УДК 544.1. 544.47. 547.1

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ И МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ СИНТЕЗ-ГАЗА

Химач Н.Ю.[1], Полункин Е.В.[1], Гликина И.М.[2], Шелудько Е.В.[1], Кременецкий В.В.[3], Шершнев С.А.[2]

[1]*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев, Украина*
[2]*Технологический институт Восточноукраинского национального университета имени В.Даля, Северодонецк, Украина*
[3]*Технологический центр НАН Украины, Киев, Украина*

АННОТАЦИЯ

Синтез-газ уже более 100 лет используется как сырье для получения синтетических топлив. В настоящее время разрабатываются процессы их получения через стадию образования оксигенатов (диметилового эфира или спиртов C_1-C_4). Применение оксигенатов позволяет сократить расход нефти на производство товарного бензина и снизить требования к октановым характеристикам традиционных углеводородных компонентов. Перспективным является использование нанодисперсных частиц катализатора для осуществления газофазных процессов синтеза. Такие частицы характеризуются большей активностью, вследствие чего изменяются химические свойства материалов. Возможность использования синтез-газа, получаемого переработкой твердых бытовых отходов или биосырья, увеличивает значимость разрабатываемого процесса.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время энергетические потребности в мире составляют ~ 11-12 млрд. т условного топлива (у. т.) и удовлетворяются за счет нефти и газа на 58-60%, угля - на 30%, гидро-и атомной энергии - на 10 - 12%. Как источник энергии используется также растительная биомасса (дрова, солома и т.д.). Потребность в нефти и других видах современной энергии, вероятно, будет увеличиваться и одновременно будут совершенствоваться методы энергетического использования растительной биомассы (кроме прямого сжигания). Применение возобновляемой растительной биомассы и твердых бытовых отходов для производства синтез-газа с последующим превращением его в моторные топлива целесообразно и даже необходимо в связи с ограниченностью запасов нефти.

Многочисленные синтезы на базе монооксида углерода и водорода представляют огромный как практический, так и теоретический интерес, так как позволяют из двух простых веществ получать ценнейшие органические соединения: бензин по процессом Фишера-Тропша, спиртов, диметилового эфира, уксусной кислоты и др. Технологии GTL («газ в жидкость») в условиях мирового топливно-энергетического кризиса стремительно развиваются в странах Западной Европы, Японии и США. По существующим расчетам, использование различных GTL-технологий позволит увеличить объем производства моторных топлив до 17 млн.т / год, что составит 1,4% от общего производства их в мире.

АНАЛИЗ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ЖИДКИХ ТОПЛИВ ЕГО КОНВЕРСИЕЙ

Ежегодно прирост биомассы в мире оценивается в 200 млрд. т в пересчете на сухое вещество, что энергетически эквивалентно 80 млрд. т нефти. Одним из источников био-

© Химач Н.Ю., Полункин Е.В., Гликина И.М., Шелудько Е.В., Кременецкий В.В., Шершнев С.А.

массы являются леса. При переработке древесины 3-4 млрд. т составляют отходы, энергетический эквивалент которых составляет 1,1-1,2 млрд. т нефти. Мировая потребность в энергии составляет только 12% энергии ежегодного мирового прироста биомассы. Несмотря на то, что отходы биомассы - это ценное сырье для пищевой, химической, перерабатывающей, легкой промышленности, использовать ее в качестве топлива необходимо не в последнюю очередь. Следует учитывать, что в процессе хозяйственной деятельности большое количество биомассы остается неиспользованным. Так, при заготовке древесины и переработке с отходами теряется около 50% биомассы. К основным источникам биомассы относятся:

-отходы животноводства;

-растительные остатки сельскохозяйственного производства - солома, листья, стружка;

-твердые бытовые отходы коммунального хозяйства города;

-промышленные отходы и бытовые отходы городов.

