

МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА ИЗ АЛЬТЕРНАТИВНОГО НЕФТИ СЫРЬЯ

Б. Н. КУЗНЕЦОВ

Красноярский государственный университет

THE MOTOR FUELS FROM ALTERNATIVE RAW MATERIALS

B. N. KUZNETSOV

The modern methods of liquid motor fuel production from raw organic materials as an alternative to petroleum (coal, plant biomass and syn-gas) are considered. Data on the properties and application of different alternative liquid fuels are given.

Рассмотрены современные методы получения жидких моторных топлив из альтернативного нефти органического сырья: ископаемых углей, растительной биомассы и синтез-газа. Приведены сведения о свойствах и применении различных видов альтернативных жидких топлив.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

Современные двигатели внутреннего сгорания ориентированы преимущественно на использование жидких топлив из нефти. Однако мировые запасы нефти не столь велики, как ресурсы твердого органического сырья, и весьма неравномерно распределены по различным регионам планеты. Эти обстоятельства создают предпосылки для разработки промышленных технологий получения моторных топлив из сырья ненефтяного происхождения.

На Международной конференции по энергетическим ресурсам, которая состоялась в 1979 году в Монреале (Канада), к традиционным энергетическим ресурсам углеводородов были отнесены легкие и средние нефти, природные газы и газовые конденсаты, а к нетрадиционным — тяжелые нефти и твердые битумы, а также жидкие и газообразные углеводороды, получаемые из каменных и бурых углей, битуминозных песчаников, горючих сланцев, газогидратов, торфа, растительной биомассы, промышленных, сельскохозяйственных и городских отходов.

Получаемые из нетрадиционных видов сырья жидкие и газообразные топлива для мобильных установок называют альтернативными моторными топливами. К таким установкам относятся карбюраторные автомобильные и поршневые авиационные двигатели, автотракторные, тепловозные и судовые дизели, турбовинтовые и турбореактивные двигатели авиационной техники, газотурбинные судовые установки.

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ

Целесообразность применения того или иного вида альтернативных моторных топлив определяется стоимостью и достаточными запасами соответствующих первичных ресурсов. Эти показатели могут существенно различаться для различных стран и регионов. Так, некоторые страны (Россия, Китай, США) обладают огромными запасами ископаемых углей. В странах с

тропическим климатом ежегодно производится значительное количество растительной биомассы.

Многие виды альтернативного сырья отличаются от нефтяного более низким содержанием водорода и повышенным содержанием кислорода, азота и серы (табл. 1). Поэтому в процессе их переработки в альтернативные жидкие и газообразные топлива необходимо удалять нежелательные гетероатомы, минеральную составляющую и насыщать сырье водородом. Для удаления содержащихся в топливе серы, азота и кислородсодержащих соединений используют процессы гидроочистки, которые позволяют снизить до требуемого уровня содержание в топливе гетероатомных соединений и ненасыщенных углеводородов и увеличить надежность и ресурс работы двигателя.

Использование вместо нефти твердого органического сырья (угля, сланцев, биомассы) требует применения дополнительных стадий (сушка, измельчение и фракционирование, разделение углеводородной и минеральной составляющих, отделение и утилизация шлаков), которые отсутствуют при производстве моторных топлив из нефтяного сырья.

Выделяют три группы альтернативных моторных топлив [1]:

- синтетические (искусственные) жидкие топлива, получаемые из нетрадиционного органического сырья и близкие по эксплуатационным свойствам к нефтяным топливам;
- смеси нефтяных топлив с кислородсодержащими соединениями (спирты, эфиры, водно-топливные эмульсии), которые по эксплуатационным свойствам близки к традиционным нефтяным топливам;

- топлива ненефтяного происхождения, отличающиеся по своим свойствам от традиционных (спирты, сжатый природный газ, сжиженные газы).

Использование топлив последней группы требует модификации двигателей и систем хранения топлива.

