

УДК 662.75+629.1

## Экологически чистые моторные топлива на базе природного газа

А. Я. РОЗОВСКИЙ

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект, 29, Москва 119991 (Россия)

E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

### Аннотация

Рассмотрены свойства и способы получения диметилового эфира (ДМЭ) – нового энергоносителя с улучшенными экологическими свойствами. При использовании новейших достижений (риформинг природного газа, основанный на опыте создания ракетных технологий, прямой синтез ДМЭ из синтез-газа) можно ожидать, что диметиловый эфир окажется конкурентоспособным по сравнению с традиционными топливами. Так же, как и метанол, ДМЭ легко перерабатывается в высокооктановый бензин, но в отличие от синтеза метанола синтез ДМЭ мало чувствителен к составу синтез-газа (т. е. к природе сырья), что позволяет рассматривать схему переработки “углеродсодержащее сырье → синтез-газ → ДМЭ → бензин” как универсальную для получения синтетических моторных топлив. Обсуждена возможность использования парового риформинга метанола для получения чистого водорода для топливных элементов. Современные катализаторы и методы очистки уже могут обеспечить переработку метанола в чистый водород с производительностью, в принципе приемлемой для размещения соответствующих устройств на борту транспортного средства. Для полноты очистки от СО при селективном окислении существенное значение имеет макрокинетический режим реакции.

### ВВЕДЕНИЕ

Транспорт и связь входят в число базовых основ цивилизации. В то же время развитие транспорта сегодня приводит к прогрессирующему росту загрязнения окружающей среды, особенно в мегаполисах. В последние годы эта проблема все более выдвигается на передний план. Экологические свойства моторных топлив приобретают все большее значение, и важность поиска новых путей снижения уровня вредных выбросов неизменно возрастает. В этом плане значительный интерес представляют синтетические моторные топлива, которые могут быть получены из природного газа: диметиловый эфир (ДМЭ) и получаемый из него бензин повышенного экологического качества. Свою лепту в перспективность подобных процессов вносит и ограниченность запасов нефти – основного сырьевого ресурса для получения моторных топлив – и возможность использования обсуждаемых технологий для переработки в моторные топлива других видов углеродсодержащего сырья: угля, растительных остатков и т. п.

В более далекой перспективе возможно также применение водорода в качестве экологически чистого моторного топлива. Однако и в этом случае возникают проблемы, связанные с его хранением и транспортом.

Некоторые аспекты упомянутых двух направлений экологически нацеленного расширения ресурса моторных топлив обсуждаются в настоящей статье. Это далеко не первая публикация в данной области, в том числе и автора (см., например, [1–4]), и некоторые материалы упомянутых работ здесь неизбежно будут продублированы, хотя в большей степени статья отражает материал докладов, сделанных на 1-й Всероссийской конференции “Химия для автомобильного транспорта” [5, 6].

### ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР – НОВЫЙ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЬ

Весной этого года исполняется 10 лет со дня первого публичного упоминания о ДМЭ как о дизельном топливе, когда группа ведущих западных фирм выступила на конгрессе

се-выставке в Детройте с соответствующим анонсом [7–10].

Простейший эфир ДМЭ ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) давно известен химикам. В течение длительного времени к нему проявлялся весьма умеренный интерес, что отражает и объем его производства, который в настоящее время составляет около 150 тыс. т в год (незначительная цифра на уровне масштабов переработки нефти и газа). Основным потребителем ДМЭ сегодня – производство аэрозолей, где нашли применение такие его свойства, как нетоксичность и отсутствие запаха, что позволяет использовать ДМЭ как идеальный наполнитель. Интерес к ДМЭ обострился в 1980–1990-х гг., по-видимому, в связи с потенциальной возможностью его использования как заменителя фреонов (ДМЭ быстро деградирует в атмосфере). К этому периоду относятся появление значительного числа патентов на получение ДМЭ и интенсивные исследования ведущих фирм в этом направлении.

Однако идеи использования ДМЭ в качестве энергоносителя хотя и высказывались (см., например, [11]), но не получили развития. Действительно, при нормальных условиях ДМЭ – газ, и, скажем, более доступный этанол, обладающий той же теплотворной способностью, куда более удобен в обращении. Лишь после анонса 1995 г. работы в топливном направлении получили мощный стимул и интенсивно развиваются и за рубежом, и в России.

Появление новой области промышленного применения (потенциально крупномасштабного) известного и относительно простого химического вещества случается не часто. Есте-

ственно, возникают проблемы, важнейшими из которых являются две – перспективы, а точнее, масштабы возможного применения ДМЭ в качестве энергоносителя и практическое осуществление его крупномасштабного производства. Прогноз по первой из них достаточно шаток, поскольку она связана с принятием административных решений. Хотя использование ДМЭ не требует серьезной реконструкции двигателя, потребуются значительные инвестиции для создания инфраструктуры (колонки, заправочные станции и т. п.).

Что касается технических возможностей для развертывания крупномасштабного производства ДМЭ, то они вполне благоприятны. Более того, получение ДМЭ может сочетаться с производством метанола и бензина (через ДМЭ) в заданном соотношении.

#### ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР КАК ВЕЩЕСТВО И ЭНЕРГОНОСИТЕЛЬ

Диметиловый эфир представляет собой бесцветный газ, а после ожигения – бесцветную легкоподвижную жидкость. Некоторые свойства ДМЭ приведены ниже [12]:

Молекулярная масса	46.07
Температура плавления, °C	–138.5
Температура кипения, °C	–24.9
Давление пара (бар) при:	
20 °C	5.1
38 °C	8
Критическая температура, °C	127
Критическое давление, бар	53.7
Теплота парообразования (при –20 °C), кДж/кг	410

ТАБЛИЦА 1

Некоторые свойства ДМЭ, пропана и бутана

Свойства	ДМЭ	Пропан	Бутан
Точка кипения, °C	–24.9	–42.1	–0.5
Упругость пара (20 °C), бар	5.1	8.4	2.1
Вязкость жидкости, сП	0.15	0.10	0.18
Плотность жидкости (20 °C), кг/м <sup>3</sup>	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, об. %	3.4–17	2.1–9.4	1.9–8.4
Температура самовоспламенения, °C	235	470	365

ТАБЛИЦА 2

Некоторые свойства дизельного и альтернативных топлив

Свойства	ДМЭ	ДТ*	Метанол	Этанол	Метан
Теплотворная					
способность, МДж/кг	28.8	42.5	19.5	25.0	50.0
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0.66	0.84	0.79	0.81	–
Цетановое число	55–60	40–55	5	8	–
Температура само-					
воспламенения, °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 (20 °С),					
кДж/кг	410	250	1110	904	–
Пределы взрывае-					
мости, % в воздухе	3.4–18	0.6–6.5	5.5–26	3.5–15	5–15

\*ДТ – дизельное топливо.

При давлении  $P \geq 8$  атм и приемлемой температуре ( $\leq 38$  °С) ДМЭ находится в жидком состоянии. При этом исчезают типичные для использования дизельного топлива трудности, связанные с повышенной вязкостью при низких температурах.

По физическим свойствам из привычных энергоносителей наиболее близки к ДМЭ пропан и бутан. Свойства этих трех веществ сопоставлены в табл. 1 [12]. Видно, что по сравнению с пропаном и бутаном ДМЭ характеризуется повышенной растворимостью в воде и в полтора раза более низкой теплотворной способностью. И то и другое обусловлено присутствием в молекуле ДМЭ атома кислорода, составляющего примерно треть от массы молекулы. Прочие свойства близки к соответствующим показателям для сравниваемых газов, за исключением более широкого для ДМЭ интервала взрывных концентраций, который близок к соответствующему интервалу для этанола (3–15 % по объему).

В табл. 2 сопоставлены свойства ДМЭ, традиционного дизельного топлива (ДТ) и альтернативных топлив: метанола, этанола, метана (CNG) – по данным [12].

Как видно, ДМЭ как топливо для дизельного или компрессионного двигателя превосходит альтернативные виды, включая традиционное. Исключение составляет пониженная по сравнению с ДТ и метаном теплотворная

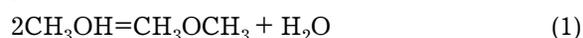
способность, что частично компенсируется большей экономичностью двигателя [8, 12] и отсутствием затрат (в том числе, и мощности) на очистку выхлопа.

Высокое цетановое число и низкая температура кипения обеспечивают хороший “холодный старт” двигателя, однако главным преимуществом ДМЭ как моторного топлива является, конечно, чистота выхлопа в сочетании с заметным снижением шума. Согласно [7–12], в выхлопе сажа отсутствует, а содержание СО и NO<sub>x</sub> резко снижается по сравнению с дизельным двигателем, работающим на традиционном топливе. Выхлоп двигателя, работающего на ДМЭ, соответствует требованиям стандартов без очистки.

Наряду с применением в качестве дизельного топлива широко обсуждается возможность использования ДМЭ в качестве энергоносителя на газовых электростанциях, заменителя бытового газа и т. п.

#### СИНТЕЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА

Традиционный путь синтеза ДМЭ – дегидратация метанола:



$$\Delta H = 23.4 \text{ кДж/моль}$$

Эта реакция легко протекает на практически любом дегидратирующем катализаторе,

например  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , при относительно невысоких температурах (250–300 °С). Исходный метанол получают из синтез-газа (смесь оксидов углерода и водорода), который может быть приготовлен из различного сырья, в первую очередь из природного газа. Вся цепочка процессов выглядит следующим образом: природный газ → синтез-газ → метанол → ДМЭ.

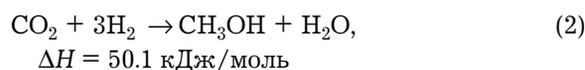
Первая стадия – конверсия, или риформинг, природного газа – фактически представляет собой неполное окисление метана. В качестве источника кислорода используют  $\text{H}_2\text{O}$  (паровой риформинг),  $\text{CO}_2$  (углекислотный риформинг) или комбинацию окислителей (парокислородный риформинг, пароуглекислотный риформинг). В процессе синтеза метанола на эту стадию расходуется около 2/3 капитальных вложений и более половины эксплуатационных расходов. Однако ситуация может радикально измениться в ближайшее время в связи с освоением отечественных разработок, в которых предлагаются новые решения аппаратного оформления процесса получения синтез-газа из метана. Эти разработки базируются на высокотемпературном селективном окислении природного газа в синтез-газ.

Среди предложенных решений представляет интерес процесс, в котором в качестве химического реактора используется модифицированный дизельный или компрессионный двигатель (Ю. А. Колбановский и др. [13, 14]), доведенный до уровня малой промышленной установки. Очевидное преимущество подобного процесса состоит в том, что можно использовать природный газ низкого давления, в том числе из скважин, не пригодных к эксплуатации в обычных условиях. Использование воздуха в нем в качестве окислителя приводит к “бедному” синтез-газу с содержанием азота 50–60 %, что осложняет дальнейшую переработку. Технология позволяет применять двигатель-реактор одновременно и по прямому назначению для получения электроэнергии, что может представить интерес для удаленных регионов.

