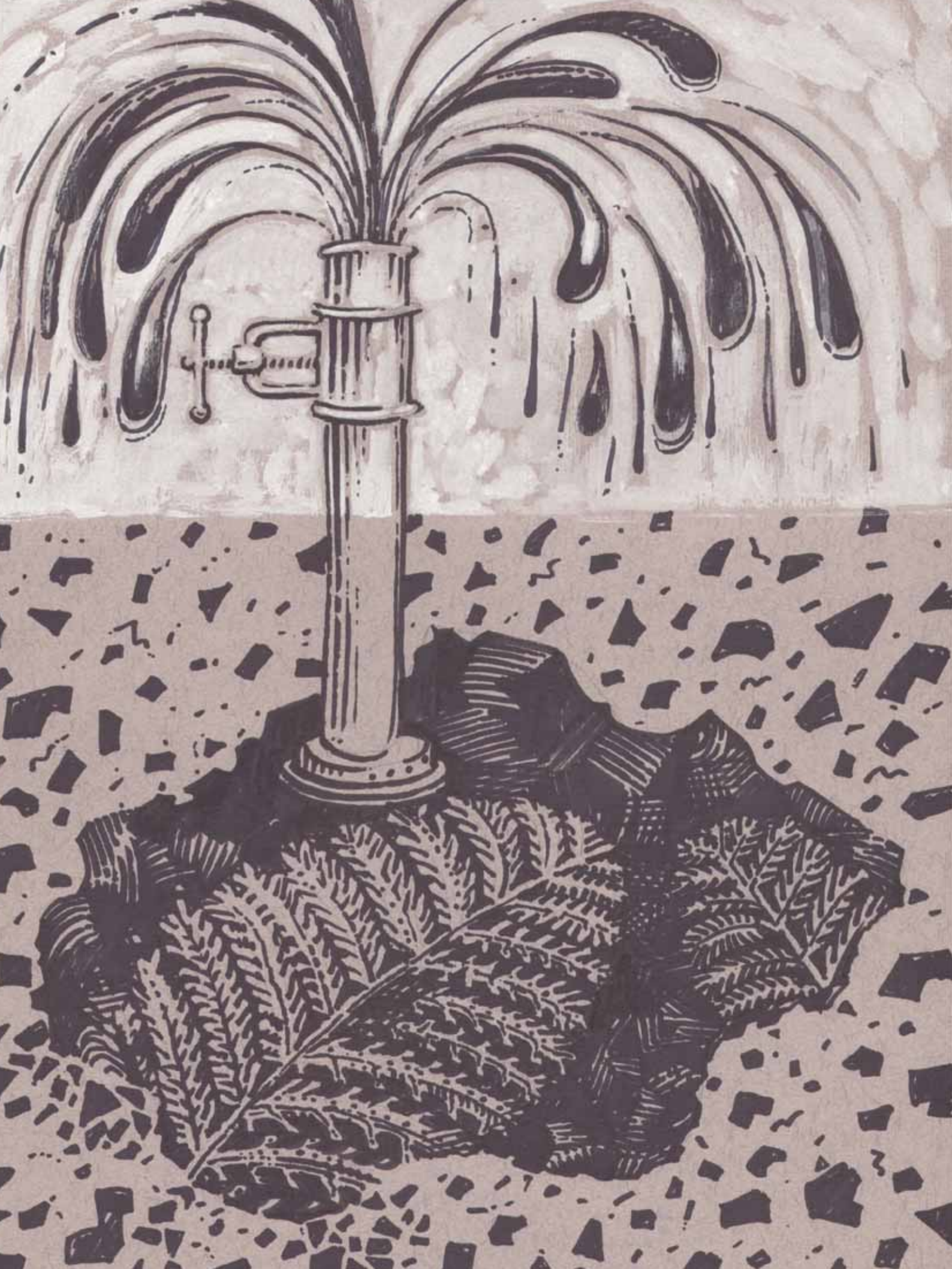




Прошлое, настоящее и будущее GTL

Доктор химических наук

В.З.Мордкович

Интерес к жидкому топливу не из нефти появился не сразу. В раннюю нефтяную эру, когда в энергетике еще господствовал уголь, а керосин только начал заменять растительное светильное масло, все были в восторге от нефтепродуктов. И действительно, керосин меньше чадил, ярче светил и к тому же стоил в начале 1870-х дешевле простой питьевой воды (в США в то время производство керосина втрое превысило национальный спрос).

