

# Моторное топливо на базе ненефтяного сырья



# Синтез метанола и моторных топлив (через метанол) из синтез-газа



---

**Итого:**  $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$  (50-100 атм, 200-300°C)

**Мировые мощности** ~30 млн т, **РФ** ~2 млн т

Термодинамика реакции (1) неблагоприятна, поэтому синтез ведут при многократной (не менее 6) циркуляции синтез-газа (с отбором метанола) с большими затратами электроэнергии.

Метанол перерабатывают в моторное топливо в результате цепи превращений:



Все реакции протекают в одном реакторе на **цеолитных** катализаторах

*Производство бензина через метанол не рентабельно.*

*Получаемый бензин дороже нефтяного.*

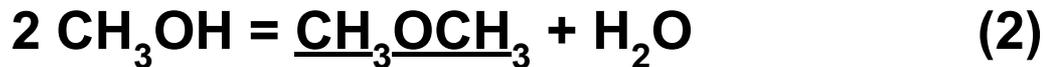
# Синтез диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа

В реакторе синтеза ДМЭ протекают следующие реакции:

Синтез метанола:



Синтез диметилового эфира:



Реакция водяного газа:



- Реакции (2) и (3) «помогают» синтезу метанола, превращая продукты реакции (1) и сдвигая равновесие.
- Реакция (3) «регулирует» соотношение  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  в продуктах в зависимости от  $\text{CO}/\text{H}_2$  в исходном газе.
- В зависимости от  $\text{CO}/\text{H}_2$  в исходном газе итоговое уравнение суммарной реакции имеет вид:



## Сравнительная характеристика процессов синтеза метанола и синтеза ДМЭ

| Реакция                           | $P$ ,<br><i>атм</i> | Производи-<br>тельность,<br><i>т/(т.ч)</i> | Конверсия<br>«за проход»,<br>% |
|-----------------------------------|---------------------|--|--------------------------------|
| Синтез<br>метанола<br>(фирма ICI) | 80                  | 0,4  | 10-15                          |
| Синтез ДМЭ                        | 100                 | 0,8-1,6                                    | 60-89                          |

## Некоторые свойства ДМЭ

|  |                  |        |
|--|------------------|--------|
| Молекулярная масса                             |                  | 46,07  |
| Температура плавления,                         | °C               | -138,5 |
| Температура кипения,                           | °C               | -24,9  |
| Критическая температура,                       | °C               | 127    |
| Критическое давление,                          | бар              | 53,7   |
| Давление пара, бар:                            |                  |        |
|  | <i>при 20°C,</i> | 5,1    |
|  | <i>при 38°C</i>  | 8      |
| Теплота парообразования<br>(при -20°C), кДж/кг |                  | 410    |

**Выхлоп ДМЭ и нормы токсичности отработанных газов  
(ЕЭК ООН)  
(по данным Haldor Topsoe A/S, 2001 г.)**

|                            | <b>EURO-3<br/>(г/кВт-ч)</b> | <b>EURO-4<br/>(г/кВт-ч)</b> | <b>Выхлоп<br/>ДМЭ<br/>(г/кВт-ч)</b> |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| <b>Дата<br/>введения</b>   | <b>1999</b>                 | <b>2005</b>                 |                                     |
| <b>NOx</b>                 | <b>5,0</b>                  | <b>3,5</b>                  | <b>2,99</b>                         |
| <b>HC</b>                  | <b>0,66</b>                 | <b>0,46</b>                 | <b>0,12</b>                         |
| <b>CO</b>                  | <b>2,1</b>                  | <b>1,5</b>                  | <b>0,25</b>                         |
| <b>Твердые<br/>частицы</b> | <b>0,10</b>                 | <b>0,08</b>                 | <b>&lt;0,02</b>                     |

## Некоторые свойства ДМЭ, пропана и бутана

| Свойства                                     | ДМЭ    | Пропан  | Бутан   |
|--|--------|---------|---------|
| Точка кипения, °С                            | -24,9  | -42,1   | -0,5    |
| Упругость пара (20°С), бар                   | 5,1    | 8,4     | 2,1     |
| Вязкость жидкости, сантипуаз                 | 0,15   | 0,10    | 0,18    |
| Плотность жидкости (20°С), кг/м <sup>3</sup> | 668    | 501     | 610     |
| Относительная плотность<br>(по воздуху)      | 1,59   | 1,52    | 2,01    |
| Растворимость в воде, г/л                    | 70     | 0,12    | 0,39    |
| Теплотворная способность, МДж/кг             | 28,43  | 46,36   | 45,74   |
| Пределы взрываемости в воздухе,<br>объем. %  | 3,4-17 | 2,1-9,4 | 1,9-8,4 |
| Температура самовоспламенения, °С            | 235    | 470     | 365     |