Сегодня чаще всего отходы хоронят на свалках различных типов, а также сжигают. Захоронение приводит к загрязнению окружающей среды. Полный распад органического вещества, накопленной в свалке, требует 250-300 лет. При сжигании теряется тепловая энергия, а окружающая среда засоряется продуктами сгорания. Там, где применяют сортировки, внедрен процесс рециклинга. Производство из органических отходов топливных брикетов не является перспективным, поскольку при этом используется только 50% органики брикетов - остальное превращается в золу и продукты неполного сгорания. Кроме того, использование брикетов требует реконструкции топок котлов и системы подачи топлива в топку, а также связано с частыми процедурами очистки топок и дымоходов. Отходы могут содержать токсичные вещества, поэтому органическое удобрение, производимое из них, не является безопасным. Остается один перспективный способ - утилизация твердых и бытовых отходов (ТБО) - газификация.

Широкое внедрение газогенераторных технологий (пиролиза ТБО) позволит одновременно решить две проблемы: очистить значительные территории от ТБО и утилизировать последние с целью получения энергии. В процессе пиролиза ТБО разлагаются на углерод, водяной пар, смолы и масла, а следующая реакция между ограниченным количеством кислорода и углеродом обеспечивает температуру, достаточную для образования горючего газа - окиси углерода (CO). Смолы и масла разлагаются на газы, содержащие водород и частично метан, которые тоже являются горючими. По сравнению с сжиганием ТБО газификация имеет более высокий энергетический КПД (до 95%), что позволяет использовать материалы с малым содержанием горючих составляющих (с зольностью до 90%) или с высокой влажностью (до 60%) [1]. В Украине ежегодно накапливается около 35 млн. т ТБО. Это приводит к потере Украиной от 4 до 24 млн. т условного топлива (в зависимости от конкретного состава ТБО). Темпы накопления ТБО растут, а как основные технологии обращения с ТБО используют такие устаревшие подходы: захоронение на полигонах; мусоросжигания. По степени воздействия полигонов на окружающую среду Украина занимает первое место в Европе (и это не учитывая влияния тысяч несанкционированных свалок). Процессы пиролиза в современной промышленности химической переработки нефти и газа занимают доминирующее положение как по масштабам перерабатываемого сырья, так и по значимости для общего развития нефтехимической промышленности. Пиролиз является не только основным источником производства наиболее крупномасштабных олефинов - этилена и пропилена, но и значительных количеств других химически активных углеводородов, которые имеют большой интерес для промышленности нефтехимического синтеза. Существуют проекты уничтожения бытового мусора с помощью пиролиза. [5] Трудности с организацией пиролиза шин, пластмасс и других органических отходов связаны не с технологией собственно пиролиза, которая не отличается от технологии термической переработки других твердых материалов. Проблема заключается в том, что в большинстве отходов содержится фосфор, хлор и сера. Сера и фосфор в окисленной форме летучие и наносят вред окружающей среде. Хлор активно реагирует с органическими продуктами пиролиза с образованием стойких ядовитых соединений (например - диоксины). Улавливание этих соединений из дыма сложный и дорогостоящий процесс.

Химическая и нефтеперерабатывающая отрасль продуцируют также значительное количество жидких и твердых органических

отходов. Обычно это сложные по составу смеси, выделение товарных продуктов из которых является экономически нецелесообразным. В Украине отходы обычно сжигаются, при этом генерируется большое количество оксидов серы и азота, монооксида углерода, что вредит окружающей среде. Каталитические методы переработки отходов позволяют избежать образования NO_X и CO, соединений хлора. При наличии в исходном сырье соединений серы катализатор очень быстро теряет активность. Поэтому поиск технологии, что позволит перерабатывать серосодержащие соединения и минимизировать выбросы токсикантов и одновременно с этим получать ценные химические продукты является чрезвычайно актуальной задачей для промышленности. Аэрозольный нанокатализ (AnC) - современная перспективная технология, которая может стать более универсальной для переработки твердых бытовых отходов, чем известные современные технологии, например, сжигание. Принципиально показано, что путем AnC могут быть осуществлены различные реакции с органическими и неорганическими веществами: окисления и восстановления, галогенирование, гидрирование и дегидрирование, пиролиза и другие.

Нефтеперерабатывающие предприятия Украины для процесса крекинга применяются импортные катализаторы. Экспериментальные исследования показали, что в условиях новой технологии - аэрозольного нанокатализа в виброожиженном слое каталитической системы (AnCVB) промышленные катализаторы крекинга вакуумного газойля (на примере Nexus-345p, Англия) значительно повышают свои каталитические свойства. [3] До 1,14 раз увеличивается выход светлых фракций из вакуумного газойля, в 105 - 106 раз уменьшается необходимое количество катализатора - до 1-2 г/м^3 реактора. Скорость процесса в расчете на реакционный объем возрастает до 10 раз. Это объясняется уникальными особенностями технологии аэрозольного нанокатализа - использованием подвижной каталитической системы, состоящей из каталитически активного вещества и диспергирующего материала.