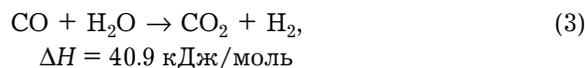
Наиболее привлекательными представляются процессы, основанные на опыте создания ракетных технологий. В частности, В. Б. Кубиков с сотр. в “Энергомаше” разработали генератор синтез-газа [15], в котором для окисления природного газа используется

кислород. Более масштабная опытно-промышленная установка, в которой окисление проводится кислородом воздуха также с применением ракетных технологий создана в Приморском НТЦ РКК “Энергия” с участием ИНХС РАН и Департамента НПКО [16]. В разработанных аппаратах процесс окисления протекает при весьма высоких температурах, что позволяет получить высокую степень конверсии в сочетании с хорошей селективностью. Производительность единицы объема таких аппаратов в десятки раз превышает производительность известных промышленных аналогов. Таким образом, оба варианта – окисление воздухом и кислородом – реализованы в принципиально новом высокопроизводительном риформинге. Высокая производительность ведет за собой сокращение капитальных вложений, а простота технологии – уменьшение эксплуатационных расходов.

Вторая стадия – синтез метанола – хорошо освоена промышленностью: мировые мощности составляют ~30 млн т в год. Синтез метанола осуществляется в результате протекания двух реакций: собственно синтеза:



и конверсии СО водой:



Термодинамика реакции (2) неблагоприятна, поэтому процесс ведут при многократной (не менее 6 раз) циркуляции реакционной газовой смеси через слой катализатора с отбором образующихся метанола и воды на выходе из реактора. Конверсия “за проход” обычно невелика и, например, для установок производства метанола М-100 составляет 15–16 %. В то же время осуществление процесса в циркуляционной схеме облегчает теплоотвод для сильно теплонапряженного процесса синтеза метанола.

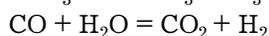
Поскольку температуры синтеза метанола и его дегидратации близки, оба процесса могут быть осуществлены в одном реакторе и, более того, на одном и том же “бифункциональном” катализаторе. В качестве последнего может быть использована даже механическая смесь

ТАБЛИЦА 3

Сравнительные показатели синтеза метанола и прямого синтеза ДМЭ

Реакция	Производительность, т/(т·ч)	Степень конверсии “за проход”, %
Синтез метанола		
(катализатор 51-2, ICI)	0.4 при 8 МПа	10–15
Синтез ДМЭ		
(катализатор ИНХС РАН)	0.6–1.6 при 10 МПа	60–89

катализаторов синтеза метанола и его дегидратации. В этом случае одновременно протекают следующие экзотермические реакции:



Такое сочетание реакций оказывается исключительно благоприятным. Действительно, оба продукта термодинамически ограниченной реакции синтеза метанола (2) удаляются из зоны реакции, превращаясь по реакции (3) в воду и по реакции (1) в метанол. В результате прямой синтез ДМЭ из синтез-газа оказывается существенно более эффективным, чем двухстадийный (синтез метанола и последующая его дегидратация).

В табл. 3 приведены некоторые показатели прямого синтеза ДМЭ на разработанном медьсодержащем катализаторе [17] в сравнении с синтезом метанола. Как видно, в прямом синтезе ДМЭ степень конверсии “за проход” и производительность катализатора намного выше. Различия в технических показателях, естественно, отражаются на экономике. По оценке [18], себестоимость ДМЭ при одностадийном синтезе из синтез-газа на 5–10 % ниже себестоимости эквивалентного количества метанола. Близкие значения разности в себестоимости (~20 %) приведены в [19] в расчете на единицу энергоемкости продукта. Иначе говоря, ДМЭ, полученный из синтез-газа в одностадийном синтезе, оказывается более дешевым, чем сырье для его производства (метанол) в традиционном двухстадийном.

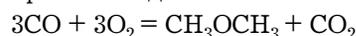
Совокупность реакций (1)–(3), протекающих при одностадийном синтезе ДМЭ, обуславливает еще одну особенность процесса: его “всеядность” по отношению к составу синтез-газа. Так, если для синтеза метанола требу-

ется синтез-газ с соотношением  $\text{H}_2 : \text{CO} > 2$ , то для одностадийного синтеза ДМЭ подобных ограничений практически нет. Более того, соотношение  $\text{H}_2 : \text{CO} = 1$  в синтез-газе является наиболее благоприятным с позиций термодинамики. Подобная “всеядность” обусловлена воздействием на систему реакции водяного газа (3), регулирующей состав компонентов реакционной смеси и в конечном счете определяющей состав продуктов реакции. Определяемая ею стехиометрия суммарного процесса зависит от состава исходного синтез-газа и условий проведения. Предельные стехиометрические уравнения:

при избытке водорода в синтез-газе



при его недостатке



Не вдаваясь в детальное обсуждение этой особенности, отметим, что благодаря ей существенно расширяется список возможных сырьевых источников для получения исходного синтез-газа, включая уголь, растительные остатки и т. п.

Кинетическая модель одностадийного синтеза ДМЭ из синтез-газа на оригинальном катализаторе разработана в нашей лаборатории с максимально возможной надеж-

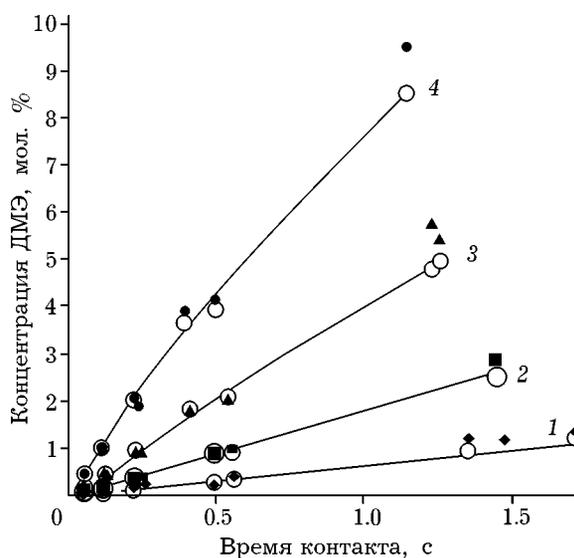


Рис. 1. Кинетика одностадийного синтеза ДМЭ при 5 МПа из синтез-газа следующего состава (мольная доля), %:  $\text{CO}$  34.1,  $\text{CO}_2$  2.7,  $\text{H}_2$  56.3,  $\text{N}_2$  2.7. Светлые точки – расчет, зачерненные – эксперимент;  $T$ , °C: 220 (1), 240 (2), 260 (3), 280 (4).

