

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**«МИРЭА – Российский технологический университет»**

# РТУ МИРЭА

**В.Ф. ТРЕТЬЯКОВ, Н.А. ФРАНЦУЗОВА, С.Н. АНТОНЮК**

# МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ

**ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

**по дисциплине**

**Б1.В.ДВ.04 Инжиниринг каталитических реакций**

 Направление подготовки **18.04.01 Химическая технология**

 *(код и наименование)*

Магистерская программа (направленность) **Химия и технология продуктов**

**основного органического и**

 **нефтехимического синтеза**

 *(код и наименование)*

 Институт **Институт тонких**

 **химических технологий имени М.В. Ломоносова**

Москва 2021

**Содержание**

1. Введение 4
	1. Общая характеристика синтеза углеводоро- 4 дов конверсией биоэтанола
	2. Биотопливо, виды и источники. 7
	3. Перспективы производства биоэтанола. 10
	4. Назначение конверсии биоэтанола 17
2. Общие закономерности процесса конверсии 18 этанола в жидкие углеводороды.
	1. Характеристика исходного сырья, материа- 23 лов и промежуточных продуктов
	2. Катализаторы 24
3. Описание технологического процесса и схе- 25 ма лабораторной установки синтеза
	1. Методика проведения эксперимента по ката- 25 литическому превращению этилового спирта при атмосферном давлении на лабораторной установке проточного типа
	2. Методика проведения эксперимента по ката- 28 литическому превращению этилового спирта при повышенном давлении на лабораторной установке проточного типа
	3. Методика анализа продуктов реакции 30
	4. Методика хроматографического анализа со- 31 става продуктов гидрирования углеводородной фракции
	5. Расчет материального баланса 34 4. Оформление лабораторной работы 35

5. Литература 35

**1.** **Введение**

**1.1 Общая характеристика синтеза углеводородов конверсией биоэтанола**

В связи с ростом численности населения увеличение нагрузки на окружающую среду резко возрастает, что является характерной чертой промышленной революции, которая в последние годы развивается быстрыми темпами. Это приводит к нещадной эксплуатации запасов энергетических ресурсов, основными из которых являются нефть, природный газ и каменный уголь. Однако запасы нефти на планете не безграничны и начало XXI века многие специалисты характеризуют как окончание эры дешевой нефти. Сокращение запасов нефти, пригодной для производства современных моторных топлив приводит к удорожанию нефтяных топлив и других продуктов ее переработки, используемых в нефтехимической промышленности.

Одним из основных направлений развития топливноэнергетического комплекса становится уменьшение его зависимости от нефти путём сокращения объёмов потребления нефтяных топлив за счёт использования альтернативных возобновляемых источников сырья.

«Альтернативные топлива» включают в себя вещества, которые могут быть использованы в двигателях внутреннего сгорания или в энергетических установках вместо топлив нефтяного происхождения.

Обычно в качестве альтернативы нефти рассматривают природный газ или уголь, однако они, также как и нефть, относятся к невозобновляемым источникам энергии, а их сжигание в энергетических установках приводит к увеличению содержания СО2 в атмосфере, что создает еще немаловажную проблему, связанную с парниковым эффектом.

Наличие огромных запасов возобновляемого органического сырья в виде растительной биомассы создаёт предпосылки для создания технологий ее переработки в моторное топливо, альтернативное топливу нефтяного происхождения. По существующим оценкам ежегодно в процессе фотосинтеза образуется столько биомассы, что из неё можно выработать энергии в восемь раз больше, чем в настоящее время даёт всё топливо на основе ископаемого сырья.

Переработка биомассы в этиловый спирт является одним из наиболее эффективных способов её использования.

Основное преимущество растительного сырья состоит в том, что для его переработки применяются экологически чистые технологии, основанные на процессах и механизмах конверсии веществ ферментами биологического происхождения. Технический биоэтанол получают прямой термофильной анаэробной биоконверсией ассоциациями целлюлолитических и этанологенных бактерий. Отходы и побочные продукты переработки биосырья также могут быть подвергнуты биологической конверсии, что позволяет создавать практически безотходные технологии.

Использование биоэтанола в качестве топлива, или высокооктановой добавки к традиционному бензину, а также сырья для органического синтеза является значительным шагом в направлении снижения выбросов СО2 в атмосферу.

В настоящее время в мировой практике технический биоэтанол применяется как добавка к моторным топливам, являясь региональным или локальным видом топлива. Однако для климатических условий России и других «холодных» районов планеты такое его использование сильно ограничено. Поэтому стоит задача превращения биоэтанола в моторные топлива глобального характера – бензин, дизтопливо и другие виды жидких топлив специального назначения.

## Биоэтанол

Биоэтанол - это биотопливный заменитель бензина. Производится из зерновых культур - по большей части пшеницы в Соединенном Королевстве, сахарной свеклы и маиса, соевых бобов и сахарного тростника в США и Южной Америке.

## Биодизель

Биодизель - биотопливный заменитель дизеля. Получают из масел зерновых культур - чаще всего семян рапса в Соединенном Королевстве и пальмового масла в ЮгоВосточной Азии.

Две вышеперечисленные формы - так называемое "биотопливо первого поколения", так как они получены из сырого материала, который можно использовать в пищевом производстве.

## Биогаз

Биогаз - биотопливная замена природного газа. Его получают из органических отходов, включая отходы животноводческих хозяйств и мусора, полученного от муниципальных, коммерческих и индустриальных источников, прошедших процесс анаэробного разложения. В Соединенном Королевстве биогаз производится из отходов животных, а также за счет выделяющегося на свалках газа.

## Выгода от использования

Основная практическая польза использования альтернативного биологического топлива это то, что в рамках определенных ограничений по объему, они могут быть объединены с традиционным "ископаемым" топливом и использованы в существующих энергетических системах, таких, как двигатели легковых машин и грузовиков.

В использовании биотоплива вместо ископаемого топлива существуют два основных природосберегательных фактора. Во-первых, биотопливо - возобновляемый ресурс, поэтому оно является долгосрочным, относительно дешевым и надежным источником энергии. Во-вторых, биотопливо в своем производственном цикле и использовании выделяет гораздо меньше парниковых газов.

## Эффективность биотоплива

Становится ясно, что источник биотоплива кардинально влияет на то, насколько оно целесообразно. Лучшие виды биотоплива могут выделять в 10 раз больше энергии, чем энергия, которая была задействована в их производстве, и при использовании выделяют лишь четверть того количества парниковых газов, которые бы выделились при использовании его ископаемого эквивалента. Этанол, получаемый из сахарного тростника в Бразилии часто приводится как пример "хорошего" биотоплива.