Частицы катализатора размером 8-100 нм, образующихся в реакционном пространстве in situ, в условиях постоянной механической и химической активации приобретают гиперактивных свойств. Аэрозольный нанокатализ не имеет аналогов в мировой практике и обеспечивает получение в уходящих газах соединений природного происхождения пригодных для дальнейшего использования (синтез-газ), при уменьшении вредных веществ и канцерогенов в концентрации ниже ПДК рабочей зоны. Нами были проведены исследования процессов окисления более 50 веществ, около 30 реальных отходов различных производств. Было построено 4 опытные установки и проведены исследования с различными видами промышленных отходов, включая бытовые и хлорсодержащие.

Многочисленные синтезы на базе монооксида углерода и водорода представляют огромный как практический, так и теоретический интерес, так как позволяют с двух простых веществ получать ценнейшие органические соединения: бензин за процессом Фишера-Тропша, спиртов, диметилового эфира, уксусной кислоты и др.

В условиях мирового топливно-энергетического кризиса стремительно развиваются технологии GTL-технологии («газ в жидкость»). По существующим расчетам, использование различных GTL-технологий позволит увеличить объем производства моторных топлив до 17 млн.т / год, что составит 1,4% от общего производства их в мире. Перспективность развития и внедрения GTL-технологий обусловлена целым рядом причин:

• Значительным снижением (в 5-6 раз) транспортных расходов на доставку жидкой продукции по сравнению с доставкой отходящих газов из отдаленных газовых месторождений к основным потребителям;

• Повышением товарной стоимости конечной наиболее массовой продукции в виде моторного топлива по сравнению с исходным сырьем, есть существенное повышение доходности газового бизнеса;

• Стабилизацией на значительный период времени (40-50 лет) рынка традиционных нефтепродуктов за счет синтетических углеводородных продуктов, учитывая постепенное истощение ресурсов природной нефти и прогнозируемый спад ее добычи после 2020-2030 гг. и в мире;

• Повышением экологических качеств моторных топлив и масел (в синтетических МТ и маслах нет серы и металлоорганики).

Известные GTL-технологии можно разделить на две основные группы:

1. Переработка углеводородного газа в синтез-газ с последующим превращением

последнего в жидкие углеводородные фракции по методу Фишера-Тропша;

2. Переработка углеводородного газа в синтез-газ с последующим превращением последнего в оксигенаты: синтетические моторные топлива (СМТ) и диметиловый эфир (ДМЭ).

Технологии, относящиеся к первой группе, известны уже около ста лет, постоянно совершенствуются и используются многими промышленными предприятиями мира. Общее производство синтетических моторных топлив по этому способу - около 2 млн.т, что составляет 0,16% от общего мирового производства бензина и дизельного топлива в мире.

В настоящее время эксплуатируются в промышленном масштабе и находятся на стадии строительства около 25 установок получения синтетических топлив по Фишера-Тропша с использованием различных технологий. Основными продуктами являются пропан-бутановая фракция, бензин, дизельное топливо и продукты для нефтехимии (олефины). Сегодня исследования в области синтеза Фишера-Тропша продолжаются в направлении совершенствования технологии процесса и разработки новых катализаторов для его осуществления.

Ко второй группе относятся новые технологии, что сейчас разрабатываются в странах Западной Европы, Японии, США и России. Новизна этих технологий связана с разработкой одностадийного процесса получения ДМЭ из природного газа в присутствии новых бифункциональных катализаторов и возможностью прямого использования ДМЭ как дизельного топлива (ДТ).

