

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВО НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЯ

Уринов У.К

Низамова Д.О

Турғунбоева.С.Д

Аннотация: Технологии переработки угля в жидкое топливо порождают множество вопросов со стороны экологов. Наиболее серьезной является проблема выбросов углекислого газа. Выбросы прочих загрязнителей также сильно увеличились, тем не менее многие из них могут быть собраны в процессе производства. Захоронение углерода было предложено в качестве способа уменьшения выбросов оксида углерода. Закачка в нефтяные пласты позволит увеличить добычу нефти и увеличит срок службы месторождений на 20—25. Важной проблемой при производстве синтетического топлива является и высокое потребление воды, уровень которого составляет от 5 до 7 галлонов на каждый галлон полученного топлива.

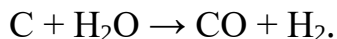
Ключевые слова: биомасса, газифракция, оксида углерода, алкан, алкен синтетической нефти.

Углеводородные газы, биомассы, угли и сланцы подвергают конверсии с получением синтез-газа с заданным соотношением водорода и монооксида углерода, который пропускают через слой катализатора с получением смеси синтетических твердых или жидких углеводородов. Твердые и жидкие углеводороды подвергают гидрокрекингу и ректификации с получением исходных фракций, из которых в дальнейшем получают синтетические жидкие топлива.

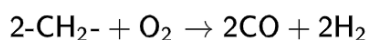
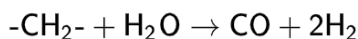
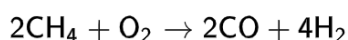
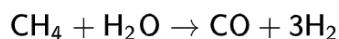
Известен способ получения синтетической нефти из биомассы по методу Фишера-Тропша. Способ включает в себя каталитический крекинг биомассы, состоящей из растительного масла, и/или животного жира, и/или резины, при давлении 0,1-1 МПа и температурах 420-550°C. Синтетическая нефть, полученная

по данному способу, характеризуется следующим содержанием углеводов: C_5 - C_{17} - 60-80%, остальное - углеводороды C_{18+} .

Первая стадия процесса Фишера—Тропша состояла в получении синтез-газа из твёрдых углеводов (обычно каменного угля):



Соотношение компонентов в синтез-газе колеблется в широком диапазоне, поскольку зависит как от применяемого сырья, так и от вида конверсии — водяным паром или кислородом:

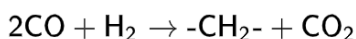
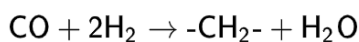


Соотношение компонентов зависит также от метода и условий газификации углей. Наибольшее распространение имеет метод Лурги, по которому получается сырой газ состав: 15—18 % CO , 38—40 % H_2 , 9—11 % CH_4 , 30—32 % CO_2 . При повышении температуры возрастает содержание оксида углерода, при повышении давления — водорода и метана. При этом наличествуют примеси инертных газов (H_2 и др.) и сероводорода, если в сыре были серосодержащие продукты. Синтез-газ проходит очистку от сероводорода и диоксида углерода при помощи селективных растворителей. Соотношение между CO и H_2 при необходимости меняют конверсией оксида углерода водяным паром.

Синтез-газ получают попутно с [атсетиленом](#) в процессах окислительного [пиролиза](#) природного газа.

Для этого сквозь слой раскалённого каменного угля продували перегретый водяной пар. Продуктом являлся так называемый водяной газ — смеси монооксида углерода (угарного газа) и водорода.

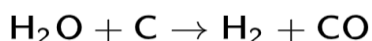
Далее процесс Фишера — Тропша описывается следующим химическим уравнением:



Смеси монооксида углерода и водорода называется синтез-газ, или сингаз, а также применяется термин «водяной газ».

Водяной газ ([генераторный газ](#), [синтез-газ](#)) — газовая смеси, состав которой (в среднем, об. %) [CO](#) — 44, [H₂](#) — 6, [CO₂](#) — 5, [H₂](#) — 45.

Водяной газ получают продуванием водяного пара сквозь слой раскалённого [угля](#) или [кокса](#). Реакция идёт по уравнению:



Реакция эндотермическая, идёт с поглощением тепла — 31 [ккал/мол](#) (132 [кДж/мол](#)), поэтому для поддержания температуры в газогенератор время от времени для накаливания слоя кокса пропускают [воздух](#) (или [кислород](#)), либо в водяной пар добавляют воздух или кислород.