Все изменила автомобилизация, которая в начале XX века создала быстро растущую потребность в бензине и дизельном топливе. К началу Первой мировой войны автотанки вооруженных сил Германии, Франции и Италии насчитывали многие тысячи грузовиков. Неудивительно, что правительства тех стран, которые не имели своих нефтяных месторождений, задумались о том, как бы найти нефти замену.

В 1913 году в Германии был создан Угольный институт Кайзера Вильгельма, основной задачей которого было придумать альтернативу нефтяному жидкому топливу. Именно в этом институте Франц Фишер и Ганс Тропш разработали технологический процесс, позже названный их именем. Реакция Фишера–Тропша – это гетерогенный каталитический процесс, в ходе которого из смеси CO и водорода (так называемый синтез-газ, который в то время предполагалось получать газификацией угля) образуется смесь жидких углеводородов.

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O}$ (реакция Фишера–Тропша).

Следующим ключевым шагом стал переход мирового флота с угля на мазут. Аппетиты крупных военных кораблей были неимоверны – один линкор за один выход в море сжигал столько нефти, сколько целая армия. А тут еще и авиация с десятками тысяч самолетов в каждой крупной державе и потребностью в высокооктановом авиационном бензине. У СССР, США, Британской империи и Франции проблем с нефтью не было, но Германия и Япония с новой силой взялись за альтернативное топливо, тем более что Фишер и Тропш продвинулись весьма далеко и в 1935 году пустили первую опытно-промышленную установку. К концу этого же года в Германии строились три коммерческих завода по производству синтетического жидкого топлива общей мощностью 100–120 тыс. тонн в год. Моторные топлива и смазочные масла должны были составлять больше двух третей от общего объема производства, а оставшаяся часть – спирты, альдегиды, мыло, стиральные порошки. Всего в Германии построили девять таких заводов, один – во Франции, один – в оккупированной японцами Маньчжурии и два в Японии.



ТЕХНОЛОГИИ

На этих заводах использовали гениальный кобальтовый катализатор: 100 частей Co, 5 частей ThO_2 , 8 частей MgO и 200 частей кизельгура.

Три из девяти немецких заводов вывезли в качестве репараций в СССР, причем один из них работал до начала 1990-х в Новочеркасске в составе Новочеркасского завода синтетических продуктов (только перешел с угля на природный газ). Трофейная формула катализатора с радиоактивным торием прожила четыре десятилетия, пока А.Л.Лапидус (ныне член-корреспондент РАН) не разработал для Новочеркасского завода другой «рецепт», который до сих пор – наиболее значительное достижение отечественной науки в области синтетических топлив.

После Второй мировой войны появилась дешевая ближневосточная нефть, и интерес к процессу Фишера–Тропша, как и вообще к альтернативным жидким топливам, почти угас. Почти – потому что в 1947 году появилось новое государство Южно-Африканская Республика, не только изначально находившееся в напряженных отношениях с бывшей метрополией, но и постепенно уходившее в глубокую международную изоляцию из-за идеологии расового апартеида. Угроза нефтяного эмбарго висела над ЮАР с самого начала, и правительство этой богатой углем страны немедленно создало специальный комитет, организовавший закупку у Германии всего технологического пакета по синтетическим топливам, включая только что разработанный немцами новый вариант процесса Фишера–Тропша на литом железном катализаторе (процесс ARGE). Любопытно, что первую лицензию на строительство завода Фишера–Тропша закупила еще в 1935 году южноафриканская фирма «Англоваал», но из-за войны ее не реализовала и в 1950 году передала права правительству ЮАР. В 1950 году была основана компания «Sasol», которая четыре десятка лет была практически мировым монополистом в этой области и достигла огромных успехов в разработке реакторов и катализаторов для получения синтетических жидких продуктов из угля, а позднее и из природного газа. Появился даже целый город Сасолбург – центр соответствующей отрасли промышленности.

