2</sub> при 800 °С термонеutralность достигается при *x*=23%. В реакции смеси 50 % CH<sub>4</sub> + 27% CO<sub>2</sub> + 23% O<sub>2</sub> при 800 °С и 1 атм равновесные выходы составляют: 49,3% H<sub>2</sub> и 36,5% CO, т.е. соотношение CO:H<sub>2</sub> значительно отличается от единицы. Изменение соотношения исходных компонентов позволяет получить газ состава CO:H<sub>2</sub> = 1:1 с одновременным сохранением термонеutralности [10].

### СИНТЕЗ ФИШЕРА-ТРОПША

Образование углеводородов из CO и H<sub>2</sub> (синтез-газа) является сложным каталитическим процессом, включающим большое число последовательных и параллельных превращений. Процесс осуществляется при нормальном и повышенном давлении в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы (в основном Fe, Co, Ru).

Синтез Фишера-Тропша можно рассматривать как восстановительную олигомеризацию оксида углерода:



Конечными продуктами в общем случае являются алканы, алкены и кислородсодержащие соединения, т.е. из CO и H<sub>2</sub> термодинамически возможно образование углеводородов любой молекулярной

массы, типа и строения (кроме ацетилена). На распределение по классам продуктов синтеза Фишера-Тропша влияют различные параметры: природа металла-катализатора, размер его частиц, температура, давление, соотношение CO и H<sub>2</sub>, объемная скорость газа и др. [11].

Побочными реакциями синтеза углеводородов из CO и H<sub>2</sub> являются: гидрирование оксида углерода до метана, диспропорционирование CO (5), равновесие водяного газа (4), образование низших алкенов и спиртов, гидрирование алкенов, дегидрирование спиртов, частичный гидрокрекинг первичных алканов, перераспределение водорода и др.

Наиболее перспективными катализаторами синтеза углеводородов из оксида углерода и водорода считаются кобальтовые системы, которые при давлении 1—30 атм и температуре 120—130 °С позволяют селективно получать линейные алканы:



Катализаторами процесса помимо указанных кобальтовых систем являются металлы VIII группы Периодической системы химических элементов. Наибольшую каталитическую активность проявляют Ru, Fe, Co, Ni, другие металлы VIII группы (Ir, Pd, Pt, Os, Rh) проявляют низкую активность.

Согласно ранним работам, удельная каталитическая активность металлов в синтезе Фишера-Тропша падает в ряду: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd >

Таблица 1

Сравнение свойств железных и кобальтовых катализаторов в синтезе Фишера-Тропша [1]

Fe	Co
Дешевые	Дороже железа ~ в 200 раз
Низкий выход CH <sub>4</sub> даже при высокой температуре	Выход резко возрастает при повышении температуры
Низкая гидрирующая способность — в продуктах много олефинов	Высокая гидрирующая способность — образуются преимущественно алканы
Значительное образование оксигенатов	Кислородсодержащие соединения почти не образуются
Способны работать при низком соотношении H <sub>2</sub> и CO	Требуется близкое к стехиометрическому соотношение H <sub>2</sub> и CO
Часть CO превращается в CO <sub>2</sub> по реакции водяного газа (4)	Не катализирует реакцию водяного газа
Быстро окисляются H <sub>2</sub> O и CO <sub>2</sub>	Устойчивы к окислению
H <sub>2</sub> O ингибирует синтез углеводородов	H <sub>2</sub> O не влияет на кинетику
Короткий срок службы	Срок службы ограничен ядами в синтез-газе

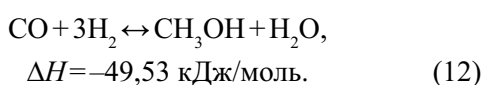
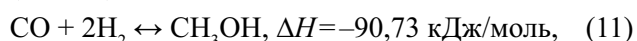
Pt. Однако более поздние результаты показывают, что активность кобальта выше, чем железа. Только эти два металла применялись в промышленных установках синтеза углеводородов [1].