# Некоторые свойства дизельного и альтернативных топлив

| Свойство                          | ДМЭ    | ДТ      | Метанол | Этанол | Метан |
|-----------------------------------|--------|---------|---------|--------|-------|
| Теплотворная способность, МДж/кг  | 28,8   | 42,5    | 19,5    | 25,0   | 50,0  |
| Плотность, кг/см <sup>3</sup>     | 0,66   | 0,84    | 0,79    | 0,81   | -     |
| Цетановое число                   | 55 -60 | 40-55   | 5       | 8      | -     |
| Температура самовоспламенения, °С | 235    | 250     | 450     | 420    | 650   |
| Соотношение воздух \ топливо      | 9,0    | 14,6    | 6,5     | 9,0    | 17,2  |
| Точка кипения, °С                 | 25     | 180-370 | 65      | 78     | -162  |
| Теплота испарения, кДж/кг (20°С)  | 410    | 250     | 1110    | 904    | -     |

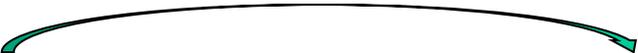
# Характеристики бензина, полученного из синтез-газа (через ДМЭ)

|   |           |      |
|---|-----------|------|
| октановое число<br><i>(исследовательский метод)</i> |           | >92  |
| изопарафины (масс. %)                               |           | 62   |
| ароматические углеводороды<br>(%)                   | (масс. %) | 23   |
| нафтеновые углеводороды<br>(%)                      | (масс. %) | 8    |
| н-парафины (масс. %)                                |           | 6,5  |
| олефины (масс. %)                                   |           | <0,2 |
| сера  |           | нет  |
| бензол (масс. %)                                    |           | <0,1 |

# Пересмотр стадийной схемы переработки природного газа в моторные топлива

## Традиционная схема

Природный газ → синтез-газ → метанол → (ДМЭ) → углеводороды



## Новая схема

(разработан катализатор и процесс)