В отличие от хорошего, худшие образцы биотоплива требует гораздо больше затрат энергии при производстве, и выделяют много парниковых газов. Увеличение выбросов парниковых газов может быть и не напрямую связано с самим топливом - например, увеличение выброса происходит за счет газов, выделившихся во время лесных пожаров, организованных для расчистки сельскохозяйственных площадей. Биодизель из пальмового масла, производящийся в Индонезии, часто приводится как пример "плохого" биотоплива.

### 1.2. Биотопливо, виды и источники

Современное биотопливо представлено широким набором газообразных, жидких и твердых продуктов, источником получения которых служит биомасса. Различные отрасли промышленности диктуют определенные требования на химический состав и вид топлив. Для обычных котельных и тепловых электростанций требования к топливу довольно низки, подходит и газ и твердые брикетированные продукты переработки древесины, а для двигателей внутреннего сгорания и реактивных двигателей требуется максимально приближенное по составу и по свойствам топливо. Факторы, влияющие на внедрение биотоплива в повседневный быт и промышленность, условно подразделяются на три группы. К первой относятся технические, связанные с выбором исходного сырья, оптимизацией его переработки, конструкцией двигателей и преобразователей топлива, а также инфраструктурой производства и потребления. Ко второй группе относятся экономические факторы, определяющиеся ценой на обычное топливо по сравнению с биотопливом, возможностью замены двигателей на новые, стоимостью инфраструктуры и прибыльностью заводов. Последняя группа факторов – это политические, к ним относится ужесточение экологических законов в отдельно взятой стране, государственные субсидии, а также зависимость страны от внешних энергоресурсов. Все эти факторы влияют на организацию производства в различных странах мира и диктуют условия появления того или иного вида биотоплива. Для производства топлива для транспортных целей главными моментами, помимо технических характеристик, является отсутствие значительных переделок двигателей внутреннего сгорания, а также автозаправочных станций, поскольку масштабная замена двигателей и инфраструктуры с экономической точки зрения практически не реальна. Основными видами транспортного биотоплива, существующего на сегодняшний день, считаются биоэтанол, биобутанол и биодизель, получаемые прямой конверсией биомассы. Также в перспективе планируется использования облагороженных фракций ожижения древесины и другого лигнинсодержащего биосырья, продуктов вторичной переработки газификации биомассы – синтетического топлива аналогичного по составу продуктам конверсии угля и природного газа, а также продуктов конверсии биодизеля и биоспиртов. Несмотря на неизбежное удорожание продуктов вторичной переработки биоспиртов или биодизеля, по сравнению с нефтяным топливом, данные процессы могут быть выгодными, поскольку могут привести к более дорогим маркам бензина или авиационного керосина.

Каждое из существующих на сегодняшний день моторных топлив имеет свои преимущества и недостатки. Сопоставление биобутанола с биоэтанолом проведенное в работе, указывает как минимум на шесть недостатков последнего. Среди них:

* необходимость предварительной очистки этанола от воды;
* необходимость модификации двигателя для работы на чистом этаноле или обязательное смешение с бензином для использования в двигателях без модификации;
* высокое давление паров, и как следствие высокая испаряемость;
* высокая коррозионная активность из-за неминуемого присутствия воды, а также возможность ее вымерзания в условиях низких температур.

Помимо этого необходимо отметить низкую энергоемкость самого этанола 21,2 МДж/л (у бензина 32,5 МДж/л), требующая увеличения объема бензобака для сохранения среднего пробега автомобиля. Тем не менее, и сам биобутанол не лишен недостатков, главным образом связанных с организацией производства и его высокой себестоимостью, более скудным набором подходящего сырья для синтеза. При производстве биобутанола образуется большое количество отходов, главным образом ацетона, утилизация которого в громадных объемах, сопоставимых с 1/10 количества потребляемого топлива, также нуждается в проработке. Недостатком биодизеля также считается высокая гигроскопичность и способность медленно растворять путепроводы, делающиеся из резины или пластика.

Основными ограничениями на выборе подходящего растительного сырья для производства топлива являются объем его производства, доступность и легкость переработки. Переработка делится на первичную – сбор растений или их плодов и выделение из них первичного химического сырья и вторичную, включающую трансформацию первичных продуктов переработки растений в целевые продукты нефтехимии – топливо или базовые компоненты для нефтехимии. Перспективными видами сырья считаются древесина, злаковые и другие крахмалсодержащие растения, морские водоросли, а также масличные культуры. Другим, но не менее важным направлением, является переработка отходов сельского хозяйства, лесной и пищевой промышленности, а также торговых сетей, которые имеют природное происхождение. Большинство стадий первичной переработки лигнинсодержащей биомассы (древесина, высушенные водоросли, жмых, шелуха злаковых культур) включают ее газификацию с получением синтез-газа или метана, которые используются как топливо или перерабатываются по известным реакциям. Еще одним направлением переработки биомассы является выделение полупродуктов – растительных масел, сахаров, терпенов и природных каучуков, содержащихся в растениях в готовом виде, и их дальнейшая трансформация в топливо или продукты нефтехимии. Третье направление – это биотехнологическая переработка, сюда можно отнести как сбраживание биомассы в спирты, получение метана при помощи специальных бактерий, производство уксусной кислоты и некоторые другие процессы на основе процессов жизнедеятельности простейших организмов. Все вышеупомянутые способы имеют свои преимущества, основанные на выборе исходного сырья или технологической схемы процесса, зачастую включающие в себя выделение ряда продуктов тонкого органического синтеза резко снижая себестоимость основного процесса, и свои недостатки, связанные с побочными продуктами, относительными скоростями процессов и со сложностью выращивания той или иной биологической культуры.

**1.3. Перспективы производства биоэтанола**

Так называемое "**второе поколение биотоплива**", синтетическое топливо, хотя и получается из биомассы, имитирует химические характеристики ископаемого топлива. Это позволяет более глубоко интегрировать его в существующие топливные системы. Оно также может производится с большей долей "деревянной" биомассы, например из соломы, а не самой кукурузы.

**"Биотоплива третьего поколения"** - топлива, полученные из водорослей.

Департамент Энергетики США с 1978 года по 1996 года исследовал водоросли с высоким содержанием масла по программе «Aquatic Species Program». Исследователи пришли к выводу, что Калифорния, Гавайи и Нью-Мексико пригодны для промышленного производства водорослей в открытых прудах. В течение 6 лет водоросли выращивались в прудах площадью 1000 м2. Пруд в Нью-Мексико показал высокую эффективность в захвате СО2. Урожайность составила более 50 гр. водорослей с 1 м2 в день. 200 тысяч гектаров прудов могут производить топливо, достаточное для годового потребления 5 % автомобилей США. 200 тысяч гектаров — это менее 0,1 % земель США, пригодных для выращивания водорослей. У технологии еще остаётся множество проблем.