Для создания эффективных катализаторов этого процесса необходимо особое внимание уделять подбору носителя (оксид алюминия, диоксид кремния или кизельгур) и проведению предварительной термообработки катализатора. Воздействуя на активную часть катализатора путем предварительной термообработки, приводящей к усилению взаимодействия активной фазы с носителем, или вводя в состав катализатора модифицирующие оксидные добавки, можно усилить полимеризационные свойства катализатора и, следовательно, увеличить селективность реакции в отношении образования жидких углеводородов.

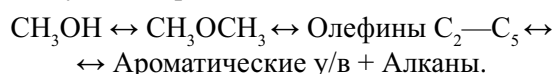
Синтез Фишера-Тропша — сильно экзотермический процесс. Отвод большого количества тепла в ходе синтеза представляет собой важнейшую проблему при проектировании промышленных установок [12].

#### **ДВУХСТАДИЙНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ЧЕРЕЗ МЕТАНОЛ**

Альтернативой прямому синтезу углеводородов из CO и H<sub>2</sub> является **двухстадийное превращение синтез-газа через метанол**. Селективное превращение синтез-газа в метанол — хорошо освоенный промышленный технологический процесс. Синтез-газ пропускают через слой катализаторов (оксиды хрома III и цинка) при температуре 380—420 °C и давлении 25·10<sup>6</sup> Па. Каталитическое превращение синтез-газа в метанол протекает согласно реакциям (11—12) [13, 14]:



На следующей стадии метанол можно перерабатывать в бензин или низшие олефины. Процесс состоит из трех последовательных стадий — дегидратации метанола в диметиловый эфир, дегидратации диметилового эфира в низшие олефины и превращения низших олефинов в смесь ароматических углеводородов и алканов:



Неселективное превращение метанола в различные углеводороды можно осуществить на различных катализаторах кислотной природы. Принципиально новым оказалось открытие со-

трудниками фирмы «Mobil» нового класса избирательных в отношении размеров и геометрии молекул цеолитов, которые катализируют селективное превращение метанола при 370 °C и 1,5 МПа в смесь алифатических и ароматических углеводородов, выкипающих преимущественно в пределах бензиновой фракции (C<sub>5</sub>—C<sub>10</sub>). Эти синтетические цеолиты, названные авторами ZSM-5, обладают уникальной структурой, имеют промежуточный между широкопористыми (фожазит) и узкопористыми цеолитами (цеолит А и эрионит) размер каналов. Они не могут «принять» молекулы больше, чем ароматические углеводороды C<sub>10</sub> (тетраметилбензол), которые являются самыми высококипящими компонентами стандартного бензина. Другими словами, даже если в полостях цеолита и произойдет образование более крупных молекул, они не смогут продиффундировать через поры и будут подвергаться крекингу до молекул меньшего размера.

Бензин, получаемый в процессе «Mobil», без добавки тетраэтилсвинца имеет октановое число по исследовательскому методу 90—95. Кроме того, в процессе «Mobil» не требуется удалять из смеси продуктов кислородсодержащие соединения [11].

#### **РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА**

Получаемые в процессе синтеза жидкие и твердые продукты содержат алканы и алкены. Как указывалось выше, содержание твердых алканов колеблется и зависит от состава применяемого катализатора и условий процесса синтеза, т. е. температуры, давления и состава газа. В любом случае требуется разделение и очистка получаемых продуктов.

Основное количество получаемого при синтезе бензина сорбируется активированным углем или маслом. После десорбции бензин стабилизируется и промывается слабым раствором щелочи, после чего его можно выпускать как готовый бензин, либо можно смешивать с бензином, выделенным из конденсатного масла. Выход стабильного бензина около 96—97%. Получаемый при синтезе бензин имеет низкое октановое число, так как содержит в основном алканы.