ЖИДКИЕ ТОПЛИВА ИЗ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Для производства жидких продуктов используют процессы гидрогенизации угля, пиролиза, растворения в органических растворителях, а также процессы, совмещающие получение синтез-газа из твердого сырья и его последующую переработку в метанол, бензин, дизельное топливо. Основные направления производства жидких топлив из угля рассмотрены в [2].

В промышленном масштабе производят жидкое топливо из угля путем каталитической переработки синтез-газа, получаемого газификацией угля. В ЮАР на заводах "Сасол" в настоящее время вырабатывается по данной технологии около 4,5 млн т жидких продуктов в год. Промышленность синтетических жидких топлив, основанная на процессе каталитического гидрирования угля водородом при повышенном давлении, функционировала в начале 40-х годов в Германии. В процессах пиролиза угля жидкие продукты образуются с небольшим выходом и имеют низкое качество. При использовании процессов растворения угля, технология которых отработана на опытно-промышленном уровне, также получают низкокачественные жидкие продукты, требующие значительного облагораживания для использования в качестве моторного топлива.

Таблица 1. Химический состав моторных топлив и различных видов сырья

Топливо и сырье	Элементный состав, мас. %				
	C	H	N	S	O
Автомобильный бензин	85,5–86,0	14,4–14,0	0,0–0,03	0,01	–
Дизельное топливо	85,8–87,0	14,0–12,8	0,01–0,03	0,2–1,0	–
Нефть					
легкая	84,0–87,0	14,0–12,5	0,1–1,2	0,1–4,5	0,1–2,0
тяжелая	83,0–87,0	12,0–10,0	0,3–1,2	3,0–8,0	0,5–2,0
Природные битумы	80,0–86,0	11,0–9,0	0,3–0,8	2,5–10,0	0,6–3,0
Горючие сланцы*	56,0–80,0	6,0–10,0	0,3–2,5	0,2–12,0	11,0–24,0
Уголь*					
каменный	76,0–94,0	4,0–6,0	1,5–1,8	0,5–7,0	2,0–17,5
бурый	65,0–76,0	4,0–6,8	0,1–3,0	0,3–6,3	17,0–28,0
Биомасса (древесина)	48,0–53,0	5,5–7,5	0,01–0,3	0,0–0,4	38,0–44,0
Природный газ (метан)	75,0	25,0	–	–	–

* Элементный состав в расчете на органическое вещество.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал в области каталитической деполимеризации угля в жидкие углеводородные смеси. На примере изучения реакций гидрирования органических соединений, моделирующих фрагменты структуры угля, установлено, что кислотные катализаторы ускоряют преимущественно разрыв С–С-связей, а гидрирующие катализаторы — разрыв С–О-связей. Осуществлен подбор катализаторов, обеспечивающих снижение давления водорода в процессе гидрирования угля до 10–15 МПа. Наибольший практический интерес представляют дешевые катализаторы на основе железа (например, соли железа, железосодержащие руды и концентраты). Их применение позволяет отказаться от дорогостоящей стадии извлечения катализатора из твердого шлама процесса гидрирования угля.

В качестве примера рассмотрим разработанный в Японии процесс гидрогенизации угля, основанный на применении сульфата железа в качестве катализатора. Процесс включает стадии пропитки угля водным раствором FeSO_4 , последующей сушки, перевода сульфата железа в сульфиды железа обработкой Na_2S , подготовки пасты, ее гидрогенизации и разделения продуктов в соответствии со схемой 1.

В выполненных с участием автора работах показано, что каталитическая активность железорудных катализаторов в процессе гидрогенизации угля существенно возрастает после их механохимической активации в специальных мельницах. Как следует из данных табл. 2, конверсия бурого угля возрастает в 2–4 раза в присутствии активированных руд, содержащих в качестве основных кристаллических фаз гематит, магнетит, пирит, пирротин.