Например, водоросли любят высокую температуру, для их производства хорошо подходит пустынный климат, но требуется некая температурная регуляция при ночных перепадах температур. В конце 1990-х годов технология не попала в промышленное производство из-за низкой стоимости нефти.

Кроме выращивания водорослей в открытых прудах существуют технологии выращивания водорослей в малых биореакторах, расположенных вблизи электростанций. Сбросное тепло ТЭЦ способно покрыть до 77 % потребностей в тепле, необходимом для выращивания водорослей.

Эта технология не требует жаркого пустынного климата.

Запасы пищевых продуктов, используемые при производстве биотоплива первого поколения, могут быть успешно использованы при производстве продуктов питания. Многие злаковые и масляные культуры являются фундаментальными компонентами при производстве большого числа еды. Часто цитируется, что зерна, использованного при производстве полного бака этанола для большой машины, было бы достаточно, чтобы кормить одного человека целый год.

Существуют неоспоримые доказательства, что, хотя биотопливо гораздо более выгодно для окружающей среды, его использование имеет свои социальные и экономические последствия. В краткосрочной перспективе основные последствия будут включать более высокую потребность в зерновых культурах - соответственно можно ожидать и роста цен на продовольствие.

В Индии ученые разработали метод производства этанола из отходов бумаги. Способ заключается в одновременном осахаривании и сбраживании отходов бумаги в этанол. В работе рассматривался метод получения этилового спирта на обработанной и необработанной щелочью отходах газетной бумаги. На обработанной щелочью бумажной поверхности был получен максимум осахаривания в течении 72часов инкубации по сравнению с целлюлозой, полученной на другой целлюлозном веществе. Этот метод заключается в следующем: отходы газетной бумаги, обработанные щелочью, подвергают воздействию грибка Trichoderma reesei, продуцирующего целлюлозу с высокой активностью осахаривания, а потом и клеток Saccharomyces cerevisiae, производящих сбраживание с образованием этилового спирта.

В работе авторы расширяли исследования по ферментному гидролизу полисахаридов. Из апельсиновой кожуры и пектиназы ферментатируют коммерческую целлюлозу, больше чем действительная концентрация твердой апельсиновой кожуры. Высокие выходы осахаривания могут поддерживаться даже при концентрации субстрата на уровне 2223%, но скорость сбраживания и осахаривания уменьшается в 2-3 раза. Они также протестировали ферментацию этих гидролизатов с помощью бактерий Saccharomyces cerevisiae, которая показала присутствие замедляющих компонентов. Эти компоненты могут быть удалены фильтрацией гидролизованной кожуры.

В Египте, группа ученых изучало использование бактерий Zymo-monas mobilis для твердофазного сбраживания в этанол сахарной свеклы. Главным фактором исследования было изучение их влияния на выход этилового спирта. Zymomonas mobilis продуцируют его в 5-6 раз быстрее, чем дрожжи. При этом производительность этанола 12г/г в час, выход 0,48г/г сахара, с конечной концентрацией этанола 130 г/г.

У технологии конверсии биомассы есть много значительных технических и экономических препятствий, мешающих коммерциализации. Однако, значительных прогресс в недавних поисках мотивировал Iogen Corporation к строительству завода по переработке целлюлозосодержащей биомассы производительностью 40 тонн в день в Оттаве, Канаде, чтобы продемонстрировать технологию. Сырьё подвергают предварительной обработке, для чего исходную биомассу измельчают и обрабатывают 0,5-1,0%-ным раствором серной кислоты при температуре 200 – 250°С. При этом разрушается волокнистая структура сырья. После, с помощью целлюлозных ферментов Trichoderma, проводят ферментативный гидролиз обработанной целлюлозы в течении 5-7 дней при температуре 50°С и pH среды равным 5. В результате гидролизуется до 95% целлюлозы и образовавшаяся в итоге смесь из глюкозы, ксилозы, арабинозы и некоторых органических примесей подвергают сахарной ферментации с использованием дрожжей Saccharomyces с получением этанола. Негидролизированный остаток, в состав которого входят лигнин и остаточная целлюлоза, сжигаются с образованием энергии, достаточной для обеспечения всего процесса.

В Корее авторы использовали для производства этанола бермудскую траву, тростник и семена рапса, обработанные смесью фосфорной кислоты и ацетона. Метод основан на самопроизвольном осахаривании и ферментации с помощью серии ферментатирующих экспериментов и режима пакетной обработки. Когда серия ферментатирующих экспериментов была проведена в 3% низкоэффективной целлюлозе, то около 16 г/л этанола было получено после 96 часов ферментации. Когда эти эксперименты проводились с более высоким процентным содержанием целлюлозы (10% ая эффективной целлюлозы для тростника и бермудской травы и 5%-ая для рапса), то более высокие концентрации и выходы этанола (более 93%) были получены. Стратегия режима пакетной обработки осахаривания и ферментации была принята, чтобы увеличивать и в дальнейшем концентрацию этилового спирта. При применении твердого вещества ещё менее растворимого в воде (до 36%), то концентрация этанола достигала 56 г/л замедляющей концентрации и использовалась при 38 С. Результаты показали, что переработанный материал может быть использован в качестве хорошего сырья для биоэтанольного производства и что обработка смесью фосфорной кислоты и ацетона может эффективно увеличивать концентрацию этанола.

Организацию современных процессов производства биоэтанола удобно проследить на примере одного из заводов. Одним из самых современных является проект IBUS (Inbicon A/S, Дания), базирующийся на переработке пшеничной соломы, поддерживаемый рядом ведущих европейских фирм. Данный процесс состоит из нескольких стадий переработки, включающих в себя первичное измельчение сырья и выделение растительных волокон, их ожижение и сбраживание, разделение фракций и дистилляцию получаемого этанола. Твердые отходы производства, содержащие в основном лигнин, используются как топливо для поддержания тепла, а черная патока (меласса), после первичной обработки используется в качестве питания для домашнего скота. Выход этанола на 1 тонну соломы составляет 143 кг, также в процессе получается 353 кг твердого биотоплива и 420 кг патоки. Твердое биотопливо служит для выработки электричества и обогрева дистилляторов, патока и биоэтанол – конечные коммерческие продукты. Патока, содержащая большое количество сахаров, используется как корм для домашнего скота, ее применение одобрено датским союзом потребителей. Расчет затрат на заводе работающем по схеме IBUS в США показывает, что при ежедневной переработке 1000 тонн соломы, стоимость этанола на конец 2007 года составляла 0,43 Евро за литр, при стоимости его на рынках США и Европы 0,35 и 0,55 евро соответственно. В настоящее время данный процесс является чрезвычайно перспективным для стран с умеренным климатом и развитым сельским хозяйством, поскольку он практически не зависит от колебаний цен на внешние энергоносители, обеспечивая себя необходимой энергией за счет сжигания побочных продуктов.