Именно поэтому водяной газ обычно имеет не [стехиометрический состав](#), то есть 50 об.% [H₂](#) + 50 об.% [CO](#), а содержит также другие газы.

Смеси получаемых углеводородов очищают для получения селевого продукта — синтетического бензина. Получение более тяжёлых видов топлива методом Фишера-Тропша экономически невыгодно из-за быстрого отравления катализатора.

Углекислый газ и монооксид углерода образуются при частичном окислении угля и древесного топлива. Польза от этого процесса преимущественно в его роли в производстве жидких углеводородов или водорода из твёрдого сырья, такого как уголь или твёрдые углеродсодержащие отходы различных видов.

Неокислительный пиролиз твёрдого органического сырья производит сингаз, который может быть напрямую использован в качестве топлива, без преобразования по процессу Фишера — Тропша.

Если требуется жидкое вещество, похожее на нефтяное топливо, смазочные масла или парафин, может быть применён процесс Фишера — Тропша. Если требуется увеличить выход водорода, то водяной пар берут с избытком, что сдвигает равновесие реакции, в результате чего образуются толка углекислый газ и водород.

Таким образом получают жидкое топливо из смеси газов.

После изобретения процесса немейскими исследователями Франсом и Хансом Тропшем, работавшими в Институте кайзера Вилгелма в 1920-е годы, было сделано множество усовершенствований и исправлений, и название «Фишер — Тропш» сейчас применяется к большому количеству сходных процессов (синтез Фишера — Тропша или химия Фишера — Тропша).

Процесс был изобретён в бедной нефтью, но богатой углём Германии в 1920-е годы для производства жидкого топлива. Он использовался Японией и Германией во время Второй мировой войны для производства альтернативного топлива. Годовое производство синтетического топлива в Германии достигло более 124 тыс. баррелей в день, что дало 6,5 млн т в 1944 году.

После войны взятые в плен германские учёные участвовали в операции, продолжая работать над синтетическими топливами в Бюро горной промышленности США.

Впервые синтез углеводородов из смеси CO и H_2 был осуществлён в начале XX века: Сабате и Сандеренсом был синтезирован метан, э. И. Орловым — этилен. В 1913 г компания BASF приобрела патент на получение смесей углеводородов и спиртов из синтез-газа над подщелочёнными Co-Os катализаторами (в дальнейшем это направление вылилось в создание процесса синтеза метанола). В 1923 году Ф. Фишер и Х. Тропш, сотрудники компании Рухр Chemie, сообщили о получении кислородсодержащих продуктов из синтез-газа над Fe катализаторами, а в 1926 году — углеводородов. Первый промышленный реактор был пущен в Германии в 1935 г., использовался Co-Tx осаждённый катализатор. В 1930—1940-е годы на основе технологии Фишера — Тропша было налажено производство синтетического бензина (когазин-И, или синтин) с октановым числом 40—55, синтетической высококачественной дизельной фракции (когазин-ИИ) с октановым числом 75—100 и твёрдого парафина. Сырьём для процесса служил уголь, из которого газификации получали синтез-газ, а из него углеводороды. К 1945 году в мире имелось 15 заводов синтеза Фишера — Тропша (в Германии, США, Китае и Японии) общей мощности около 1 млн т углеводородов

в год. Они выпускали в основном синтетические моторные топлива и смазочные масла.

В годы после Второй мировой войны синтезу Фишера — Тропша уделяли большое внимание во всём мире, поскольку считалось, что запасы нефти подходят к конусу и надо искать ей замену. В 1950 году был пущен завод в Браунсвилле (Техас) мощности 360 тыс. т в год. В 1955 году южноафриканская компания Сасол построила собственное производство. В Новочеркасске с 1952 году работала установка мощностью около 50 тыс. т в год, использующая вывезенное из Германии оборудование. Сырьём служил сначала уголь Донетского бассейна, а затем природный газ. Немецкий Со-Тх-катализатор был со временем заменён на оригинальный, Со-Зр. На заводе была установлена колонна точной ректификации, так что в ассортимент продукции завода входили индивидуальные углеводороды высокой чистоты, в том числе α -олефины с нечётным углеродным номером. Установка работала на Новочеркасском заводе синтетических продуктов вплоть до 1990-х годов и была остановлена по экономическим причинам.