Для интенсификации процессов ожижения угля используются следующие приемы:

- подбор дешевых и эффективных катализаторов гидрогенизации угля;
- активирующая обработка угля (например, их алкилирование или модификация другими реагентами);
- переработка совместно с другими видами органического сырья (уголь — нефтяные остатки, уголь — лигнин и т.п.);
- подбор органических растворителей, способных донировать углю водород;
- оптимизация режимов процесса: температурных и временных параметров достижения стационарного режима, гидродинамических условий, стадии ввода катализатора в реакционную среду;
- использование двухстадийных процессов и различных катализаторов на каждой стадии.

Показатели некоторых технологий прямого ожижения угля приведены в табл. 3.

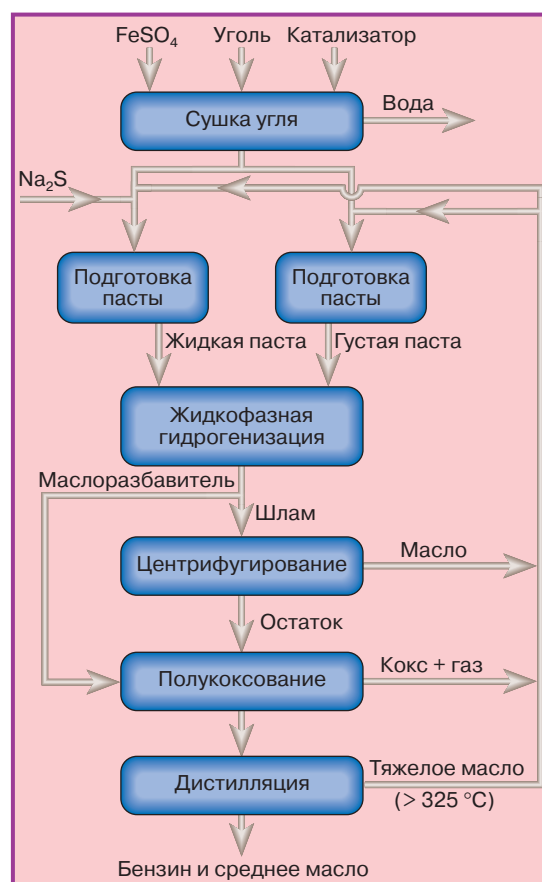


Схема 1

Таблица 2. Влияние механохимической активации на каталитические свойства рудных катализаторов в процессе гидрогенизации бурого угля при 430°C и давлении H_2 12 МПа

Катализатор*	Способ активации**	Конверсия угля, %	Выход газа, %	Выход жидких продуктов, %	
				до 180°C	>180°C
Отсутствует	—	28	11,6	6,3	38,0
Гематит	Отсутствует	45	11,4	6,5	41,5
	Активирован	92	11,0	7,1	66,8
Магнетит	Отсутствует	21	11,5	6,1	38,3
	Активирован	88	10,8	8,5	62,9
Пирротин	Отсутствует	23	11,8	10,0	29,5
	Активирован	92	12,1	10,0	67,9
Пирит	Отсутствует	34	11,5	9,8	40,8
	Активирован	91	12,4	10,1	67,1

* Содержание 1 вес. % для активированных образцов и 2 вес. % для неактивированных.

** Механохимическая обработка в смеси с элементарной серой (0,8 вес. %) в воде.

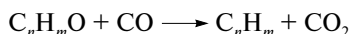
Таблица 3. Технологии прямого ожижения угля

Параметры	H-Coal	SRC	EDS	Процесс ИГИ
Производительность установки, т/ч	600	250	250	5
Температура, °C	435	425	427–450	420–440
Давление, МПа	18–20	7–14	14–18	10
Выход газов, %	25,9	14,2	21,6	~17
Выход дистиллятных продуктов, %	58,4	31,5	34,7	~45
Степень превращения угля, %	94	91	>90	87

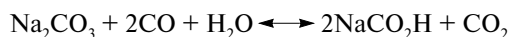
Для получения из продуктов ожижения угля моторных топлив необходимо применять различные процессы гидропереработки (гидроочистка, гидрокрекинг), которые позволяют удалить гетероатомные соединения и достичь требуемого качества топлива.

