

УДК 544.1. 544.47. 547.1; 662.758.2

Химач Н.Ю. – Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина

Гайдай О.А. – Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина

Полункин Е.В. – к.х.н, Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина

Мельникова С.Л. – к.х.н, Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина

ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР И СПИРТЫ C_1-C_4 КАК АЛЬТЕРНАТИВНОЕ ТОПЛИВО, ПОЛУЧЕННОЕ КОНВЕРСИЕЙ СИНТЕЗ-ГАЗА В СИСТЕМАХ АЭРОЗОЛЬНОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО КАТАЛИЗАТОРА

В данной статье рассмотрен альтернативный способ конверсии синтез-газа в системах аэрозольного ультрадисперсного катализатора, который позволяет получить при атмосферном давлении спирты $C_1 - C_4$ и диметиловый эфир – компоненты альтернативных моторных топлив.

Показана возможность применения этанола в качестве компонента моторного топлива. Обоснована эффективность использования высоких концентраций этанола в смеси с бензином. Выявлено, что пропускание пропан-бутановой смеси в биотопливо E-85 является решением проблемы холодного запуска двигателей при применении биотоплива. Приведены результаты сравнительных энерго-экологических испытаний биотоплива E-85 и товарного автомобильного бензина Аи-95-Евро. Найдено, что показатели эффективности и токсичности двигателя при работе на биотопливе E85 на режимах максимального крутящего момента и номинальной мощности улучшаются в сравнении с работой двигателя на товарном автомобильном бензине А-95-Евро. Показано, что, благодаря оптимизации работы двигателя и использованию положительных свойств этанола, можно повысить коэффициент полезного действия двигателя.

Ключевые слова: биотопливо, этанол, катализ, синтез-газ, нефтепереработка, органическая химия.

Введение

Одним из наиболее серьезных вызовов, стоящих в последние годы перед мировым сообществом, является необходимость обеспечения все возрастающих потребностей человечества в высококаче-

ственных, экологически чистых и экономически доступных энергетических ресурсах.

В мире неуклонно увеличивается количество автомобилей и растет потребление продуктов переработки нефти. Это, в свою очередь, приводит к увеличению вредных выбросов в окружающую среду. Обеспечение экологических характеристик автомобиля и их сохранение в процессе эксплуатации напрямую зависят от применения высококачественных моторных топлив. Одним из способов уменьшения количества вредных выбросов является замена традиционного топлива на нефтяной основе на бензины, содержащие кислородсодержащие соединения (оксигенаты), характеризующиеся большой экологической чистотой. Они повышают октановые характеристики топлив, регулируют их испаряемость. При этом в бензине растет содержание кислорода, способствующего более полному дожигу оксида углерода в диоксид. Оксигенаты характеризуются высоким октановым числом смешения, низкой летучестью, пониженной фотохимической активностью. Оксигенаты класса спиртов сегодня рассматривают как высокоэффективные экологически безопасные компоненты автомобильных бензинов.

Разработаны многие способы получения оксигенатов конверсией синтез-газа с применением различных каталитических систем и высоких давлений, что приводит к повышению себестоимости продуктов. Существуют пути синтеза спиртов $C_1 - C_4$ и диметилового эфира с использованием нанодисперсных частиц катализатора. Уменьшение размеров частиц катализатора до наноразмеров позволяет влиять на кинетику, выход и термодинамику химических реакций. Было предложено применять мелкодисперсное каталитично активное вещество без носителя в состоянии аэрозоля.

Синергизм процессов получения ДМЭ и алифатических спиртов как сырьевых источников альтернативных топлив

Для улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных топлив в их состав вводят такие компоненты, как простые и сложные эфиры, алифатические спирты. Перспективным в этой сфере является разработка и промышленное освоение процесса совместного синтеза метанола и высших алифатических спиртов, сложных эфиров из синтез-газа. Высокие антидетонационные свойства *метанола* в сочетании с возможностью его производства из ненефтяного сырья позволяют рассматривать этот продукт в качестве перспективного высокооктанового компонента автомобильных бензинов. Добавка метанола к бензину сокращает период задержки воспламенения и время сгорания топлива, уменьшает теплоотвод из зоны реакций, расширяет пределы обеднения смеси и увеличивает

октановое число топлива. Вследствие перечисленных обстоятельств увеличивается эффективный КПД и мощность двигателя и уменьшается токсичность отработавших газов[5]. Однако высокая гидрофильность метанола, токсичность, агрессивность по отношению к некоторым металлам, небольшая теплоемкость сдерживают его применение для двигателей внутреннего сгорания.

