

УДК 620.95

Моторные топлива из ненефтяного сырья

В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная

ВАЛЕНТИН ФИЛИППОВИЧ ТРЕТЬЯКОВ — доктор химических наук, профессор, действительный член Российской инженерной академии, заведующий кафедрой Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, заведующий отделом Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН). Область научных интересов: нефтехимия, органическая химия, гетерогенный катализ, экологический катализ, охрана окружающей среды.

ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА БУРДЕЙНАЯ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИНХС РАН. Область научных интересов: нефтехимия, физическая химия, охрана окружающей среды, экологический катализ, гетерогенный катализ.

119991 Москва, Ленинский просп., 29, Институт нефтехимического синтеза РАН, тел. (095)955-42-71,
E-mail trefjakov@ips.ac.ru

Как следует из существующей в настоящее время структуры потребления нефтепродуктов, более половины средств, вкладываемых в развитие нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности, приходится на производство моторных топлив для двигателей внутреннего сгорания, поскольку именно нефть является практически единственным источником получения моторных топлив [1—3].

Развитие автомобильного транспорта, использующего нефтяное топливо, создает глобальную экологическую проблему. С выхлопными газами автомобилей в атмосферу выбрасывается до двухсот различных веществ, половина из которых представляет опасность для человека и окружающей среды, причем масштабы загрязнения воздуха возрастают в связи с тенденцией увеличения выпуска автомобилей [4]. В крупных городах доля загрязнения воздуха автомобильными выхлопами в общем количестве вредных выбросов, поступающих в атмосферу, составляет от 80 до 95%. Так, в Москве вклад автомобильного транспорта в загрязнение воздуха составляет 92—95% [5]. При этом, согласно проекту Федеральной целевой программы «Развитие автомобильной промышленности России на период до 2005 года», выпуск отечественных автомобильных двигателей, отвечающих современным экологическим требованиям, следует ожидать не ранее 2010 года.

Кроме того, автотранспорт является одним из основных поставщиков в атмосферу такого парникового газа, как CO_2 . При сжигании 1 л бензина в воздух выбрасывается порядка 1400 г углекислого газа, до 60 г углеводов и до 10 г оксидов азота NO_x . Если учесть, что суммарная мощность двигателей внутреннего сгорания в целом превосходит суммарную мощность электростанций, то становится очевидным, что применение традиционных нефтяных моторных топ-

лив на транспорте вступает в жесткое противоречие с решениями Киотского протокола, предусматривающими значительное сокращение выбросов CO_2 и других парниковых газов.

Помимо экологической проблемы на пути развития автомобильного транспорта встают экономические трудности, связанные со снижением мировых ресурсов нефти. Начало XXI века многие специалисты характеризуют как окончание эры дешевой нефти. Сокращение запасов нефти, пригодной для производства современных моторных топлив вследствие уменьшения в ней содержания водорода [6], находит отражение в наблюдающейся тенденции удорожания нефтяных топлив. Поэтому экономические проблемы, связанные с использованием в двигателях транспортных средств традиционных моторных топлив, актуальны для всех промышленно развитых стран [7—9].

Разработка моторных топлив на базе нефтяного сырья, отвечающих современным экологическим требованиям, — путь малоперспективный. Улучшение экологических характеристик нефтяных моторных топлив зачастую приводит к снижению их эксплуатационных качеств. Так, уменьшение в них содержания ароматических и олефиновых углеводородов до нормативных значений приводит к снижению октанового числа. Для повышения октанового числа используются кислородсодержащие добавки, которые отчасти обеспечивают детоксикацию выхлопных газов. Можно сказать, что экологически чистое нефтяное топливо высокого качества с хорошими эксплуатационными характеристиками по существу является синтетическим жидким топливом с измененным углеводородным составом и специальными добавками [10].

