

УДК 547.211:524.943

**ПРОМЫШЛЕННЫЙ ВАРИАНТ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ТОПЛИВ  
В ПРОЦЕССЕ ФИШЕРА–ТРОПША  
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПИЛЛАР-ГЛИНАХ**

**INDUSTRIAL OPTION FOR THE REALIZATION OF PRODUCING  
SYNTHETIC FUELS TECHNOLOGY IN THE FISHER-TROPSH  
PROCESS ON MODIFIED PILLAR CLAYS**

**Каримова А. Р., Давлетшин А. Р., Мурзабекова А. Б., Гаекулова Г. К.,  
Хабибуллин А. М., Фарухшин Р. С., Утямишева Э. А.**

**ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», г. Уфа, Российская Федерация**

**A. R. Karimova, A. R. Davletshin, A. B. Murzabekova, G. K. Gaetkulova,  
A. M. Khabibullin, R. S. Farukhshin, E.A. Utyamisheva**

**FSBEI HE «Ufa State Petroleum Technological University»,  
Ufa, Russian Federation**

**Аннотация.** В данной работе приведен анализ развития промышленных технологий синтеза Фишера-Тропша, начиная с 1940-х годов, фирмы Rurchemie (при нормальном давлении), технологии Hydrocol-1 фирмы KelloggSynthol (процесс с кипящим слоем катализатора), Arge, Sasol 1, Sasol 2, Sasol 3 (циркулирующий псевдооживленный слой катализатора), Mossgas, Shell, OryxGTL, а также PearlGTL (крупнейший в мире завод по производству синтетического жидкого топлива).

Определено, что существующие технологии многостадийны, т.е. синтезом Фишера-Тропша получают сначала длинноцепные линейные

алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации для получения алканов изо-строения.

Авторами разработана технология получения изо-парафинов в синтезе Фишера-Тропша с использованием бифункционального катализатора на основе монтмориллонита, интеркалированного поливалентным катионом циркония, пропитанного нитратом кобальта и промотированного органометаллсилоксаном – рутенийцирконофенилсилоксаном, а также предложено промышленное оформление процесса с его использованием.

**Abstract.** In this paper we analyze the development of industrial Fischer-Tropsch synthesis technologies, starting from the 1940s, Rurchemie (under normal pressure), Hydrocol-1 technology, KelloggSynthol (boiling bed process), Arge, Sasol 1, Sasol 2 , Sasol 3 (circulating fluidized catalyst bed), Moss gas, Shell, Oryx GTL, and Pearl GTL (the world's largest synthetic liquid fuel plant).

It is determined that the existing technologies are multi-stage, i.e. Fischer-Tropsch synthesis, first long chain linear alkanes are obtained, which are further subjected to hydrocracking and hydroisomerization reactions to produce alkanes of isostructure.

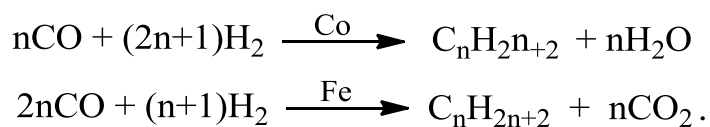
The authors developed a technology for the preparation of iso-paraffins in the Fischer-Tropsch synthesis using a bifunctional montmorillonite-based catalyst, intercalated with a polyvalent cation of zirconium impregnated with cobalt nitrate and promoted by organometallsiloxane-ruthenicironiumphenylsiloxane, as well as an industrial design of the process with its use.

**Ключевые слова:** синтез Фишера-Тропша, бифункциональный катализатор, алканы изо-строения, GTL.

**Key words:** Fischer-Tropsch synthesis, bifunctional catalyst, iso-alkane, GTL technology.

В связи с ростом потребления моторных топлив, все большую актуальность приобретают альтернативные процессы переработки природного, попутного нефтяного и нефтезаводского газов в жидкие углеводороды, в частности на основе синтеза Фишера-Тропша.