Себестоимость производства этанола из крахмалосахаросодержащих продуктов – зерна и сахарной свеклы в Европе до стадии его конечной переработки в топливо составляет 0,53 и 0,45 Евро за литр, соответственно. При использовании лигнинсодержащего сырья (древесина, солома) себестоимость этанола за литр колеблется от 0,56 до 0,46 Евро за литр. При наличии процесса переработки пентоз стоимость этанола из лигнинсодержащего сырья снижается на 520%. Себестоимость биоэтанола в развивающихся странах с меньшим уровнем жизни и более подходящим климатом для выращивания сахарного тростника естественно ниже. Себестоимость этанола в Бразилии в 2006 году составляла 0,22 $ за литр, в то же самое время в США этанол обходился в 0,35 $ за литр. В настоящее время соотношение цен на этанол в

США и Бразилии несколько уменьшилось, за счет государственного стимулирования данной отрасли и последовавшего подъема производства.

В США также рассматривается перспектива получение углеводородов из биомассы водорослей реально добываемые объемы которой позволяют решать некоторые вопросы энергетической безопасности страны.

Преимущества биомассы водорослей в отличие от биомассы наземного растительного происхождения заключается в отсутствии в ней лигнина, что делает ее предпочтительней при извлечении полисахаридов. Однако, содержание воды в водорослях до 90% требует значительных энергетических затрат на извлечение сухой биомассы - основного продукта для дальнейшей переработки.

В России авторы биомассу водорослей подвергают гидролизу комплексом ферментов. При этом клеточная структура биомассы разрушается с освобождением полисахаридов, последующий гидролиз которых позволяет получать моносахариды - продукты для производства различных химических соединений. Предложенный метод требует технико-экономического обоснования с учетом затрат на добычу водорослей (голубой и красной ламинарий) в районах побережья Баренцевого моря и побережья Камчатки, и последующей сушки и транспортировки к месту переработки.

По данным Market Research Analyst мировое производство биоэтанола в 2008 году составило 16,285 миллиардов галлонов или 49 миллионов тонн. Прогноз увеличения объемов производства до 2012 года опубликованный тем же агентством останавливается на цифре 65 млн. т. в год. Для сравнения только экспорт нефти странами ОПЕК в конце 2008 года составлял около 30 млн. баррелей в день, что соответствует 1500 млн. т. в год. Исходя из данных цифр, производство этанола в настоящий момент покрывает лишь незначительную долю мировых потребностей в нефти, однако в будущем его доля может возрасти при наличии благоприятной ценовой конъюнктуры и государственных субсидий.

В работе рассматриваются возможные сценарии развития событий в ближайшие 15 лет по отношению к основным полупродуктам нефтехимического синтеза – бутанолу, уксусной, адипиновой и янтарной кислот, этилена, этилацетата и др. Согласно данным, приведенным в работе, в случае благоприятных обстоятельств – цен на нефть более 80$, цен на биосырье в пересчете на сахар 70$ и наличии небольших государственных субсидий, к 2020 году можно ожидать увеличения доли биопродуктов до 50% от общего их числа, а к 2050 практически полного вытеснения нефти с этого рынка.

Биотопливо менее подвержено ценовым колебаниям, нежели нефть. По сравнению с разбросом цен на нефть в 2008, на рынке биотоплива наблюдались колебания цен в пределах 30-50% относительно цены января. Сопоставление цен в ноябре 2008 года показывает, что тонна биодизеля – метилового эфира рапсового масла стоила 1150 $, а тонна биоэтанола – около 600 $, то есть практически в два раза дешевле.

Рис. 1. Динамика цен за 2008 год на биоэтанол (1 галлон = 3,785 л ≈ 3 кг) и биодизель на Европейском рынке.

Прогнозы аналитиков по непрерывному росту цен на биотопливо в течение 2008 года, привязывавшиеся в основном к росту цен на продукты питания, не оправдались. Падение цен на биотопливо в конце года оказалось значительнее, чем на пшеницу или растительное масло, доказав перспективность будущего использования продуктов сельского хозяйства в топливных целях.

### 1.4. Назначение конверсии биоэтанола

Применение этанола в качестве автомобильного топлива имеет место в различных странах мира. В разных странах действуют следующие государственные программы применения этанола на транспорте.

Таблица 1. Программы применения этанола на транспорте

|  |  |
| --- | --- |
| Страна  | Требования  |
| Бразилия  | 24%-я смесь этанол/бензин, 2%-е содержание этанола в дизельном топливе  |
| США  | производит ежегодно 28 млрд литров этанола к 2012 году, 85%-я смесь этанол/бензин (E85)  |
| Венесуэла  | 10%-я смесь с бензином  |
| Евросоюз  | 2 % в 2005, 5,75 % биотоплив к 2010 году (этанол + биодизель)  |
| Китай  | производить ежегодно 3 млн тонн к 2010 году  |
| Аргентина  | 5%-я смесь к 2010 году  |
| Таиланд  | В Бангкоке 10%-я смесь, 5%-я смесь по всей стране с 2007 года  |
| Колумбия  | 10%-я смесь в больших городах к сентябрю 2005 года  |
| Манитоба, Канада | 10%-я смесь до конца 2005 года  |
| Канада  | 5%-я смесь к 2010 году  |
| Япония  | разрешено 3%-е содержание этанола в бензине  |
| Индия  | 20 % биотоплив к 2017 году (этанол + биодизель)  |
| Австралия  | разрешено 10%-е содержание этанола в бензине  |
| Новая Зеландия  | 5 % биотоплив к 2008 году (этанол + биодизель)  |
| Индонезия  | 10 % биотоплив к 2010 году (этанол + биодизель)  |
| Филиппины  | 5%-я смесь с бензином к 2008 году, 10 % смесь к 2010 году  |
| Ирландия  | 5,75 % биотоплив к 2009 году (этанол + биодизель). 10 % биотоплив к 2020 году  |
| Дания  | 10 % биотоплив к 2020 году  |
| Чили  | разрешено 2 % содержание в автомобильном топливе  |

Однако в России, в силу специфики географических, социальных и экологических предпосылок, целесообразнее перерабатывать биоэтанол в продукты моторного топлива и различные углеводороды.