В настоящее время единственным экономически приемлемым путем повышения экологичности автотранспорта является перевод его на альтернативные

топлива, обеспечивающие сокращение вредных выбросов в окружающую среду двигателями автомобилей до уровня, отвечающего жестким европейским нормам [1]. В связи с этим отметим, что Европейская комиссия планирует разработку масштабной программы внедрения альтернативных видов моторного топлива. До 2020 года свыше 1/5 объема топлива на базе нефти должно быть заменено на такие альтернативные продукты, как биотопливо, природный газ и водород.

Альтернативные виды моторных топлив

В настоящее время во многих странах проводятся исследовательские работы по созданию новых видов моторных топлив, отвечающих требованиям экологичности и высокой эффективности. В рамках этих работ предусмотрена выработка национальных концепций производства и использования альтернативных моторных топлив и создание соответствующих двигателей, отвечающих самым жестким мировым стандартам.

Синтетический бензин

Сырьем для производства синтетического нефтяного бензина могут быть уголь, природный и попутный нефтяной газы, биомасса, сланцы и т.д. Наиболее перспективным источником для производства альтернативных моторных топлив является природный газ, а также получаемый из него синтез-газ (смесь CO и H₂ в различных соотношениях). Там, где природный газ легко извлекается, можно использовать его в сжатом и сжиженном состоянии в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания [11]. Сжижение природного газа по сравнению со сжатием имеет то преимущество, что позволяет уменьшить объем системы его хранения почти в три раза. Сжиженные газы, хотя и близки по себестоимости к нефтяному бензину, однако уступают ему по энергоемкости и требуют затрат на перевод их в жидкое состояние. В настоящее время мировой автомобильный парк, работающий на газовых топливах, составляет 3–3,5 млн. единиц.

Производство моторных топлив из синтез-газа основывается либо на процессе Фишера—Тропша, либо на Мобил-процессе через промежуточное получение метанола [7, 12–14]. Из 1 м³ синтез-газа получают 120–180 г синтетического бензина. За рубежом производство синтетических моторных топлив из природного газа уже освоено в промышленном масштабе. Так, в Новой Зеландии на установке фирмы «Мобил» из получаемого на этой установке метанола ежегодно синтезируется 570 тыс. т моторных топлив.

Использование альтернативных топлив, полученных из природного газа, обеспечивает снижение содержания токсичных компонентов в выхлопных газах автотранспорта.

Спиртовые топлива

Существенным недостатком этого вида топлива остается его высокая стоимость — в зависимости от технологии получения спиртовые топлива в 1,8–3,7 раза дороже нефтяных. Среди различных спиртов и их смесей наибольшее распространение в качестве моторного топлива получили метанол и этанол [14]. В настоящее время для производства метанола приме-

няют синтез-газ, но для крупнотоннажных процессов более предпочтительным сырьем является природный газ. С энергетической точки зрения достоинство спиртов заключается главным образом в их высокой детонационной стойкости, что определяет преимущественное использование спиртов в двигателях внутреннего сгорания с принудительным (искровым) зажиганием. Их основными недостатками являются пониженная теплота сгорания, высокая теплота испарения и низкое давление насыщенных паров. Низкое давление насыщенных паров и высокая теплота испарения спиртов делают практически невозможным запуск карбюраторных двигателей уже при температуре ниже +10 °С. Для решения этой проблемы в спирты добавляют 4–6% изопентана или 6–8% диметилового эфира, что обеспечивает нормальный пуск двигателя при температуре окружающего воздуха до –25 °С.

Этанол в целом по эксплуатационным характеристикам лучше метанола. Стоимость этанола в среднем гораздо выше себестоимости бензина. Всплеск интереса к использованию этанола в качестве моторного топлива за рубежом обусловлен налоговыми льготами. Так, в США эти льготы компенсируют поставщикам убыток в случае, если они продают этанол по цене бензина.