ЖИДКИЕ ТОПЛИВА ИЗ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Ожижение биомассы водородом или водорододонорными растворителями требует больших затрат водорода на удаление в виде воды содержащегося в ней кислорода. С экономической точки зрения более целесообразно использовать монооксид углерода для удаления кислорода биомассы в виде CO_2 :



Процессы ожижения растительной биомассы в водной среде под действием СО или синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) интенсивно исследуются в последнее время [3]. Превращение углеводов в жидкие углеводороды изучено на многих древесных материалах, включая индивидуальные компоненты древесины. Катализаторами реакций деполимеризации растительных полимеров являются соединения щелочных и щелочноземельных металлов, кобальта, никеля и др. Так, при добавлении NiCO_3 или K_2CO_3 к суспензии опилок древесины в воде конверсия древесины возрастает в три раза. Причем применение катализатора позволяет снизить содержание кислорода в образующемся жидком продукте. Каталитический эффект при использовании СО в качестве восстановителя достигается за счет образования форматов, являющихся восстанавливающими агентами:



При умеренных температурах процесса не достигается глубокого превращения древесины, и полученный при 250°C продукт представляет собой в обычных условиях мягкий битумоподобный материал, плавящийся примерно при 100°C. С повышением температуры про-

цесса до 380°C и выше образуется жидкий продукт с низкой вязкостью и пониженным содержанием кислорода. Однако в этих условиях вода переходит в сверхкритическое состояние, что существенно повышает давление в реакторе.

Древесное сырье может растворяться под действием многоатомных алифатических спиртов, а также при использовании антраценового масла и кислородсодержащих растворителей (крезолы, ацетофенон, дифениловый эфир).

Древесину можно непосредственно превратить в углеводородные смеси, аналогичные бензину, применяя двухстадийный процесс. На первой стадии древесины ожижают в среде монооксида углерода и водного раствора щелочи при высоком давлении, а на второй стадии жидкие продукты подвергают облагораживанию с применением промышленных катализаторов гидроочистки нефтяного сырья.

Превращение жидкого биосырья в облагороженные углеводородные фракции по сравнению с нефтяным сырьем отличается некоторыми особенностями, связанными с высокой концентрацией в так называемой бионефти алифатических и циклоалифатических спиртов, кетонов и сложных эфиров. При каталитическом гидрокрекинге происходит разрушение кислородсодержащих соединений и высококипящих компонентов, насыщение водородом продуктов крекинга.

Выполненный технико-экономический анализ разрабатываемых процессов ожижения растительной биомассы показал, что по некоторым показателям они уступают процессам получения топлива из нефтяного сырья. Применение жидких биотоплив будет экономически оправданным при возрастании в несколько раз цены на нефть.

ЖИДКИЕ ТОПЛИВА ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

Рассмотренные процессы прямого ожижения твердого органического сырья дают сложные углеводородные смеси, получение из которых высококачественных моторных топлив требует дополнительных процессов их облагораживания.

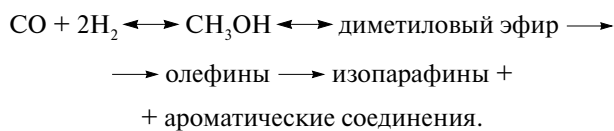
Альтернативные технологии получения качественных моторных топлив включают стадии газификации твердого сырья в смесь СО и H_2 и последующего синтеза углеводородных смесей, используемых в качестве бензина, дизельного топлива или компонентов моторных топлив по схеме 2.

Синтез высших углеводородов из СО и H_2 , известный как реакция Фишера–Тропша, сначала осуществляли исключительно с применением массивных железных и кобальтовых катализаторов. Механизм протекающих превращений описан в статье [4] и монографии [5].

Жидкие продукты процесса Фишера–Тропша, образующиеся из синтез-газа на промотированных железных или кобальтовых катализаторах, содержат преимущественно неразветвленные парафиновые углеводороды. Фракции этих жидких продуктов могут использоваться в качестве дизельных и турбинных топлив с минимальной переработкой.