ностью. Для этой цели были использованы схемы механизма всех протекающих реакций, полученные в независимых исследованиях, базируясь на которых, были разработаны теоретические кинетические модели реакций. Их сочетание привело к созданию теоретической кинетической модели суммарного процесса одностадийного синтеза ДМЭ, согласующейся с экспериментом.

На рис. 1 показаны кинетические кривые для одного из образцов катализаторов при различных температурах. Как видно, результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментом.

#### СИНТЕЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В СИСТЕМЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В УГЛЕВОДОРОДНОЕ МОТОРНОЕ ТОПЛИВО

Существующие и ожидаемые процессы переработки углеродсодержащего сырья в жидкое углеводородное моторное топливо упрощенно можно свести к системе стадий:

природный газ,  
уголь,  
биогаз и др. } → синтез-газ

→ метанол → углеводороды (4,а)

Их место в системе основных процессов переработки природного газа в моторные топлива можно видеть на схеме, представленной на рис. 2. Мы не рассматриваем здесь традиционное направление – синтез Фишера – Тропша: он неоднократно обсуждался в литературе. Отметим лишь два трудно преодолимых недостатка этого процесса – низкую производительность и трудно управляемую селективность.

Диметиловый эфир в рамках приведенных схем является невыделяемым интермедиатом на стадии превращения метанола в углеводороды. *A priori* не вызывала сомнений возможность получения углеводородов непосредственно из ДМЭ и, соответственно, возможность “замены” стадии синтеза метанола стадией прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа. Тогда вместо системы (4,а) можно записать:

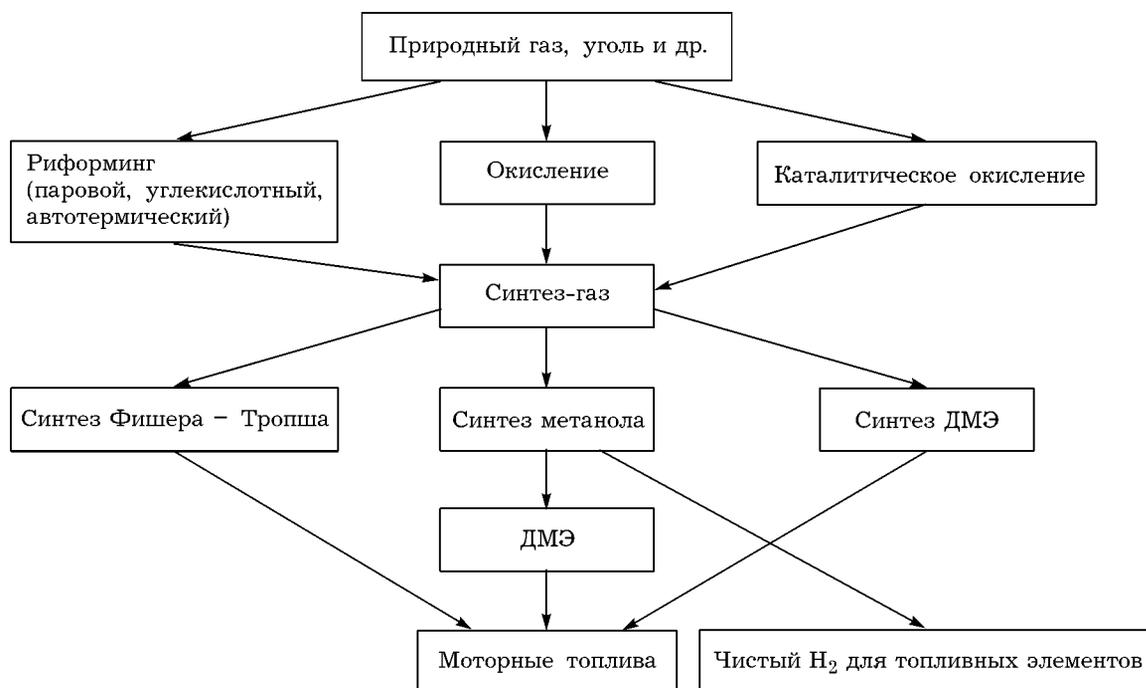


Рис. 2. Основные пути переработки природного газа в моторные топлива.

природный газ,  
уголь,  
биогаз и др. } → синтез-газ

→ ДМЭ → углеводороды (4,б)

Из рассмотренных выше особенностей прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа следует, что вторая стадия – синтез ДМЭ – оказывается существенно более эффективной по сравнению с синтезом метанола. Это ясно видно, например, из данных табл. 3. Важно, однако, как повлияет рассматриваемая замена на протекание остальных стадий.

Превращение ДМЭ в бензин изучено в нашей лаборатории (совместно с лабораторией каталитического синтеза ИХС РАН) на лабораторных пилотных установках высокого давления. Использовали модифицированный цеолитный катализатор, приготовленный в лаборатории Е. С. Мортикова (ИОХ РАН), и образцы собственного приготовления. Показано, что при температурах 300–400 °С ДМЭ легко превращается в углеводороды. Проведен также синтез бензина непосредственно из реакционной смеси, выходящей из реактора синтеза ДМЭ, т. е. бензин получали из синтез-газа в двух последовательных реакторах, а также в одном реакторе. Установлено, что образующийся в первом реакторе ДМЭ превращается в углеводороды практически количественно. Получаемый бензин характеризуется высокими качественными показателями: отсутствием серы (по постановке), низким содержанием непредельных углеводородов (массовая доля ~1 %) и бензола (десятые и сотые доли процента), умеренным содержанием ароматических углеводородов (массовая доля до 30 %). Октановое число бензина было на уровне 92 (ИМ). В продуктах синтеза содержались только углеводороды до C<sub>12</sub>.