Применение ДМЭ в качестве заменителя традиционного ДТ оправдано целым рядом его преимуществ: высоким цетановым числом (~ 60), отсутствием вредных выбросов и сажи при сгорании и низкой себестоимостью ДМЭ, которая на 30% ниже нефтяного ДТ. Недостатком его является необходимость переделки топливной системы транспортных средств и соблюдение герметичности топливных коммуникаций и резервуаров хранения топлива под новое ДТ (ДМЭ). Эти недостатки не могут помешать расширению областей применения и рынков сбыта ДМЭ. Так, высокие технико-экономические показатели прямого получения ДМЭ из синтез-газа и относительная легкость (по сравнению с метанолом) превращения его в бензин, наличие в Украине в достаточном объеме исходного сырья является основанием для разработки технологии производства альтернативного синтетического моторного топлива в Украине.

Экологические требования к продуктам сгорания автомобильных двигателей привели к развитию производств реформулированных (экологически чистых) бензинов с кислородсодержащими компонентами - оксигенатов (спирты, простые эфиры). На практике как компоненты моторных топлив широко используются трет-бутиловые и тре - амиловые эфиры низших спиртов, а также непосредственно спирты C_1-C_4 (метиловый, этиловый, изопропиловый, трет-бутиловый).

ПРЕИМУЩЕСТВА МЕТОДОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Идея использования этанола как топлива или добавки к топливу известна давно: еще в 1914 г. в России доказали, что переход от бензина к спирту возможен, а в 1934 г. в Европе уже выработали более 2650000 м^3 спиртобензинових смесей. Главное преимущество этанолсодержащих топлив - уменьшение количества монооксида углерода, оксидов азота и сажи в отработавших газах двигателей. Кроме того, этанол имеет высокие антидетонационные свойства: он является наиболее эффективной антидетонационной добавкой среди алифатических спиртов. Очень важно то, что его можно получать из возобновляемого (растительного) сырья не только посредством процессов биоферментативной переработки пищевого сырья, а также переработкой биоотходов через стадию образования синтез-газа путем пиролиза с газификацией и каталитического синтеза спиртов.

В связи с известными условиями (высокие давления, температуры) многих видов промышленного синтеза указанных конечных продуктов перспективным является переработка синтез-газа в углеводороды различного состава и оксигенаты (спирты состава C_1-C_4 и диметиловый эфир) по технологии аэрозольного нанокатализа. Данная технология позволяет по новому представить организацию производства конечных продуктов переработки синтез-газа. Ряд газофазных процессов синтеза можно реализовать с незначительным количеством

простой и вместе с тем высокоактивной каталитической системы. Система поддержания аэрозоля катализатора одновременно решает проблемы испарения, смешивания, нагрева или охлаждения сырьевых потоков и продуктов реакции, а также обеспечения изотермического режима работы реактора. В результате значительно можно упростить узлы подготовки реагентов, а в некоторых случаях полностью их исключить. Снижаются металлоемкость и сопротивление схемы, капитальные вложения и эксплуатационные расходы. Аэрозольный нанокатализ - это направление осуществления газофазных процессов синтеза с использованием нанодисперсных частиц катализатора. [2] Разработка нанотехнологий является приоритетным направлением развития науки и техники. В современных условиях работы по созданию новых материалов идут по пути получения и использования ультрадисперсных и нанодисперсных частиц. Такие частицы имеют высокую поверхностную энергию, вследствие чего существенно меняется морфология системы, а также концентрация структурных дефектов различных типов и энергия дисперсионного взаимодействия. Указанные факторы в значительной степени определяют механические, электрические, магнитные, физические и химические свойства материалов. Интерес в мире к нанодисперсным системам неуклонно растет. Известно, что применение нанодисперсных порошков в качестве катализаторов является эффективным в химических процессах, где уменьшение размеров частиц позволяет влиять на кинетику, выход и термодинамику химических реакций. В реакторах AnC каталитически активный материал подвергается непрерывной механохимической активации in situ путем принудительных механических колебаний инертного материала - стеклянных шариков размером 1,0 - 1,2 мм. Происходит постоянное измельчение частиц катализатора до наноразмеров и поддержания их высокой активности в течение неограниченного времени. Реактор виброожиженного слоя катализатора позволяет получать новые, не свойственные другим инженерным решениям, факторы управления химического взаимодействия: частота импульсов, амплитуда колебаний, концентрация катализатора и др.. Катализатор в реакторах AnC имеет свои особенности, связанные с размером частиц (менее 100 мкм), которые обеспечивают устойчивый аэрозоль. Формирование в зоне реакции оптимальной поверхности диктует использование частиц минимально возможных размеров, а создание квазиструктуры катализатора - оптимизацию количества частиц. Этим обеспечивается равнодоступность для реагентов каталитически активной поверхности. Термостойкость катализатора уже не зависит от материала носителя, так как аэрозоль создают частицы металлов, их оксидов и солей с высокой температурой изменения агрегатного состояния. Переход от макрочастиц до микро-и наноразмеров приводит к изменению многих чрезвычайно важных для катализа свойств поверхности (химических и физических): адсорбционных, электропроводящих, поверхностной энергии, поверхностного натяжения, работы выхода электрона, электромагнитного эффекта и др.