Синтез Фишера-Тропша был открыт в 1920 г. Ф. Фишером и Г. Тропшем. При использовании кобальта в качестве катализатора реакция идет с образованием воды, если же использовать железо – то с образованием диоксида углерода:



В промышленности синтезом Фишера-Тропша получают линейные длинноцепные алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации и целью получения изо-алканов – высокооктановых компонентов моторных топлив. Прямой синтез изо-парафинов возможен при использовании бифункциональных катализаторов.

Синтез Фишера-Тропша получил распространение в разных странах мира. В Германии в 1940-х годах фирмой Ruhrchemie был запущен ряд установок синтеза Фишера-Тропша при атмосферном и повышенном давлении. На этих установках производилось около 600 тыс. т/г жидких топлив. Катализаторами процесса являлись Ni, Co [1].

На рисунке 1 приведена *принципиальная схема процесса Фишера-Тропша при нормальном давлении* [2].

Очищенный от примесей синтез-газ [3, 4] подавался в реакторы. По конструкции реактор представляет собой трубы и теплообменные пластины. В межтрубное пространство загружен катализатор. Температура процесса составляла 170-200 °С, давление – 30 кПа [5]. Газы после реактора охлаждались в конденсаторах, очищались активированным углем, далее десорбировались с получением бензиновой фракции [2].

В 1951 г. в городе Браунсвилл фирмой Carthage Hydrocol Co была пущена установка синтеза Фишера-Тропша, но уже в 1957 г. была закрыта по экономическим причинам [6].

Еще одним реализованным процессом был процесс Hydrocol-1 [6]. В качестве сырья использовался природный газ, который окисляли в синтез-газ. Отличительной особенностью процесса было то, что природный газ не подвергали очистке от серы – дезактивированный катализатор регенерировали потоком пара. Процесс вели при температуре 300-350 °С и давлении 2,8-4,5 МПа [1, 7]. Принципиальная схема синтеза Фишера-Тропша по технологии Hydrocol-1 представлена на рисунке 2.