Используя отмеченную выше “всеядность” синтеза ДМЭ, была оценена возможность синтеза бензина из синтез-газа разного состава, в том числе “бедного” синтез-газа с объемной долей полезных компонентов до 40 % (что отвечает составу, получаемому при окислении метана воздухом), а также газа с соотношением H<sub>2</sub> : CO = 1 : 1, имитирующего продукты газификации твердого сырья. Во всех

случаях получаемый ДМЭ практически полностью превращался в углеводороды.

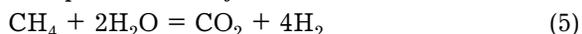
Процесс переработки природного газа в бензин в целом был реализован на опытно-промышленной установке в серии краткосрочных пусков в Приморском НТЦ РКК “Энергия” [16] с участием БГТУ, ИХС РАН, ИОХ РАН. Полученные результаты подтвердили данные лабораторных пилотных установок. Уникальность данного процесса определяется не только использованием новых технологий, но и осуществлением всех стадий переработки природного газа при едином давлении (около 5 МПа) без дополнительной компрессии.

Модифицированная схема переработки (4,б), частично унифицированная для различных видов сырья, открывает дополнительные возможности для разработки процессов получения синтетических моторных топлив повышенного экологического качества.

#### ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТ ВОДОРОДА КАК МОТОРНОГО ТОПЛИВА

В более далекой перспективе можно ожидать применения водорода в качестве экологически чистого моторного топлива [20], что, однако, связано с решением ряда проблем. Важнейшие из них, по-видимому, – это получение водорода (в том числе, особо чистого водорода для топливных элементов), его хранение и транспорт.

Методы получения водорода отработаны в промышленности. Это, прежде всего, паровой риформинг метана – наиболее “богатой” водородом молекулы:



Однако даже в идеальном варианте полного превращения и 100 %-й селективности на каждые 8 г произведенного водорода производится 44 г CO<sub>2</sub>. В других процессах переработки углеводородного (или шире – органического) сырья это соотношение выглядит еще хуже. По-видимому, единственным экологически чистым путем получения водорода остается электролиз воды:

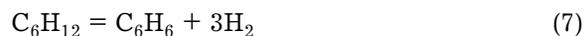


Затраченная при этом энергия возвращается при сжигании водорода с неизбежными потерями вследствие того, что КПД обоих

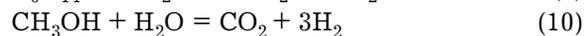
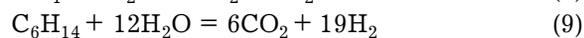
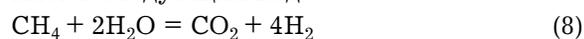
процессов не равен 100 %. Иначе говоря, применение водородного двигателя на транспортном средстве с экологическими целями – это один из способов утилизации электроэнергии с превращением ее в механическую работу. Насколько это выгодно, судить энергетикам. На долю химиков, кроме производства, остается решение проблем, связанных с хранением и транспортировкой водорода.

Использование для получения водорода гидридов металлов пока сдерживается нестабильностью последних при многократных циклах “поглощение – выделение”. Впрочем, здесь могут быть использованы и вещества, из которых водород может быть получен в результате простых химических реакций, доступных для осуществления на борту транспортного средства. Такими реакциями могут быть дегидрирование углеводородов и паровой риформинг водородсодержащих соединений. Обе реакции протекают при приемлемых температурах (300–400 °С) и в придачу эндотермичны, т. е. их осуществление на борту транспортного средства позволяет утилизировать часть тепла выхлопа. Существенно их различие в “емкости” сырья по водороду.

Наиболее “богат” по количеству отдаваемого водорода циклогексан, дегидрирование которого в бензол протекает сравнительно легко:



Сравним “отдачу” водорода в этой реакции с таковым в паровом риформинге углеводородов и кислородсодержащих соединений. Стехиометрические уравнения для этих реакций имеют следующий вид:



Результаты расчета количества сырья, требующегося для получения 100 л водорода при полном превращении стехиометрической смеси реагента с водой и отсутствии потерь, приведены в табл. 4.

Комментируя приведенные данные, прежде всего отметим, что с этих позиций реакция дегидрирования циклогексана явно не выдерживает конкуренции. Наиболее благоприятна ситуация при паровом риформинге метана, однако необходимость использования для его риформинга весьма высоких температур также выводит его из ряда конкурентов для процессов “на борту”. Остальные вещества (см. табл. 4) дают примерно одинаковую массовую “нагрузку”. Фактически она будет неодинаковой, поскольку для обеспечения полноты превращений воду следует брать в избытке, по крайней мере 1.3 : 1, так что преимущество получает метанол. Он же является наиболее удобным “носителем” водорода благодаря легкости превращения и хорошей селективности. Правда, при риформинге всех приведенных веществ образуется  $\text{CO}_2$ . Однако для метанола это, по-видимому, не принципиально, поскольку его синтез может быть осуществлен с утилизацией  $\text{CO}_2$  [21].

