

## Полноциклового пилотный комплекс переработки природного и попутного нефтяного газов в синтетическую нефть

*И.Н. Зубков, А.Н. Салиев, В.Н. Соромотин, Э.С. Якуба, Р.Е. Яковенко*

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск*

**Аннотация:** Разработан полноциклового пилотный комплекс конверсии природных и попутных нефтяных газов в синтетические углеводороды по методу Фишера-Тропша, включающий все основные стадии технологии GTL. Проведены экспериментальные исследования по синтезу моторных топлив из «модельного» состава газа. Наличие стадии предриформинга обусловлено необходимостью удаления углеводородов  $C_{2+}$ , приводящих к дезактивации катализатора конверсии. Показано, что получаемый синтез-газ на стадии конверсии может быть использован в синтезе углеводородов по методу Фишера-Тропша. Разработанный композитный катализатор позволяет осуществить одnoreакторное получение высококачественных моторных топлив, объединив стадии синтеза углеводородов из CO и  $H_2$ , их гидрокрекинга и гидроизомеризации.

**Ключевые слова:** попутный нефтяной газ, технология GTL, синтез Фишера-Тропша, синтетические жидкие углеводороды.

В настоящее время крайне актуальна проблема рационального использования попутного нефтяного газа (ПНГ), так как его сжигаемые объемы, по разным оценкам международных экспертных агентств, на факельных установках достигают 20-50 млрд.  $m^3$ /год [1, 2]. В соответствии с постановлением РФ от 8 ноября 2012 г. № 1148 степень переработки ПНГ должна быть не менее 95 %. Основной задачей развития газовой промышленности является создание технологий, обеспечивающих глубокую переработку добываемых газов, позволяющих получать из него продукцию с высокой добавленной стоимостью. Технология GTL (Gas to Liquids – «газ в жидкость») позволяет перерабатывать ПНГ в синтетические жидкие топлива (СЖТ), аналогичные минеральной нефти.

Этот способ переработки ПНГ дает возможность получать широкий набор продуктов: олефины, масла, синтетическое бензиновое и дизельное топливо. Последние могут использоваться непосредственно на месторождении [3, 4].

В основу реализованных технологий получения СЖТ положена трёхстадийная схема: 1 – получение синтез-газа; 2 – синтез длинноцепочечных углеводородов из CO и H<sub>2</sub> по методу Фишера-Тропша; 3 – гидрооблагораживание продуктов. Современные исследования направлены на сокращение технологически стадий, получение продуктов заданного фракционного и группового состава [5]. Это возможно при использовании бифункциональных (композитных, гибридных) каталитических систем, позволяющих объединить стадии синтеза Фишера-Тропша (ФТ) и гидрооблагораживания [6 – 8].

Для отработки технологии одnoreакторного получения высококачественных моторных топлив на основе бифункционального катализатора в НИИ «Нанотехнологии и новые материалы» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова создан полноцикловой пилотный комплекс (ППК) конверсии природных и попутных нефтяных газов в синтетические углеводороды по методу ФТ (рис. 1).

Комплекс включает все основные стадии технологии GTL: очистку исходного газа от сернистых соединений, предриформинг, основной риформинг, охлаждение и осушку синтез-газа, синтез углеводородов по методу Фишера-Тропша, разделение газообразных, жидких и твёрдых продуктов.

ППК предназначен для проведения длительных испытаний, исследований взаимовлияния основных стадий процесса, отработки технологических режимов, получения исходных данных для проектирования промышленных установок.

Одной из проблем переработки ПНГ в синтез-газ являются углеводороды C<sub>2+</sub> в его составе, которые приводят к дезактивации катализатора риформинга [3]. Решение этой проблемы возможно путем предварительного проведения низкотемпературной паровой конверсии

---

углеводородов  $C_{2+}$  при температуре 300-500 °С (стадия предриформинга). Такой вариант переработки ПНГ исключает вероятность зауглероживания катализатора риформинга, а образующийся на стадии предриформинга диоксид углерода является дополнительным окислителем на стадии риформинга.



