

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.

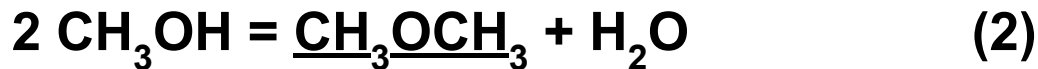
Синтез диметилового эфира (ДМЭ) из синтез-газа

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 CO/H_2 в исходном газе.
- В зависимости от CO/H_2 в исходном газе итоговое уравнение суммарной реакции имеет вид:



Сравнительная характеристика процессов синтеза метанола и синтеза ДМЭ

Реакция	P , <i>атм</i>	Производи- тельность, <i>т/(т.ч)</i>	Конверсия «за проход», %
Синтез метанола (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 (при -20°C), кДж/кг		410

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

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

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 ³	668	501	610
Относительная плотность (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, 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 ³	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	-

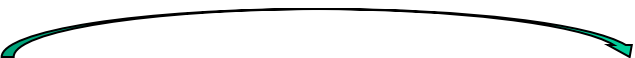
Характеристики бензина, полученного из синтез-газа (через ДМЭ)

октановое число <i>(исследовательский метод)</i>		>92
изопарафины (масс. %)		62
ароматические углеводороды (%)	(масс. %)	23
нафтеновые углеводороды (%)	(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:

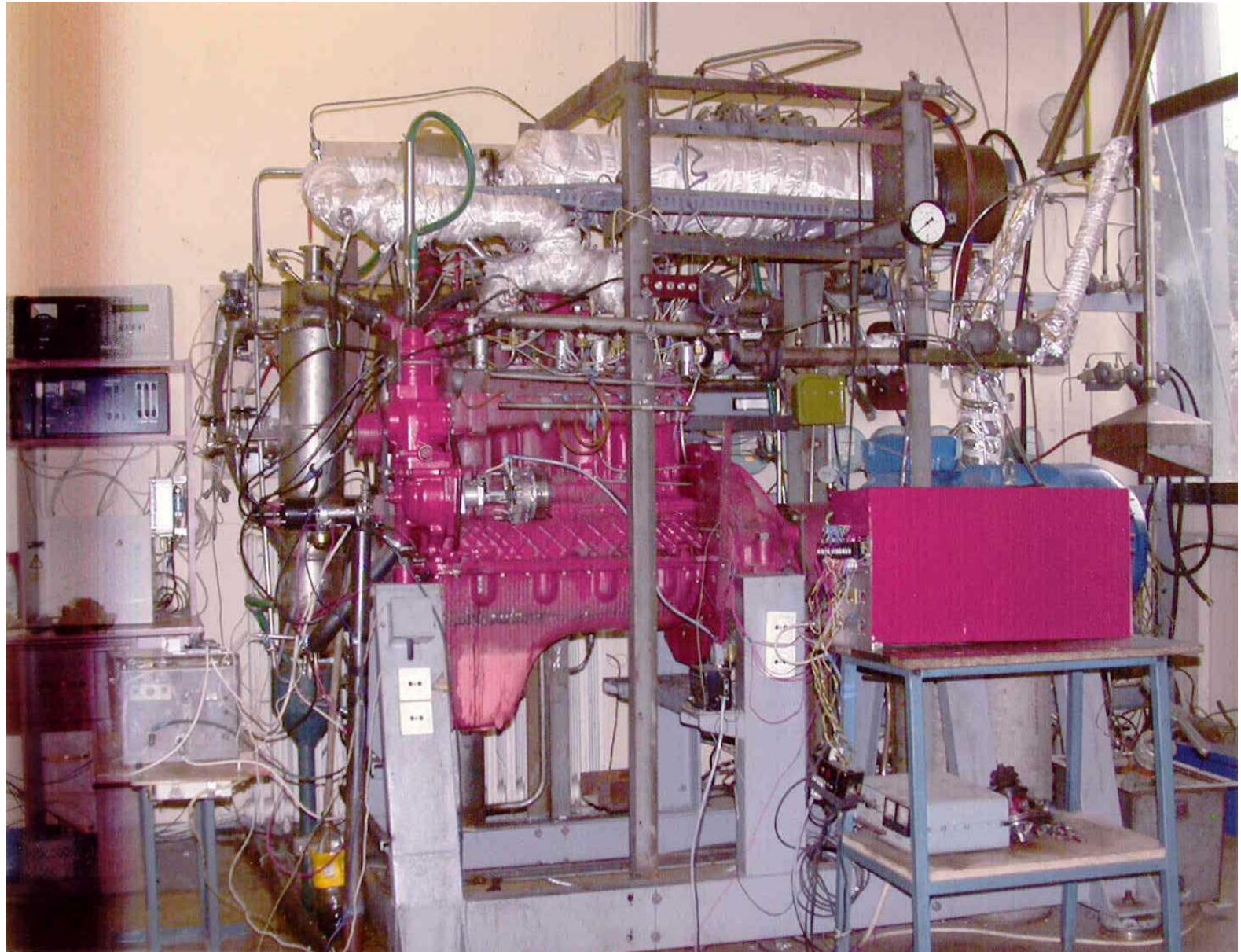
стадия: синтез-газ → ДМЭ - эффективнее и экономичнее,