Диметиловый эфир (ДМЭ) — экологически чистое дизельное топливо. Его благоприятные физико-химические показатели способствуют полному устранению дымности выхлопных газов и снижению их токсичности (а также шумности). К достоинствам ДМЭ относят повышенную испаряемость, что снижает требования к дисперсности распыления, позволяет понизить давление впрыска и обеспечивает хорошее смесеобразование. Отличная самовоспламеняемость (у ДМЭ цетановое число ЦЧ=55...60 по сравнению с ЦЧ=45...50 для нефтяного дизельного топлива) улучшает пусковые качества и способствует «мягкому» сгоранию топлива. Высокое содержание в ДМЭ связанного кислорода (35%) повышает равномерность распределения в камере сгорания, препятствуя образованию выбросов NOx, наиболее агрессивного компонента дизельного топлива.

Применение диметилового эфира не требует специальных фильтров, однако необходима переделка систем питания и зажигания двигателя. Широкое применение в Украине диметиловый эфир пока не получил в отличие от других стран мира, в которых его применение не ограничивается автомобильным топливом.

Этанол широко применяется во многих отраслях народного хозяйства и может быть использован как в качестве моторного топлива в чистом виде, так и в виде высокооктановой добавки к бензину. Главное достоинство этанолсодержащих топлив — уменьшение количества монооксида углерода, оксидов азота и сажи в отработавших газах двигателей внутреннего сгорания. Кроме того, этанол является наиболее эффективной антидетонационной добавкой в ряду алифатических спиртов. Этиловый спирт относительно не токсичен и не пожароопасен, удобен для хранения и транспортировки.

Пропанол не используется непосредственно в качестве топлива для бензиновых двигателей и часто применяется в качестве растворителя. Пропанол проявляет стабилизирующие свойства для бензино-этанольных смесей, улучшая их взаимную растворимость. Также он используется в качестве источника водорода в некоторых типах топливных элементов.

Бутанол может заменить бензин в качестве топлива даже в большей степени, чем этанол, благодаря своим физическим свойствам, экологичности, безопасности, а также в силу того, что его использование

не требует переоборудования двигателя автомобиля. Бутанол не столь гигроскопичен, как этанол, поэтому может транспортироваться по существующим трубопроводам, он менее чувствителен к пониженным температурам, не способствует коррозии, может смешиваться с традиционными топливами.

Процессы совместного синтеза метанола и высших спиртов освоены в промышленности рядом фирм развитых стран (США, Италия, Германия, Франция). В качестве катализаторов используются высокотемпературные цинк-хромовые и низкотемпературные медно-цинковые катализаторы, промотированные калием и натрием.

Совместный синтез метанола, высших спиртов и диметилового эфира из СО и Н₂ является одним из наиболее перспективных способов расширения энергетической базы и компенсации растущего дефицита нефтяных топлив. В настоящее время ведется интенсивное усовершенствование существующих процессов синтезов, разработка новых активных и селективных катализаторов. В связи с этим большое значение имеет как повышение активности и избирательности имеющихся катализаторов, так и получение новых эффективных каталитических систем и подбор условий проведения процесса. Методы синтеза спиртов и ДМЭ давно изучаются, многие уже внедрены в промышленность, но вопрос о необходимости поиска более эффективных катализаторов и/или условий синтеза все еще остается актуальным.

При исследовании фазовых переходов, происходящих под влиянием измельчения и вызываемых высокими давлениями, установлено, что между ними есть много общего. На основании этих данных предположено, что на контакте трущихся частиц развиваются достаточно высокие давления и происходят сдвиговые деформации. Результат появления высоких давлений при механической активации катализатора очень перспективно рассматривать как альтернативный «инструмент» позволяющий уйти от высоких давлений рассматриваемых процессов синтеза спиртов и диметилового эфира, тем самым существенно снизив стоимость конечного продукта. Знание закономерностей процесса и сочетание теории механического воздействия с представлениями о химической природе каталитического действия повышает наши возможности управлять процессами механической активации, синтеза катализаторов и каталитическими реакциями. [9] Перспективной представляется разработка новых технологий с проведением каталитических реакций в условиях механохимической активации (МХА).