## 2. Общие закономерности процесса конверсии эта-

**нола в жидкие углеводороды**

В подавляющем большинстве работ конверсия этилового спирта в жидкие углеводороды, по аналогии с конверсией метанола, проводилась на катализаторе HZSM-5 или на его аналогах. Механизм реакции включает в себя дегидратацию этанола, олигомеризацию этилена с последующим крекингом и ароматизацией получающихся олефинов или олефиновых фрагментов. Первая стадия дегидратации этанола проходит с высокой скоростью и практически не зависит от селективности катализатора по жидким продуктам реакции. По-видимому, центры ответственные за ее протекание находятся на внешней поверхности гранул цеолита или на связующем многокомпонентного катализатора. Дополнительным доказательством этого факта служит низкая чувствительность дегидратации к введению добавок в пористую структуру цеолита, обычно затрагивается лишь селективность по тому или иному продукту, но не степень конверсии этанола. Также необходимо отметить, что на деалюминированном цеолите, не обладающем центрами Льюиса, также проходит реакция дегидратации. Процессы активации этилена или других олефинов проходят в ячейках цеолита, и, в данном случае, ключевым показателем становится соотношение Si/Al определяющее его кислотность. В различных работах в качестве селективных по жидким углеводородам указываются цеолиты с соотношением Si/Al от 13 до 100. По-видимому, главным показателем, от которого зависит селективность по жидким продуктам, является распределение кислотных центров (атомов алюминия) по ячейкам цеолита. При их числе от 1 до 3-х достигается оптимальная конверсия и высокий выход ароматических соединений. Способов значительного смещения равновесия в сторону образования жидких парафинов и олефинов практически нет, так как сама структура элементарной ячейки цеолита HZSM-5 предполагает высокую селективность по ароматическим углеводородам, как в случае конверсии этанола, так и в случае крекинга углеводородов или конверсии других спиртов. Переход к другим цеолитам с большей или меньшей элементарной ячейкой, как правило, ведет к резкому повышению выхода этилена.

Оптимальными параметрами проведения реакции являются температура 350-420 ОС, давление от 1 до 10 атмосфер, и скорость потока от 1-2 ч-1. Отклонение от данных значений температуры в большую сторону приводит к увеличению выхода газообразных парафинов, в первую очередь метана и этана за счет реакций крекинга. Снижение температуры ведет к понижению выхода целевых продуктов и повышению выхода диэтилового эфира и этилена. При повышении давления селективность по жидким продуктам увеличивается, но одновременно увеличивается и скорость потери селективности. При повышении скорости потока наблюдается снижение выхода углеводородов, а использование меньших скоростей не приводит к значительным изменениям селективности. В исследованиях по конверсии водноэтанольных смесей существует двойственность, поскольку некоторые авторы указывают на неизменность основных показателей конверсии, а, по мнению других даже незначительное разбавление приводит к смещению селективности катализатора в сторону образования пропанобутановой фракции. Повидимому, данный эффект связан со временем проведения и самой схемой эксперимента, в коротких или импульсных экспериментах с разбавлением потока реагентов инертными газами эффект дезактивации сильных центров из-за присутствия воды менее заметен, нежели чем в продолжительных многочасовых экспериментах с подачей жидких реагентов. С другой стороны, вода несомненно оказывает негативное действие на селективность катализатора, так как понижение ее концентрации в системе за счет рециркуляции газообразных продуктов конверсии приводит к значительному повышению селективности и выхода жидкой фракции. Тем не менее, скорее всего, путем рецикла газообразных продуктов реакции можно понизить количество воды в реакторе и в случае использования разбавленных водноэтанольных смесей, однако таких исследований пока не проводилось.

Введение добавок других элементов в состав цеолита обычно крайне отрицательно сказывается на его селективности по жидким углеводородам. Среди нейтральных добавок увеличивающих срок работы катализаторов необходимо отметить железо, вводимое в синтезе или после синтеза цеолита, а также цинк, галлий или медь. Для понижения концентрации углеводородов в продукте реакции необходимо использовать процессы гидрирования, поскольку выход ароматических соединений определяется самой структурой цеолита, а регулированием параметров процесса можно достичь лишь уменьшения их содержания до 50-60%. Дезактивация катализатора происходит, как правило, через 8-20 часов реакции и выражается в потере селективности по жидкой фракции. Лучшим методом регенерации является отдувка катализатора воздухом при 500-550 ОС, при такой регенерации практически не происходит заметного снижения начальной активности, а углеродные отложения выжигаются уже через 4-7 ч пропускания воздуха. Регенерация водяным паром приводит к деалюминированию цеолита, а при регенерации в токе инертного газа часть отложений остается в цеолите.

Экономическая эффективность процесса зависит от многих факторов, и в первую очередь определяется ценой и степенью очистки этанола. Энергозатраты на производство топливного этанола сопоставимы с энергозатратами на переработку его в смесь жидких углеводородов, при условии высоких степеней конверсии. Жидкий продукт синтеза обладает высокими значениями октановых чисел и может быть использован в качестве присадки к топливам более низких марок. Для его использования в качестве бензинового и керосинового топлива необходимо проводить гидрирование ароматических соединений, поскольку современные требования предполагают снижение концентрации ароматических соединений в бензине до 30%.

Таким образом, анализ представленных данных свидетельствуют, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья, способной обеспечить производство синтетических моторных топлив различного назначения и сырья для нефтехимии, техническое использование которых предотвращает увеличение содержания техногенного СО2 в атмосфере Земли.

## Критерии эффективности

Первый – это энергетический КПД любого процесса, технологии или вещества, которое используется в качестве энергоносителя. Этанол из зерна, как говорят некоторые скептики, абсолютно затратный продукт, так как производство зерна само по себе энергоемко. Тем не менее, этанол из биомассы более предпочтителен: бутанол по уровню энергозатрат проигрывает ему в два-три раза.

Второй критерий – ресурсная обеспеченность, сырьевая база процесса. Россия в этом плане имеет уникальные возможности получения любых видов биотоплива.

И, наконец, третий критерий – полный процессинг биомассы. Любую биомассу приходится разделять, по крайней мере, на четыре фракции: целлюлоза, лигнин, минеральный компонент и гемицеллюлоза. Хорошо известно, что Россия обладала уникальным комплексом технологической конверсии биомассы – это химический гидролиз всех видов биомассы (в основном древесины) с получением нескольких продуктов, и, в частности, гидролизного этанола и фурфурола. Но при этом на каждые 10 литров этанола расходовалось 4 кг серной кислоты, и абсолютно не была решена проблема утилизации сернокислотного лигнина.