чем стадия: синтез-газ → метанол;

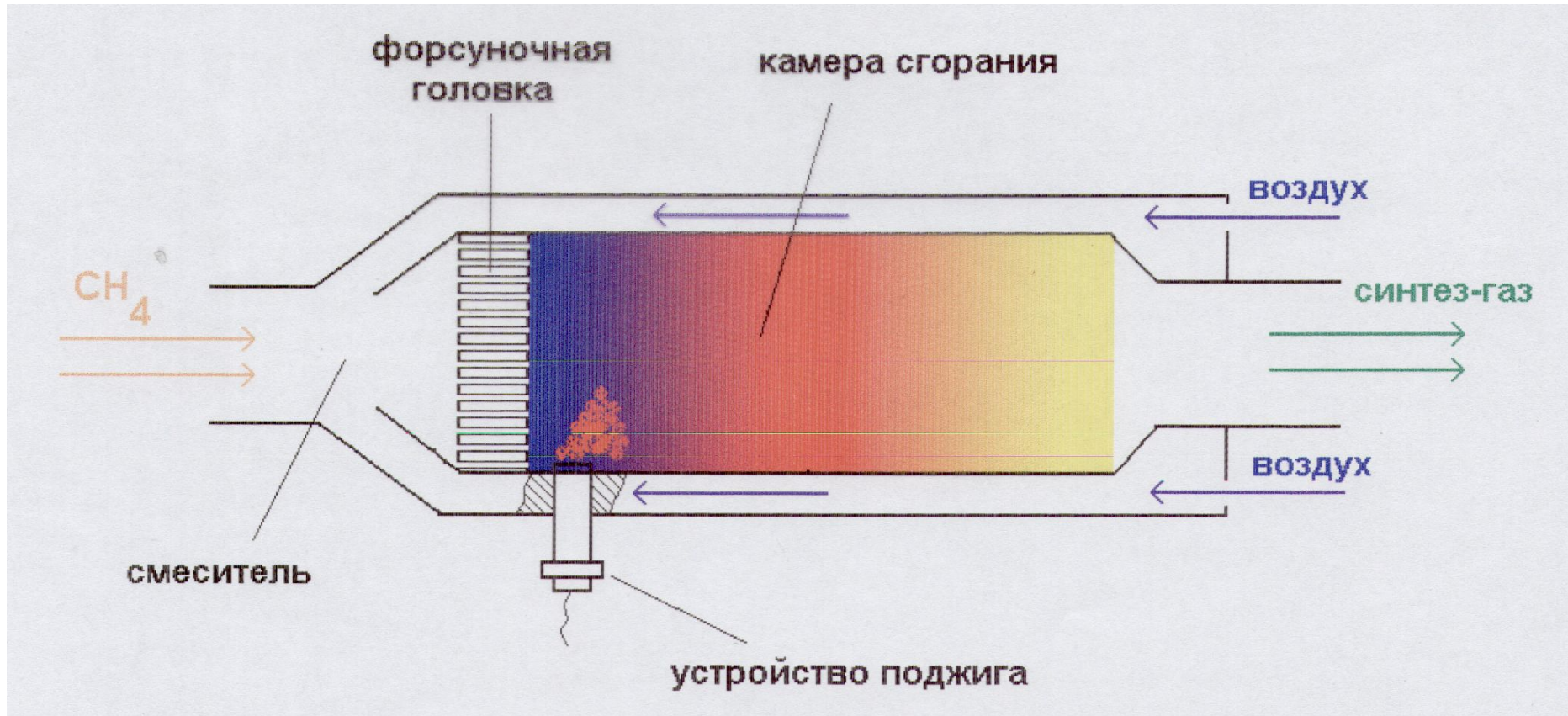
стадия: ДМЭ → углеводороды - проще и эффективнее,