#### ПАРОВОЙ РИФОРМИНГ МЕТАНОЛА

Паровой риформинг метанола (реакция (10)) довольно селективно протекает на медьсодержащих катализаторах. Однако в качестве побочного продукта образуется ~1 %  $\text{CO}$ , который является ядом для ряда топливных элементов. Допустимое содержание  $\text{CO}$  для использования во многих вариантах топливных элементов находится в интервале 10–100 ppm. Для получения чистого водорода, пригодного для использования в топливных

ТАБЛИЦА 4

Минимальные затраты сырья на получение 100 л водорода, г

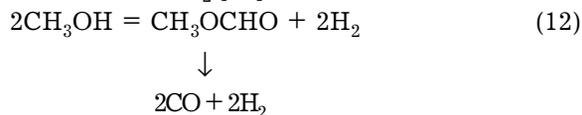
Сырье	Реакция	Количество	Расход воды	Итого
Циклогексан	Дегидрирование (7)	125	–	125
Метан	Паровой риформинг (8)	18	40	58
Гексан	« « (9)	20	51	71
Метанол	« « (10)	47	27	74
ДМЭ	« « (11)	34	40	74

элементах, паровой риформинг метанола нужно сочетать с очисткой водорода от СО до указанного его содержания. При успешном решении приведенных задач метанол может быть использован как удобный “носитель” для хранения и транспорта водорода.

Соответственно, результаты исследований парового риформинга метанола, включая кинетику реакции, довольно широко представлены в литературе последних лет. Однако даже авторы, по-видимому, наиболее обстоятельной работы [22] пользуются эмпирическим методом подбора кинетической модели, что обычно позволяет описать эксперимент только в узкой изученной области условий.

В связи с изложенным в нашей лаборатории был изучен паровой риформинг метанола и очистка получаемого водорода от следов СО путем каталитического окисления последнего [3, 23–25]. Поскольку исследования еще не завершены, некоторые из приведенных результатов могут впоследствии уточняться.

Целью исследования было получить теоретическую кинетическую модель реакции, базирующуюся на ее механизме. Паровой риформинг метанола изучали в проточных установках на медьсодержащих катализаторах при различных соотношениях вода/метанол (в качестве базовой использовали смесь 1.3 : 1) в интервале давлений 0.1–2.1 МПа. Собственно риформинг на медьсодержащих катализаторах может сопровождаться обратной реакцией водяного газа (3) и образованием метилформиата и его последующим разложением в смесь СО + Н<sub>2</sub> [26]:



При температурах выше 200 °С последняя реакция обычно протекает до полного разложения метилформиата.

Протекание обеих реакций – (3) и (12) – приводит к появлению примеси СО в водороде, поэтому на первом этапе исследования была оценена их роль в суммарном процессе.

Показано, что реакция водяного газа в условиях парового риформинга метанола при температурах 250–300 °С близка к равновесию, а реакция (12) в присутствии воды в значительных концентрациях подавляется прак-

тически полностью. В условиях парового риформинга при высоких концентрациях воды практически все активные центры заполнены адсорбированной водой или продуктами ее превращений, т. е. начальное состояние активного центра в риформинге, соответствует конечному состоянию ZН<sub>2</sub>О в схемах механизма синтеза метанола (реакции, обратной риформингу). Тогда, согласно принципу микроскопической обратимости, при протекании обратной реакции будут реализовываться все стадии, входящие в указанные схемы, так что для построения схемы механизма парового риформинга метанола может быть использована обширная информация о механизме его синтеза. На этой основе была разработана теоретическая кинетическая модель реакции парового риформинга метанола.

В работах [3, 27] экспериментальные данные по кинетике реакции парового риформинга метанола на медьсодержащих катализаторах сопоставлены с расчетными, полученными на основе указанной модели. При этом наблюдалось вполне удовлетворительное согласие расчета с экспериментом. Более того, удастся описать и синтез метанола и его паровой риформинг на основе одного и того же уравнения с теми же значениями параметров. Соответствующие расчеты и сопоставление с экспериментом проведены в работе [27] на основе литературных данных [28].

В итоге исследования, в частности экспериментально, получена производительность медьсодержащего катализатора в процессе парового риформинга метанола, превышающая 10 л/(л кат-ра · ч), при удовлетворительной селективности, что позволяет использовать для его переработки устройства достаточно малых размеров. Например, для переработки метанольного эквивалента (по энергосодержанию) расхода бензина на уровне, скажем, 10 л/ч требуется ~1–2 л катализатора.

Остается вопрос, каковы будут затраты энергии на проведение парового риформинга метанола? Ведь реакцию смесь надо нагреть до температуры реакции (~20 ккал/моль) и добавить к этому количество тепла, необходимое для осуществления эндотермической реакции риформинга (~10 ккал/моль). С другой стороны, при окислении образующихся в

риформинге трех молей водорода выделяется более 170 ккал. Отсюда следует, что затраты энергии на риформинг относительно невелики, тем более, что, по крайней мере, часть из них можно компенсировать за счет теплообмена реакционной смеси с выхлопными газами.

#### ОКИСЛЕНИЕ СО ПРИ ИЗБЫТКЕ ВОДОРОДА

Окисление СО при избытке водорода (селективное окисление СО, PROX) интенсивно исследуется в последние годы в связи с необходимостью решения проблемы очистки водорода для топливных элементов (см., например, [29, 30]). Однако суждения о механизме и кинетике реакции отличаются разнообразием и противоречат друг другу. Впрочем, можно считать надежно установленным, что селективность расходования кислорода (доля прореагировавшего кислорода, израсходованного на окисление СО) падает с увеличением температуры.