Конденсатное масло поступает на разгонку для отбора от него бензина, выкипающего до 170 °C, дизельной фракции I, выкипающей в пределах 170—230 °C, дизельной фракции II, выкипающей в пределах 230—280 °C (или 230—320 °C), тяжелой фракции 280—300 °C и остатка парафинового гача, отбираемого снизу колонны.

Сравнительный анализ дизельных фракций [1]

Показатель		Стандартное дизельное топливо	Низкотемпературный Синтез Фишера-Тропша	Высокотемпературный синтез (компания PetroSA)
Плотность при 15 °С		0,8464	0,7695—0,7905	0,8007—0,8042
Фракционный состав, °С	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 46—50	>70 75—80	~50
Сера, ppm		300	<1	<1
Ароматика		~30	0,1—2	~10
Водород, % (масс.)		13,-13,5	~15	14,4

Необходимо отметить, что исключительно алкановый характер синтетических дизельных фракций, состоящих из углеводородов нормального строения, определяет и высокую температуру застывания (выше нуля для фракций, кипящих выше 250 °С). Поэтому возможность применения широкой фракции продуктов синтеза как дизельного топлива исключена [8].

Синтетические дизельные топлива с успехом могут быть применены в качестве добавок к различным дизельным топливам, имеющим низкое цетановое число [8].

### GTL-ПРОИЗВОДСТВО

Заводы по производству синтетического жидкого топлива основаны на различных GTL-технологических схемах. Однако все они включают следующие стадии: очистку природного газа (в основном от серы), получение синтез-газа, синтез углеводородов из СО и Н<sub>2</sub>, выделение продуктов.

Блок получения синтез-газа:

- компримирование сырьевого газа до 2,5 МПа;

- адсорбционная сероочистка газа на цинковом поглотителе для предотвращения отравления чувствительного к сере катализатора;

- предриформинг сырьевого газа (преобразование тяжелых углеводородов в метан) на базе паровой конверсии под давлением 2,5 МПа при температуре ~ 400—430 °С в присутствии никелевого катализатора;

- пароуглекислотная каталитическая конверсия метана под давлением 2,5 МПа при температуре 830—850 °С в присутствии никелевого катализатора;

- рекуперация тепла конвертированного газа с выработкой водяного пара для технологических нужд установки.

Блок синтеза жидких углеводородов:

- компримирование конвертированного газа до давления 2,9 МПа, охлаждение до t=35 °С, отделение влаги и подача газа в отделение синтеза жидких углеводородов;

- абсорбционная очистка конвертированного газа от двуокиси углерода раствором метилдиэтианоламина (МДЭА) под давлением 2,9 МПа при температуре 45 °С;

- синтез углеводородов при давлении 2,0—2,5 МПа и температуре 210 °С в трубчатом реакторе;

- выделение образовавшейся в результате химических реакций воды и смеси углеводородов.

Блок облагораживания и ректификации СЖУ:

- выделение части твердых парафинов из смеси жидких углеводородов и облагораживание СЖУ в комбинированном реакторе изомеризации;
- конденсация облагороженной СЖУ и ректификация с получением товарных моторных топлив [15].

Первые промышленные установки синтеза Фишера-Тропша были введены в эксплуатацию в Германии в 1936 г., а в 1943 г. на этих установках было произведено около 600 тыс. т. синтетических

углеводородов, в составе которых преобладали бензиновые фракции (46%) и фракции дизельного топлива (23%) [11]. Вскоре после окончания Второй мировой войны вследствие появления дешевых и доступных нефтяных углеводородов немногие из оставшихся установок были закрыты. Единственной страной, которая продолжает производство углеводородов по методу Фишера-Тропша, является ЮАР.

На сегодняшний день в мире существует ряд крупнейших компаний и объединений, активно занимающихся разработкой, созданием и усовершенствованием производств для получения синтетического жидкого топлива: Sasol, Shell, Exxon Mobil, Syntroleum, Rentech, BP-Davy, Conoco, JOGMEC и др. Сейчас в мире рассматривается 55 проектов суммарной производительностью около 2 млн.бар./сут с общим потреблением газа 166 млрд.м<sup>3</sup>/год [16].