Итак, имеется три базовых критерия, которые позволяют определить эффективность любой биоэнергетической технологии. Бессмысленно в XXI веке рассматривать технологические проекты, не проверяемые по данным критериям или не удовлетворяющие базовым требованиям, считает директор Института биохимической физики РАН.

Согласно данным Минсельхоза РФ и Росстата, Россия имеет ежегодно около 250 млн. т концентрированных сельскохозяйственных отходов и около 50 млн. т лесных отходов. Практически весь этот объем можно конвертировать в энергоносители. Кооперация сельского хозяйства и производства биотоплива – это путь, который позволит расширить ресурсную базу для получения биотоплива.

При увеличении продуктивности сельского хозяйства, освоении новых территорий, расширении производства пищевых продуктов – автоматически увеличивается объем отходов и расширяется ресурсная база для производства биотоплива. Однако решение проблемы упирается в разработки технологии.

Сегодня серьезно рассматриваются процессы каталитического разрушения целлюлозы с последующей трансформацией этанола в биобензин. Биобензин – это смесь углеводородов, которые получаются конверсией этанола. По своим техническим характеристикам – это реальное топливо для двигателей внутреннего сгорания.

Если сопоставить цифры: конверсия биомассы в бутанол – 25%, конверсия биомассы в этанол – как минимум – 60%, то становится ясным, какому процессу мы здесь должны отдать предпочтение. А преимущество биобутанола в том, что его не применяют в качестве алкогольного напитка, спорное – сегодня биобутанола просто нет.

Каталитическая трансформация биоэтанола, этана, глицерина и биобутанола в высококачественное топливо – биобензин, авиационное топливо – это пока эксперименты.

Сегодня нет завершенной технологии, которая в течение 3 лет могла бы вывести Россию на уровень емких эффективных технологий.

### 2.1. Характеристика исходного сырья, материалов и промежуточных продуктов

В таблице 2 приведены сравнительные данные по содержанию различных классов углеводородов в продукте конверсии этанола на катализаторах типа HZSM-5 и в товарном автомобильном бензине.

Таблица 2. Содержание углеводородов различных классов в продукте конверсии этанола и в товарном автомобильном бензине (%)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Углеводороды  | Углеводородный продукт конверсии этанолана HZSM-5 (Т=400°С, Р=3 атм, WС2Н5ОН=2500ч-1)  | Бензин ГОСТ Р 51105-97  |
| Ароматические углеводороды, в том числе бензол  |  64 1,9  |  55 5  |
| Насыщенные углеводороды  | 14  | 50  |
| Ненасыщенные углеводороды  | 20  | 20  |
| Серосодержащие углеводороды  | -  | 0,05  |

Содержание насыщенных углеводородов в полученном продукте конверсии этанола ниже, чем в товарном бензине. К тому же в нём велико содержание ароматических и олефиновых углеводородов. Сейчас в России, в соответствии с введённым в действие в 2004 году стандартом на бензин Евро-3 (EN № 228-2000), суммарное содержание ароматических углеводородов в топливе не должно превышать 42%, олефинов – 18%, а бензола – 1%. Поэтому для того, чтобы использовать полученную углеводородную фракцию в качестве моторного топлива, её необходимо подвергнуть гидрированию. Тем не менее, когда традиционные источники получения нефтепродуктов иссякнут, одним из реальных путей получения топливных углеводородов может стать их производство из биоэтанола. Одним из преимуществ использования биоэтанола в качестве сырья также является то, что углеводородный продукт конверсии спирта не содержит серу- и азотсодержащих соединений, что делает его наиболее безопасным с точки зрения экологических характеристик топлива.

Таким образом, экспериментальные данные позволяют рассматривать цеолитные катализаторы на основе HZSM5 как перспективные и открывающие возможность получения этилена, пропан-пропеновой и бутан-бутеновой фракций, ароматических углеводородов, являющихся сырьём нефтехимического синтеза, а также компонентов моторных топлив из биоэтанола. В отсутствие нефти получение их из возобновляемого сырья станет необходимостью. Представленные данные свидетельствуют, что каталитическая конверсия этанола, полученного ферментацией биомассы, является альтернативой традиционным процессам переработки нефтяного сырья, которая также предотвращает увеличение содержания техногенного CO2 в атмосфере Земли.

### 2.2. Катализаторы

В качестве катализаторов для конверсии этанола были использованы новые модельные образцы, разработанные и изготовленные на основе цеолитов типа ZSM-5 с различными силикатным модулем и структурирующими добавками, промотированные различными металлами и активированные термическим и механохимическим способом. На основании экспериментальных исследований были выбраны цеолитсодержащие катализаторы: 3%Zn/27%Al2O3/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe=550); SiO2/Fe2O3 = 550 MO (модифицированный механохимической обработкой); SiO2/Fe2O3 = 550 ТПО (модифицированный термической обработкой). Для проведения экспериментов по конверсии этанола использовали наиболее активный цеолитсодержащий катализатор 3%Zn/27%Al2O3/Fe-ЦКЕ-Г50 (Si/Fe = 550) с размерами частиц 0,2-0,5 мм.

Для гидрирования продуктов конверсии этанола использовали катализаторы гидрирования: рений-содержащие, платину-содержащие, никельхром-оксидные, Со(Ni)-Mo/γAl2O3, промотированные полигетеро-соединениями Мо и W. Наиболее высокую активность в реакции гидрирования проявили рений- и платиносодержащие катализаторы.

Катализаторы готовились по стандартной методике и характеризовались рентгенографическим методом РФА, сканирующей электронной микроскопией (ЭСМ), FTIR, ядерным магнитным резонансом (ЯМР).

## 3. Описание технологического процесса и схема лабораторной установки синтеза

***Целью работы*** является изучение активности различных катализаторов в процессе превращения этилового спирта, а также выбор оптимальных условий получения жидкой углеводородной фракции на наиболее активном катализаторе. На второй стадии исследуют различные катализаторы в процессе гидрирования исходной углеводородной фракции, полученной конверсией биоэтанола. Определяют основные технологические параметры процесса гидрирования, направленного на снижение ароматических углеводородов в продуктах конверсии биоэтанола.

### 3.1. Методика проведения эксперимента по каталитическому превращению этилового спирта при атмосферном давлении на лабораторной установке проточного типа

Исследования процесса превращения этилового спирта при атмосферном давлении проводят на установке проточного типа, схема которой представлена на рис. 2.