Современные проблемы

Новый этап развития технологии альтернативного синтетического топлива начался в 1980–1990 годах, когда появились новые задачи в этой области. Возник даже новый термин GTL. Эта аббревиатура означает «из газа в жидкость» (Gas-to-Liquid) и должна бы означать только переработку природного газа. На самом деле термин GTL применяют ко всем технологиям, подразумевающим получение синтез-газа и последующую его конверсию в жидкий продукт. При этом сырьем могут быть природный газ, попутный газ нефтедобычи, биогаз, биомасса, уголь. Последнюю технологию иногда называют CTL (Coal-to-Liquid).

Сегодня развитие GTL интересно по следующим пяти причинам (все, кроме первой, — новые). Во-первых, независимость от нефти, но это самый слабый на сегодня стимул. Подобные политические заявления делают правительства Китая, Казахстана и Украины, обладающих значительными запасами угля.

Во-вторых, продукт GTL — в самом деле экологически чистое топливо: он содержит менее 1 ppm серы, в нем нет ни смол, ни ароматических соединений. А ведь именно сера, бензол, смолы и полициклическая ароматика в бензине не нравятся авторам ужесточающихся европейских и американских стандартов. Стандарты «Евро-4» и «Евро-5» поднимут стоимость переработки нефти до таких высот, что даже у больших неуклюжих предприятий по переработке угля появится шанс на конкуренцию.

В-третьих, GTL — это альтернативный путь экспорта природного газа и независимость от трубопроводов. Этот стимул наиболее актуален для приморских стран, сильно зависящих от экспорта своих природных ресурсов. Поэтому первый масштабный шаг осуществил консорциум «Sasol-Chevron», построив в начале 2007 года завод в Катаре (рис. 1). В альтернативной транспортировке конкурент для GTL — технология получения сжиженного природного газа (LNG), которая сегодня куда лучше продвинута в коммерческую практику. Надо полагать, что в будущем обе эти технологии займут собственные ниши, поскольку задачи у них разные: GTL превращает газ в жидкий продукт, легкий в хранении и предназначенный для нефтяного рынка, а LNG превращает газ в криогенную жидкость, которую дорого и сложно хранить и которая после доставки потребителю превращается все в тот же газ, но вдвое более дорогой.

В-четвертых, с помощью технологии GTL можно утилизировать попутные газы нефтедобычи, которые сейчас в основном сжигают на факелах. (Только в России по разным оценкам в год сжигается от 20 до 40 млрд. кубометров попутных газов.)

И наконец, в-пятых, GTL позволит извлечь прибыль от производства альтернативного синтетического топлива. Смотрится этот пункт странно, однако на самом деле с прибыльностью у GTL проблемы из-за дороговизны оборудования. При современном (1980–1990-х годов) уровне технологии завод GTL годовой мощностью в миллион тонн

требует капиталовложений не менее миллиарда. Между тем аналогичный нефтеперерабатывающий завод обойдется вдвое дешевле. В результате источник конкурентоспособности — только в разрыве цен на газ и на нефть: если нефть станет очень дорогой, то GTL быстро окупится. По оценкам известного консалтингового агентства SRI, баррель сырой нефти должен стоить на мировом рынке существенно выше 20 долларов, тогда GTL становится выгодной и окупаемой технологией. Совершенно понятно, почему новый виток в развитии GTL наступил после нефтяного кризиса 1973 года и отчего крах нефтяных цен 1986–1998 годов добавил столько скепсиса.