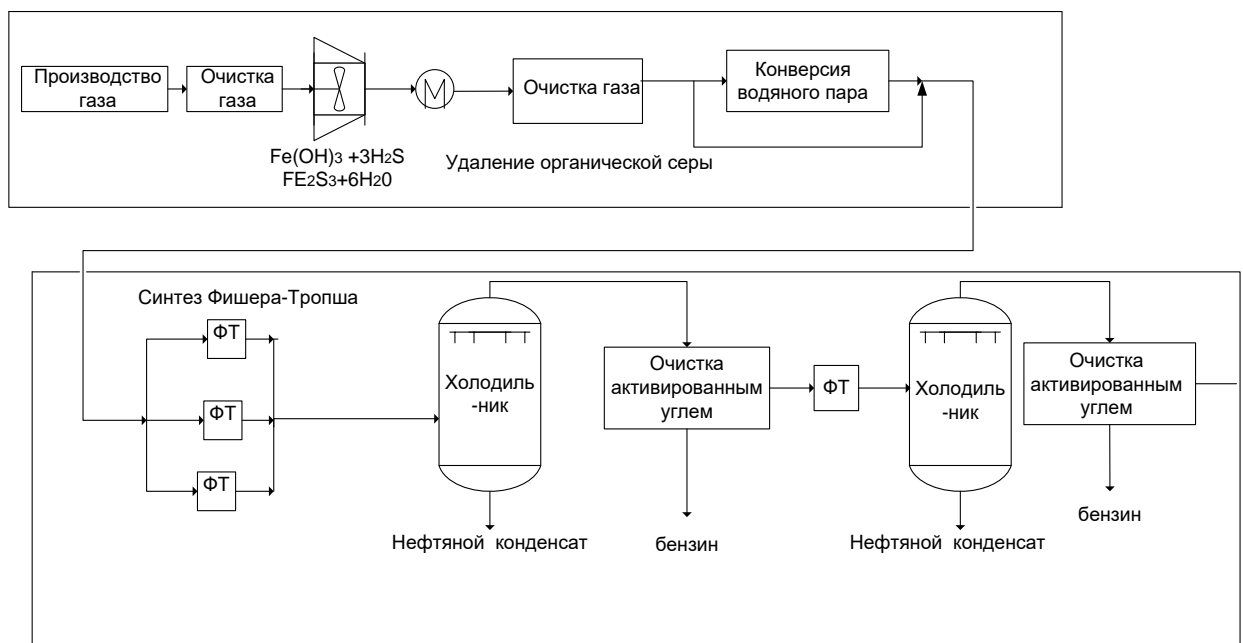


Рисунок 1. Принципиальная схема процесса Фишера-Тропша при нормальном давлении

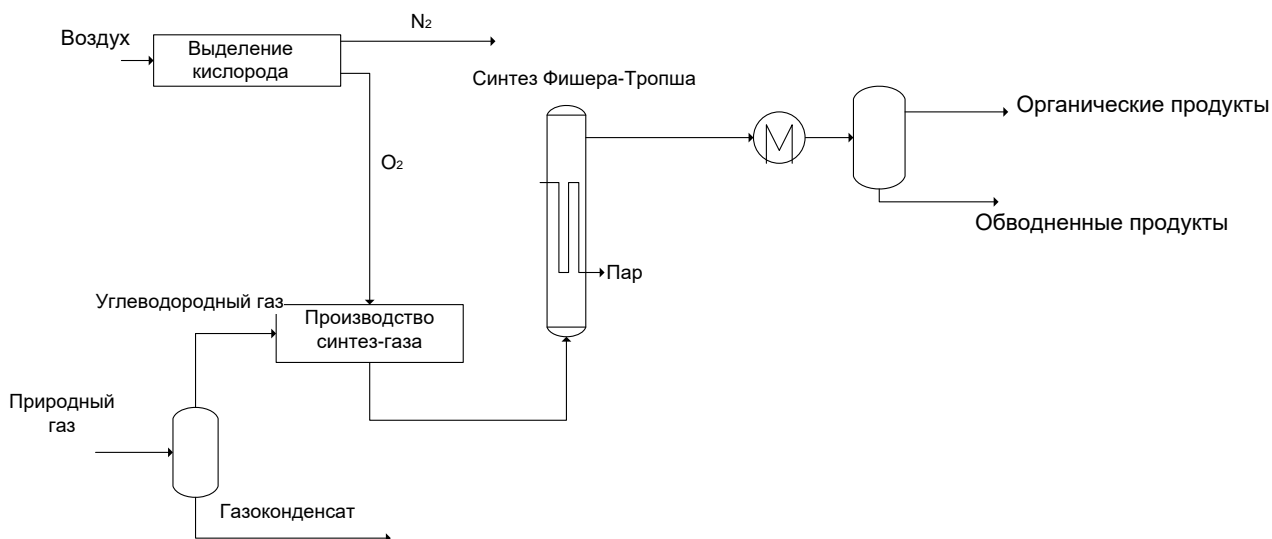


Рисунок 2. Схема синтеза Фишера-Тропша по технологии Hydrocol-1

Новым этапом в развитии синтеза Фишера-Тропша стал процесс фирмы Kellogg Synthol, который проводили при давлении 1,9 МПа и температуре 300-350 °С [8]. Особенностью было то, что процесс вели в кипящем слое катализатора [9, 10].

Фирмой Arge использовался железный катализатор, температура процесса составляла 200-230 °С, давление – 2,5 МПа [11].

Завод Sasol 1 состоял из нескольких комбинированных установок: блока компании Kellogg, блока Arge, а также ряда химических установок.

В 1980-х годах были построены установки Sasol 2 и Sasol 3 (рисунок 3) с модернизированными конструкциями реакторов с циркулирующим псевдоожиженным слоем катализатора, давление составляло 2,5 МПа.