В связи с вышеизложенным нами был осуществлен процесс конверсии синтез-газа с использованием диспергирования катализатора, то есть с применением механохимической активации катали-

затора непосредственно в зоне реакции. *Процесс диспергирования* - это сложный физико-химический процесс, при котором реализуется целый комплекс явлений, которые служат причиной возникновения механохимической эффектов при активации твердых тел. Отличительные черты конверсии синтез-газа в системах аэрозольно-го ультрадисперсного катализатора:

- применение мелкодисперсных (менее 0,1 мкм) каталитически активных частиц (без носителя);
- наличие в зоне реакции постоянного пылевого облака (аэрозоль);
- создание необходимой поверхности и «структуры» катализатора за счет размера частиц в аэрозоле и их концентрации в облаке;
- обеспечение равнодоступности каталитически активной поверхности.

Если дефекты кристаллической структуры являются местами расположения каталитически активных центров, то эти же центры ответственны за повышение реакционной способности соединений в простых химических реакциях, а также за повышение сорбционной способности веществ. Такая универсальность влияния дефектов на реакционную способность позволяет считать, что основной причиной повышения химической активности являются изменения термодинамических потенциалов катализаторов и каталитическая активность в первую очередь определяется химической природой катализатора. Подвод энергии к катализаторам и реагентам осуществляется в виде механической энергии. Импульсный характер механического воздействия приводит к образованию диссипативной системы, в которой формируется новое состояние катализатора, позволяющее реализовать протекание каталитических реакций в условиях МХА.

Существующая технология МХА катализатора позволяют перерабатывать синтез-газ в высококачественные бензин и дизельное топливо через стадию образования метанола при *атмосферном давлении*.

Экспериментальное исследование процессов синтеза альтернативных топлив и их практическое применение.

Для синтеза компонентов альтернативных моторных топлив нами было принято решение об исследовании влияния процессов диспергирования катализатора на реакцию получения этанола наряду с получением других продуктов, таких как ДМЭ, метанол, пропанол и бутанол.

На сегодняшний день разработаны и успешно используются в промышленности три метода производства этанола:

- ферментативный - наиболее широко распространенный, основанный на процессе ферментативного брожения крахмалосодержащего растительного сырья в присутствии бактерий, которые способствуют

расщеплению полисахаридов до моносахаридов с последующим преобразованием последних в этанол;

- гидролизный - в основе этого метода лежит процесс гидролиза древесины (целлюлозы) до более простых сахаров с последующим превращением их ферментацией в спирт;

- синтетический - это или парофазная гидратация этилена на фосфорнокислотном катализаторе, или *прямая конверсия синтез-газа*.

По себестоимости производства этанола данные методы соотносятся следующим образом: синтетический : ферментативный : гидролизный = 1,0 : 3,5 : 4,2.

Обоснованием выбора использования прямой конверсии синтез-газа являлись результаты экспериментальных работ по получению СГ из угля и твёрдых бытовых отходов [8].

Нами были проведены лабораторные исследования конверсии синтез-газа в спирты C_1-C_4 и диметилловый эфир в проточных условиях при атмосферном давлении с использованием промышленного катализатора СНМ-У ($CuO-ZnO-Al_2O_3$). Последний был нанесен путем адгезии на стеклянные шарики размером 1-1,2 мм. Активация и диспергирование катализатора происходили путем механического соударения шаров с заданной частотой (5 Гц). Схема установки представлена на (Рис. 1).

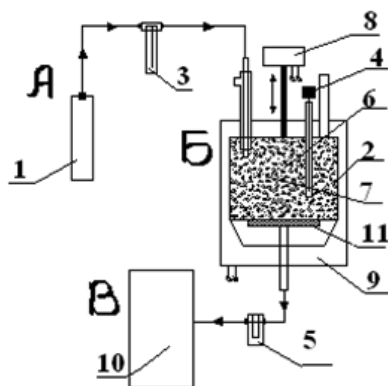


Рис. 1. Схема лабораторной установки с виброожиженным слоем катализатора для исследования процесса получения спиртов и ДМЭ из синтез-газа

1 - баллон с синтез-газом, 2 - реакционная зона, 3-реометр, 4-термопара, 5-ловушка, 6-реактор, 7 - инертный материал, 8 - генератор частотных колебаний (виброприбор) 9 - электронагреватель, 10 - контрольная емкость, 11 - металловолоочный фильтр; А-блок подачи сырья, Б-реакционный блок, В-блок отбора проб

Для исключения уноса частиц твердой фазы (катализатора и продуктов реакции) из реактора установлен фильтр из металловолокна (предоставлен институтом металловедения НАН Украины) (Рис. 2).