В России (в Советском союзе) единственное GTL- производство было создано на Новочеркасском химкомбинате (теперь ОАО НЗСП) в 1952 г. на базе немецких технологий времен Второй мировой войны и немецкого оборудования, полученного по репарации. В 1963 г. оно было переведено на природный газ по проекту Северодонецкого филиала ГИАП (в настоящее время — это украинский ГНИПИ «Технология»). В 1993—1994 гг. производство на НЗСП было остановлено из-за нерентабельности. Значительная часть его оборудования физически и морально устарела (реакторы синтеза, катализаторный цех и др.) [17].

#### **КОМПАКТНЫЕ GTL-УСТАНОВКИ**

Сегодня более половины углеводородного сырья в России и мире добывается на малых и средних нефтегазовых месторождениях. Эти месторождения находятся в собственности небольших компаний, у которых перспектива продажи газа отсутствует, а использование его для энергетических целей весьма ограничено. Создание мало- и средне-тоннажной газохимии на основе переработки попутного или низконапорного природного газа из собственных источников малых месторождений в жидкие продукты, организованной на месте добычи газа вдали от магистральных трубопроводов, позволяет решать помимо чисто экономических экологические проблемы, связанные с транспортом и хранением огромного количества химических продуктов, а так же удовлетворить местные потребности в метаноле, моторном топливе, сухом газе.

По сравнению с крупнотоннажным производством компактные установки — это по всем показателям совершенно другой тип производства. Чаще всего это модульные системы. Отдельные

модули выпускаются заводами-изготовителями в виде законченных изделий с высокой заводской готовностью, со смонтированной электрикой, средствами контроля и автоматики, в готовых пэкиджах, и установка их на площадке потребителя не требует масштабных строительных работ. Монтажные работы сводятся в основном к соединению разъемов и прокладке внешних коммуникаций. Высокая скорость создания подобных объектов ускоряет оборот капитала и путем наращивания количества модулей можно развивать производство до значительных масштабов, постепенно подтягивая необходимую инфраструктуру [18].

Лидером разработок в этой области является английская компания ComcraftGTL. Она является собственником оригинальной технологии парометанового риформинга и технологии Фишера-Тропша, конструкции реакторов, состава и комбинации катализаторов. Новая GTL-технология демонстрируется на мини пилотной установке в г. Вильно (производительность 0,2 бар/день). Установка не требует кислорода, позволяет перерабатывать «жирные» попутные газы, утилизировать большие количества CO<sub>2</sub> при его наличии в составе попутных газов [19].

В России рядом производственных и коммерческих объединений разработаны и предлагаются для реализации собственные компактные GTL-установки. Например, в Нижегородской области группой компаний Бинар КО разработан проект «СИНТЕЗИН» — производство микротоннажных GTL-установок с использованием собственных нанокатализаторов и наномембран; Партнерство «Новые исследования и технологии» на базе завода «Нефтегазмаш» (г. Саратов) в сотрудничестве с ведущими фирмами создали и представили рынку блочно-модульную установку использования попутного нефтяного газа непосредственно в местах добычи, рассчитанную на малые месторождения; имеются и некоторые другие разработки, представленные на рынке [20, 21].

#### **ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ И ВНЕДРЕНИЯ GTL-ТЕХНОЛОГИЙ**

Несмотря на безусловную актуальность создания предприятий по производству синтетического жидкого топлива, глубоко исследованные и широко освещенные научные основы используемых процессов, разработанные и оптимизированные технологические схемы производства активного внедрения в практику GTL-процессов не происходит. Это связано с экономическими оценками

строительства, эксплуатации и предполагаемой прибыли таких предприятий.