Итак, на новом этапе в гонку включились сразу несколько новых игроков: нефтяные компании («Shell», «Exxon», «Mobil», «Conoco», «Statoil», «BP») и независимые технологические компании («Rentech», «Syntroleum», «Axens»). Все они разработали собственные катализаторы (а куда деваться, если ни «Sasol», ни новые игроки секретом не делятся и включают состав катализатора в пакет тщательно охраняемой технологии) и построили демонстрационные установки. Некоторые из опытных производств даже имеют критическую для топливной отрасли мощность 300 баррелей в сутки (чуть более 10 тыс. тонн в год), которая считается достаточной для расширения производства до размеров нефтяных гигантов (несколько миллионов тонн в год).

Всех переплонула компания «Shell», построившая в 1993 году в Бинтулу, в Малайзии, опытно-промышленную установку (рис. 2) вполне коммерческого масштаба — 14 тыс. баррелей в сутки (около 600 тыс. тонн в год). Наряду с заводами «Sasol» она служит своего рода отраслевым стандартом, поскольку новые проекты сравнивают с их показателями. Характерно, что за пятнадцать лет «Shell» не предпринимала почти никаких шагов по дальнейшему продвижению своей технологии GTL. Правда, если не считать соглашения о строительстве нового завода в Катаре, которое должно начаться после запуска катарского завода GTL от консорциума «Sasol-Chevron». Сегодняшнее коммерческое распространение GTL фактически сводится к этим двум катарским проектам, а также к проекту в Нигерии, в который различные участники то входят, то выходят. Как нетрудно догадаться, все эти соглашения заключены на основе благоприятных для иностранного инвестора условий, включая передачу части прав на месторождение и освобождение от налогов, — это все вдобавок к немалой цене, которую платят катарское и нигерийское правительства.

Намерений развивать новую технологию больше чем достаточно. Только в России официально о таких планах объявили «Газпром», «Роснефть» и «Лукойл». Но что-то всех сдер-

1

Завод компании «Sasol», работающий по технологии GTL, Секунда (ЮАР). Гигантские градирные башни 50-метровой высоты предназначены для рассеяния тепла реакции Фишера-Тропша. «Sasol» не использует энерготехнологических схем утилизации вторичного тепла, к тому же африканский климат затрудняет любое охлаждение



2

GTL- завод «Shell», Бинтулу (Малайзия)



живает. Что именно? Наше «в-пятых», а именно – прибыльность. Действительно, все остальные стимулы важны, но вторичны, а инвесторы хотят вкладывать деньги только в прибыльные проекты. Кстати, пунктов 2, 3 и 4 можно добиться и другими путями. Мы уже упоминали о связи прибыльности GTL с ценами на нефть. Более пессимистичен энергетический прогноз до 2030 года американского министерства энергетики. Анализируя перспективы развития GTL на Аляске, оно отмечает, что если технология не изменится, то до 2030 года не будет построено ни одного предприятия. Если же удастся снизить стоимость хотя бы одной из стадий на 25%, то речь уже может идти о том, чтобы с помощью GTL производить 6 млн. т/год к 2030 году, а при условии значительного повышения цен на нефть – до 8 млн. т/год.

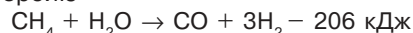
Очевидно, что современная технология GTL находится на грани экономической целесообразности. Поэтому реализуются, и то с трудом, только проекты с большой внеэкономической составляющей (в Катаре и Нигерии). А коль скоро необходимо снижать стоимость хотя бы одной из стадий процесса, давайте рассмотрим, что это за стадии.

Химические подробности

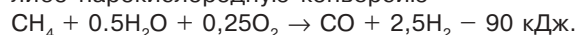
Современные разработчики следуют «классической» схеме (рис. 3, верхняя строчка). Сначала из исходного сырья производят синтез-газ, затем проводят синтез Фишера–Тропша и получают тяжелые парафины (синтетические воски). Наконец, в несколько стадий осуществляют так называемое облагораживание, то есть тяжелые парафины превращают в конечный продукт, а это главным образом дизельное топливо.