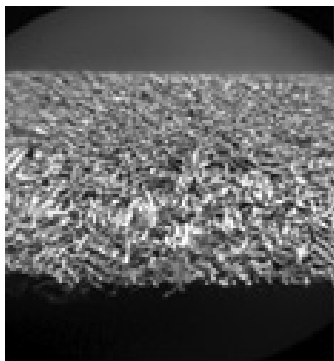


Рис. 2. Металловойлочный фильтр

1 - порошок (нержавеющая сталь), пористость менее 50 мкм, 2 – волокно (нержавеющая сталь) \approx 1 мм.

Каталитическая система загружается в реакционный объем до начала эксперимента. На протяжении серии опытов количество катализатора оставалось неизменным. Исследования проводились на оксидных каталитических системах $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ при атмосферном давлении и рабочих температурах данного катализатора.

В результате проведенных экспериментальных исследований было показано образование как метанола и этанола, так и ДМЭ с селективностью 5% и 80% соответственно. Общая конверсия по углероду составляла 63,8% на 1 г катализатора.

Биотопливо e-85 с высоким содержанием этанола как альтернативное топливо

После проведения анализа литературных данных, с учетом полученных экспериментальных результатов по конверсии синтез-газа в смесь метанол-этанол, а также химмотологического опыта авторов проекта была разработана рецептура биобензина E-85 с добавлением технологических присадок. По основным показателям качества моторное биотопливо, разработанное по данной рецептуре, соответствует требованиям ASTM D 5798 – 07 и CWA 15293:2005 к биоэтанольному моторному топливу.

Этанол весьма гигроскопичен, что значительно влияет на эксплуатационные свойства топлива, компонентом которого он яв-

ляется. Присутствие воды в спиртосодержащем топливе является причиной его фазового разделения при низких температурах. Из литературы [6] известно, что стабильность бензино-этанольных композиций растет при увеличении содержания в них этанола. При содержании этанола 10% (об.) остаточное содержание воды в композиции может достигать 2,5% (об.), а бензино-этанольная композиция, содержащая 50% (об.) этанола может удерживать до 5% (об.) воды, что объясняется различным соотношением вода:этанол:углеводороды.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что эффективнее использовать высокие концентрации этанола в смеси с бензином, так как для обеспечения фазовой стабильности данного биотоплива содержание воды в композиции может быть большим.

Одной из сложностей использования этанольного топлива является более *высокая его теплота испарения* в сравнении с нефтяным бензином, что создает большие сложности при запуске двигателя. Низкое значение давления насыщенных паров этанола, с одной стороны снижает пожарную опасность при использовании спирта, а с другой значительно ухудшает запуск холодного двигателя, так как в процессе воспламенения принимает участие именно та часть топлива, которая находится в парообразном состоянии.

С увеличением содержания этанола в бензино-этанольном топливе давление насыщенных паров (ДНП) смеси плавно падает и доходит до значения, которое делает невозможным запуск двигателя, особенно при минусовой температуре. Это означает, что этанольно-бензиновые смеси, содержащие большое количество этанола (более 75%) требуют добавления присадок для повышения ДНП для возможности запуска двигателя в любое время года.

При проведении исследований по увеличению значения ДНП биобензина путем введения в состав топливной композиции различных присадок, было найдено, что необходимым является введение значительных количеств допустимых добавок – эфиров (до 20 %) для достижения необходимых значений ДНП. Это является экономически нецелесообразным, а также влияет на изменения некоторых физико-химических показателей топлива, таких как фракционный состав бензина.

Продолжая работы по увеличению ДНП биобензина за счет внесения изменений в химический состав топлива, мы приняли решение улучшить запуск холодного двигателя за счет пропускания пропан-бутановой смеси в топливо (проведение бутанизации).