Наиболее дорогой составляющей всего производства является получение синтез-газа. Главная проблема — преодоление высокой химической стабильности метана. Капитальные затраты на секцию синтез-газа в строительстве завода по получению метанола из природного газа или углеводородов по технологии Фишера-Тропша составляют 60—70%. Капитальные затраты на второй стадии (при производстве синтетических моторных топлив через метанол) составляют 20—25% от стоимости всего производства. На третьей стадии при облагораживании газожидкостной смеси углеводородов капитальные затраты составляют 5—15% [4,12].

Производство метанола и синтетических моторных топлив является очень энергозатратным, а значит, подобные технологии применимы только в случае очень крупных производств, где становится оправданной утилизация тепловых потерь для покрытия высоких энергозатрат и снижения себестоимости получаемых продуктов. Технико-экономические расчеты показывают, что создание таких производств экономически обосновано только при производительности 400—500 тыс. т. метанола в год [22].

Сегодня рентабельность GTL-производства определяется в большей степени технологическим процессом — снижением рабочего давления, 100% использованием сырья в технологии, оригинальными катализаторами, возможностью отвода избыточного тепла из реактора и энергоемкостью процесса. Основные усилия направлены на снижение затрат на стадии получения синтез-газа, в том числе на различные способы исключения или уменьшения использования дорогостоящего кислорода. В связи с этим актуальными являются разработки комбинированных и оптимизированных производств, использующих оригинальные технические решения.

Российские ученые из московского Института нефтехимического синтеза РАН разработали более рентабельную схему, чем получение высококачественного бензина и дизельного топлива через стадию образования метанола. Предлагается получать синтетический бензин через другое промежуточное вещество — диметилловый эфир (ДМЭ), что возможно при увеличении доли оксида углерода в синтез-газе. В присутствии специально разработанных катализаторов ДМЭ превращается в бензин с октановым числом 92. Новый способ получения синтетического топлива намного эконо-

мичнее и эффективнее классического «метанольного», а сам ДМЭ можно так же использовать как экологически чистое топливо для двигателей внутреннего сгорания [23].

В Институте высоких температур совместно с Институтом нефтехимического синтеза РАН создан генератор синтез-газа, представляющий собой модифицированный дизельный двигатель. На входе — природный газ метан, который в генераторе превращается в синтез-газ. Далее синтез-газ в присутствии специально разработанных катализаторов преобразуется в топливные углеводороды. При использовании такого генератора возможно производство необходимого конечного продукта, т.е. по желанию получить на выходе метанол, ДМЭ, смесь углеводородов, аналогичных дизельному топливу, синтетический бензин [23].

Другой перспективной разработкой последних лет можно назвать новый высокотемпературный генератор синтез-газа, созданный при участии Института нефтехимического синтеза РАН в Приморске на опытном полигоне ракетно-космической корпорации «Энергия». Генератор создан по образу и подобию ракетного двигателя, поэтому его оболочка устойчива к воздействию высоких температур. Полученный в реакторе синтез-газ последовательно преобразовывается по новой эффективной схеме, описанной выше, в ДМЭ, а затем бензин [23].

С целью повышения рентабельности получения синтетических жидких углеводородов предлагается комбинирование существующих предприятий (различного характера) и создающихся GTL-производств. Предложена концепция использования тепла быстрых ядерных реакторов для конверсии метана в синтез-газ. Действующий в России коммерческий быстрый реактор с натриевым теплоносителем БН-600 в принципе способен обеспечить подачу в конвертор нагретого до 500 °С водяного пара высокого давления, это снизит количество сжигаемого природного газа, требуемое для нагрева парогазовой смеси ( $H_2O$  и  $CH_4$ ) до рабочей температуры 850 °С при производстве синтез-газа [24].