Первая стадия получения синтез-газа – самая дорогая, но ее и труднее всего улучшить. Твердое сырье (на-

пример, уголь) предварительно газифицируют в реакторах с кислородным или парокислородным дутьем, получается так называемый генераторный газ. Его доводят до необходимого соотношения H_2/CO , окисляя излишек CO водяным паром и отмывая кислотные диоксиды углерода и серы. Для получения синтез-газа из метана в промышленности используют, как правило, паровую конверсию



либо парокислородную конверсию



У обоих методов есть свои достоинства и недостатки, по-разному проявляющиеся в разных условиях. Будущее связывают с парциальным окислением



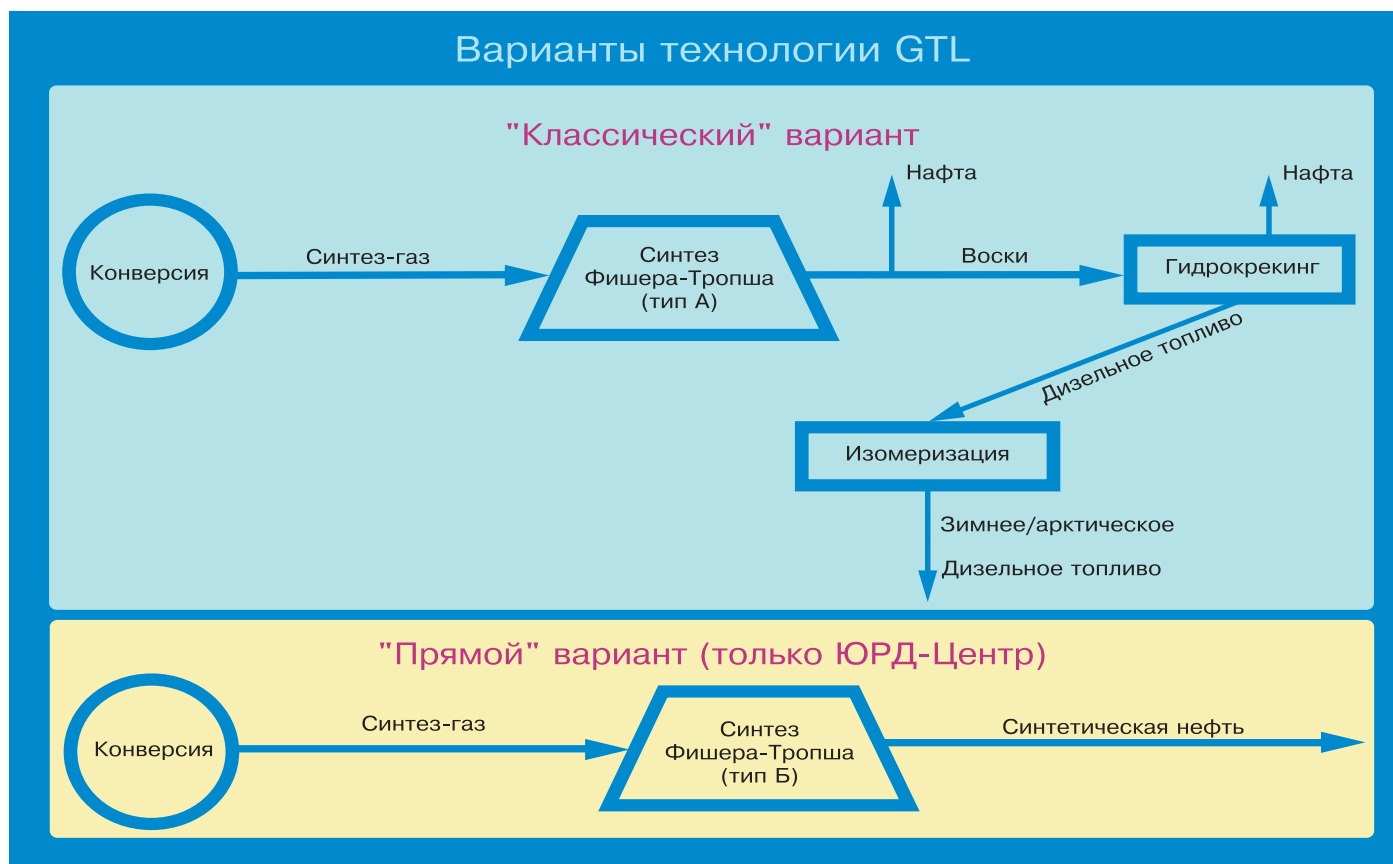
которое может при определенных условиях вдвое удешевить получение синтез-газа (см. «Химию и жизнь» 2006, № 5). Однако новый способ пока не готов к масштабному промышленному применению, и подробности этой стадии конверсии потянут на отдельную большую статью. Доступные сегодня методы конверсии сырья в синтез-газ имеют сходные экономические показатели.