Природный газ → синтез-газ (метанол) ДМЭ → углеводороды

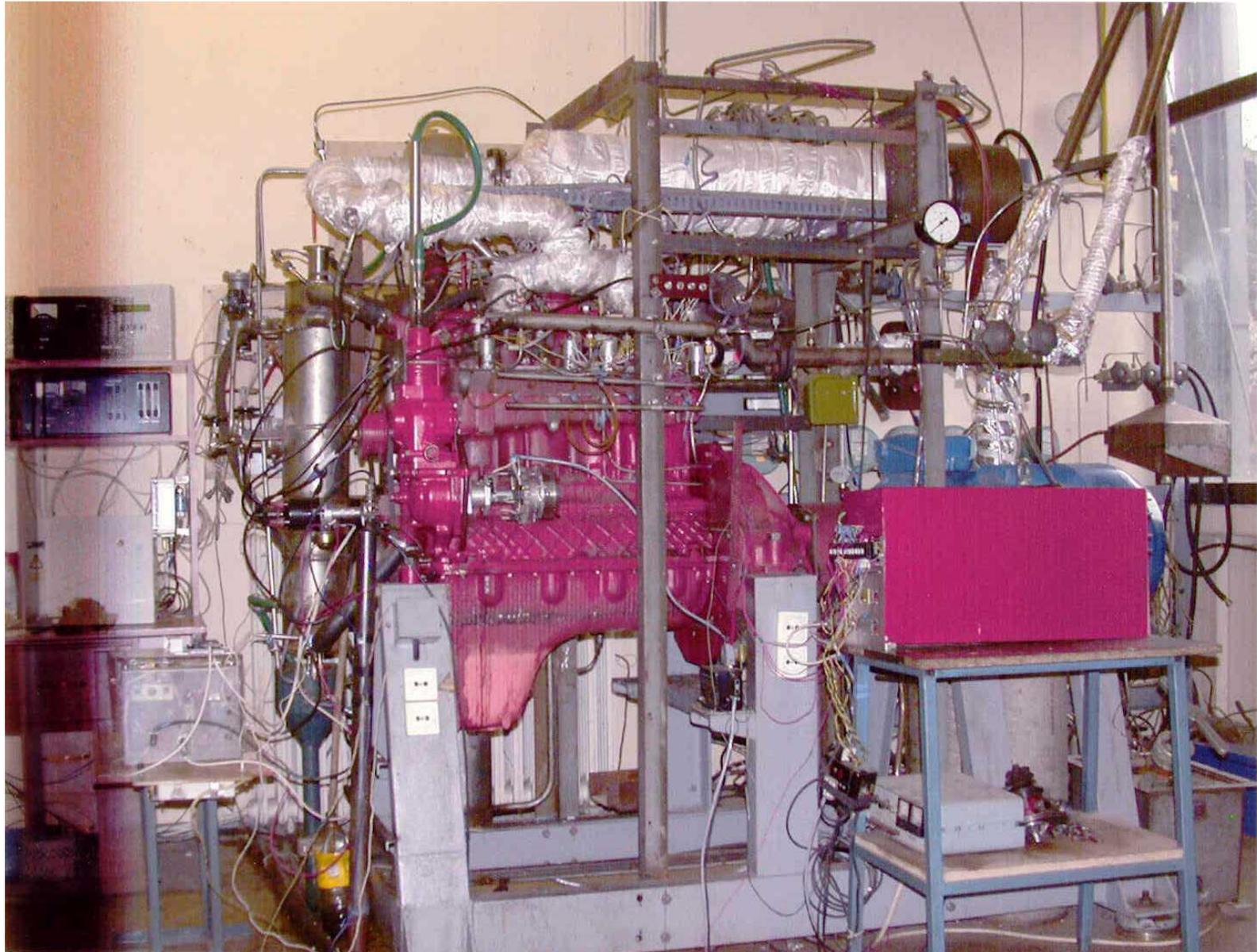


## В результате двойной выигрыш:

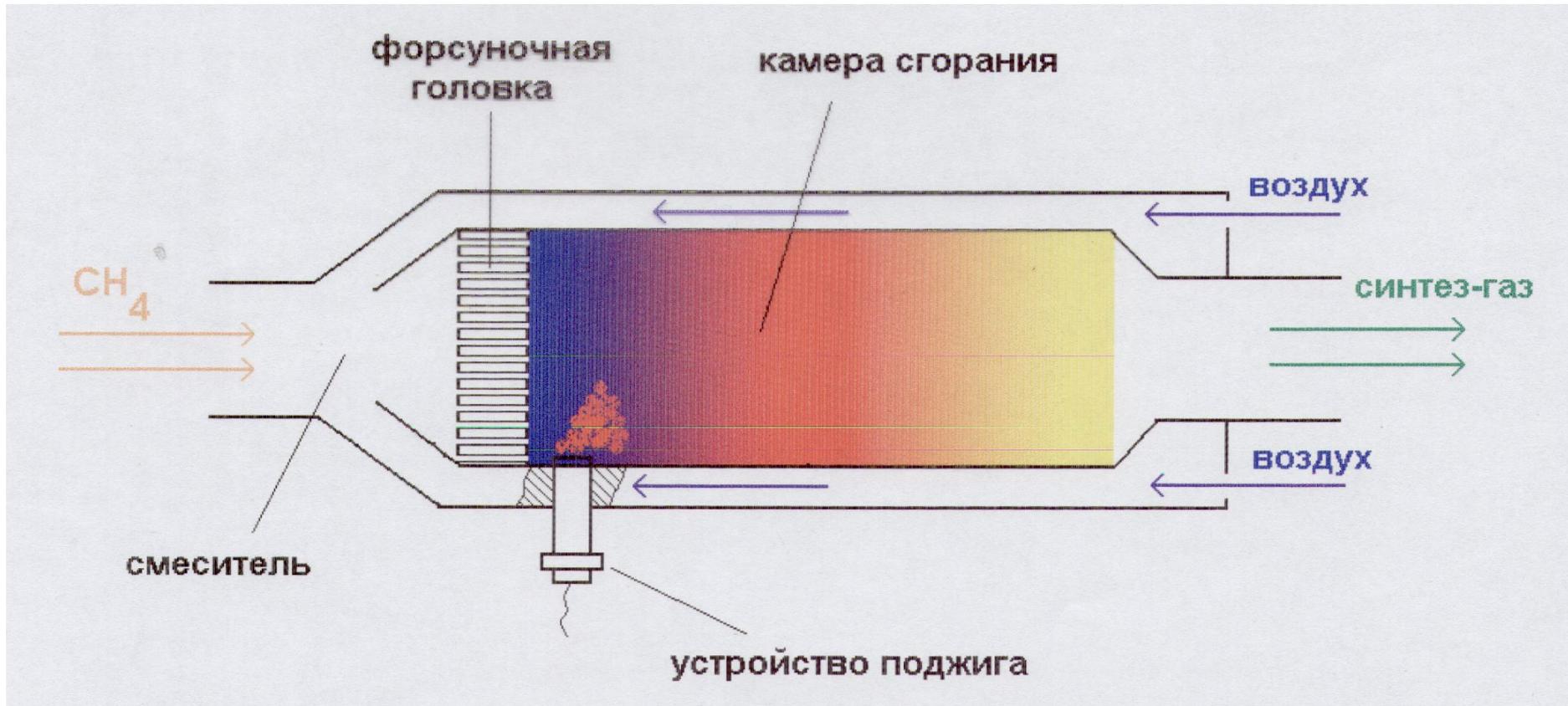
*стадия:* синтез-газ → ДМЭ - эффективнее и экономичнее,  
*чем стадия:* синтез-газ → метанол;

*стадия:* ДМЭ → углеводороды - проще и эффективнее,  
*чем стадия:* метанол → углеводороды