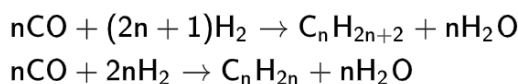
Все эти предприятия в значительной степени заимствовали опыт немецких химиков и инженеров, накопленный в 1930—1940-е годы.

Открытие обширных месторождений нефти в Аравии, Северном море, Нигерии, Аляске резко снизило интерес к синтезу Фишера—Тропша. Почти все существующие заводы были закрыты, единственное крупное производство сохранилось в ЮАР. Активности в этой области возобновилась к 1990-м годам.

В 1990 году компания эххон запустила опытную установку на 8 тыс. т в год с Со-катализатором. В 1992 году южноафриканская компания Моссгас построила завод мощностью 900 тыс. т. В отличие от технологии Сасол, в качестве сырья здесь использовался природный газ с шельфового месторождения. В 1993 году компания Шелл запустила завод в Бинтулу (Малайзия) мощностью 500 тыс. т, используя Со-Зр-катализатор и оригинальную технологию «средних дистиллятов». Сырьём служил синтез-газ, получаемый парциальным окислением местного природного газа. В настоящее время Шелл строит завод по той же технологии, но на порядок большей мощности в Катаре. В Узбекистане в 2020 году планировали запустит

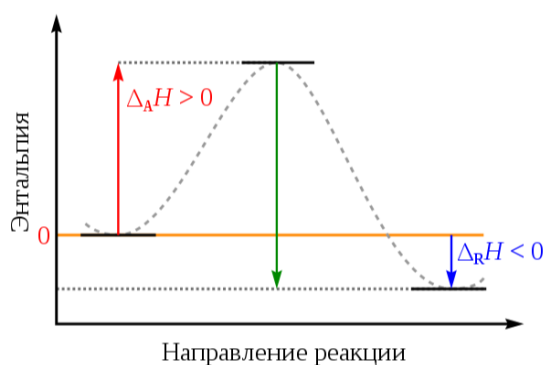
проект Узбекистан ГТЛ, который будет работает на природном газе с Шуртанского ГХК и опираться на технологии Сасол. Свои проекты в области синтеза Фишера — Тропша разной степени проработки имеют также компании Чеврон, Соносо, БП, ЕНИ, Статоил, Рентеч, Сйнтролеум и др.

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



Обе реакции экзотермичны со значительным выделением тепла, около 165 кДж/мол по монооксиду углерода (CO).

Экзотермическая реакция [химическая реакция](#) или ядерная реакция, сопровождающаяся выделением [теплоты](#). По знаку тепловыделения противоположна [эндотермической реакции](#) — реакции с поглощением теплоты.



Изменение [энтальпии](#) в ходе экзотермической реакции.

Δ_{AH} — энергия активации; Δ_{RH} — энтальпия реакции.

Полное количество [внутренней энергии](#) в любой системе трудно измерит или вычислит, но изменение энергии ΔE в реакции гораздо легче измерит или вычислит. Для измерения изменения энергии химических реакций обычно используют [калориметры](#), измерения изменения энергии в [ядерных реакциях](#) вычисляют по энергиям и массам продуктов реакции.

С изменением энергии тесно связано изменение энтальпии (Δ_{AH}) поэтому во многих случаях эти величины часто смешивают. Изменение энергии равно изменению энтальпии, если реакция происходит при постоянном объёме. Если реакция происходит при постоянном [давлении](#), то часть выделившейся энергии

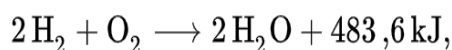
может расходоваться на работу против сил давления за счет изменения объёма продуктов реакции, и, соответственно, тепловой эффект экзотермической реакции будет меньше. Для реакций не сопровождающихся выделением или поглощением газов, или если число [молей](#) газа до и после реакции не изменяется, то изменение энергии и изменение энтальпии практически равны.

Измеренное значение $\Delta_r H$ соотносится с [энергией связи молекул](#) следующим образом:

Δ_{AH} — это [энергия](#), потраченная на разрыв связей в исходных веществах, минус энергия, выделившаяся при образовании связей или разрыв связей в продуктах реакции.