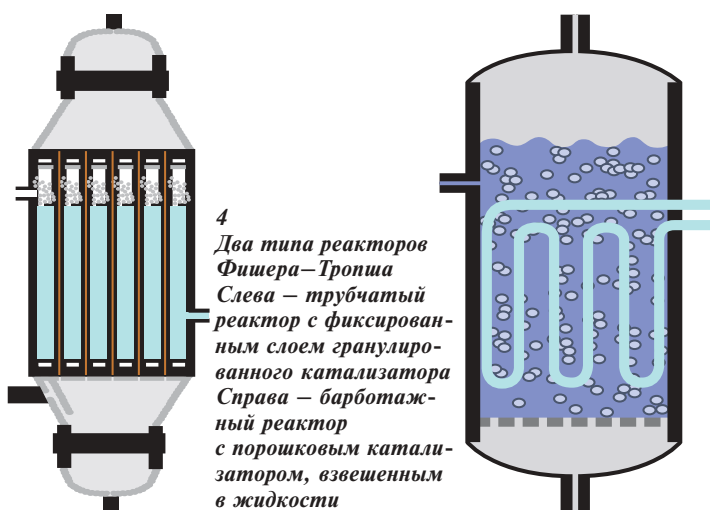
Следующая стадия, процесс Фишера–Тропша, протекает на кобальтовых катализаторах при температурах



3

Основные стадии процесса GTL





около 200°C при давлении около 20 атм. Существует множество и не-кобальтовых катализаторов, в частности железные. Они достаточно производительны, но катализируют много процессов одновременно, в том числе получение спиртов и олефинов. В результате процесс на железных катализаторах сегодня считают методом получения химикатов, а не синтетического топлива. В частности, компания «Sasol» таким образом захватила 30% мирового рынка n-пропилового спирта.

Кобальтовые катализаторы в условиях синтеза Фишера–Тропша относительно избирательны – при них протекают в основном три реакции:

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-) + \text{H}_2\text{O} + 138 \text{ кДж}$ (реакция Фишера–Тропша)

$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + 206 \text{ кДж}$ (реакция метанирования)

$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 41 \text{ кДж}$ (реакция водяного газа).

Классическая схема предполагает получение синтетических восков с высоким выходом и с последующим гидрокрекингом этих тяжелых углеводородов на меньшие «кусочки». (Можно сделать так, чтобы получались жидкие продукты с широким распределением по молекулярному весу, но тогда в реакционной смеси будет много метана, что соответственно снижает выход нужного продукта.) Облагораживание тяжелых углеводородов – довольно сложная процедура, поскольку включает помимо гидрокрекинга также изомеризацию, направленную на понижение температуры застывания дизельного топлива, и другие технологические операции.

Кобальтовый катализатор реакции Фишера–Тропша делают либо в виде гранул пропитанного кобальтом носителя, либо в виде стойкого к истиранию порошка. Гранулированный катализатор набивают в трубчатые реакторы с фиксированным насыпным слоем (рис. 4, слева). Тепло реакции отводят циркулирующей в межтрубном пространстве водой. Многолетние усилия разработчиков привели к тому, что производительность промышленных катализатора превзошла в несколько раз показатели, достигнутые до войны в Германии, но все же она не выше, чем 90–100 кг продукта на 1 м³ реакторного пространства в час. Попытки ускорить процесс за счет более быстрой подачи синтез-газа и/или повышения температуры приводят к потере тепловой устойчивости системы и «зажиганию» сильно экзотермической реакции метанирования. В лучшем случае просто сгорает катализатор. Таким образом, реакция Фишера–Тропша чрезвычайно чувствительна к малейшим перегревам.