# Генератор синтез - газа

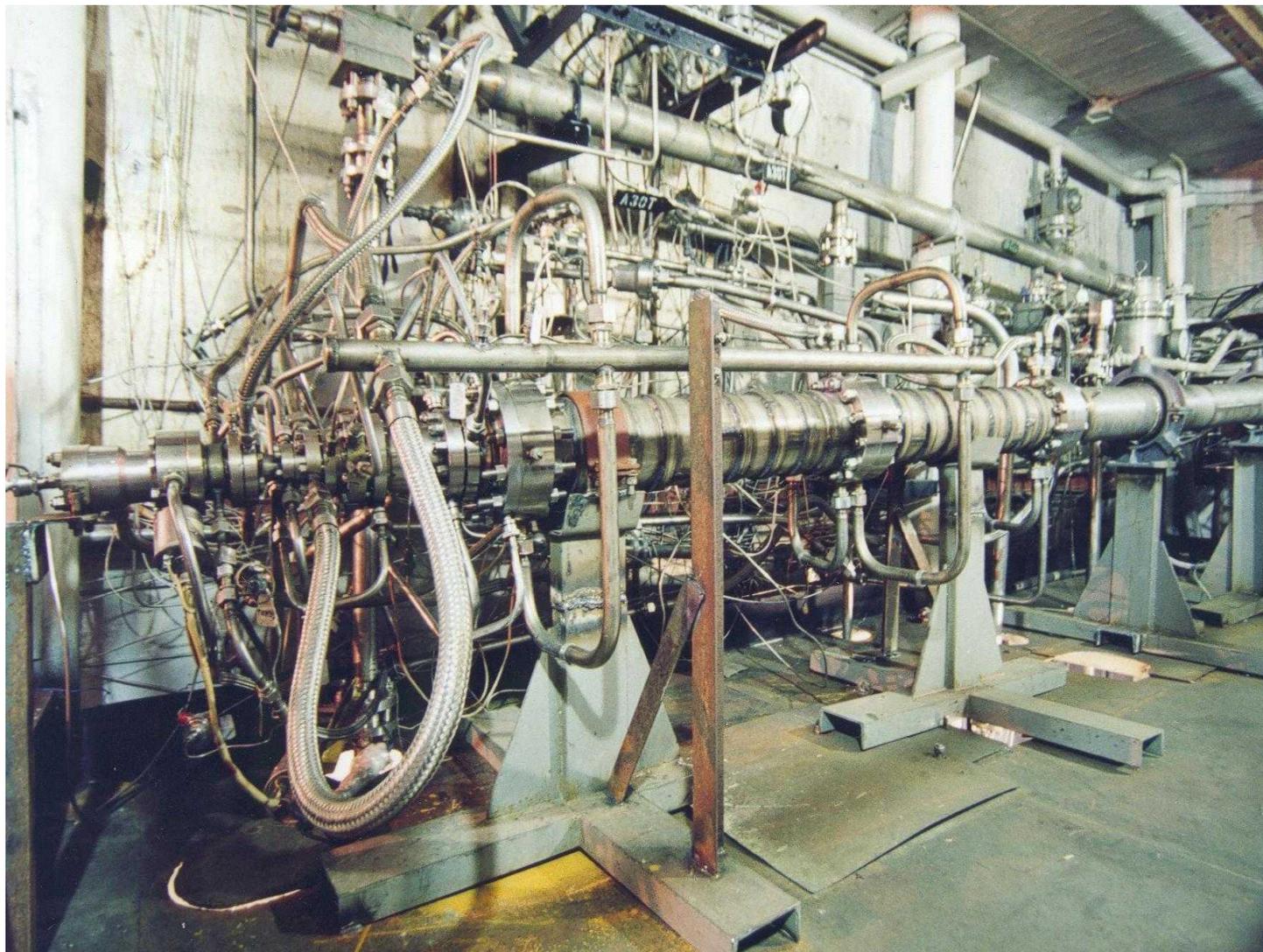


# Получение синтез-газа при горении метано-воздушных смесей



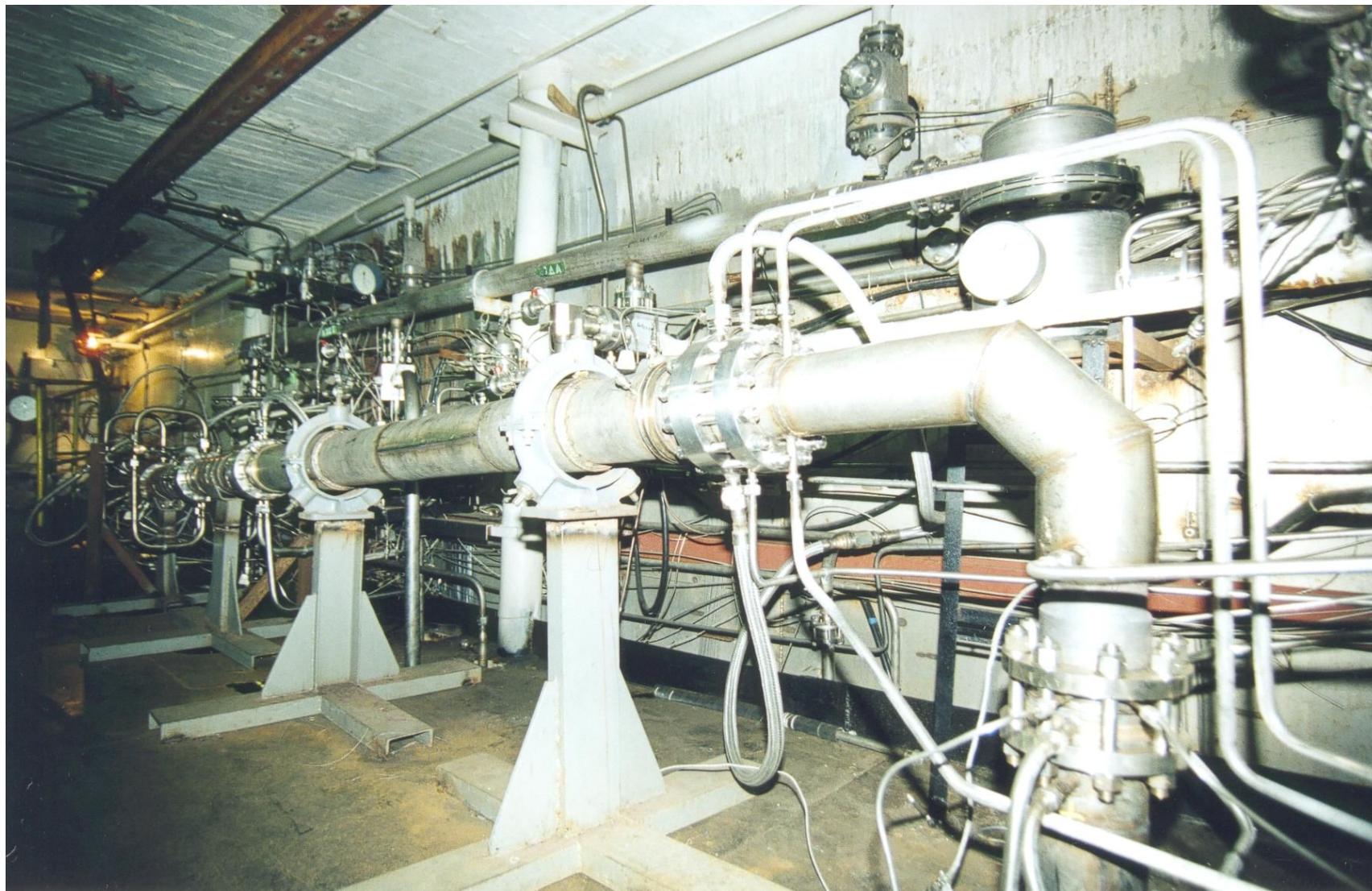
Принципиальная схема химического реактора на базе ракетных технологий