Оба завода состояли из четырех установок: переработки смол, переработки нефти, переработки газового конденсата и ряда химических установок.

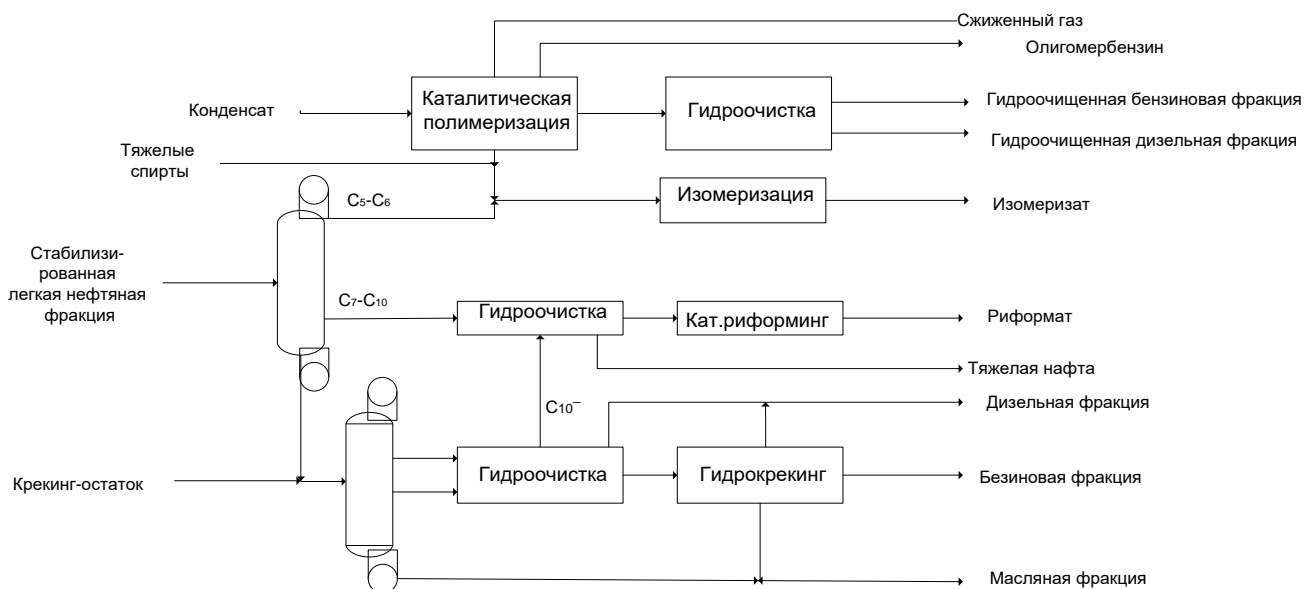


Рисунок 3. Схема заводов Sasol 2 и Sasol 3

Следующим шагом в развитии технологии синтеза Фишера-Тропша являлась технология фирмы Mossgas. Принципиальное отличие данной технологии от предыдущих заключалось в использовании сжиженного природного газа [12].

В 1973 г. фирма Shell также занялась исследованиями синтеза Фишера-Тропша и построила первый завод в Бинтулу (рисунок 4).