Ведущие мировые компании полагают, что перспективно совмещенное производство моторного топлива и широкой гаммы химических продуктов, прежде всего этилена, пропилена и основы моторных масел [25]. Однако возможно параллельное получение синтетического жидкого топлива и некоторых неорганических продуктов. В России запатентован способ и установка комплексной переработки природного газа, предусматривающие получение топлива и пресной воды. В результате реа-



лизации дополнительного продукта (воды) способ является экономически более привлекательным [26].

Зарубежными и отечественными специалистами ведется оптимизация схем для разных типов технологий Фишера-Тропша [27]. В РХТУ им. Д. И. Менделеева разрабатывается компьютерная модель для расчетно-технологического проектирования многостадийного процесса безотходного производства синтетического жидкого топлива из природного газа. Способ позволяет решать задачи получения продуктов требуемого качества и рационального использования потоков в технологической схеме производства и создавать экологически безопасные безотходные (малоотходные) технологии [28].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, научные основы процессов очистки природного и попутного газа, получения синтез-газа, производства и разделения на фракции углеводородов (синтетического жидкого топлива) изучены и изложены в литературе подробно. Разработаны и реализованы технологические решения получения жидких углеводородов как непосредственно из синтез-газа по реакции Фишера-Тропша, так и через стадию получения метанола. За рубежом производство жидких углеводородов основано, преимущественно, по первому варианту. В России аналогичного производства нет, а ведущие разработки базируются, в основном, на использовании второго варианта синтеза, однако, накопленный мировой опыт позволяет создать GTL-производства практически во всех развитых регионах России.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Елисеев О. Л. Технологии «газ в жидкость» / О. Л. Елисеев // Рос. хим. журн. — 2008. — Т. LI, №6. — С. 63—62.
2. Крылова А. Ю. Получение жидких углеводородов из природного газа [Электронный ресурс] / А. Ю. Крылова, Е. А. Козюков. — Режим доступа: <http://gazohimiya.ru/content/view/10/19>. — Загл. с экрана.
3. ПРЕСС-РЕЛИЗ ОАО «Газпром» [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.nrg.org.ru/publication/detail.php?ID=1328>. — Загл. с экрана.
4. Обзор рынка GTL [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.metaprocess.ru/files/GTL.pdf>. — Загл. с экрана.
5. Мордкович В. З. Прошлое, настоящее и будущее GTL / В. З. Мордкович // Химия и жизнь. — 2007, №8. — С. 5—9.
6. Технология синтетического метанола / М. М. Караваев [и др.]. — М. : Химия, 1984. — 120 с.
7. Сероводород в природном и попутном газе [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.h2s.su/index.php-p=ochist.htm>. — Загл. с экрана.

h2s.su/index.php-p=ochist.htm. — Загл. с экрана.

8. Рапопорт И. Б. Искусственное жидкое топливо. Часть II. Синтез моторных топлив из окиси углерода и водорода / И. Б. Рапопорт. — М., Л. : ГОСТ ОПТЕХИЗДАТ, 1950. — 252 с.

9. Арутюнов В. С. Окислительные превращения метана / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов. — М. : Наука, 1998. — 370 с.

10. Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1/19.pdf>. — Загл. с экрана.

11. Шелдон Р. А. Химические продукты на основе синтез-газа. Каталитические реакции СО и Н<sub>2</sub> / Р. А. Шелдон; под общ. ред. М. С. Локтева. — М. : Химия, 1987. — 248 с.

12. Лapidус А. Л. Катализатор синтеза Фишера-Тропша [Электронный ресурс] / А. Л. Лapidус, О. Л. Елисеев. — Режим доступа: <http://gazohimiya.ru/content/view/15/19/>. — Загл. с экрана.

13. Технология синтетического метанола / М. М. Караваев [и др.]; под общ. ред. М. М. Караваева. — М. : Химия, 1984. — 240 с.