# Реактор получения синтез-газа (на базе ракетных технологий)



ПНТЦ  
Опытно-  
промышле  
нная  
установка  
получения  
бензина из  
природного  
газа

# Реактор получения синтез-газа (Выход на блок каталитического синтеза ДМЭ)



## Компоненты цен СНГ

| Компоненты<br>цены | Максимально низкие<br>издержки |        | Максимально высокие<br>издержки |        |
|--------------------|--------------------------------|--------|---------------------------------|--------|
|                    | за 1000 м <sup>3</sup>         | %      | за 1000 м <sup>3</sup>          | %      |
| Добыча газа        | 8,83                           | 8,5    | 21,19                           | 8,7    |
| Сжижение           | 46,62                          | 45,5   | 60,75                           | 24,9   |
| Транспортировка    | 31,43                          | 30,5   | 131,37                          | 53,8   |
| Регазификация      | 15,89                          | 15,5   | 30,72                           | 12,6   |
| Итого              | 102,77                         | 100,00 | 244,03                          | 100,00 |

*По данным журнала «Нефть России», 2003, № 8*

# Производство GTL.

## Удельные капитальные затраты

|   |                          |  |                            |                     |
|---|--------------------------|--|----------------------------|---------------------|
| Удельные капиталовложения,<br>\$ US / m | Действующие производства | Модернизируемые действующие производства | Проектируемые производства | Желательный уровень |
|   | 1200                     | 800                                      | 600                        | 400 - 500           |

### Зависимость удельных капиталовложений от мощности GTL завода

|                                    |     |      |      |      |      |      |
|------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| Мощность,<br>тыс.м / год           | 500 | 1000 | 1500 | 2500 | 5000 | 7500 |
| Удельные капвложения,<br>\$ US / m | 900 | 700  | 600  | 500  | 44   | 400  |

## Цены синтетического топлива в районе потребления (расчеты компании Chem. System, США)

| Регион          | Технологии, \$ US / барр. |             |         |       |       |            |
|-----------------|---------------------------|-------------|---------|-------|-------|------------|
|                 | Conoco                    | Exxon Mobil | Rentech | Sasol | Shell | Syntroleum |
| США             | 28                        | 29          | 32      | 32    | 35    | 38         |
| Западная Европа | 27                        | 28          | 30      | 30    | 32    | 35         |
| Япония          | 30                        | 31          | 34      | 34    | 36    | 39         |

## Экономика производства диметилового эфира (ДМЭ)

| Продукты      | Мощность , тыс.т / год | Удельные капзатраты, \$ US / т |
|---------------|------------------------|--------------------------------|
| Метанол       | 900                    | 340                            |
| ДМЭ сырой     | 900                    | 315                            |
| ДМЭ очищенный | 900                    | 330                            |
| ДМЭ сырой     | 2100                   | 270                            |
| ДМЭ очищенный | 2100                   | 285                            |

# Токообразующие процессы на катоде и аноде топливного элемента (ТЭ) с твердым мембранным полимерным электролитом

## ПРИНЦИП ДЕЙСТВИЯ ТЭ

Свободная энергия реакции окисления топлива:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