Порошковый катализатор используют в барботажных реакторах (рис. 4, справа): порошок там взвешен в рас-

плавленном жидком парафине, и через эту массу пробулькивают синтез-газ. Тепло отводят при помощи размещенных в реакторе змеевиков. Очевидное преимущество такого реактора – простота конструкции, что с лихвой компенсируется сложностью отделения накапливающегося продукта от катализатора. Производительность катализатора благодаря интенсивному перемешиванию и малому размеру частиц увеличивается в четыре раза (если считать на объем катализатора). Но так как катализатор занимает лишь небольшую долю объема реактора, то производительность в расчете на этот объем в лучшем случае равна все тем же злословным 90–100 кг продукта на 1 м³ реакторного пространства в час. Поэтому экономические показатели обоих вариантов процесса очень близки.

Некоторое время назад стало ясно, что улучшить экономические показатели технологии GTL легче всего, уменьшив размеры гигантских реакторов Фишера–Тропша (сегодня они высотой в 30 м и имеют диаметр 8 м). А это можно сделать, только увеличив производительность катализатора. В литературе описано множество якобы чрезвычайно активных катализаторов (и они действительно хороши в идеальных лабораторных условиях). Но, увы, как только такой катализатор скатывали в гранулы, убирали разбавляющую засыпку и начинали пробовать его в реальных условиях, производительность падала до тех же 90–100 кг.

Представители сразу нескольких научных школ поняли, что дело не в активности катализатора, а в условиях тепло- и массопереноса в слое. Интересные решения предложили, в частности, А.А.Хасин и В.Н.Пармон (Институт катализа Сибирского отделения РАН). Их идея – использовать так называемые проницаемые каталитические мембраны, монолиты с высокой теплопроводностью и возможностью организовать принудительный массообмен. Но к таким мембранам надо придумать еще подходящий реактор, в котором их можно было бы использовать. Американская компания «CompactGTL» предложила использовать принцип микроканальных реакторов – то есть делать сборки из стальных листов, на поверхности которых пропилено множество каналов глубиной 200–500 микрон. В некоторых каналах размещается катализатор, по другим течет охлаждающая вода. Интенсивность теплообмена в такой конструкции действительно отменная, но простейший подсчет показывает, что металлоемкость этого реактора будет по крайней мере в пять раз выше, чем у трубчатого, а значит, и стоимость окажется намного выше. Кроме того, идея микроканальных устройств, прекрасно работающая в теплообменниках и реакторах только на газе или только на жидкости, сразу дает сбой в процессах, где поток несет с собой и газ, и жидкость одновременно (как в синтезе Фишера–Тропша).

Ученые сделали несколько попыток вообще обойти проблему производительности катализатора стороной, исключив процесс Фишера–Тропша из схемы и заменив его последовательностью других реакций. Наиболее известен в этом отношении процесс «Mobil», названный по имени компании, которая впервые осуществила его в промышленности в 1993 году. Суть процесса «Mobil» в том, что вместо реактора Фишера–Тропша ставится хорошо отработанный и высокоэффективный реактор синтеза метанола $\text{CO} + 1,5\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$, а затем полученный метанол проходит несколько ступеней дегидратации на цеолитных катализаторах $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O}$.

В результате получается насыщенная ароматикой смесь углеводородов, которую можно было бы использовать в качестве высокооктанового бензина, если бы не все ужесточающиеся экологические требования по ограничению



5
Продукты различных
вариантов синтеза
Фишера–Тропша:
синтетические нефть
и воски



ТЕХНОЛОГИИ

вость гранул катализатора и реактора в целом. Сценарии срыва процесса в режим теплового взрыва мы тоже смоделировали математически и продемонстрировали экспериментально.