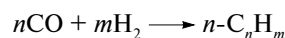
Осуществление процесса Фишера–Тропша в жидкой фазе с использованием суспензии катализатора дает возможность перерабатывать синтез-газ с высоким содержанием CO в качественные жидкие топлива. Применение синтез-газа с высоким отношением CO/H₂ позволяет исключить стадию конверсии CO водяным паром, которая обычно используется для получения дополнительного количества H₂, и повысить термическую эффективность процесса.

К настоящему времени разработано поколение новых бифункциональных катализаторов, сочетающих в себе активные центры синтеза метанола, других кислородсодержащих соединений, олефинов и кислотные центры, способствующие их дальнейшим превращениям в смеси высокооктановых топлив в соответствии со схемой

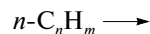


В качестве составляющих катализатора, обеспечивающих превращение синтез-газа в углеводородные продукты, применяют такие элементы, как железо, кобальт, рутений. Цеолитный носитель предоставляет активные центры кислотного типа, катализирующие реакции перераспределения водорода и гидрокрекинга.

Высокооктановые бензины могут быть получены при комбинации процессов Фишера–Тропша или синтеза метанола с процессом превращения смеси линейных углеводородов или метанола на цеолитных катализаторах. В одном из применяемых вариантов первой стадией является синтез из CO и H₂ на катализаторах Фишера–Тропша смеси углеводородов преимущественно линейного строения:



На второй стадии линейные углеводороды C_nH_m превращаются в смесь ароматических и разветвленных углеводородов на цеолитсодержащем катализаторе:



→ ароматические соединения + изопарафины.

В других вариантах первая стадия включает синтез метанола из CO и H₂ на цинкхромовых или медьцинкхромовых оксидных катализаторах:

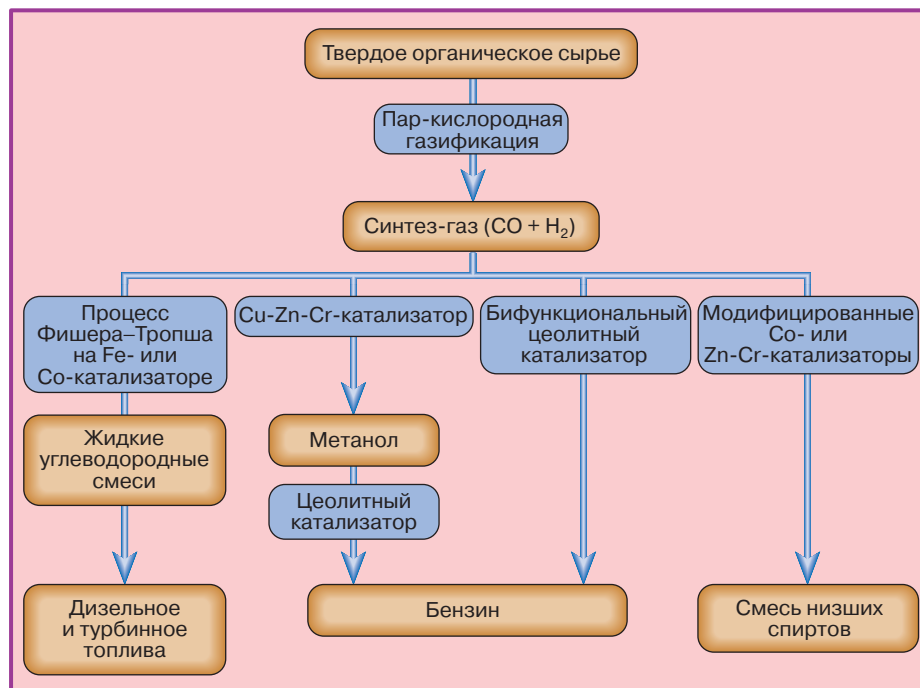
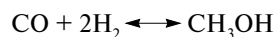


Схема 2

На последующей стадии осуществляется конверсия метанола в высокооктановый бензин с помощью катализаторов, содержащих высококремнеземистые цеолиты. Цеолитные катализаторы позволяют превратить в высокооктановые бензиновые смеси не только метанол, но и смеси других кислородсодержащих соединений (например, диметиловый эфир, альдегиды).