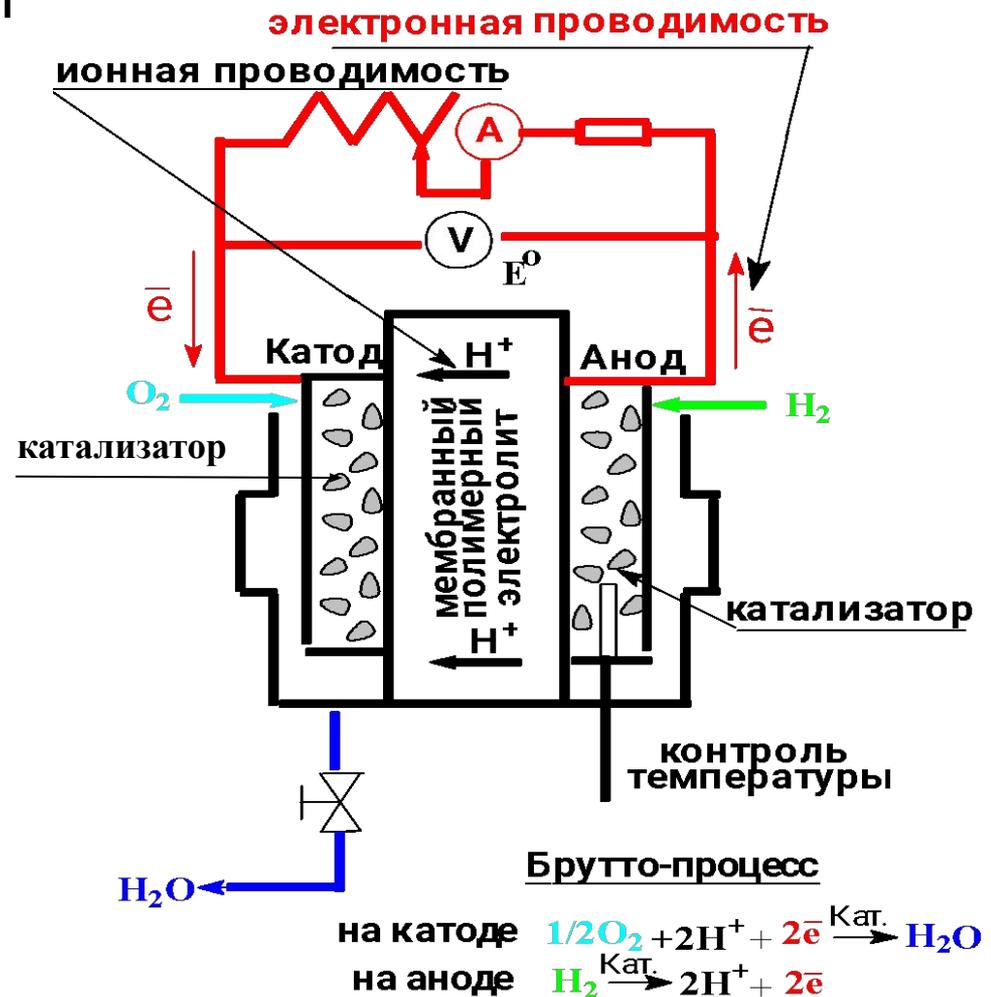
преобразуется в электродвижущую силу:

$$E^{\circ} = -\Delta G / (nF)$$

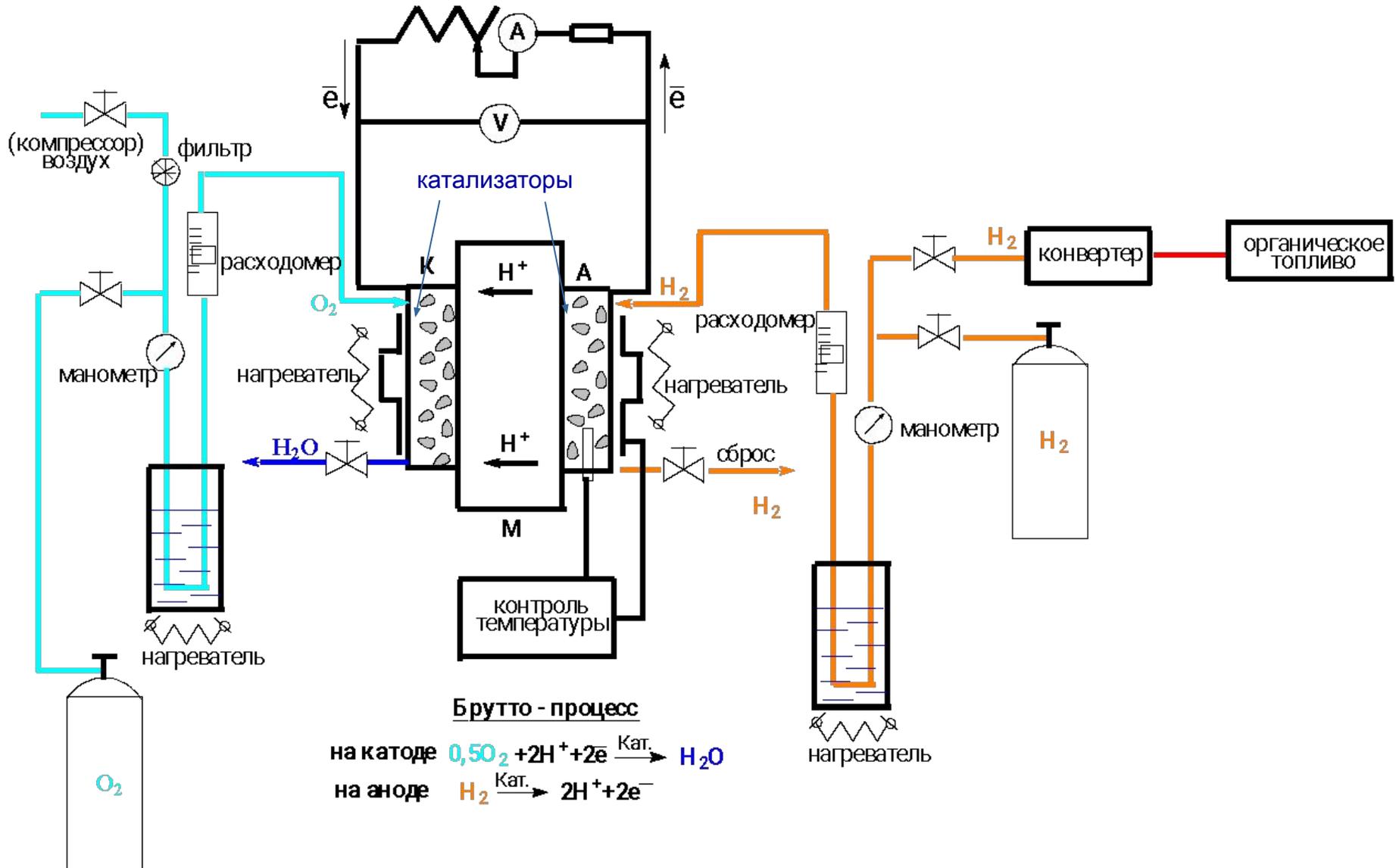
## ДОСТОИНСТВА

1. наиболее **высокий КПД (>0.95)** преобразования энергии из-за отсутствия потерь тепла и механической энергии.
2. высокая **экологическая чистота**.