В настоящее время метанол как моторное топливо используется в ограниченных количествах. Его в основном применяют для получения синтетических жидких топлив, в качестве высокооктановой добавки к топливу или как сырье для производства антидетонационной добавки — метил-*трет*-бутилового эфира [15]. Однако высокие антидетонационные свойства метанола в сочетании с возможностью его производства из нефтяного сырья позволяют рассматривать этот продукт в качестве перспективного высокооктанового компонента автомобильных бензинов.

Одной из наиболее серьезных проблем, затрудняющих применение добавок метанола, является низкая стабильность бензино-метанольных смесей и чувствительность их к присутствию воды. Различия плотностей бензина и метанола и высокая растворимость последнего в воде приводят к тому, что попадание даже небольших количеств воды в смесь вызывает ее немедленное расслоение, причем склонность к расслоению усиливается с понижением температуры, увеличением концентрации воды и уменьшением содержания ароматических соединений в бензине. Для стабилизации бензино-метанольных смесей используют присадки — пропанол, изопропанол, изобутанол и другие спирты.

При использовании спиртовых топлив содержание основных токсичных компонентов в отработавших газах автомобиля снижается. Благодаря низким температурам горения спиртов по сравнению с бензином выделяется значительно меньше оксидов азота. Вследствие повышения полноты сгорания спиртовых смесей за счет кислорода, входящего в состав спиртов, уменьшаются также выбросы CO и канцерогенных ароматических углеводородов. Наряду с положительной в целом экологической эффективностью использования спиртовых топлив отмечается повышение концентрации альдегидов в выхлопах. В среднем выбросы альдегидов при работе двигателя на спиртах примерно в 2–4 раза выше, чем при работе на бензине.

Оксигенаты как добавки к нефтяным топливам

В ряде стран в качестве добавки, расширяющей ресурсы высокооктановых бензинов, используют метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) [16]. Антидетонационная эффективность его по сравнению с алкилированным бензином в 3–4 раза выше, поэтому с помощью МТБЭ можно получить широкий ассортимент неэтилированных высокооктановых бензинов. Наибольшую антидетонационную эффективность эфир проявляет в составе бензинов прямой перегонки и каталитического риформинга обычного режима. Бензины с добавками МТБЭ характеризуются хорошими пусковыми качествами и более высокими октановыми числами по сравнению с товарными бензинами. Токсичность отработавших газов при этом несколько снижается в основном за счет уменьшения выбросов оксида углерода. Однако результаты последних исследований показали, что при использовании МТБЭ, возникают проблемы, связанные с коррозией деталей двигателя. Кроме того, в выхлопах отмечается появление диоксинов. В связи с этим усиливается тенденция сокращения применения МТБЭ и переход на новую экологически более безопасную кислородсодержащую добавку — диизопропиловый эфир.

Биодизельное топливо

В последние годы в США, Канаде и странах Евросоюза возрос коммерческий интерес к биодизельному топливу. Этот вид топлива можно использовать на морских судах, городских автобусах и грузовых автомобилях [17]. В настоящее время во Франции и Италии имеются мощности по производству биодизельного топлива, а в Австрии на долю этого моторного топлива уже сейчас приходится 3% от общего рынка дизельного топлива.

В США по состоянию на конец 2002 года эксплуатировалось около 520 тыс. автомобилей, использующих альтернативное топливо. На рис. 1 приведены статистические данные, показывающие соотношение

различных видов альтернативного топлива, используемого в качестве моторного на автомобильном транспорте. В эту статистику не вошли автомобили с двигателями внутреннего сгорания, которые могут работать как на бензине, так и на смеси Е85 (смесь 85% этанола и 15% бензина). Таких автомобилей в США уже к 2000 году насчитывалось более 2,5 млн.

Электроэнергия как источник работы двигателя

К началу XXI века заметно обозначился интерес к электромобилям, работающим на электроэнергии от аккумуляторных батарей. Доступность электромобильного транспорта обеспечивается прежде всего развитием технологий хранения энергии, которые позволили увеличить срок работы батарей между подзарядками и сократить время самой подзарядки, увеличить срок жизни аккумуляторов и снизить их стоимость.