Основное внимание при изучении реакции, естественно, обращается на подбор катализаторов. Неожиданно оказалось, что существенную роль в селективном окислении СО может играть макрокинетика процесса [25]. Многими исследователями наблюдался быстрый рост конверсии СО с повышением температуры. Это явление часто определяют термином “воспламенение”. Следует заметить, что в гетерогенном катализе воспламенение, как правило, не может быть реализовано из-за интенсивного гетерогенного обрыва цепей. Однако может наблюдаться спонтанный переход реакции во внешнедиффузионную область (названный Д. А. Франк-Каменецким “воспламенением поверхности катализатора”) [31]. Он наблюдается в случае, когда положительный тепловой поток  $q^+$ , обусловленный экзотермической реакцией, становится равным отрицательному тепловому потоку  $q^-$ , связанному с теплоотводом, в сочетании с условием  $dq^+/dT > dq^-/dT$ . Тогда при повышении температуры реакция скачком переходит во внешнедиффузионную область, что сопровождается самопроизвольным скачком температуры в слое катализатора (и соответствующим изменением наблюдаемой скорости

реакции). В принципе, варьируя условия теплоотвода, можно провести одну и ту же реакцию либо в режиме воспламенения поверхности, либо в обычном режиме, без воспламенения.

Учитывая эту особенность, М. А. Кипнис с сотр. в нашей лаборатории изучили селективное окисление СО в избытке водорода на Pt-содержащем катализаторе в проточных реакторах с резко различающимися условиями теплоотвода [25].

Реактор 1 (с высокой скоростью теплоотвода) был близок к изотермическому. Реакцию проводили в металлическом цилиндрическом реакторе с коаксиально расположенной металлической трубкой. Навеску катализатора разбавляли инертном в соотношении 1 : 10 и загружали в кольцевой зазор между трубкой и стенками реактора. Кварцевый цилиндрический реактор 2 (с низкой скоростью теплоотвода) приближался к адиабатическому, так что температура газовой смеси возрастала по мере ее продвижения вдоль оси реактора. Навеску катализатора размещали в реакторе без разбавления инертном. Температуру газовой смеси измеряли на входе и вблизи выхода из слоя катализатора с погрешностью 0.1 °С (термопары в тонком металлическом чехле установлены в слое катализатора). Температуру печи задавали при помощи специального программатора.

Остаточное содержание СО в осушенной газовой смеси измеряли (и записывали) в режиме *on-line* при помощи ИК-анализатора BINOS 100 (погрешность <1 ppm). Для моделирования смесей, получаемых при паровом риформинге метанола, реакцию проводили в присутствии СО<sub>2</sub> и водяного пара.

В реакторе 1 окисление СО протекало в кинетической области; то же наблюдали в реакторе 2 при низкой температуре. По достижении критической температуры воспламенения поверхности температура в слое катализатора в реакторе 2 самопроизвольно возрастала при неизменной температуре печи и одновременном падении остаточного содержания СО. Реакция скачком переходила во внешнедиффузионную область. В режиме воспламенения поверхности можно снижать температуру печи, не выходя из диффузионной области, пока не будет достигнута критическая

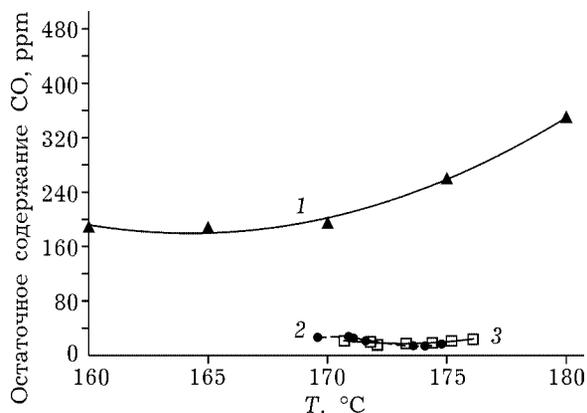


Рис. 3. Зависимость остаточного содержания СО от температуры газа в изотермическом реакторе 1 (1) и в “горячей точке” на выходе из слоя катализатора в реакторе 2 (2, 3). Состав исходной смеси (объемная доля), %: СО 0,85, О<sub>2</sub> 0,85, СО<sub>2</sub> 17, Н<sub>2</sub> 33, Н<sub>2</sub>О 17, остаток N<sub>2</sub>; объемная скорость, ч<sup>-1</sup>: 13 500 (1), 12 800 (2), 14 200 (3).

кая температура затухания поверхности. По достижении этого критического значения температура в слое катализатора скачком снижается, а содержание СО возрастает, причем оба параметра приходят к уровню, который был до воспламенения. При этом наблюдается гистерезис, характерный для явления воспламенения поверхности.

Для проверки корректности интерпретации наблюдаемых эффектов было использовано два независимых метода определения энергии активации – по зависимости критической температуры воспламенения от объемной скорости газового потока (см. [32], с. 123) и традиционным методом для данных, полученных в изотермическом реакторе. Оба значения практически совпали (13 и 14 ккал/моль).

Наиболее важным из полученных результатов представляется тот факт, что остаточное содержание СО при оптимальных условиях в режиме воспламенения поверхности было существенно меньше, чем в изотермическом реакторе, где реакция протекала в кинетической области (рис. 3) [25]. Остаточное содержание СО при одинаковой температуре и объемной скорости по величине на порядок меньше в режиме воспламенения поверхности катализатора.

Таким образом, режим воспламенения поверхности катализатора оказывается существенно более благоприятным для селективного окисления СО при избытке водорода. Это обусловлено более выгодным для селектив-

ного окисления распределением температуры по слою катализатора: реакция в лобовой части реактора протекает при более низких температурах, причем при относительно высоких концентрациях кислорода.

Анализ приведенных данных показывает, что в условиях воспламенения поверхности катализатора становятся доступными весьма низкие концентрации остаточного СО, требуемые для использования водорода в топливных элементах. Что касается производительности соответствующего устройства, то, как следует из рис. 3, использование 1 л катализатора может обеспечить очистку более 10 000 л Н<sub>2</sub>/ч, в том числе в присутствии Н<sub>2</sub>О и СО<sub>2</sub> для газового потока после парового риформинга метанола.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в наличии имеются все предпосылки для создания производства экологически чистого дизельного топлива – диметилового эфира – из природного газа. При использовании новейших достижений (риформинг природного газа на базе опыта создания ракетной техники, одностадийный синтез ДМЭ из синтез-газа) можно ожидать, что получаемый диметиловый эфир окажется конкурентоспособным по сравнению с традиционными топливами и по экономике. Имея в виду высокую стоимость трубопроводов, по видимому, имеет смысл оценить также возможности переработки на месте природного газа удаленных месторождений и перевозки его в районы потребления в виде ДМЭ или получаемого из него бензина.