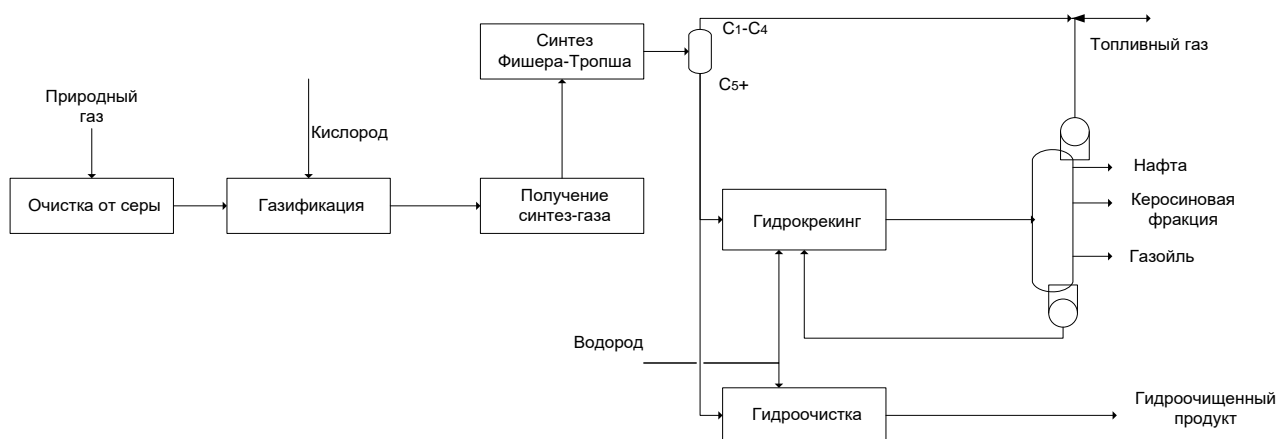


Рисунок 4. Принципиальная схема технологии фирмы Shell

В 2006 г. был построен завод Oryx GTL, его технология была основана на Sasol, применяемый катализатор  $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$  обладал долгим сроком службы [13]. Температура процесса 200-230 °С, давление 2,5 МПа.

В 2011 г. был построен еще завод, получивший название Pearl GTL. Он является крупнейшим в мире заводом по производству синтетического топлива из газа. Суточная производительность составляет 140 тыс. баррелей синтетического жидкого топлива.

На всех вышеперечисленных установках методом Фишера-Тропша получают длинноцепные линейные алканы, которые далее подвергают реакциям гидрокрекинга и гидроизомеризации с получением углеводородов изо-строения, являющихся высокооктановыми компонентами моторных топлив.

Авторами предложена технология процесса с применением бифункционального катализатора, что позволяет проведение синтеза Фишера-Тропша с получением топливных углеводородов изостроения в одну стадию.

Катализатор получен интеркалированием исходного монтмориллонита, пропиткой нитратом кобальта и промотированием органометаллсилоксаном – рутенийцирконофенилсилоксаном [14].

Для промышленной реализации технологии разработана и предлагается следующая *технологическая схема* (рисунок 5).

*Осушенный природный газ* поступает в теплообменник Т-1, где идет нагрев с образованием влажного пара за счет тепла отходящих газов, и смешивается с водяным паром после теплообменника Т-2. Полученная смесь с температурой 350-450 °С подается на подогрев в теплообменник Т-3. Нагретая за счет тепла дымовых газов до 500-800 °С, парогазовая смесь поступает в реакционные трубы печи П-1, где на никелевом катализаторе при температуре 780-850 °С и давлении 2-2,5 МПа протекает реакция конверсии природного газа с водяным паром с образованием синтез-газа.

*Дымовые газы* последовательно проходят теплообменники Т-1 – Т-3 и выбрасываются в атмосферу на высоту, обеспечивающую рассеивание вредных выбросов до предельно-допустимых значений.

*Реакционная смесь* из печи П-1 поступает в котел-утилизатор КУ-1, где за счет охлаждения газа с 780-850 °С до 300-380 °С вырабатывается насыщенный водяной пар с давлением 2-2,5 МПа, который из сепаратора С-1, соединенного с котлом-утилизатором КУ-1, подается в пароперегреватель теплообменника Т-2.

*После охлаждения в теплообменнике Т-4 синтез-газ поступает в сепаратор С-2*, где от него отделяется непрореагировавшая вода, которая возвращается в сепаратор С-1.