Было установлено, что при пропускании пропан-бутановой смеси через этанол и биобензин Е-85 происходит одинаковое поглощение указанными образцами легких газовых компонентов в таком количестве, % масс.: пропана – 1,1, бутана – 2,2, бутена – 2,2.

Значение давления насыщенных паров образцов изменилось с 18 кПа до 81 кПа для этанола и с 26 кПа до 110 Па для биобензина E-85 (рис.3).

Полученные данные свидетельствуют о том, что пропускание пропан-бутановой смеси в биотопливо E-85 является решением проблемы повышения значения ДНП биобензинов. Регулируя скорость и интенсивность пропускания пропан-бутановой смеси можно получить необходимое значение ДНП бензино-этанольных топлив.

С энергетической точки зрения преимущества спиртов заключаются, главным образом, в высоком коэффициенте полезного действия (КПД) рабочего процесса и высокой детонационной стойкости [7].

Теплотворная способность этанола примерно на 40% ниже, чем у бензина, поэтому считается, что для достижения тех же значений мощности двигателя при работе на этанольном топливе, что и при работе на бензине, необходимо увеличение потребления топлива.

Однако, общая эффективность использования топлива определяется как теплотворной способностью топлива, так и эффективной мощностью двигателя, поэтому благодаря оптимизации работы двигателя и использованию положительных свойств этанола можно повысить КПД, то есть снизить расход топлива.

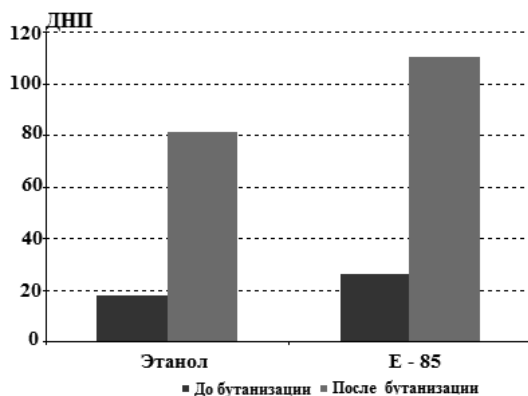


Рис. 3. Значения давления насыщенных паров для этанола и биобензина E-85 до и после проведения бутанизации

Значение КПД двигателя, работающего на спиртовом топливе, выше КПД двигателя, работающего на бензине, во всем диапазоне рабочих смесей, а потому удельный расход энергии на единицу мощности снижается.

Этанольное топливо имеет высокое октановое число, что позволяет использовать его в двигателях с большей компрессией. Чем больше ком-

прессия, тем больше мощность двигателя при сжигании определенного объема топливно-воздушной смеси.

Для определения энерго-экологических показателей разработанного нами биоэтанольного моторного топлива Е-85 были проведены сравнительные стендовые испытания биотоплива Е-85 и товарного автомобильного бензина А-95-Евро на двигателе внутреннего сгорания (ДВС) с искровым зажиганием в Институте проблем машиностроения (ИПМаш) НАН Украины (г.Харьков).

При работе на экономичном режиме и скорости автомобиля 90 км/ч в замкнутом цикле, у двигателя МеМЗ-307.1 на биобензине Е85 по сравнению с бензином А-95 возрастает эффективный КПД за счет обеднения топливно-воздушной смеси, полноты сгорания смеси, уменьшения теплотеря и др. О лучшей эффективности работы двигателя на биобензине Е-85 относительно бензина А-95 также свидетельствует уменьшение показателя удельного эффективного использования теплоты на 20% за счет роста эффективного КПД на 5,5%. Температура отработавших газов снижается почти на 90 °С.

Показатели токсичности отработавших газов двигателя МеМЗ-307.1 без нейтрализатора при работе на биобензине на экономичном режиме значительно лучше по всем составляющим, за счет значительного обеднения топливно-воздушной смеси.

Показатели эффективности и токсичности двигателя при работе на биотопливе Е85 на режимах максимального крутящего момента и номинальной мощности улучшаются, за исключением незначительного роста содержания оксидов азота в отработавших газах на режиме номинальной мощности, за счет установки более раннего угла опережения зажигания. С другой стороны ранний угол зажигания - это повышенный крутящий момент и мощность, а также меньший расход топлива.