Рис. 1. – Полноциклового пилотный комплекс конверсии природных и попутных нефтяных газов в синтетические углеводороды по методу Фишера-Тропша

Синтез ФТ является определяющей частью технологии GTL, позволяющей получать высококачественные моторные топлива. Они обладают высокими экологическими и эксплуатационными свойствами, содержат минимальное количество соединений серы, азота и ароматических углеводородов [9, 10]. Синтез ФТ сильно экзотермический процесс. Для отвода тепла реакции на этой стадии разработан трубчатый реактор, в котором тепло реакции отводится за счет фазового перехода воды в пар в межтрубном пространстве реактора [11, 12]. В ППК применяется

однотрубный реактор с длиной каталитической зоны 2000 мм. Для интенсификации теплообмена и увеличения производительности катализатора используется циркуляция газа. Это позволяет вести процесс синтеза ФТ в квазиизотермическом режиме при высоких объемных скоростях газа (до 3000 ч<sup>-1</sup>). Производительность пилотного комплекса по синтетическим углеводородам – 1,5 л/сутки, максимальное рабочее давление – 6,0 МПа.

В данной работе представлены экспериментальные исследования процесса конверсии «модельного» состава ПНГ в синтетические углеводороды топливных фракций. Для проведения эксперимента использован «модельный» газ следующего состава, % об.: CH<sub>4</sub> – 4,4; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 12,2; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 67,2; n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 13,8; n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> – 0,5; CO<sub>2</sub> – 1,8; H<sub>2</sub>S – 0,1.

Для удаления сернистых соединений из газа использовали цинковый поглотитель марки НИАП-02-02 при объемной скорости газа (ОСГ) 600 ч<sup>-1</sup> и температуре 400°C. На стадии предриформинга применяли никелевый катализатор производства ООО «НИАП-Катализатор», а для основного риформинга – катализатор НИАП-03-01Ш.

На стадии предриформинга было исследовано влияние ОСГ на основные показатели процесса при T=500 °C, P=0,1 МПа и соотношении пар/газ=5. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние объёмной скорости газа на состав конвертируемого газа на стадии предриформинга

ОСГ, ч <sup>-1</sup>	Состав газа, % об.					Конверсия углеводородов C <sub>2+</sub> , %
	C <sub>2+</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
250	0,0	31,0	2,6	45,6	20,8	100,0
650	0,1	29,1	2,4	46,6	21,9	99,5
950	0,1	28,6	2,5	49,0	19,8	99,1

Во всем исследованном интервале ОСГ наблюдается высокая степень конверсии гомологов метана, вплоть до полного их превращения в метан при ОСГ 250 ч<sup>-1</sup>. Большое количество водорода в получаемом газе свидетельствует о протекании конверсии метана при данной температуре.

В дальнейшем состав газа, полученный при ОСГ 950 ч<sup>-1</sup>, из реактора предриформинга направлялся на стадию основного риформинга (T=800 °С; ОСГ 1000 ч<sup>-1</sup>, P=2,0 МПа). Состав синтез-газа на выходе из реактора риформинга представлен в таблице 2.

Таблица 2

Состав конвертируемого газа, получаемого на стадии риформинга

ОСГ, ч <sup>-1</sup>	Состав газа, % об.				Степень превращения CH <sub>4</sub> , %
	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	
1000	1,2	25,6	69,9	3,3	93,5

Полученный синтез-газ состоит на 95,5 % из смеси H<sub>2</sub> и CO (H<sub>2</sub>/CO=2,7), что дало возможность использовать его в процессе синтеза ФТ. Использование стадии предриформинга позволило стабилизировать работу катализатора риформинга и конвертировать почти все углеводороды C<sub>2+</sub>.

Для получения топливных фракций на стадии синтеза углеводородов был выбран композитный катализатор [Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>]/ZSM-5, методика приготовления которого описана в работе [13].

Синтез ФТ осуществляли при ОСГ 1500 ч<sup>-1</sup>, давлении 2,0 МПа и температуре 240 °С. Результаты исследований представлены в таблице 3.