Основной частью установки является кварцевый реактор (5), снабжённый шоттовским фильтром, на который помещается каталитический образец. Реактор помещается внутрь электрической печи (4), позволяющей осуществлять его нагрев до 700оС. Температура в реакторе измеряется хромель-алюмелевой термопарой ХА (с точностью до ±0,51оС), подключенной к микропроцессорному измерителю «ОВЕН» (с точностью ±0,5-1оС). Температура нагрева электрической печи регулируется также микропроцессорным терморегулятором «ОВЕН» (с точностью ±5оС). Анализ газовых и жидких продуктов превращения этанола проводят методом газовой хроматографии.

В реактор загружают навеску катализатора массой 1 грамм. Перед началом эксперимента устанавливают расход этанола и газа-носителя азота. Скорость подачи этанола регулируют работой насоса-дозатора (1). Расход азота устанавливают с помощью ротаметра (2). В скруббер (8) наливают 40 мл воды. Включают нагрев испарителя спирта (3). Температуру в реакторе поддерживают автоматическим терморегулятором с точностью ±2С, а нагрев реактора осуществляют электропечью (4).

Этанол с помощью насоса-дозатора (1) вместе с газом-носителем подают в испаритель (3), температуру в испарителе поддерживают на уровне 250-300ºС. Затем пары этанола поступают на слой катализатора, загруженного в реактор. Продукты реакции направляют в конденсатор (6), где они подвергаются быстрому охлаждению – закалке. В сепараторе (7) происходит разделение реакционной массы на жидкую и газообразную фазы. Жидкую фазу, представляющую собой водную и углеводородную фракции, отбирают в приемник. Затем с помощью делительной воронки отделяют углеводородную фракцию из жидкого продукта реакции. Газообразные продукты, пройдя через скруббер (8) и измеритель газового потока (9) (пенный реометр, точность измерения 0,5-1% отн.), сбрасывают в атмосферу. Для анализа газообразных продуктов производят отбор газов в газовую бюретку.

Исследование каталитического превращения этанола при атмосферном давлении проводят в интервале температур 350-450С при объёмных скоростях подачи азота 2100-5700 ч-1 и объёмной скорости подачи этанола 5000ч-1. Перед началом эксперимента катализаторы подвергают предварительной обработке в токе азота при 600С в течение 1 часа.

г

азот

у

глеводо

р

оды

вода

Рис. 2. Схема лабораторной проточной установки превращения этанола при атмосферном давлении на стационарном слое катализатора

1 – насос-дозатор; 2 – регулятор расхода; 3 – испаритель; 4 – электрическая печь; 5 – реактор; 6 – конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – скруббер; 9 – измеритель газового потока.

### 3.2. Методика проведения эксперимента по каталитическому превращению этилового спирта при повышенном давлении на лабораторной установке проточного типа

Исследования процесса превращения этилового спирта при повышенном давлении проводят на установке проточного типа, схема которой представлена на рис. 3.

 **4**

 **5**

**.**

**.**

**.**

**.**

**.**

**.**

**.**

**.**

 **6**

 **7**

**8**

**9**

 **1**

 **2**

газ

на

анализ

УВ

фракция

на

анализ

вода

Рис. 3. Схема лабораторной проточной установки превращения этанола при повышенном давлении на стационарном слое катализатора

1 – насос-дозатор; 2 – электрическая печь; 3 – реакторный блок; 4 – манометр; 5 – дросселирующий кран; 6 – конденсатор; 7 – сепаратор; 8 – скруббер; 9 – измеритель газового потока.

Основной частью данной установки является металлический реакторный блок (3), выполненный из нержавеющей стали, который помещается внутрь электрической печи (2), позволяющей осуществлять нагрев реактора с катализатором до 600оС. Температура в реакторе также измеряется хромель-алюмелевой термопарой ХА (с точностью до ±0,51оС), подключенной к микропроцессорному измерителю «ОВЕН» (с точностью ±0,5-1оС). Температура нагрева электрической печи регулируется микропроцессорным терморегулятором «ОВЕН» (с точностью ±5оС).

Реакторный блок представляет собой реактор, совмещенный с испарителем в виде металлической трубкой диаметром 3 мм. В реакторный блок (3) на сетку реактора загружают навеску катализатора массой 1 грамм. Этанол с помощью насоса (1) подавали в испаритель, и далее пары этилового спирта снизу подают на слой катализатора. Температуру в реакторе поддерживают автоматическим терморегулятором с точностью ±5оС, нагрев реактора осуществляют электропечью (2). Давление в реакторе контролируют с помощью манометра (4) и поддерживают с помощью дросселирующего крана (5).

Продукты реакции поступают в конденсатор (6), который охлаждался проточной водой. В сепараторе (7) происходит разделение реакционной массы на жидкую и газообразную фазы. Жидкую фазу, представляющую собой водную и углеводородную фракции, отбирают в приемник. Затем с помощью делительной воронки выделяют углеводородную фракцию из жидкого продукта реакции. Газовая фаза, пройдя через скруббер (8) и измеритель газового потока (9) (пенный реометр, точность измерения 0,5-1% отн.), сбрасывают в атмосферу. Для анализа газообразных продуктов производят отбор газов в газовую пипетку.

Исследование каталитического превращения этанола на установке, приведённой на рисунке 3, проводят в интервале температур 300-450С и давлений 1-6 атм. при объёмных скоростях подачи сырья 2500 и 5000ч-1. Перед началом эксперимента катализаторы подвергают предварительной обработке в токе азота при 600С в течение 1 часа.

### 3.3. Методика анализа продуктов реакции

Анализ газообразных и жидких продуктов превращения этанола проводят методом газовой хроматографии и хроматомасспектометрическим методом.

Состав газообразных продуктов реакции каталитического превращения этилового спирта определяют хроматографически на приборе “Crom 5”: катарометр (130 мА, температура детектора – 2000С ), насадочная колонка длиной 3 м, диаметром 3 мм, фаза - Porapak Q, газ-носитель гелий 30 см³/мин, термопрограммированный режим 50-150ºС (3ºС/мин). Хроматографический анализ проводят с использованием программноаппаратного комплекса «Экохром», который включает в себя 24-х разрядный аналого-цифровой преобразователь сигналов. Точность определения основных компонентов в газовой смеси 1,5 % отн.