Для оценки возможности конверсии синтез-газа в спирты C_1-C_4, нами были проведены начальные экспериментальные исследования на лабораторной установке аэрозольного нанокатализа с виброожиженным слоем катализатора (Рис.1).

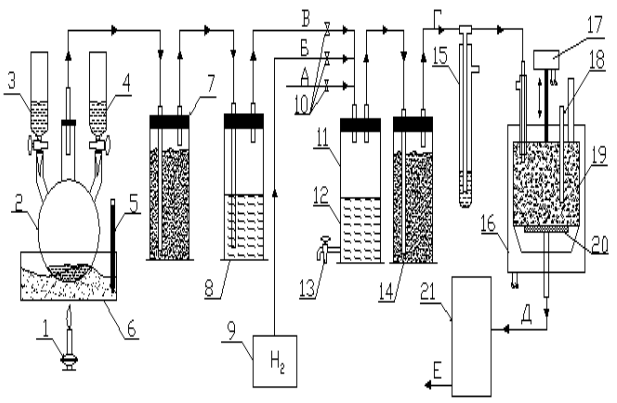

Рис.1 Лабораторная установка аэрозольного катализа с виброожиженным слоем для исследования процесса получения спиртов и углеводородов из синтез-газа.

1 - газовая горелка; 2 - трехгорлая колба; 3 - 84% HCOOH; 4 - 98% H_2SO_4; 5 - термометр; 6 - водяная баня; 7 - емкость с активированным углем; 8 - барботер с 50% водным раствором KOH; 9 - генератор водорода; 10 - краны запорные; 11 - емкость с исходным синтез-газом; 12 - насыщенный водно-солевой раствор; 13 - сливной кран; 14 - осушитель; 15 - моностат; 16 - электроподогреватель; 17 - виброустройство; 18 - для термопары; 19 - реактор; 20 - металло-войлочный фильтр; 21 - сборник

отходящих газов. Потоки: А - насыщенный водно-солевой раствор; Б - водород; В - оксид углерода; Г - исходный синтез-газ; Д - продукты реакции; Е - пробоотборник.

Реактор – цилиндрический аппарат, работающий в режиме близком к идеальному смешению, объемом 42 см^3 и совершающий возвратно-поступательные движения в вертикальной плоскости в электроподогревателе. Частоту колебаний реактора варьировали в диапазоне от 2 до 6 Гц. Для исключения уноса частиц твердой фазы (катализатора и продуктов реакции) из реактора установлен фильтр из металловойлока (предоставлен институтом металловедения НАН Украины). Каталитическая система загружается в реакционный объём до начала эксперимента. На протяжении серии опытов количество катализатора остаётся неизменным Исследования проводились на оксидных каталитических системах Fe_2O_3-Co_2O_3 и CuO-ZnO-Al_2O_3 при атмосферном давлении и рабочих температурах данных катализаторов.

Измерение размеров частиц аэрозоля методом трасмиссионной электронной микроскопии выполнено доктором Th. Kauffeldt(Universitaet Duisburg, Germany).[4] Типичный радиус частиц - 100 нм. Выявлены сопутствующие частицы с диаметром 8 нм. Аспирантами E. Nijman и K. Geerse,(University, Delft, Holland) выполнено измерение частиц катализатора in situ методом квазиупругого рассеивания. Для этого реактор был оборудован кварцевыми окнами.