Следует отметить также, что при одностадийном синтезе ДМЭ из синтез-газа перестает быть критичным соотношение Н<sub>2</sub> : СО в синтез-газе. Модифицированная схема переработки не только характеризуется заметно улучшенными технико-экономическими показателями, но и позволяет использовать синтез-газ различного состава. Это, в свою очередь, существенно расширяет и список потенциальных источников сырья, и набор методов их переработки. Схема в целом становится универсальным путем переработки разнообразного сырья в моторные топлива.

В то же время краткое обсуждение возможности использования парового риформинга метанола для получения водорода для топливных элементов показывает, что современные катализаторы и методы очистки уже могут обеспечить переработку метанола в чистый водород с производительностью, в принципе, приемлемой для размещения соответствующих устройств на борту транспортного средства.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность академику Н. А. Платэ за внимание и поддержку данного направления исследований, а также РФФИ (гранты № 98-03-32186 и 02-03-32202), МКНТ (грант № 1.1.233), NEDO (грант 98EA4) и Haldor Topsoe A/S за финансовую поддержку отдельных разделов исследования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Я. Розовский, Диметилвый эфир – дизельное топливо XXI века, Междунар. шк. “Инженерно-химическая наука для передовых технологий”: Тр. 3-й сессии, Казань, 1997, с. 110–133.
- 2 А. Я. Розовский, *Рос. хим. журн.*, 47, 6 (2003) 53.
- 3 А. Я. Розовский, Г. И. Лин, *Изв. РАН*, 11 (2004) 2352.
- 4 А. Ya. Rozovskii, E. V. Slivinskii, G. I. Lin *et al.*, *Pure & Appl. Chem.*, 76 (2004) 1735.
- 5 А. Я. Розовский, Е. В. Сливинский, Г. И. Лин и др., 1-я Всерос. конф. “Химия для автомобильного транспорта”: Тез. докл., 27–30 окт., 2004, Новосибирск, с. 7.
- 6 М. А. Кипнис, Э. А. Волнина, П. В. Самохин и др., 1-я Всерос. конф. “Химия для автомобильного транспорта”: Тез. докл., 27–30 окт., 2004, Новосибирск, с. 199–202.
- 7 T. Fleisch, C. McCarthy, A. Basu *et al.*, *SAE Paper*, 950061 (1995).
- 8 P. Karus, H. Ofner, *Ibid.*, 950062 (1995).
- 9 J. B. Hansen, B. Voss, F. Joensen, I. D. Sigurdardottir, *Ibid.*, 950063 (1995).
- 10 S. C. Sorenson, S.-E. Mikkelsen, *Ibid.*, 95064 (1995).
- 11 J. Haggin, *Chem. Eng. News*, 69, 29 (1991) 20.
- 12 T. H. Fleisch, P. C. Meurer, DME. The Diesel Fuel for the 21st Century, Presented at AVL Conf. “Engine and Environment 1995”, Graz, 1995.
- 13 Пат. 2096313 РФ, 1997.
- 14 Пат. 2120913 РФ, 1998.
- 15 В. Б. Кубиков, Новые промышленные технологии производства синтетических топливных и нетопливных продуктов из альтернативного природной нефти сырья: Докл. на совещ. по новым топливно-энергетическим технологиям, изд. ИНХС РАН, Москва, 1997 г.
- 16 С. К. Петров, С. М. Андрияшкин, В. П. Хомутников и др., XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Казань, 2003, с. 459.
- 17 Пат. 2218988 РФ, 2003.
- 18 T. Fleisch, A. Basu, M. J. Gradassi, J. G. Masin, *Natural Gas Conversion, IV. Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, pp. 107, 117.
- 19 J. B. Hansen, F. Joensen, *Natural Gas Conversion, Proc. of the Natural Gas Conversion Symp.*, Elsevier, 1991, p. 457.
- 20 M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, 81, 23 (2003) 35.
- 21 А. Я. Розовский, *Журн. физ. химии*, 70 (1996) 199.
- 22 S. P. Asprey, B. W. Wojciechowski, B. A. Peppley, *Appl. Catalysis. A: General*, 179 (1999) 51.
- 23 Г. И. Лин, М. А. Кипнис, И. Н. Завалишин и др., VI Рос. конф. “Механизмы каталитических реакций”, Москва, окт. 1–5, 2002. Тез. докл., Москва, 2002, т. 1, с. 96.
- 24 П. В. Самохин, Г. И. Лин, Э. А. Волнина, А. Я. Розовский, XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл., Казань, 2003, с. 462.
- 25 А. Я. Розовский, М. А. Кипнис, Э. А. Волнина и др., *Кинетика и катализ*, 44 (2004) 654.
- 26 С. В. Горшков, Г. И. Лин, А. Я. Розовский, Там же, 40 (1999) 372.
- 27 A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, *Topics in Catalysis*, 22, 3–4 (2003) 137.
- 28 В. Д. Кузнецов, Ф. С. Шуб, М. И. Темкин, *Кинетика и катализ*, 25 (1984) 606.
- 29 M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Catal.*, 171 (1997) 93.
- 30 P. V. Snytnikov, V. A. Sobyenin, V. D. Belyaev *et al.*, *Appl. Catalysis A: General*, 239 (2003) 149.
- 31 Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Наука, Москва, 1967, 492.
- 32 А. Я. Розовский, Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика, Наука, Москва, 1980, 324.