14. Перспективные технологические процессы на основе парциального окисления природных и попутных газов [Электронный ресурс] / Арутюнов В. С. [и др.] Режим доступа: [http://npniit.ru/load/vs\\_arutjunov\\_perspektivnye\\_tekhnologii\\_na\\_osnove\\_parcialnogo\\_okislenija\\_uglevodorodnykh\\_gazov/1-1-0-9](http://npniit.ru/load/vs_arutjunov_perspektivnye_tekhnologii_na_osnove_parcialnogo_okislenija_uglevodorodnykh_gazov/1-1-0-9). — Загл. с экрана.

15. Блок-схема промышленной GT L- установки [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://syntheticfuel.com/shema>. — Загл. с экрана.

16. Арутюнов В. С. Роль газохимии в мировой энергетике / В. С. Арутюнов, А. Л. Лapidус // Вестник Российской Академии Наук. — 2005. — Т.75, № 8. — С. 683—693.

17. Лоренц В. Я. Концепция развития новых производств в газохимической промышленности / В. Я. Лоренц [и др.] // Газовая промышленность. — 2003. — №12. — С. 2—4.

18. Модульные энергонезависимые установки для переработки углеводородных газов в метанол, высокооктановый бензин, диметиловый эфир и водород // Электронный журнал электросервисной компании «Экологические системы». — 2006, № 1. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://esco-ecosys.narod.ru/2006\\_1/art19.htm](http://esco-ecosys.narod.ru/2006_1/art19.htm). — Загл. с экрана.

19. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.compactgtl.com>.

20. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://npniit.ru/publ/2-1-0-5>. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.spb-venchur.ru/projects/266.htm>

21. Синтетическое топливо: газ, нефть [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://syntheticfuel.com/syntetic\\_toplivo](http://syntheticfuel.com/syntetic_toplivo). — Загл. с экрана.

22. Лебедев К. К. Ограничения для внедрения GTL-технологий в газоперерабатывающей отрасли [Элек-

тронный ресурс] / К. К. Лебедев. — Режим доступа: [http://www.ifs.ru/upload/lebedev\\_gtl.pdf](http://www.ifs.ru/upload/lebedev_gtl.pdf). — Загл. с экрана.

23. Белоконева О. С. Синтетический бензин / О. С. Белоконева // Наука и жизнь. — 2004, № 11. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.nkj.ru/archive>. — Загл. с экрана.

24. Хорсанов В. Л. Конверсия метана с использованием водяного пара быстрых ядерных реакторов / В. Л. Хорсанов, А. П. Иванов, А. И. Блохин // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEЕ. — 2004, № 6(14). — Р. 5—7.

25. Перспективные технологические процессы на основе парциального окисления природных и попутных газов [Электронный ресурс] / Арутюнов В. С. [и др.]. — Режим доступа: [http://npniit.ru/load/vs\\_arutjunov\\_](http://npniit.ru/load/vs_arutjunov_)

[perspektivnye\\_tekhnologii\\_na\\_osnove\\_parcialnogo\\_okislenija\\_uglevodorodnykh\\_gazov/1-1-0-9](perspektivnye_tekhnologii_na_osnove_parcialnogo_okislenija_uglevodorodnykh_gazov/1-1-0-9). — Загл. с экрана.

26. Федоров Е. А. Способ комплексной переработки природного газа с получением пресной воды и топлива и установка для его осуществления / Е. А. Федоров, И. И. Лищинер, О. В. Малова // Патент РФ № 2278101. Оpubл. 16.07.2004.

27. Научные разработки РХТУ им. Д. И. Менделеева [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://lib.muctr.ru/scidbase/04-0248/index.htm>. — Загл. с экрана.