*Осушенный синтез-газ* поступает в теплообменник Т-5, где нагревается продуктами реакции синтеза жидких углеводородов. Далее синтез-газ поступает в реактор Р-1. На полках реактора Р-1 размещается катализатор, использование которого определяет параметры процесса синтеза. Регулирование температуры в зоне катализа реактора Р-1 осуществляется автоматической подачей холодной смеси синтез-газа по байпасным линиям. Кроме того, предусмотрено регулирование температурного режима на полках реактора Р-1 за счет встроенных в зону реакции теплообменных конструкций, отвод тепла осуществляется за счет нагрева исходной подготовленной воды.

*Реакционная смесь* из реактора Р-1 поступает в теплообменник Т-6, охлаждается, поступает в сепаратор С-3, где от нее отделяется фракция  $C_3-C_{16+}$ , далее направляемая в колонну стабилизации К-1. Газовая фаза из сепаратора

С-3 охлаждается в теплообменнике Т-7 и поступает в сепаратор С-4. В сепараторе С-4 отделяются остатки фракции  $C_3-C_{16+}$ , которые направляются в поток осушенного природного газа в качестве сырья в печь П-1.

*Газы  $C_1-C_2$*  из сепаратора С-4 отводятся в топливную сеть.



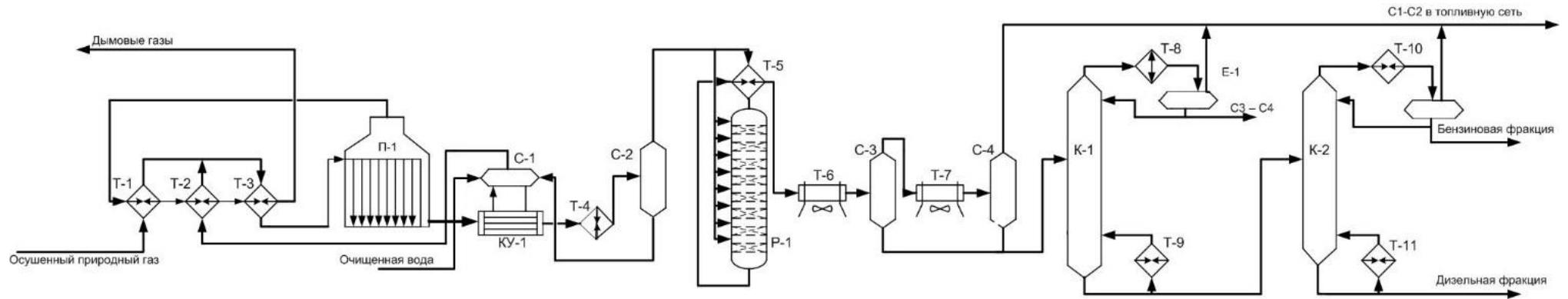
*Смесь*  $C_3-C_{16+}$  из сепаратора С-3 поступает в зону питания колонны К-1. В колонне К-1 проходит отделение сжиженных углеводородных газов (СУГ) ( $C_3-C_4$ ) от  $C_5-C_{16+}$ . Дистиллят колонны К-1 охлаждается в теплообменнике Т-8 и поступает в рефлюксную емкость Е-1. Балансовое количество отводится в поток сырья в печь П-1 (на схеме не указано).

*Кубовый продукт* колонны К-1 нагревается в теплообменнике Т-9, частично подается на орошение и уходит в колонну К-2. В колонне К-2 происходит разделение на фракции  $C_5-C_{12}$  и  $C_{12}-C_{16+}$ .

Предлагаемое технологическое оформление сочетает классические и передовые технические решения и позволяет интегрировать установку как в существующие газохимические комплексы, так и использовать при проектировании нового строительства.

## **Вывод**

Таким образом, к настоящему времени получение синтетических жидких топлив с использованием синтеза Фишера-Тропша сложилось в достаточно самостоятельную отрасль, включающую проверенные временем промышленные процессы с широким ассортиментом химической продукции и компонентов моторных топлив со стабильно высоким спросом на мировом рынке. Кроме того, быстрое истощение природных ресурсов и необходимость их рационального использования становятся синтез Фишера-Тропша вновь одним из приоритетных направлений развития современной нефтегазохимической промышленности.