Пока источником энергии в электромобиле служат в основном свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Это наименее дорогой из всех типов батарей. Однако пробег электромобиля, работающего на подобных батареях без подзарядки, составляет не более 150 км, и менять аккумуляторы приходится минимум раз в три года. Существуют и более передовые технологии хранения энергии, позволяющие увеличить срок работы батарей. Но они пока слишком дороги. В целом, как и прежде, цена электромобилей значительно превышает цену бензинового аналога.

Водород как альтернативное моторное топливо

Дешевый водород сам по себе может служить отличным топливом для автомобилей, так же как и уже привычная бутан-пропановая смесь. Источником водорода может быть как вода и бензин, так и синтез-газ. Водород или метан можно использовать не только в двигателях внутреннего сгорания, но и в специальных топливных элементах, вырабатывающих непосредственно электричество. Топливные элементы

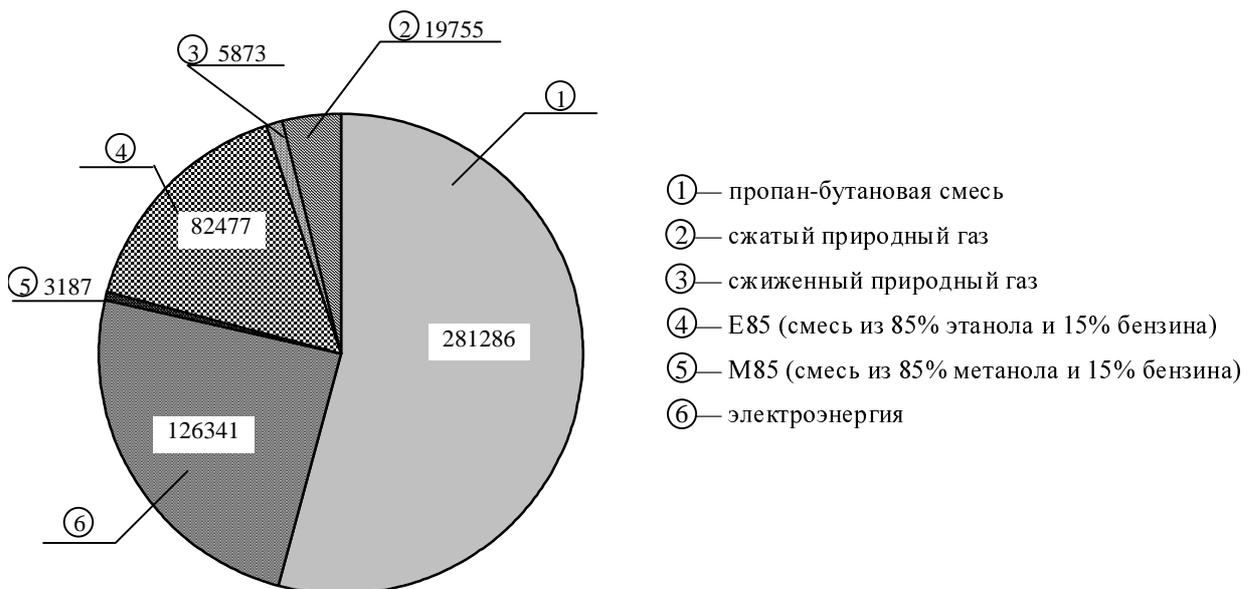


Рис. 1. Количество автомобилей в США, использующих альтернативные виды топлив.

Данные на конец 2002 года

представляются более перспективными источниками электроэнергии, чем традиционные аккумуляторы. По проекту Европейской комиссии, занимающейся разработкой программы внедрения альтернативных видов моторного топлива, к 2020 году на долю водорода будет приходиться не менее 5% общего потребления моторного топлива.