чем стадия: метанол → углеводороды

Генератор синтез - газа

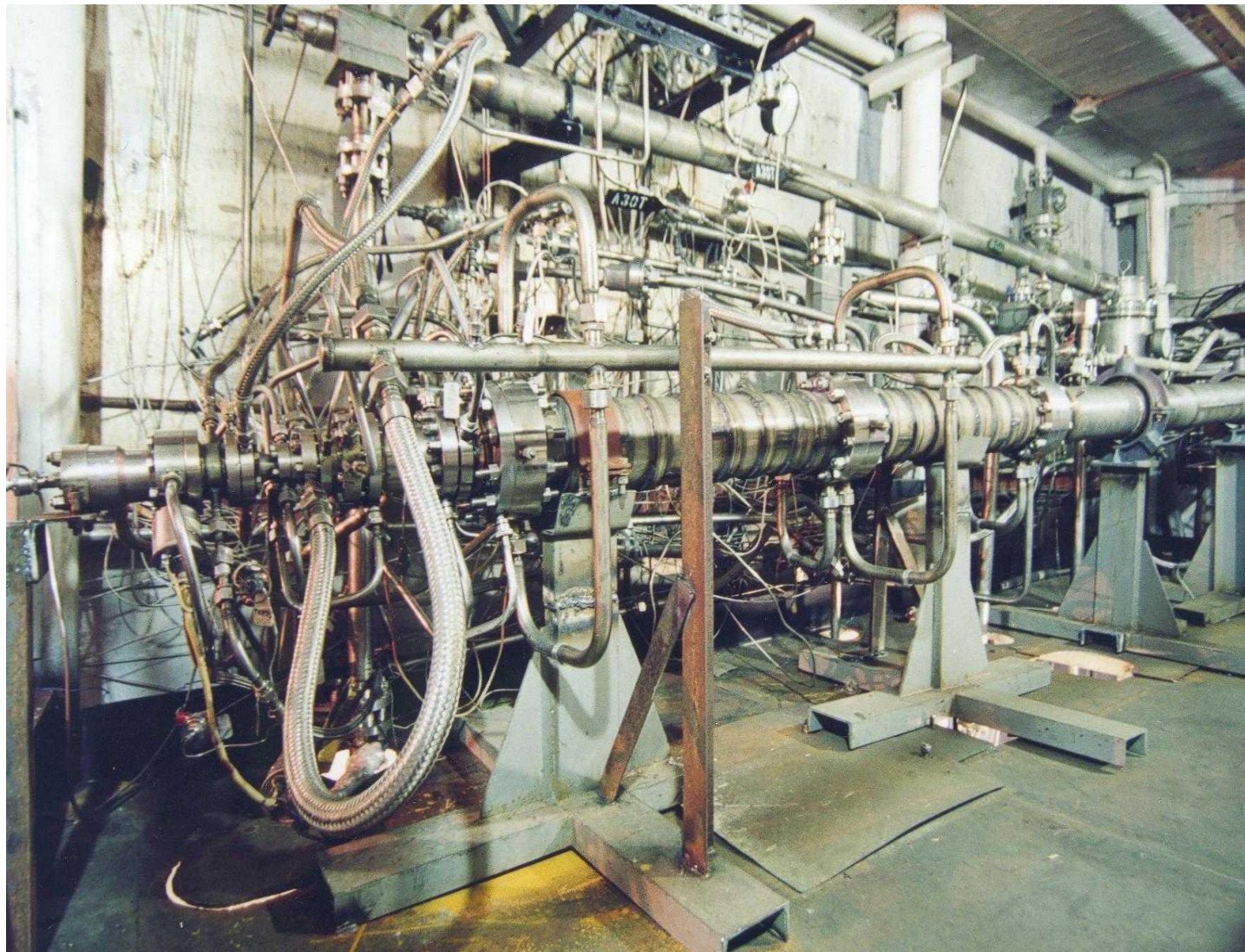


Получение синтез-газа при горении