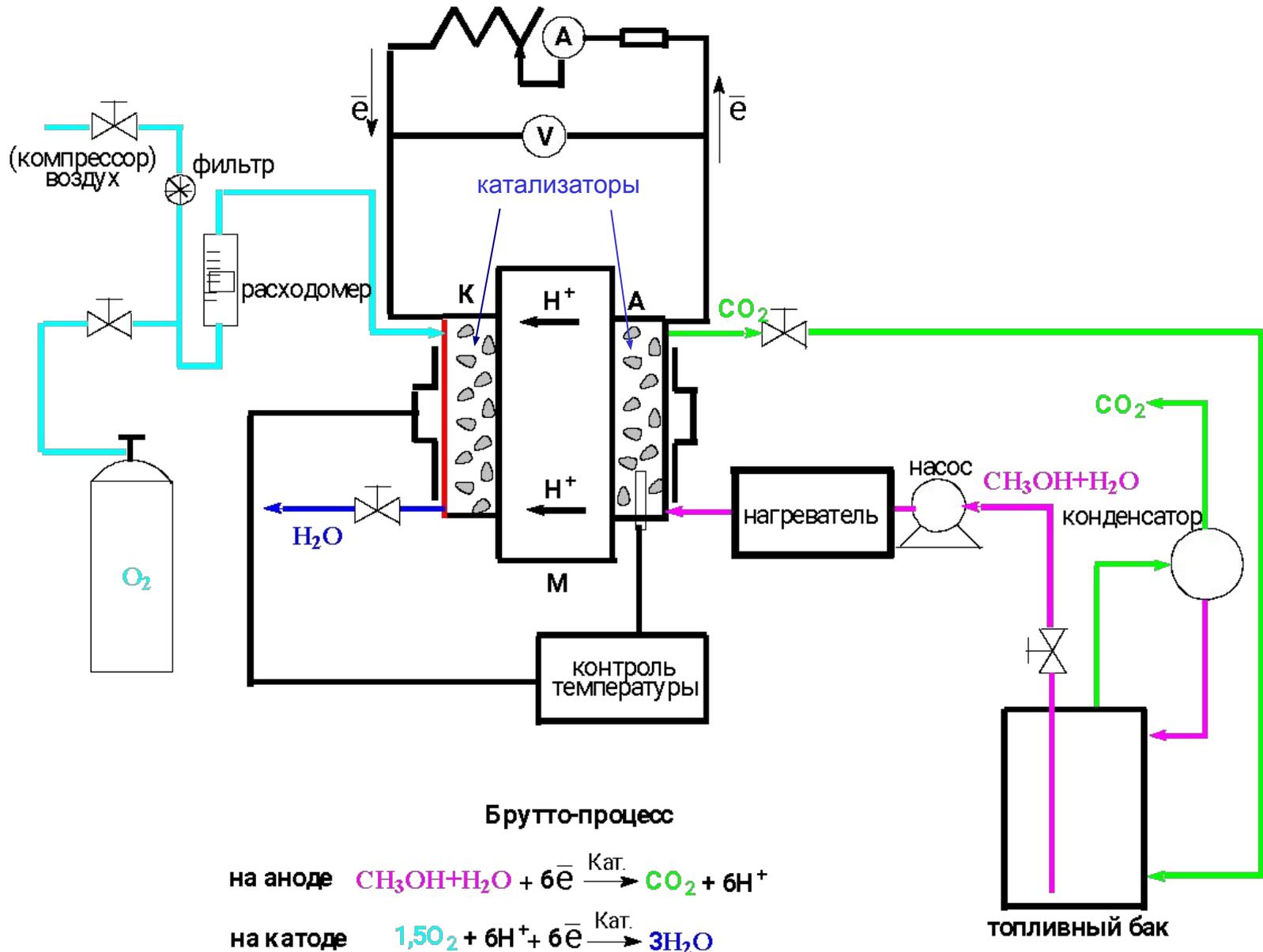
## ПРОСТЕЙШАЯ СХЕМА ТЭ



# Прямое электроокисление водорода



# Прямое электроокисление синтетического жидкого топлива



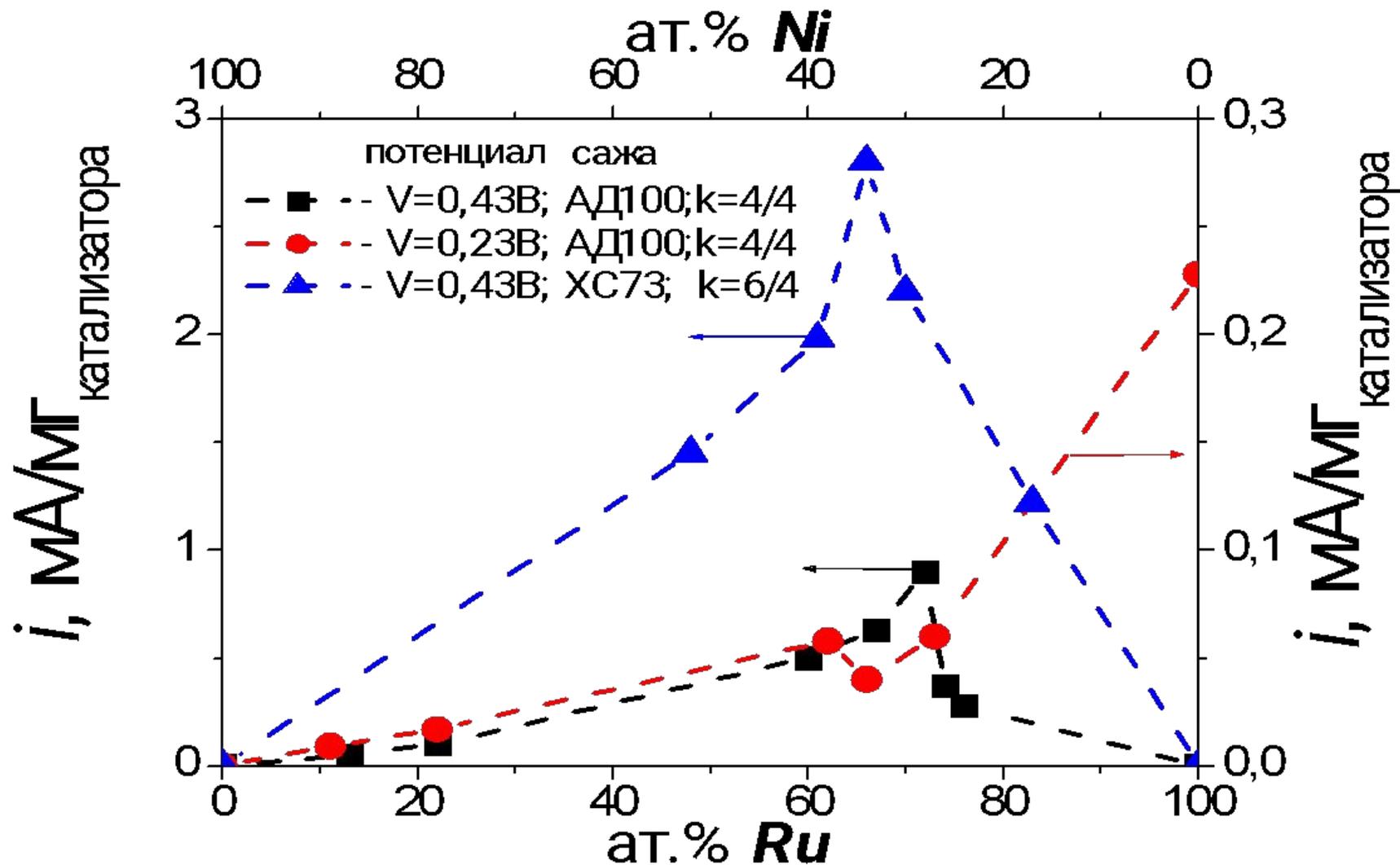
# Проблемы топливных элементов

1. Новые виды топлив (водород, водородный газ, метанол, этанол, этиленгликоль, глицерин и т.п.).
2. Новые материалы для мембранных полимерных электролитов.
3. Новые эффективные катализаторы. Замена платины.

**Решение этих проблем позволит на основе эффективного использования собственных ресурсов создать экологически чистые, с высоким КПД:**

- распределенное производство электроэнергии на топливных элементах мощностью от 100 Вт до 200 кВт
- транспорт
- портативные источники для электронных устройств

**Зависимости активности катализатора RuNi, нанесенного на саже (15 мас.%), от количественного соотношения Ru и Ni при различных потенциалах  $V$  и мольных соотношениях  $k=KOH/CH_3OH$  в прямом окислении метанола**



# Некоторые продукты переработки природного газа