Для экзотермических реакций эта формула даёт отрицательное значение для ΔH , так как большее значение вычитается из меньшего значения

При сгорании [водорода](#), например:

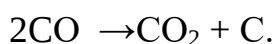


изменение энтальпии равно $\Delta H = -483,6$ кДж на один мол молекул [кислорода](#).

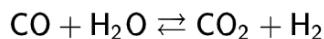
Катализаторами служат переходные металлы ВИИИ группы: наиболее активен рутений (Ru), затем кобальт (Co), железо (Fe), никель (Ni). Для увеличения реакционной каталитической поверхности их часто наносят на пористые инертные носители, такие, например, как силикагель и глинозём. В промышленности нашли применение толка Fe и Co. Рутений слишком дорог, кроме того, его запасы на Земле слишком малы для использования в качестве катализатора в много тоннажных процесса. На никелевых катализаторах при атмосферном давлении образуется в основном метан ($n=1$), при повышении же давления в реакторе образуется летучий карбонил никеля, который уносится из реактора с продуктами реакции.

Побочными реакциями синтеза углеводородов из CO и H_2 являются:

- гидрирование оксида углерода до метана:
- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 214 \text{ кДж/моль}$
- реакция Белла—Будуара (диспропорсионирование CO):



- химическое равновесие в водяном газе:



Последняя реакция имеет особое значение для катализаторов на основе железа, на кобальтовом катализаторе она почти не протекает. На железных катализаторах, кроме того, в значительных количествах образуются кислородсодержащие органические соединения — спирты и карбоновые кислоты.

Типичными условиями проведения процесса являются: давление от 1 атом (для Co катализаторов) до 30 атом, температура 190—240 °C (низкотемпературный вариант синтеза, для Co и Fe катализаторов) или 320—350 °C (высокотемпературный вариант, для Fe).

Механизм реакции, несмотря на десятилетия его изучения, в деталях до сих пор остаётся неясен. Впрочем, эта слабая изученности реакций типична для гетерогенного катализа.

Термодинамические закономерности для продуктов синтеза Фишера—Тропша следующие:

- возможно образование из CO и H₂ углеводородов любой молекулярной массы, вида и строения кроме атсетилена, образование которого энергетически невыгодно;
- вероятность образования углеводородов уменьшается в ряду: метан > другие алканы > алкены. Вероятности образования нормальных алканов снижается, а нормальных алкенов — повышается с увеличением длины цепи;
- повышение общего давления в системе способствует образованию более тяжёлых продуктов, а увеличение парциального давления водорода в синтез-газе благоприятствует образованию алканов.

Реальный состав продуктов синтеза углеводородов из CO и H₂ существенно отличается от равновесного. В большинстве случаев распределение продуктов по молекулярной массе в стационарных условиях описывается формулой $p(n) = n(1-\alpha)^2\alpha^{n-1}$, где $p(n)$ — массовая доля углеводорода с углеродным номером n , $\alpha = k_1/(k_1+k_2)$, k_1 , k_2 — константы скорости роста и обрыва цепи соответственно. Это так называемое распределение Андерсона—Шулса—Флори (АСФ дистрибутивно).

Метан ($n=1$) всегда присутствует в большем количестве, чем предписывается распределением АСФ, поскольку образуется независимо по реакции прямого гидрирования. Величина α снижается с ростом температуры и, как правило, возрастает с ростом давления. Если в реакции образуются продукты разных гомологических рядов (парафины, олефины, спирты), то распределение для каждого из них может иметь свою величину α . Распределение АСФ накладывает ограничения на максимальную селективности по любому углеводороду или узкой фракции. Это вторая проблема после проблемы отведения тепла реакции в синтезе Фишера—Тропша.