метано-воздушных смесей



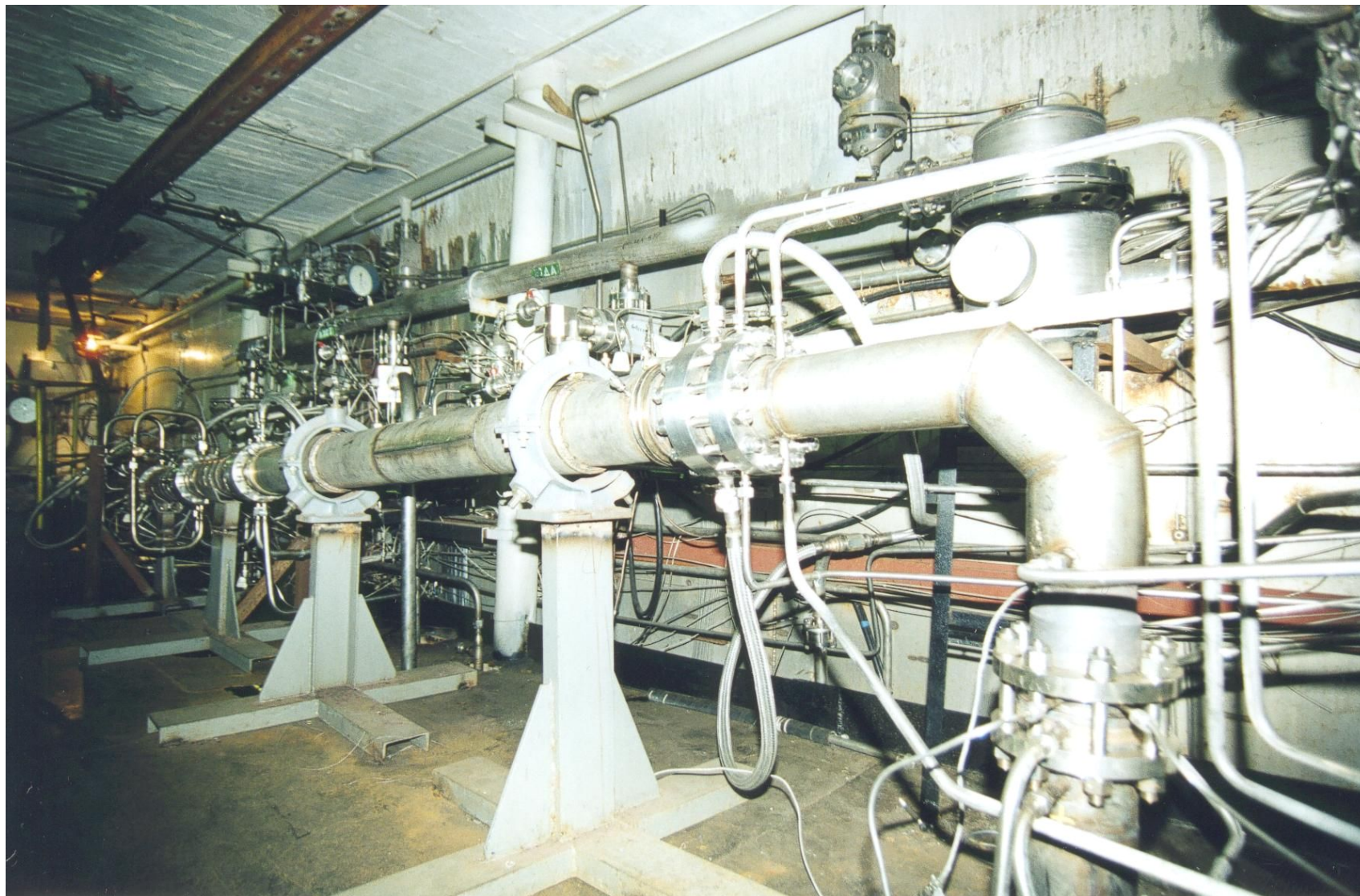
Принципиальная схема химического реактора на базе ракетных технологий