28. Полох А. В. Альтернативное моторное топливо [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.ap7.ru/prognozy/alternativnoe\\_motornoe\\_toplivo.html](http://www.ap7.ru/prognozy/alternativnoe_motornoe_toplivo.html). — Загл. с экрана

---

*Лачугин Иван Георгиевич* — президент ФПК «Космос-Нефть-Газ», к.т.н., академик Академии технологических наук РФ; тел.: (473) 247-9107, e-mail: [office@kng.vrn.ru](mailto:office@kng.vrn.ru)

*Шевцов Александр Петрович* — генеральный директор ФПК «Космос-Нефть-Газ»; тел.: (473) 247-9107, e-mail: [office@kng.vrn.ru](mailto:office@kng.vrn.ru)

*Маринченко Александр Геннадьевич* — заместитель директора Инновационного центра «Промышленные нанотехнологии»; тел./факс (473) 247-9120, e-mail: [nano@kng.vrn.ru](mailto:nano@kng.vrn.ru).

*Аристов Игорь Васильевич* — упр. директор Инновационного центра «Промышленные нанотехнологии», к.х.н.; тел./факс (473) 247-9120, e-mail: [nano@kng.vrn.ru](mailto:nano@kng.vrn.ru)

*Ендовицкий Дмитрий Александрович* — ректор Воронежского государственного университета, д.э.н., профессор; тел.: (473) 220-8755, e-mail: [office@main.vsu.ru](mailto:office@main.vsu.ru)

*Попов Василий Николаевич* — проректор по науке, инновациям и информатизации Воронежского государственного университета, д.б.н., профессор; тел.: (473) 220-8755, e-mail: [office@main.vsu.ru](mailto:office@main.vsu.ru)

*Хохлов Владимир Юрьевич* — профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, д.х.н.; тел.: (473) 220-8932, e-mail: [vlad@chem.vsu.ru](mailto:vlad@chem.vsu.ru)

*Хохлова Оксана Николаевна* — доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, к.х.н.; тел.: (473) 220-8932, e-mail: [okxox@yandex.ru](mailto:okxox@yandex.ru)

*Селеменев Владимир Федорович* — зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета, д.х.н., профессор; тел.: (473) 220-8932, e-mail: [vlad@chem.vsu.ru](mailto:vlad@chem.vsu.ru)

*Lachugin Ivan* — President of Financial-Industrial Company “Kosmos-Neft-Gas”, Ph. D, academician of Russian Academy of technological Science; tel.: (473) 247-9107, e-mail: [office@kng.vrn.ru](mailto:office@kng.vrn.ru)

*Shevtsov Alexander* — general director of Financial-Industrial Company “Kosmos-Neft-Gas”; tel.: (473) 247-9107, e-mail: [office@kng.vrn.ru](mailto:office@kng.vrn.ru)

*Marinchenko Alexander* — deputy director of Innovation Centre “Industrial Nanotechnologies”; tel./fax (473) 247-9120, e-mail: [nano@kng.vrn.ru](mailto:nano@kng.vrn.ru).

*Aristov Igor* — executive director of Innovation Centre “Industrial Nanotechnologies”, Ph. D.; tel./fax (473) 247-9120, e-mail: [nano@kng.vrn.ru](mailto:nano@kng.vrn.ru)

*Endovitsky Dmitri* — Dr.Sc, professor, rector of Voronezh State University; tel.: (473) 220-8755, e-mail: [office@main.vsu.ru](mailto:office@main.vsu.ru)

*Popov Vasily* — Dr.Sc., professor, pro-rector of Voronezh State University; tel.: (473) 220-8755, e-mail: [office@main.vsu.ru](mailto:office@main.vsu.ru)

*Khokhlov Vladimir* — Dr.Sc, professor, department of analytical chemistry Voronezh State University; tel.: (473) 220-8932, e-mail: [vlad@chem.vsu.ru](mailto:vlad@chem.vsu.ru)

*Khokhlova Oksana* — Ph.D., associate professor, department of analytical chemistry Voronezh State University; tel.: (473) 220-8932, e-mail: [okxox@yandex.ru](mailto:okxox@yandex.ru)

*Selemenev Vladimir* — Dr.Sc, professor, head department of analytical chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 220-8932, e-mail: [vlad@chem.vsu.ru](mailto:vlad@chem.vsu.ru)