Автомобили на топливных элементах. Ввиду существенных недостатков автомобиля, работающего на электроэнергии от аккумуляторов, (небольшой пробег, высокая стоимость зарядки аккумуляторов) в настоящее время ведутся исследования в области создания нового типа автомобиля, топливом для которого станет водород, получаемый конверсией метанола или другого углеводородного сырья [18]. В этом случае электроэнергию можно генерировать непосредственно на борту транспортного средства за счет процесса окисления водорода кислородом воздуха (обратного электролиза).

С экологической точки зрения водород как топливо в двигателях внутреннего сгорания имеет тот недостаток, что при его сгорании образуются оксид азота и озон, загрязняющие окружающую среду. При использовании же топливных элементов в выхлопе присутствует только вода.

Уже создано несколько типов автомобилей, работающих на топливных элементах. В 2000 г. на выставке в Брюсселе была представлена модель пятиместного автомобиля НЭКАР 5, сочетающего такие качества, как длительность действия двигателя внутреннего сгорания с низким расходом топлива, низкий уровень шума и безопасный для окружающей среды выхлоп. В этой модели используется топливный элемент, принцип действия которого основан на реакции окисления водорода на мембранном катализаторе с образованием воды и генерированием электрического тока [19–22]. К аноду топливного элемента подводится водород, а к катоду — кислород воздуха (рис. 2). Роль электролита между ними играет мембрана PEM, обеспечивающая переход протонов. Мембрана изготовлена из полимера, покрытого тонким слоем благородного металла. Подача газов осуществляется под давлением в 1,5–2,7 атм.

По оценкам фирмы «Крайслер», массовый выпуск автомобилей этого класса планируется через 10 лет. Фирмы «Форд» и «Мицубиси» создали комбинированные модели, сочетающие традиционный двигатель

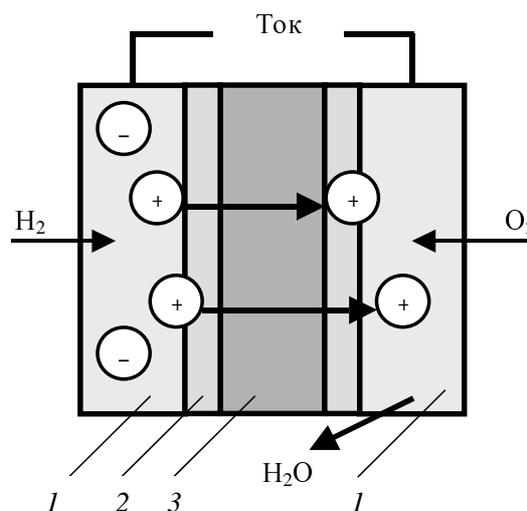


Рис. 2. Схема ячейки топливного элемента:

1 — электроды; 2 — катализатор; 3 — мембрана

с двигателем нового поколения, работающим на топливных элементах. Для получения водорода используется бензин (в том числе низкого качества). Но, несмотря на все эти успехи, имеется одна серьезная проблема, а именно, весь водород, который сейчас добывается в мире, не сможет покрыть потребность в автомобильном топливе. Кроме того, еще не до конца решена проблема хранения водорода, который сжижается при $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому сейчас внимание обращено на жидкое топливо, из которого можно получать водород. Лучше всего для этого подходит метанол, который непосредственно на борту автомобиля переводится в газ, обогащенный водородом (рис. 3).