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 цены	Максимально низкие издержки		Максимально высокие издержки	
	за 1000 м ³	%	за 1000 м ³	%
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, \$ US / m	Действующие производства	Модернизируемые действующие производства	Проектируемые производства	Желательный уровень
	1200	800	600	400 - 500

Зависимость удельных капиталовложений от мощности GTL завода

Мощность, тыс.м / год	500	1000	1500	2500	5000	7500
Удельные капвложения, \$ 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:

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

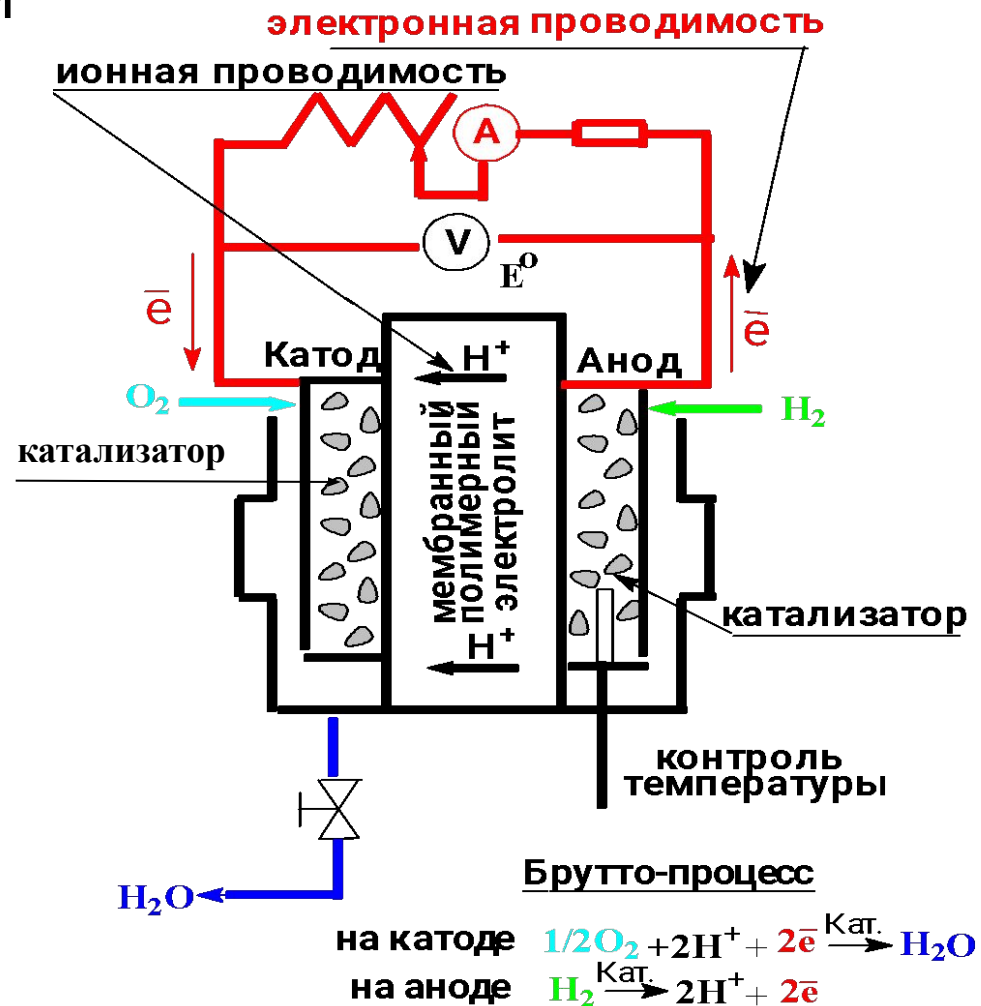
преобразуется в электродвижущую силу:

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

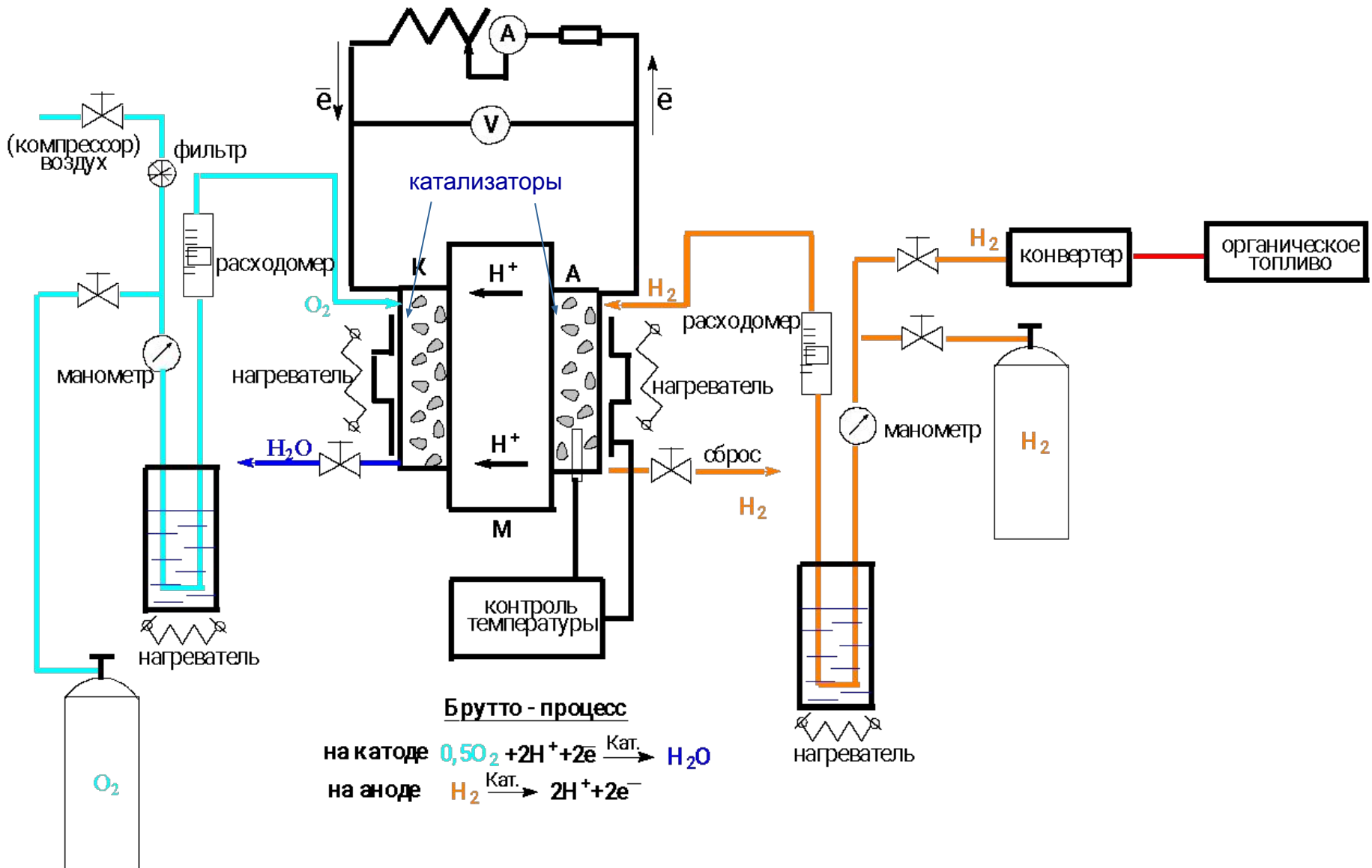
ДОСТОИНСТВА

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