Анализ компонентного состава проводят с помощью детектора по теплопроводности. Идентификацию компонентов проводят по времени удерживания. Для количественной идентификации компонентов газообразного продукта реакции используют метод внутренней нормализации, который основан на определении соотношений между концентрациями компонентов смеси. Расчёт состоит в приведении к 100% суммы произведений площадей пиков *Q* на поправочные (градуировочные) коэффициенты чувствительности детектора к данному компоненту *k*:

*ki* *Qi*

 *Ci*  *n* 100%

(*ki* *Qi* )

*i*1

Концентрация компонентов газообразного продукта выражена в объёмных процентах. Ошибка опыта составляет 2%.

Анализ жидкой углеводородной фракции проводят на хроматографе «Кристаллюкс 4000М»: пламенно-

ионизационный детектор (Тдет=200°С), колонка длиной 2 м, диаметром 3 мм, фаза – SE-30 (неполярный диметилсиликон эластомер), газ-носитель гелий 20 см³/мин, термопрограммированный режим 30-175ºС (5ºС/мин).

 Идентификацию компонентов осуществляют по логарифмическим индексам удерживания. Ошибка опыта составляет 2%.

Активность катализаторов оценивают по конверсии этанола (*Х*, %) и выходу продуктов реакции (*Yi*, %), которые рассчитывали по следующим формулам:

 *nC H OHo*2 5 *nC H OH*2 5

 *X*  *o* 100%

*nC H OH*2 5 *ni*

 *Yi*  *o* 100%

*nC*2*H*5*OH*

### 3.4. Методика хроматографического анализа со-

**става продуктов гидрирования углеводородной фракции**

Анализ углеводородной фракции конверсии биоэтанола до и после гидрирования осуществляют на газовом хроматографе марки «Кристалюкс 4000М». Пробу отбирают микрошприцом на капиллярную колонку Zebron ZB-1 Capillary GC column 100м x 0,25мм x 0,50мкм. Методика проведения – Hoekman, задается компьютером с помощью программы Netchromwin.

Таблица 3. Условия анализа

|  |  |
| --- | --- |
| Параметр  | Значение  |
| T колонки, оС  | 40  |
| Т детектора (тип детектора - ПИД), оС  | 200  |
| Т испарителя  | 200  |
| Расход водорода, см3/мин  | 25  |
| Расход воздуха, см3/мин  | 250  |
| Давление, атм  | 1,5  |
| Газ-носитель – гелий.  |   |

Газовую фракцию анализируют на набивной колонке Porapak Q 2м х 3мм. Отбор пробы осуществляют с помощью двухходового крана с петлей объемом 0,2 мл. Методика проведения – порапак 40 FID, задается компьютером с помощью встроенной программы Netchromwin.

Таблица 4. Условия анализа

|  |  |
| --- | --- |
| Параметр  | Значение  |
| T колонки, оС  | 40  |
| Т детектора (тип детектора - ДТП), оС  | 200  |
| Т испарителя  | 200  |
| Расход водорода, см3/мин  | 25  |
| Расход воздуха, см3/мин  | 250  |
| Давление газа-носителя, атм  | 1  |
| Газ-носитель – гелий  |   |
| Время анализа, мин.  | 30  |

Контрольная хроматограмма исходного сырья (биоэтанола) и полученных продуктов реакции приведены на рис. 4 и в таблице 5.



Рис. 4 Хроматограмма продуктов реакции

Таблица 5. Состав продуктов, обнаруженных в продукте конверсии этанола (синтетическом топливе).

|  |  |
| --- | --- |
| Пики  | Углеводороды  |
| 1  | 1-бутен  |
| 2  | 2-метилпропен  |
| 3  | 2-метилбутан  |
| 5  | 4-метилпентен  |
| 7  | метилциклопентан  |
| 8  | бензол  |
| 15  | толуол  |
| 16  | этилбензол  |
| 17  | м- и п-ксилолы  |
| 18  | о-ксилол  |
| 21  | 1-этил-4-метилбензол  |
| 24  | 1,2,4-триметилбензол  |
| 25  | 1-метил-4-(этил-метил)-бензол  |
| 30  | 1,2-диэтилбензол  |
| 31  | 1-этил-2,4-диметилбензол  |
| 32  | 2,3-дигидро-1-метил-1-инден  |
| 33  | нафталин  |
| 37  | 2-метилнафталин  |
| 39  | 1,8-диметилнафталин  |
| 41  | 2-(1-метил-этил)-нафталин  |

Полученные при конверсии этанола углеводороды были идентифицированы газовой и совмещенной с массспектральной хроматографией (GC and GC/MS).

Анализируемая смесь углеводородов конверсии этанола по данным GC/MS, полученным в спектральном и молекулярном анализах была рассчитана с помощью «JSpecView and Jmol».

### 3.5. Расчет материального баланса

Расчет состава продуктов, материального баланса опытов и выходных показателей процесса проводится с применением программы «Hydrocarbon\_balans» в среде Excel c применением ЭВМ.

Полученные значения экспериментальных данных и площади пиков компонентов продуктов вводятся в соответствующие ячейки программы «Hydrocarbon\_balans». Результаты расчета распечатываются и приобщаются к отчету по лабораторной работе.

## 4. Оформление лабораторной работы

Оформленная лабораторная работа должна содержать:

1. Краткий литературный обзор, посвященный получению синтетических моторных топлив из биоэтанола.
2. Экспериментальную часть, состоящую из методического и экспериментального раздела.

В первом разделе должны быть описаны:

* схема установки,
* методики проведения эксперимента и анализа газообразных и жидких продуктов синтеза.

 Во второй части должны быть приведены результаты экспериментов и их обработки с расчетом выходных показателей процесса.

## 5. Литература

1. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М, Химия, 1989, 270 с.
2. Третьяков В.Ф. Синтез моторных топлив из биоэтанола /В.Ф. Третьяков, А.С. Лермонтов, Ю.И. Макафи, М.С. Якимова, Н.А. Французова, Л.М. Коваль, В.И. Ерофеев // Химия и технология топлив и масел. 2008. - №6. С. 30-34.
3. Капустин В.М. // Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками.- М.: КолосС, 2008.- 232 с.

 4.Сафонов А.С., Ушаков А.И., Чечкенев И.В.

//Автомобильные топлива. Химмотология, эксплуатационные свойства, ассортимент. С.-Петербург, НПИКЦ, 2002, 264 с.

*Учебное издание*

**Третьяков** Валентин Филиппович

**Французова** Наталья Алексеевна

**Антонюк** Сергей Николаевич

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ

МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ БИОЭТАНОЛА

Методические указания

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать . .2016. Формат 60×84 1/16.

Физ. печ. л. 2,5. Тираж 50 экз. Изд. № Заказ №

Московский технологический университет (МИРЭА)

119454, Москва, пр. Вернадского, д. 78