Для наиболее выгодного компромисса между мощностью, экономичностью и токсичностью при использовании биотоплива, необходимо согласованное регулирование угла опережения зажигания смеси в зависимости от коэффициента избытка воздуха.

Таким образом, использование в составе топлива этанола позволяет создать биотопливо, которое позволит не только улучшить экологические показатели бензина, но и усилить мощность двигателя за счет улучшения полноты сгорания биотоплива.

Заключение

Таким образом, нами рассмотрена возможность получения таких компонентов альтернативных моторных топлив, как спирты $C_1 - C_4$, ДМЭ конверсией синтез газа при механохимической активации катализатора, что позволило нам уйти от использования высоких давлений

и тем самым получить продукт с более низкой себестоимостью. Также в этих условиях наблюдалось понижение температуры реакции, что существенно облегчает проведение процесса. Полученный продукт – этанол – при введении его в состав автомобильного топлива позволяет улучшить экологические показатели выбросов бензина, а также усилить мощность двигателя за счет улучшения полноты сгорания биотоплива.

Литература

1. Боресков Г.К., Гетерогенный катализ, Москва, Наука, 1986, 304.
Boreskov, G.K. (1986), *Geterogennyu kataliz [Heterogeneous catalysis]*, Nauka, Moscow, Russia
2. Крылов О.В., Гетерогенный катализ, Москва, Академкнига, 2004, 679.
Krylov, O.V. (2004), *Geterogennyu kataliz [Heterogeneous catalysis]*, Akademkniga, Moscow, Russia
3. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Новотворцев В.М., Некоторые аспекты формирования и идентификации наноразмерных оксидных компонентов в гетерогенных катализаторах, полученных различными методами, *Успехи химии*, 2010, **79** (8), 758 – 775.
Elert, O.G., Tsodikov, M.V. and Novotvortsev, V.M. (2010), “Some aspects of the formation and identification of nanoscale oxide components in heterogeneous catalysts prepared by various methods”, *Uspekhi khimii*, no.79(8), pp. 758 – 775.
4. Бухтияров В.И. Современные тенденции развития науки о поверхности в приложении к катализу. Установление взаимосвязи структура–активность для гетерогенных катализаторов // *Успехи химии*. 2007, 76 (6), 596-627.
Bukhtiyarov, V.I. (2007), “Current trends of advancement of surface science in the application to catalysis. The establishment of structure-activity relationships for heterogeneous catalysts”, *Uspekhi khimii*, no.76(6), pp. 596-627.
5. Топлива для современных и перспективных автомобилей: Учеб. Пособие / С.В.Беляев, В.В.Беляев; ПетрГУ. – Петрозаводск, 2005. – 236с
Belyaev, S.V. and Belyaev, V.V. (2005), *Topлива dlya sovremennykh i perspektivnykh avtomobiley [Fuel for current and future vehicles]*, tutorial, PetrGU, Petrozavodsk, Russia
6. Автомобильные топлива с биоэтанолом / С.А.Карпов, В.М.Капустин, А.К.Старков. – М.: КолосС, 2007. – 216с.

- Karpov, S.A., Kapustin, V.M. and Starkov, A.K. (2007), *Avtomobilnie topliva s bioetanolom [Motor fuels with bioethanol]*, KolosS, Moscow, Russia
7. Карпов С.А. Качество автомобильных бензинов в свете современных эксплуатационных требований // Нефтепереработка и нефтехимия. 2007. №10. С. 29-32
- Karpov, S.A. (2007), “The quality of gasoline in the light of current operating requirements”, *Neftpererabotka i neftekhimiya*, no.10, pp. 29-32
8. Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Полункин Е.В. Переработка углей термическим пиролизом // Катализ и нефтехимия. 2010. № 18. с.18-21.
- Stepanov, A.V., Matusevich, G.G. and Polunkin, Ye.V. (2010), “Processing of coal by means of thermal pyrolysis”, *Kataliz i neftekhimiya*, no.18, pp. 18-21
9. Молчанов В.В., Буянов Р.А. (Механохимия катализаторов), *Успехи химии*, 2000, 69 (5), 476-493.
- Molchanov, V.V. and Buyanov, R.A. (2000), “Mechanochemistry of catalysts”, *Uspekhi khimii*, no.69(5), pp. 476-493.

Рукопись поступила 21.05.2013 г.