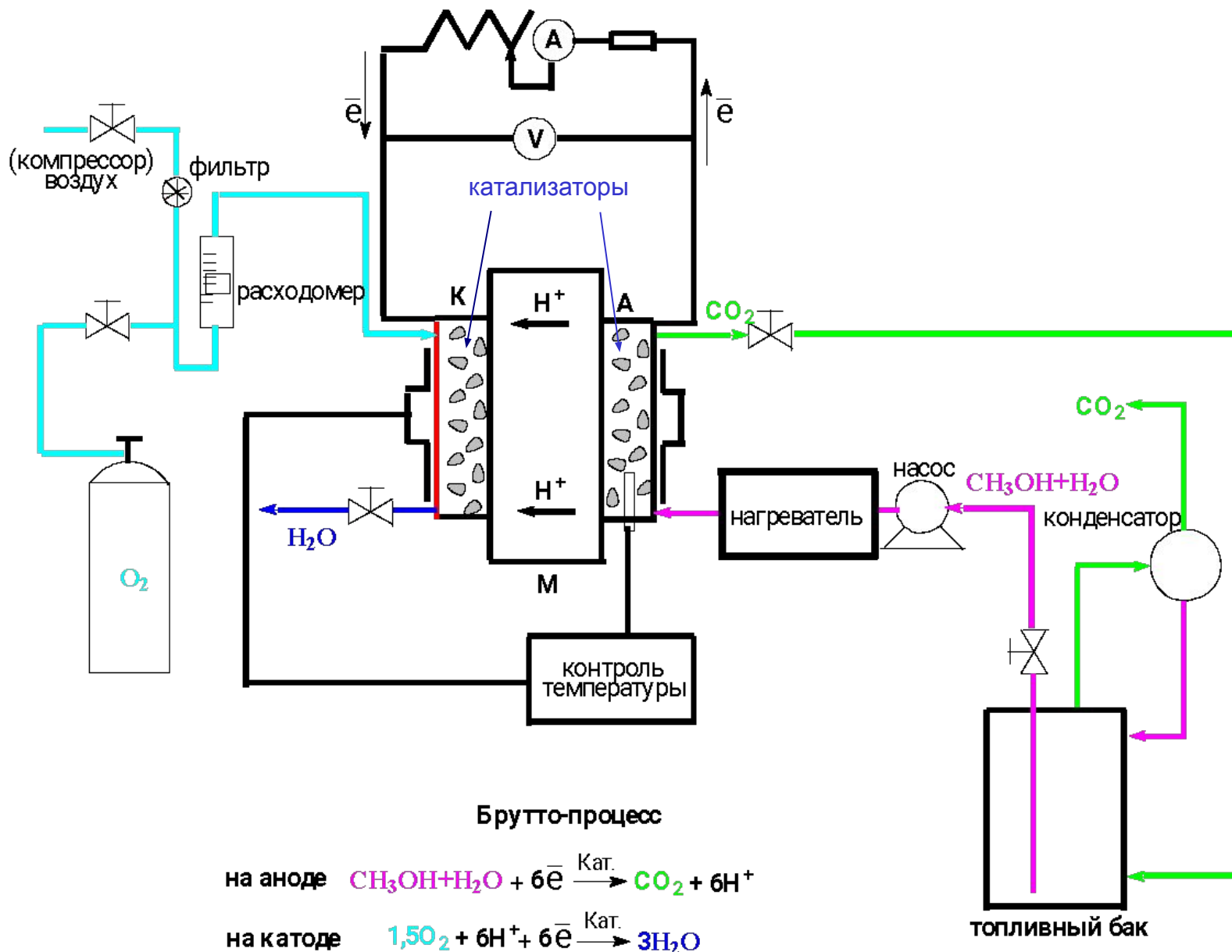
ПРОСТЕЙШАЯ СХЕМА ТЭ



Прямое электроокисление водорода



Прямое электроокисление синтетического