Получив нужные данные, мы придумали и собрали трубу с фиксированным слоем гранул, которая обеспечила стабильную работу при производительностях до 450 кг продукта на 1 м³ реакторного объема в час (но производительность 330–360 мы считаем оптимальной). Оказалось, что на процесс влияют не только сочетание размера гранул и свойства материала, из которого сделаны гранулы, но и геометрия засыпки.

Мы провели независимые испытания HiT GTL на площадке известной английской компании «Davy Process Technology», специализирующейся помимо всего прочего на испытаниях промышленных катализаторов. Английские испытания полностью подтвердили наши результаты.

В процессе HiT GTL (рис. 3) можно использовать катализатор «прямого синтеза». Он сочетает в себе свойства катализатора Фишера–Тропша и гидрокрекинга, поэтому его еще называют бифункциональным. На таком катализаторе получается жидкий продукт с высоким выходом, причем в зависимости от условий результатом может быть или синтетическая нефть (легкая бессернистая, подходящая под стандарт нефтепровода), или дизельное топливо, или, наконец, компонент высокооктанового бензина. В схеме «прямого синтеза» отпадает необходимость в облагораживании, а это дополнительно удешевляет технологию.

Изучение термической стабильности принесло интересный побочный результат. Теоретики предсказали, что вблизи границы стабильности возникнет режим автоколебаний. Несмотря на то что это довольно экзотическое для проходящих под давлением каталитических процессов явление, автоколебания действительно наблюдали экспериментально.

Подводя итоги нашим многолетним экспериментам, сегодня можно с уверенностью утверждать, что HiT GTL — это высокоэффективное использование природного и попутного газа, угля или биомассы; способ получения экологически чистого, полностью бессернистого синтетического жидкого топлива в одну стадию; возможность гибкого управления составом получаемого топлива и возможность его производства на базе обычных заводов химического машиностроения. HiT GTL также предполагает уменьшение размеров реактора в 3–3,5 раза при равной производительности; снижение капитальных вложений на производительность 1 млн. т/год с 1000–2000 млн. долл. до 300–350 млн. долл. и снижение себестоимости синтетического жидкого топлива с 20–30 долл./баррель до 10–12 долл./баррель.

Так что теперь обновленная технология вполне конкурентоспособна.

содержания ароматики в моторных топливах. Кроме того, вся эта цепочка в сумме обходится не дешевле процесса Фишера–Тропша, а типичные осложнения процессов дегидратации (интенсивное зауглероживание катализатора), еще поднимают цену. Неудивительно, что компания «Mobil» в скором времени закрыла это производство бензина.

Тем не менее в некоторых лабораториях продолжают совершенствовать процесс «Mobil», пытаясь снизить содержание ароматики в продукте. Недавно компания «Lurgi» объявила о создании усложненного варианта этой технологии, в котором метанол дегидратируют в легкие олефины (в основном этилен), а затем, после олигомеризации, получают линейные альфа-олефины без всяких ароматических углеводородов. В литературе можно встретить и другие, куда более экзотические предложения обойти процесс Фишера–Тропша.

GTL и будущее

Революционный шаг удалось сделать нашему коллективу в Объединенном Центре исследований и разработок (ООО «ЮРД-Центр») в Москве. Мы предложили комплексное решение, которое назвали High-Throughput GTL (или HiT GTL). Оно кардинально снижает стоимость получения синтетического топлива, причем сохраняется качество продукта, не уменьшается надежность процесса, а технологическая цепочка остается той же. Производительность HiT GTL — 330–360 кг продукта на 1 м³ реакторного объема в час, то есть втрое выше показателя технологии от признанных мировых лидеров. Технология полностью готова к применению в промышленном масштабе.

Такой замечательный результат получился благодаря сочетанию теоретических методов и практических экспериментов. Мы внимательно изучили границы стабильности процесса методами математического моделирования и реальными испытаниями. Группе математического моделирования пришлось решать сложнейшую задачу тепломассопереноса внутри гранулы катализатора, на границе гранулы с потоком, а еще и на стенке реактора. Удалось понять, от чего зависит тепловая устойчи-