Синтезы на основе оксида углерода и водорода:

Процесс	Катализатор	Носитель катализатора	Температура, °C	Давление, МПа	Продукт
Синтез метана	Ni	Th O ₂ или MgO	250– 500	0,1	Метан
Синтез высших углеводородов	Co, Ni	Th O ₂ , MgO, ZrO ₂	150– 200	0,1– 1	Смесь парафинов и олефинов с длиной углеродной цепи C1–C100
Синтез высших углеводородов и кислород	Fe	Cu, NaOH (KOH), Al ₂ O ₃ , SiO ₂	200– 230	0,1– 3	Преимущественно парафины и олефины в смеси с

содержащих соединений					кислородсодержащими соединениями
Синтез парафинов	Co	Ti O ₂ , ZrO ₂ , ThO ₂ , MgO	190– 200	1	Преимущественно твёрдые парафины с температурой плавления 70–98°C
	Ru	Mg O	180– 200	10– 100	Высокомолекулярные парафины
Изосинтез	ZrO ₂ , ThO ₂ , Al ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	400– 450	10	Парафины и олефины преимущественно изостроения
	ThO ₂	Th O ₄ , ThCl ₄	350– 500	10– 100	Изопарафины и ароматические углеводороды
Синтез метанола	ZnO, Cr ₂ O ₃ , CuO	–	200– 400	5– 30	Метанол
Синтез высших спиртов	Fe, Fe-Cr, Zn-Cr	Al ₂ O ₃ , NaOH	180– 220, 380– 490	1–3, 15–25	Метанол и высшие спирты

Во времена Третьего рейха в Германии был построен ряд предприятий по производству энергоносителей из угля, залежи которого в больших количествах находятся на территории страны. В основном производство базировалось на разработанном в 1913 году процессе, для процесса Фишера — Тропша были выделены менее значительные мощности. До конца Второй мировой войны было реализовано в общем мощностей для производства до 4,275 млн т в год с помощью первого и до 1,55 млн т в год с помощью последнего процесса. Обе отрасли оказались неконкурентоспособными по сравнению с нефтедобывающей и были остановлены по окончании войны. Исследования возобновились во время нефтяного кризиса в 1973 году. Возникло предприятие в городе Боттроп, однако в конце 1980-х годов цена за нефть упала до 20 \$ за баррел, и из-за нерентабельности пришлось вновь прервать разработки.

В настоящее время две компании коммерчески используют свои технологии, основанные на процессе Фишера — Тропша. Шелл в Бинтулу использует природный газ в качестве сырья и производит преимущественно малосернистое дизельное топливо. В 1955 году в Сасолбурге (ЮАР) Сасол ввела в строй первый завод по выпуску жидкого топлива из угля методом Фишера—Тропша. Уголь поступает непосредственно из угольных копей по транспортёру для получения синтез-газа. Затем были построены заводы Сасол-2 и Сасол-3. Процесс использовался для удовлетворения потребностей в энергии во время изоляции при режиме апартеида. Внимание к этому процессу возобновилось в процессе поиска путей получения малосернистых дизельных топлив для уменьшения наносимого дизельными вредом окружающей среде. В настоящее время в ЮАР производят этим методом 5—6 млн т/год углеводородов. Однако процесс является убыточным и дотируется государством как национальное достояние. Производство в ЮАР ориентируется не столько на производство моторного топлива, сколько на получение отдельных более ценных фракций, например низших олефинов.

Американская компания Рентеж в настоящее время сосредоточилась на преобразовании заводов по производству азотистых удобрений от использования в

качестве сырья природного газа к использованию угля или кокса и жидких углеводородов в качестве побочного продукта.

Чорен в Германии и Чангинг Ворлд Течнологисес (CWT) построили заводы, использующие процесс Фишера — Тропша или им подобные.

Процесс Фишера — Тропша — это хорошо проработанная технология, уже применяемая в больших масштабах, хотя её распространению мешают высокие капитальные затраты, высокие затраты на эксплуатацию и ремонт и относительно низкие сены на сырую нефть. В частности, использование природного газа как исходного сырья становится селесообразным, когда используются «страндед газ», то есть находящиеся далеко от основных городов источники природного газа, которые нецелесообразно эксплуатировать с обычными газопроводами и технологией ЛНГ.

Существуют большие запасы каменного угля, которые могут быть использованы в качестве источника топлива по мере истощения запасов нефти. Так как в мире каменный уголь имеется в огромном количестве, эта технология может быть временно использована, если обычная нефть подорожает. Сочетание газификации биомассы и синтеза Фишера — Тропша — это многообещающий способ производства возобновляемого или «зелёного» автомобильного топлива. Синтетическое топливо, произведённое из угля, конкурентоспособно при цене на нефть выше 40 \$ за баррел. Капитальные вложения, которые при этом надо произвести, составляют от 7 до 9 млрд \$ за 80 тыс. баррел. мощностей по производству синтетического топлива из угля. Для сравнения, аналогичные мощности по переработке нефти стоят около 2 млрд \$^[6].