К-1, К-2 – ректификационные колонны; П-1 – печь риформинга;  
 Р-1 – реактор; Т-1 - Т-11 – теплообменники;  
 Е-1, Е-2 – рефлюксные емкости; С-1 - С-4 – сепараторы;  
 КУ-1 – котел-утилизатор

Рисунок 5. Принципиальная технологическая схема синтеза Фишера-Тропша

## Список используемых источников

1. Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> на кобальтовых катализаторах // Российский химический журнал. 2000. № 1. С. 43-56.
2. Ушева Н.В., Левашова А.И., Мойзес О.Е., Федяева И.М., Кравцов А.В. Моделирование технологических режимов синтеза Фишера-Тропша // Известия Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 7. С. 93.
3. Пат. 2377057 РФ МПК В 01 D 53/52. Установка для очистки газа от сероводорода / Р.З. Сахабутдинов, Р.Р. Ибатуллин, Р.М. Гарифуллин, А.Н. Шаталов, Ш.Р. Моекель, З. Штейнгольц 2008135590/15, заявл. 02.09.2008; опубл. 27.12.2009. Бюл. 36.
4. Сливинский Е.В., Войцеховский Ю.П. Развитие представления о механизме синтеза Фишера-Тропша // Успехи химии. 1989. С. 94.
5. Games G. Speight. Synthetic Fuels Handbook . USA: The McGraw-Hill Companies Inc., 2008. 421 p.
6. Калечица И.В. Химические вещества из угля: Пер. с нем. М.: Химия, 1980. 616 с.
7. Asinger F. Paraffins Chemistry and Technology. Pergamon: Oxford, 1968. 896 p.
8. Elliot T.Q., Goddin C.S., Pace B.S. Chemicals from Hydrocarbon Synthesis // Chem. Eng. Progress. 1949. No. 45. P. 532-539.
9. Ryan P. The Synthol process // Oil Gas J. 1945. Vol. 43, No. 47. P. 264-271.
10. Hoogendorn J.C., Salomon J.M. Sasol: World's Largest Oil-from-Coal Plant // III British Chem. Eng. 1957. July. P. 368-373.
11. Hoogendoorn J.C. New Applications of the Fisher-Tropsch Process // Clean Fuels Coal Symp. 2nd Ed. Chicago: Inst. Gas Technol., 1975. P. 343-358.

12. Hoogendoorn J.C. Producing Automotive Fuels from Coal in South Africa // *Hydrocarbon Process.* 1982. Vol. 61, No. 5. P. 34-48.

13. Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C. Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis from a Sasol Perspective // *Appl. Catal. A.* 1999. Vol. 186. P. 13-26.

14. Каримова А.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Мурзабекова А.Б. Суперкислотные катализаторы на основе кислотного активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша // *Нефтегазохимия.* 2017. № 3. С. 52-55.

### References

1. Lapidus A.L., Krylova A.Yu. O mekhanizme obrazovaniya zhidkikh uglevodorodov iz SO i N<sub>2</sub> na kobal'tovykh katalizatorakh [On the Mechanism of Formation of Liquid Hydrocarbons from CO and H<sub>2</sub> on Cobalt Catalysts]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal – Russian Chemical Journal*, 2000, No. 1, pp. 43-56. [in Russian].

2. Usheva N.V., Levashova A.I., Moizes O.E., Fedyaeva I.M., Kravtsov A.V. Modelirovanie tekhnologicheskikh rezhimov sinteza Fishera-Tropsha [Modeling of Technological Regimes of Fischer-Tropsch Synthesis]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta – Bulletin of Tomsk Polytechnic University*, 2004, Vol. 307, No. 7, pp. 93. [in Russian].

3. Sakhabutdinov R.Z., Ibatullin R.R., Garifullin R.M., Shatalov A.N., Moekel' Sh.R., Shteingol'ts Z. *Ustanovka dlya ochistki gaza ot serovodoroda* [Installation for Cleaning Gas from Hydrogen Sulphide]. Patent RF, No. 2377057, 2009. [in Russian].