Результаты анализа продуктов реакции показали образование углеводородов различного состава и спиртов: метанола и этанола с преобладающим образованием последнего. Проведенные исследования структуры поверхности различных микроучастков образцов катализатора показали образования достаточно интересных и гармоничных форм, состав которых полностью соответствует составу используемой каталитической системы. Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM - 6490 производства японской фирмы «ДЖЕОЛ», который оснащен энергодисперсионным спектрометром и волновыми спектрометрами для исследования химического состава поверхности. Очень низкая энергия активации реакций в условиях аэрозольного нанокатализа (≈ 1,5 кДж / моль) возможно и связана с образованием данных гармонических структур (Рис 2, 3).

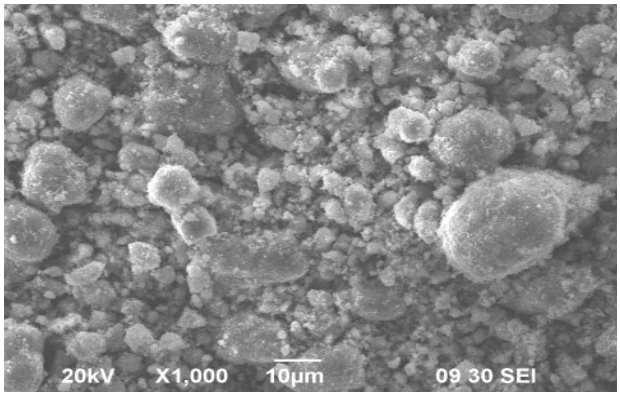

Рис.2 Структура поверхности микроучастков образцов катализатора до реакции.

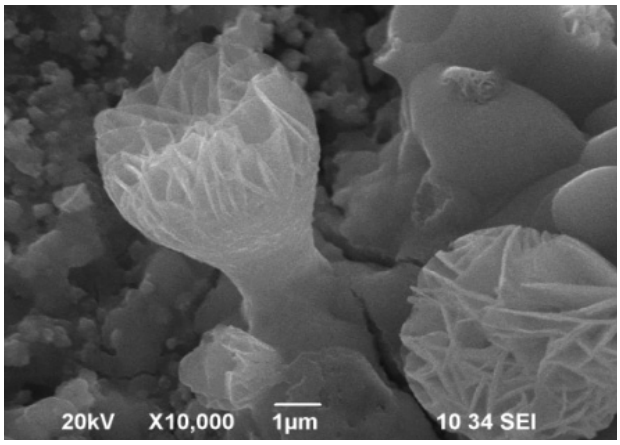

Рис.3 Структура поверхности микро участков образцов катализатора после реакции.

ВЫВОДЫ

Таким образом, нами рассмотрена принципиальная возможность использования методов диспергирования катализатора в процессе конверсии синтез-газа в оксигенаты и углеводороды. Исследовано наноразмерное строение и химический состав поверхности катализатора до и после его участия в реакциях каталитического синтеза при условиях механохимической активации каталитической системы. Показана возможность получения высших спиртов за счет увеличения углеродной цепи в продуктах конверсии синтез-газа в условиях механохимической активации катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент России на изобретение № 2346027. Способ получения дизельного топлива из растительных масел и установка для его осуществления. Зарегистр. 10 февраля 2009 г. Авторы Степанов А.В., Ковтун Г.А. и др.
2. Гликин М.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М., Фурсов Е.В. Аэрозольный катализ. Возможности, проблемы, решения // Химическая промышленность.-Москва.-1999, № 3. -С.15-21.
3. Гликин М.А., Кутакова Д.А., Принь Е.М., Гликина И.М. Обезвреживание жидких и твердых промышленных отходов аэрозольным катализом // Хімічна промисловість України.-Київ.-2000, № 1-2. -С. 80-88.
4. Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32. Способ осуществления газофазных химических процессов (аэрозольный катализ): Пат. 2081695 (РФ), МКИ В 01 J 8/08, 8/32 / М.А. Гликин (UA), Б.И. Пихтовников (RU), В.С. Новицкий (UA), З.Н. Мемедляев (UA), Д.А. Кутакова (UA)., И.Н. Викс (UA), Е.М. Принь (UA); №94011388; Заявл.1.04.94; Опубл. 20.06.97, БИ №17; Приоритет 23.04.93.-14 с.
5. Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Полункин Е.В. Переработка углей термическим пиролизом // Катализ и нефтехимия. 2010. № 18. с.18-21.