Таблица 3

Каталитические характеристики композитного катализатора

X <sub>CO</sub> , %	Селективность, %				G <sub>C5+</sub> , кг/(м <sup>3</sup> ·ч)
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	C <sub>5+</sub>	CO <sub>2</sub>	
88,1	16,2	9,2	72,7	1,9	180,0

Синтез ФТ проводили в условиях, близких к изотермическим. Для этого использовали циркуляцию газа (кратность циркуляции ≈ 50), при этом

градиент температуры по слою катализатора не превышал 5 °С. Селективность, в отношении углеводородов C<sub>5+</sub>, составила 72,7 %, а достигнутая производительность – 180кг/(м<sup>3</sup>·ч).

Состав полученных продуктов и их молекулярно-массовое распределение представлены в таблице 4 и на рис. 2.

Таблица 4

Групповой состав топливных фракций

Углеводороды	Содержание, % мас.		
	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>
<i>n</i> -алканы	11,3	22,5	5,5
<i>изо</i> -алканы	1,2	0,9	0,2
<i>n</i> -алкены	21,3	1,5	0,0
<i>изо</i> -алкены	34,4	1,2	0,0
<b>Сумма</b>	<b>68,2</b>	<b>26,1</b>	<b>5,7</b>

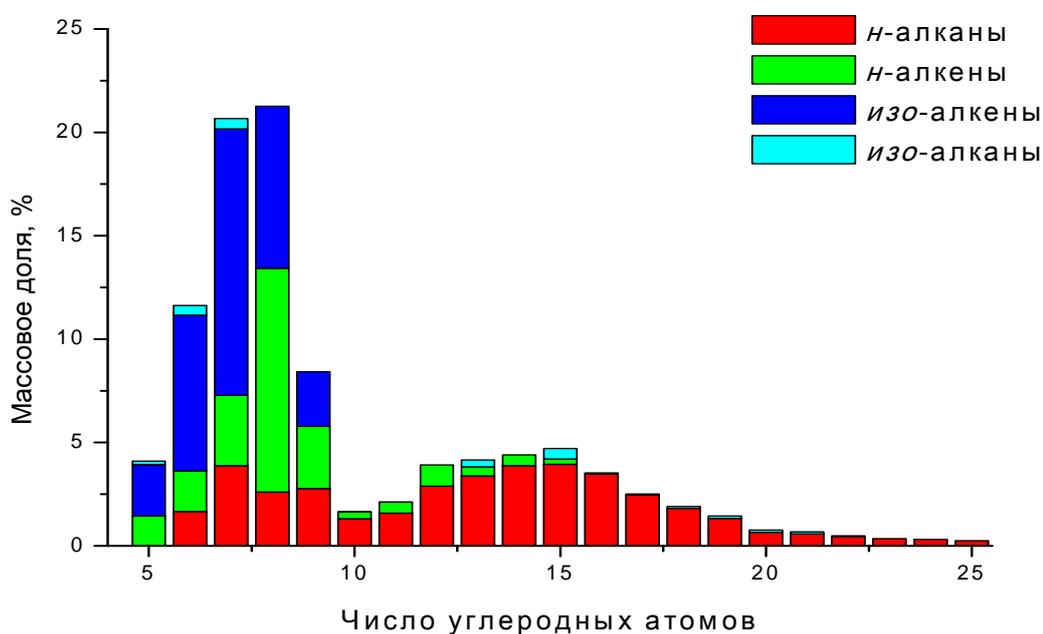


Рис.2. – Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза ФТ

Полученные СЖТ на 94 % состоят из бензиновой и дизельной фракций, содержание которых составляет 68 и 26 % соответственно. Стоит отметить, что состав углеводородов бензиновой фракции более чем на 50 % из состоит

алкенов разветвленного типа, что, по-видимому, обусловлено использованием циркуляции газа. Дизельная фракция включает 85% *n*-алканов, что обеспечивает высокое цетановое число моторному топливу.

Разработанный полноциклового комплекс и проведенные на нем испытания конверсии ПНГ модельного состава показали принципиальную возможность применения технологии GTL для его утилизации. Использование отечественных катализаторов на стадии предриформинга, риформинга и синтеза ФТ позволяет осуществить одnoreакторное получение легкой синтетической нефти и высококачественных моторных топлив на её основе.