Метанол из бака подается на смешение с водой, а затем на испарение. Полученная смесь разлагается в преобразователе на Cu-Zn-катализаторе при $250\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ до H₂ и CO₂, при этом в качестве побочного продукта образуется и CO [23–26]. Нейтрализация оксида углерода, который является не только токсичным соединением, но и ядом для топливного элемента, осуществляется в блоке газовой очистки путем селективного его окисления. Поскольку в газовой смеси при высокой концентрации водорода концен-

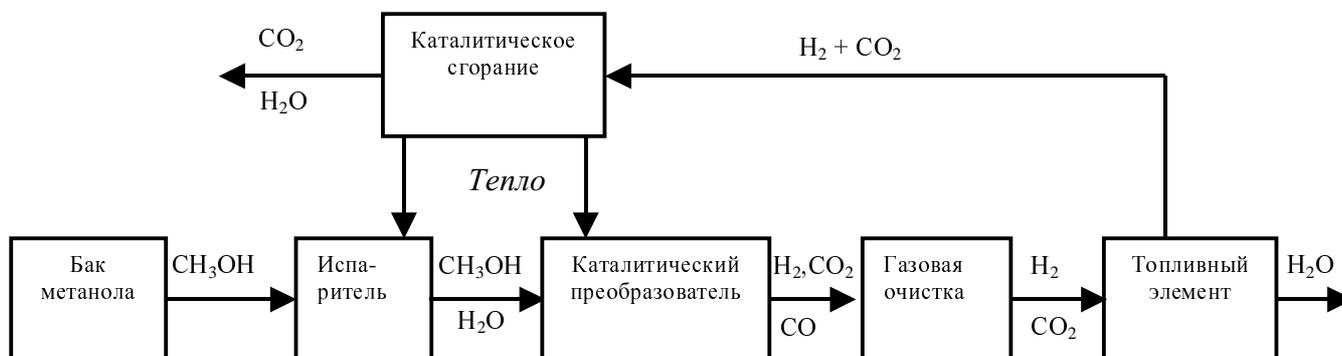


Рис. 3. Принцип действия двигателя на топливных элементах

трация СО весьма мала (до 0,5%об.), используемые для очистки водорода в этом процессе катализаторы должны обладать очень высокой селективностью. Разработка высокоэффективных катализаторов очистки водорода от СО является важнейшей технологической задачей в создании экологически чистого автомобиля, работающего на топливных элементах.

Нанесенные Au- и Pt-содержащие каталитические системы с малым количеством благородного металла рассматриваются как наиболее перспективные для реакции селективного окисления СО [27–33]. В настоящее время все больше внимания уделяется катализаторам, содержащим в своем составе золото. Такие системы проявляют активность во многих реакциях: селективного окисления углеводородов, восстановления оксидов азота, в синтезе метанола из СО и СО₂ [34–36].

Результаты проведенных нами исследований реакции селективного окисления СО кислородом в присутствии Н₂ и воды на нанесенных Au- и Pt-содержащих каталитических системах показали, что в интервале температур 100–150 °С и при давлении до 5 атм достигается 80–100%-ная конверсия СО. Эти катализаторы могут обеспечить степень очистки водорода от монооксида углерода до остаточного содержания СО порядка 15 ppm, что отвечает требованиям к чистоте водорода для топливных элементов автомобилей будущего [37]. Таким образом, решение задачи получения чистого водорода можно рассматривать как один из шагов в реализации одной из сложных стадий технологической цепочки экологически совершенного автомобиля нового поколения.

В настоящее время стоимость зарубежного экспериментального легкового автомобиля с топливными элементами составляет порядка 100–200 тыс. долл. Если в ближайшем будущем удастся приблизить стоимость автомобилей на топливных элементах к бензиновым, то это станет реальным решением важнейшей современной проблемы, а именно, проблемы альтернативы традиционным нефтяным топливам в странах, импортирующих нефть.

ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия. 1989, 272 с.
2. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смилович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия. 1981, 219 с.
3. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1985, № 12, с. 88.
4. Фролов Ю.Н. Защита окружающей среды в автотранспортном комплексе. М.: МАДИ, 1997.
5. Куров Б. Наука и жизнь, 1997.
6. Maxwell J.E., Naber J.E., de Jong K.P. Appl. Catal., 1994, v. 113, p. 153.
7. Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М.: Химия. 1987, 247 с.
8. Паренаго О.П., Давыдова С.Л. Нефтехимия, 1999, т. 39, № 1.
9. Бухаркин А.К., Лихтерова Н.М., Капкин В.Д. Основы химии и технологии производства и применения транспортных энергоносителей. М.: МИТХТ, 1997.
10. Навалихина М.Д., Каган Д.Н., Шильбрин Э.Э. Современные моторные топлива, улучшение их экологичности и служебных характеристик путем разработки и применения новых катализаторов для стадий гидрооблагораживания. Препринт ОИВТ РАН № 8-472. М., 2003, 137с.
11. Гейнуллин Ф.Г. Природный газ как моторное топливо на транспорте. М.: Недра, 1986, 198 с.
12. Навалихина М.Д., Лебедева Г.П., Тихоцкий А.С. Анализ современных тенденций создания технологий получения углеводородных моторных топлив из синтез-газа. Препринт ИВТАН № 8-279. М., 1989, 60 с.
13. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука, МАИК, Наука-Интерпериодика, 2002, 699 с.
14. Oil and Gas J., 1995, v. 93, № 8, p. 25.
15. Oil and Gas J., 2001, v. 99, № 47, p. 60.
16. Кириллов Н.Г. Энергетика и промышленность России, 2002, № 3.
17. Кириллов Н.Г. Там же, 2003, № 4.
18. Голованов Л. Солнце, воздух и вода. Авторевию, 2000, № 13–14, с. 40.
19. NECAR 3—Weltweit erster Brennstoffzellen—PKW von Daimler—Benz. Erdol—Erdgas—Kohle, 1998, v. 114, p. 286.
20. Joensen F., Rostrup-Nielsen J.R. J. Power Sources, 2002, v. 105, p. 195.
21. Emonts B., Bogild Hansen J., Schmidt H. Ibid., 2000, v. 86, p. 228.
22. Choudhary T.V., Goodman D.V. Catal. Today, 2002, v. 77, p. 65.
23. Alejo L., Lago R., Pena M.A. Appl. Catal. A:General, 1997, v. 162, p. 281.
24. Lindstrom B., Petterson L., Menon P. Appl. Catal. A:General, 2002, v. 234, p. 111.
25. Bocuzzi F., Chiorino A., Manzoli M. J. Power Sources, 2003, v. 233, p. 1.
26. Zhang X., Shi P. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2003, v. 194, p. 99.
27. Kahlich M.J., Gasteiger H.A., Behm R.J. J. Catal., 1997, v. 171, p. 93.
28. Liu X., Korotkikh O., Farrauto R. Appl. Catal. A, 2002, v. 226, p. 293.
29. Igarashi H., Uchida H., Suzuki M. e. a. Ibid., 1997, v. 159, p. 159.
30. Haruta M., Tsubota S., Kobayashi T. e. a. J. Catal., 1993, v. 144, p. 175.
31. Bond G.C., Thompson D.T. Catal. Rev.—Sci. Eng., 1999, v. 43, № 3–4, p. 319.
32. Sanchez R.T., Ueda A., Tanaka K. e. a. J. Catal., 1997, v. 168, p. 125.
33. Son I.H., Shamsuzzoha M., Lane A.M. J. Catal., 2002, v. 210, p. 460.
34. Snytkov P.V., Sobyenin V.A., Belyaev V.D. Appl. Catal. A: General, 2003, v. 239, p. 149.
35. Grisel R.J.H., Nieuwenhuys B.E. J. Catal., 2001, v. 199, p. 48.
36. Grisel R.J.H., Weststrate C.J., Goossens A. Catal. Today, 2002, v. 72, p. 123.
37. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Давыдова М.Н. XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань. 21–26 сентября 2003 г. Тез. докл., т. 4, с. 360.