жидкого топлива



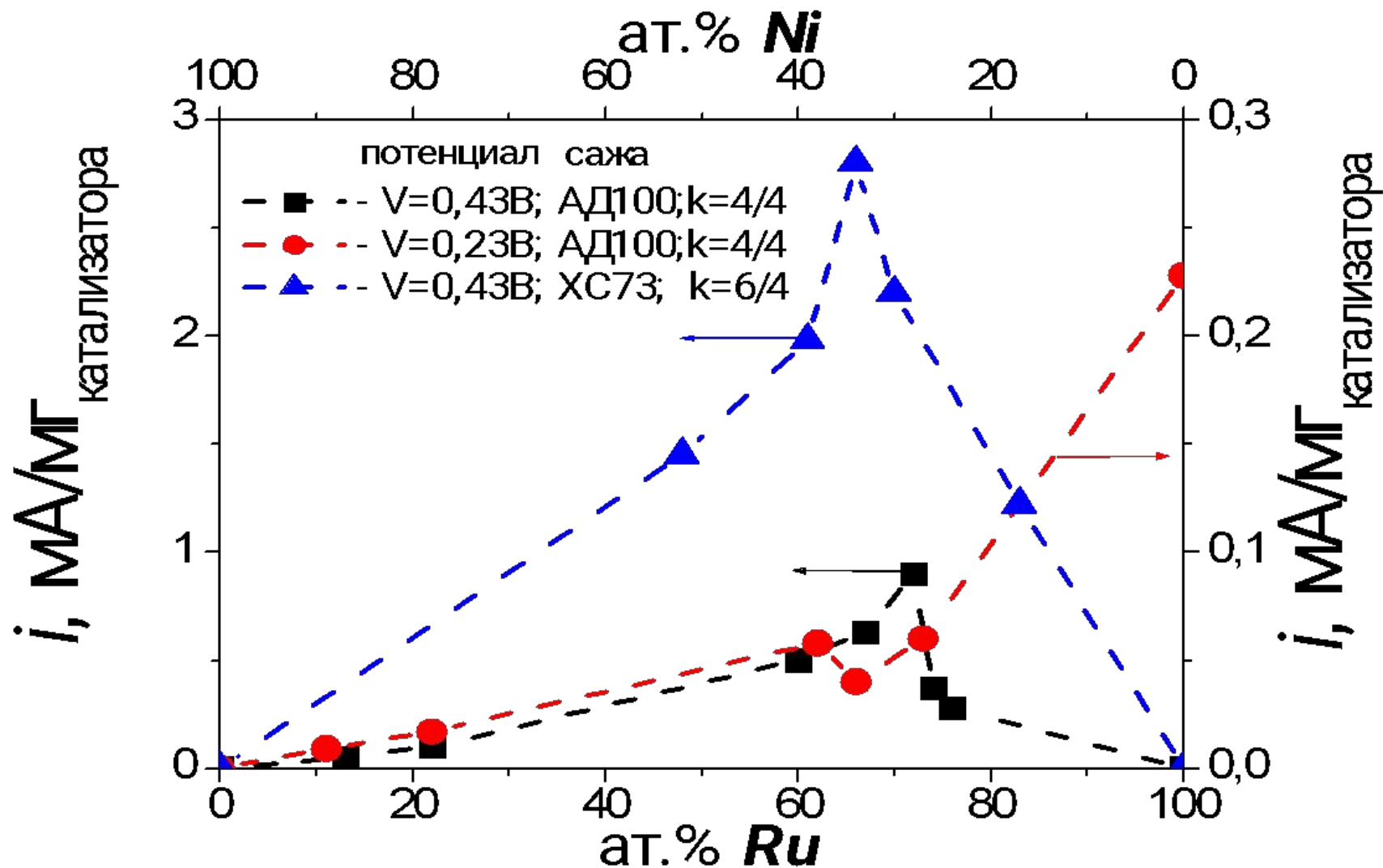
Проблемы топливных элементов

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