*Авторы выражают благодарность ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» в лице А.В. Дульнева за предоставленные образцы катализаторов предриформинга и риформинга.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ).*

### **Литература**

1. David A. Wood, Chikezie N., Brian F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2012. Vol. 9. pp. 196-208.
2. Khodakov A., Chu W., Fongarland P. Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels// Chem. Rev. 2007. Vol.107. pp. 1692-1744.
3. Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Шурыгин Д.Н., Савостьянов А.П. Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 4. Утилизация попутного нефтяного газа методом GTL // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. 2014. № 5 С. 77-83.

4. Лapidус А.Л. Газохимия: Учебное пособие / Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. М.: – ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. 450 с.

5. Хасин А.А. Обзор известных технологий получения синтетических жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша // Газохимия. 2008. №2. С.28-36.

6. Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L. Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the activities of CoRu/ZSM-5 Fischer–Tropsch synthesis catalysts // Catal. Sci. Technol. 2015. V.5. pp. 2821-2828.

7. Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Жукова Е.А., Мордкович В.З., Булычев Б.М. Фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. №10. С. 2371-2376.

8. Hanaoka T., Miyazawa T., Shimura K., Hirata S. Jet fuel synthesis from Fischer–Tropsch product under mild hydrocracking conditions using Pt-loaded catalysts // Chemical Engineering Journal. 2015. V. 263. pp. 178-185.

9. Елисеев О.Л. Технологии «газ в жидкость» // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 6. С. 53-62.

10. Кривенцева Е.В., Грязнов К.О., Хатькова Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З. Влияние типа цеолита как компонента композитного кобальтового катализатора на состав продуктов синтеза Фишера–Тропша // Вестник МИТХТ. 2016. Т. 8, № 6 С. 9-16.

11. Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П. Исследование процесса теплопередачи в трубчатом реакторе в условиях интенсивного синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> // Инженерный вестник Дона, 2015, №4 URL: [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_14\\_Yakovenko.pdf\\_2983fc7ae6.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_14_Yakovenko.pdf_2983fc7ae6.pdf)

12. Ладоша Е.Н. Имитация рабочего процесса поршневых двигателей на основе моделей химических реакций, турбулентности и теплообмена //



Инженерный вестник Дона, 208, №2 URL:  
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2008/78

13. Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Салиев А.Н., Зубков И.Н., Митченко С.А. Переработка углей и природных органических веществ в синтетические углеводороды. Часть 5. Композитный катализатор для получения моторных топлив из СО и Н<sub>2</sub> по методу Фишера-Тропша // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2016. № 3. С. 92-99.

### References

1. David A. Wood, Chikezie N., Brian F. Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2012. Vol. 9. pp. 196-208.
2. Khodakov A., Chu W., Chem. Rev. 2007. Vol.107. pp. 1692-1744.
3. Yakovenko R.E., Narochnyj G.B., Surygin D.N., Savost'yanov A.P. Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. 2014. № 5. pp. 77-83.
4. Lapidus A.L. Gazohimiya: Uchebnoe posobie [Gas Chemistry: Textbook]. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. M.: CentrLitNefteGaz, 2008. 450 pp.
5. Hasin A.A. Gazohimiya. 2008. №2. pp. 28-36.
6. Yao M., Yao N., Liu B., Li S., Xu L. Catal. Sci. Technol. 2015. V.5. pp. 2821-2828.
7. Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z., Bulychev B.M. Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya. 2015. №10. pp. 2371-2376.
8. Hanaoka T., Miyazawa T., Shimura K., Hirata S. Chemical Engineering Journal. 2015. V. 263. pp. 178-185.
9. Eliseev O.L. Ros. Chem. Well. (Mendeleev J. Roth. Chem. Of the Society.), 2008, V. LII, № 6. pp. 53-62.
10. Krivenceva E.V., Gryaznov K.O., Hat'kova E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z. Vestnik MITHT. 2016. V. 8, № 6 P. 9-16.



11. Narochny j G.B., Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2015, №4. URL: [ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_14\\_Yakovenko.pdf\\_2983fc7ae6.pdf](http://ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_14_Yakovenko.pdf_2983fc7ae6.pdf)
12. Ladosha E.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2008, №2 URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2008/78](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2008/78)
13. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyj G.B., Saliev A.N., Zubkov I.N., Mitchenko S.A. Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tekhnicheskie nauki. 2016. № 3. pp. 92-99.