На основе использования высококремнеземистых цеолитных катализаторов разработаны эффективные процессы получения высокооктанового бензина из метанола. Схема разработанного фирмой “Мобил ойл” процесса включает превращение метанола в первом реакторе в диметиловый эфир на обычном кислотном катализаторе. Диметиловый эфир превращается во втором реакторе на цеолитном катализаторе ZSM-5 в высокооктановый бензин — углеводородную смесь, содержащую много ароматических соединений и разветвленных парафинов. Максимальное число атомов углерода в образующихся углеводородах не превышает десяти. Отсутствие углеводородов с высоким молекулярным весом объясняется малой величиной пор цеолита ZSM-5.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ЖИДКИЕ ТОПЛИВА

Огромные ресурсы и быстрое воспроизводство целлюлозы, особенно в странах с тропическим климатом делают ее перспективным источником сырья для получения этанолсодержащих автомобильных топлив. Одной из основных проблем, препятствующих широкому промышленному развитию процессов получения этанола из растительной биомассы, является низкая производительность применяемых ферментативных процессов. Однако разрабатываются методы повышения эффективности ферментативных систем с целью снижения себестоимости продукции.

В настоящее время также реализуются проекты, связанные с применением метанола в качестве автомобильного топлива или его компонента. Термическая эффективность метанола и дизельного топлива является сопоставимой. При использовании метанола содержание несгоревшего топлива в продуктах сгорания в два-три раза выше, чем в случае дизельного топлива, однако концентрация оксидов азота в два раза ниже. При работе двигателя на метаноле не происходит образования дыма.

Эффективные каталитические системы синтеза смеси низших спиртов C_1-C_6 и легких углеводородов C_5-C_8 из CO и H_2 получают при комбинации компонентов катализаторов процессов Фишера—Тропша и синтеза метанола. Смесь метанола и насыщенных спиртов C_2-C_6 , называемая алканольным топливом, может

использоваться непосредственно как моторное топливо, так и в качестве добавки к бензину.

Оценочная стоимость одной тепловой единицы спиртовых смесей такого состава на 10–30% выше стоимости метанольного топлива. Однако топлива на основе смесей спиртов превосходят метанол по своему качеству.

Фирма “Фольксваген” проектирует специальные двигатели внутреннего сгорания, которыми предполагается снабдить в Бразилии около 90% новых автомобилей, работающих на этаноле или газохоле с содержанием спирта 20%. Новые двигатели работают при коэффициенте избытка воздуха 1, что позволяет снизить содержание CO в выхлопных газах.

Недостатком моторных топлив на основе смесей бензина с метанолом или этанолом является вымывание спирта при контакте смешанного топлива с водой. Для стабилизации топлив эффективно применение добавок эмульгаторов. Среди кислородсодержащих соединений, используемых в качестве добавок к моторным топливам, наибольшее распространение получают эфиры. Их обычно применяют в смеси с бензином в концентрации 2%. Среди добавок наиболее широко распространен метил-трет-бутиловый эфир. Он в большей степени, чем метанол, удовлетворяет экологическим требованиям при использовании в качестве высокооктанового компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989.
2. Кузнецов Б.Н. Новые подходы в химической переработке углей // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 50–58.
3. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990.
4. Караханов Э.А. Синтез-газ как альтернатива нефти. 1. Процесс Фишера—Тропша и оксо-синтез // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 6. С. 69.
5. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа: Пер. с англ. М.: Химия, 1987.

Рецензент статьи Г.В. Лисичкин

* * *

Борис Николаевич Кузнецов, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Красноярского государственного университета. Область научных интересов — химический катализ, каталитическая химия ископаемых углей и растительной биомассы, каталитический синтез и превращение углеводородов. Автор пяти книг и монографий, трех учебных пособий, 300 научных публикаций, 30 патентов.