4. Slivinskii E.V., Voitsekhovskii Yu.P. Razvitie predstavleniya o mekhanizme sinteza Fishera-Tropsha [Development of the Concept of the Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism]. *Uspekhi khimii – Achievements of Chemistry*, 1989, pp. 94. [in Russian].

5. Games G. *Speight. Synthetic Fuels Handbook*. USA, The McGraw-Hill Companies Inc., 2008. 421 p.
6. Kalechitsa I.V. *Khimicheskie veshchestva iz uglya: Per. s nem.* [Chemicals of Coal: Transl. from Germ.]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 616 p. [in Russian].
7. Asinger F. *Paraffins Chemistry and Technology*. Pergamon, Oxford, 1968. 896 p.
8. Elliot T.Q., Goddin C.S., Pace B.S. Chemicals from Hydrocarbon Synthesis. *Chem. Eng. Progress*, 1949, No. 45. P. 532-539.
9. Ryan P. The Synthol Process. *Oil Gas J.*, 1945, Vol. 43, No. 47, pp. 264-271.
10. Hoogendorn J.C., Salomon J.M. Sasol: World's Largest Oil-from-Coal Plant. *III British Chem. Eng.*, 1957, July, pp. 368-373.
11. Hoogendoorn J.C. New Applications of the Fisher-Tropsch Process. *Clean Fuels Coal Symp.* 2nd Ed. Chicago, Inst. Gas Technol., 1975, pp. 343-358.
12. Hoogendoorn J.C. Producing Automotive Fuels from Coal in South Africa. *Hydrocarbon Process*, 1982, Vol. 61, No. 5, pp. 34-48.
13. Espinoza R.L., Steynberg A.P., Jager B., Vosloo A.C. Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis from a Sasol Perspective. *Appl. Catal. A.*, 1999, Vol. 186, pp. 13-26.
14. Karimova A.R., Davletshin A.R., Rakhimov M.N., Murzabekova A.B. Superkislotnye katalizatory na osnove kislotno aktivirovannogo montmorillonita v sinteze Fishera-Tropsha [Superacid Catalysts Based On Acid-Activated Montmorillonite IN THE Fischer-Tropsch Synthesis]. *Neftegazokhimiya – Oil and Gas Chemistry*, 2017, No. 3, pp. 52-55. [in Russian].

## Сведения об авторах

### About the authors

Каримова А. Р., преподаватель базовой кафедры «Газохимия» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. R. Karimova, Lecturer of Gas Chemistry Basic Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

e-mail: albena90@mail.ru

Давлетшин А. Р., канд. техн. наук, доцент базовой кафедры «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. R. Davletshin, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of Oil and Gas Technology Department, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Мурзабекова А. Б., магистрант гр. МТК32-16-01 ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. B. Murzabekova, Undergraduate Student of MTK32-16-01, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Гаеткулова Г. К., магистрант гр. МТС01-16-01 ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

G. K. Gaetkulova, Undergraduate Student of MTS01-16-01, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Хабибуллин А. М., магистрант гр. МТК 32-16-01 ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа, Российская Федерация

A. M. Khabibullin, Undergraduate Student of MTK 32-16-01, FSBEI HE «USPTU», Ufa, Russian Federation

Фарухшин Р. С., магистрант гр. МТК32-16-01 ФГБОУ ВО «УГНТУ»,  
г. Уфа, Российская Федерация

R. S. Farukhshin, Undergraduate Student of MTK32-16-01, FSBEI HE  
«USPTU», Ufa, Russian Federation

Утямишева Э. А., студент гр. БТБ-14-01 ФГБОУ ВО «УГНТУ», г. Уфа,  
Российская Федерация

E. A. Utyamisheva, Student of BTB-14-01 USPTU. FSBEI HE «USPTU»,  
Ufa, Russian Federation