В сентябре 2005 года губернатор Едвард Ренделл заявил о создании предприятия Waste Management and Processors, использующее технологии, лицензированные у Шелл и Сасол. Будет построена фабрика, использующая синтез Фишера — Тропша для переработки так называемого бросового углерода (остатков от угледобычи) в малосернистое дизельное топливо на участке около города Маханой Сити на северо-западе Филадельфии. Штат Пенсильвания взял на себя обязательство покупать значительный протест продукции завода и вместе с Департаментом энергетики США (ДоЕ) предложил более 140 млн \$ налоговых год.

Прочие добывающие уголь штаты также разрабатывают подобные планы. Губернатор штата Монтана Брайан Швейсер предложил построить завод, который будет использовать процесс Фишера — Тропша для превращения угольных запасов штата в топливо, чтобы уменьшить зависимости США от импорта нефти.

В начале 2006 года в США рассматривались проекты строительства 9 заводов по непрямому сжижению угля суммарной мощностью 90—250 тыс. барр. в ден.

Китай планировал инвестировать 15 млрд \$ до 2015 года в строительство заводов по производству синтетического топлива из угля. Национальная комиссия развития и реформ (НДРС) заявила, что суммарная мощности заводов по сжижению угля достигнет 16 млн т синтетического топлива в год, что составляет 5 % от потребления нефти в 2005 году и 10 % импорта нефти.

В 2015 году группа «Инфра», разработавшая и запатентовавшая новое поколение технологии производства жидкого синтетического топлива на базе процесса Фишера — Тропша из природного или попутного газа (ГТЛ), биомассы и угля (ХТЛ), ввела в эксплуатацию катализаторную фабрику. Производство мощностью 15 т в год производит запатентованный катализатор реакции синтеза Фишера — Тропша. Задачей фабрики является производство катализатора для заводов ГТЛ Инфра, а также разработка процессов производства новых модификаций катализатора в промышленных масштабах. В 2016 году Инфра спроектировала и построила модульный транспортабельный завод ГТЛ (газ — в жидкости) по переработке природного и попутного газа в синтетическую нефть M100 в Уортоне (Техас, США).

Технологии переработки угля в жидкое топливо порождают множество вопросов со стороны экологов. Наиболее серьезной является проблема выбросов углекислого газа. Работы Национальной лаборатории по возобновляемым источникам энергии США (Национал Ренewable энергии Лаборатории) показали, что в полном силке выбросы парниковых газов для произведённых из каменного угля синтетических топлив примерно вдвое выше своего основанного на бензине эквивалента. Выбросы прочих загрязнителей также сильно увеличились, тем не менее многие из них могут быть собраны в процессе производства. Захоронение

углерода было предложено в качестве способа уменьшения выбросов оксида углерода. Закачка в нефтяные пласты позволит увеличить добычу нефти и увеличит срок службы месторождений на 20—25 лет, однако использование данной технологии возможно лишь при устойчивых нефтяных ценах выше 50—55 \$ за баррел. Важной проблемой при производстве синтетического топлива является и высокое потребление воды, уровень которого составляет от 5 до 7 галлонов на каждый галлон полученного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. [Early Days of Coal Research](#) (англ.). *Energy.gov*. Дата обращения: 13 августа 2021. [Архивировано](#) 13 августа 2021 года.
2. Крылова А. Ю., Куликова М. В., Лapidус А. Л. [Катализаторы синтеза Фишера-Тропша для процессов получения жидких топлив из различного сырья](#) [Архивная копия](#) от 6 сентября 2019 на [Wayback Machine](#) // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 18.
3. А. К. Мановян. Технология переработки природных энергоносителей. — Москва: Химия, КолосС, 2004. — 456 с. — [ISBN 5-98109-004-9](#), 5-9532-0219-97.
4. Billig, aber schmutzig, декабрь 2006, с. 44.
5. О. В. Крылов. Гетерогенный катализ. Учебное пособие для вузов.. — Москва: ИКЦ «Академкнига», 2004. — 679 с. — [ISBN 5-94628-141-0](#).