

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО  
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ  
УЗБЕКИСТАН  
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
УДК 541.183:661.183.2

**Диссертация на соискание ученой степени магистра**

**Толипов Масрур**

**по теме: “Разработка и исследования получения биотоплива на  
научно исследовательском институте УзКФИТИ ”**

**по специальности: 5А321302-Химическая технология и  
переработка нефти и газа**

**Научный руководитель  
к.т.н. доц. Тиллашайхов М.С**

**Тошкент 2014**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА I. 2. Литературный обзор</b>	
<b>2.1. Биометанол</b>	
<b>2.2. Биометанол в качестве моторного топлива.....</b>	<b>11</b>
<b>2.3. Биотопливо–положительные и отрицательные стороны.....</b>	<b>21</b>
<b>2.4. Топливные конкуренты.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5. Виды биотоплива.....</b>	<b>22</b>
<b>2.6. Характеристики биотоплива.....</b>	<b>29</b>
<b>2.7. Интересные факты.....</b>	<b>40</b>
<b>2.8. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей.....</b>	<b>43</b>
<b>ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
<b>3.1. Синтез метанола из оксида углерода и водорода.....</b>	<b>57</b>
<b>3.2. Оксид углерода и синтез – газ.....</b>	<b>67</b>
<b>Выводи.....</b>	<b>73</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУР.....</b>	<b>75</b>

## 1. Введение

Биотопливо – это топливо из биологического сырья получаемое в результате переработки стеблей сахарного тростника или семян рапса, кукурузы, сои.

Относительно места происхождения рапса до сих пор нет единого мнения, но во многих странах Европы, Азии, Америки и Северной Африки рапс встречается в одичалом состоянии как сорняк. В как масличную культуру его начали возделывать с начала XIX в.

При создании сортов пищевого направления к основным задачам следует отнести увеличение содержания масла в семенах и повышение его качества. Важное значение в селекции рапса этого направления имеет окраска семян. Предпочтительны желто семянные сорта, поскольку они отличаются повышенным содержанием масла и белка и низким – клетчатки (используется в производстве маргарина, жидких жиров олеиновой кислоты )

При создании сортов технического направления необходимы сорта, содержащие в своём составе те или иные жирные кислоты. Например, технические масла (гидравлическое и смазочное) и биотопливо должны обладать высоким содержанием эруковой кислоты, а предназначенные для производства синтетических моющих средств и парфюмерной продукции – лауриновой.

При создании сортов кормового направления необходимы сорта с высоким качеством как семян, так и зелёной массы, повышенным содержанием белка, сбалансированного по аминокислотному составу, и низким уровнем глюкозинолатов.

В последнее время рост цен на нефть вызвал волну интереса к биологическому топливу, производимому из растительного сырья. В наибольшей степени об использовании биотоплива задумались в Евросоюзе, страны-члены которого пытаются придерживаться ограничений на выбросы CO<sub>2</sub> в рамках Киотского протокола. Согласно

планам Европейской комиссии, к 2015 году доля биотоплива в энергетическом балансе транспорта в ЕС должна вырасти с нынешних 0,8 до 5,75%

В связи с этим Unilever рекомендует Еврокомиссии скорректировать свою энергетическую политику. Вместо того чтобы расширять посевные площади под рапс и прочие масличные, компания предлагает развивать новые технологии производства биотоплива, которые позволяют перерабатывать в топливо стружку, солому и древесину быстрорастущих пород (ива, тополь, ольха, эвкалипт). Эти технологии позволят достичь поставленных целей, сохранив посевные площади для продовольственных культур.

Проект закона "О безопасности в генно-инженерной деятельности", разработанный Национальной академией наук, согласно его преамбуле должен определить правовые и организационные основы обеспечения безопасности, способствовать выполнению нашей страной международных обязательств, обеспечивать защиту здоровья человека и охрану окружающей среды при создании, испытании и использовании генно-инженерных организмов. Принципы, продекларированные в проекте закона, важны и своевременны.

Хотелось, чтобы наши граждане после принятия этого закона чувствовали себя защищенными, были уверены в благополучии будущих поколений. Скажем прямо, после тщательного знакомства с его содержанием, такой уверенности у членов нашей комиссии не появилось.

## 2. Литературный обзор

### 2.1. Биометанол

Промышленное культивирование и биотехнологическая конверсия морского фитопланктона рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений в области получения биотоплива.

В начале 80-х рядом европейских стран совместно разрабатывался проект, ориентированный на создание промышленных систем с использованием прибрежных пустынных районов. Осуществлению этого проекта помешало общемировое снижение цен на нефть.

Первичное производство биомассы осуществляется путём культивирования фитопланктона в искусственных водоемах, создаваемых на морском побережье.

Вторичные процессы представляют собой метановое брожение биомассы и последующее гидроксирование метана с получением метанола.

Основными доводами в пользу использования микроскопических водорослей являются следующие:

высокая продуктивность фитопланктона (до 100 т/га в год);

в производстве не используются ни плодородные почвы, ни пресная вода;

процесс не конкурирует с сельскохозяйственным производством;

энергоотдача процесса достигает 14 на стадии получения метана и 7 на стадии получения метанола;

С точки зрения получения энергии данная биосистема имеет существенные экономические преимущества по сравнению с другими способами преобразования.

Биометанол – это обычный метанол, первый представитель гомологического ряда одноатомных спиртов, который используется в качестве биотоплива. Промышленное культивирование и

биотехнологическая конверсия морского фитопланктона рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений в области получения биотоплива. Технология получения биометанола

Первоначальное производство биомассы осуществляется путем обработки фитопланктона в специально созданных водоемах на морском побережье. В дальнейшем происходит метановое брожение биомассы и дальнейшее гидроксирование метана и получение метанола.

Стандарты смеси с биометанолом Европейская директива качества топлива (European Fuel Quality Directive) позволяет использовать до 3 % метанола с равным количеством присадок в бензине, продаваемом в Европе. Сегодня в Китае используется более 1000 миллионов галлонов метанола в год в качестве транспортного топлива в смесях низкого уровня, а также высоко–уровневые смеси в транспортных средствах, предназначенных для использования метанола в качестве топлива.

Использование спиртов в качестве топлива для автомобильных двигателей – давно не новость. Разработчики первых двигателей внутреннего сгорания уделяли спиртовым моторам не меньше внимания, чем бензиновым. Спирты имеют высокие октановые числа – более 100 единиц, но меньшую по сравнению с нефтяными топливами теплоту сгорания (при сгорании топлива выделяется меньше энергии, мощность падает, а расход топлива увеличивается).

Использование спиртов в качестве топлива для автомобильных двигателей – давно не новость. Разработчики первых двигателей внутреннего сгорания уделяли спиртовым моторам не меньше внимания, чем бензиновым. Спирты имеют высокие октановые числа – более 100 единиц, но меньшую по сравнению с нефтяными топливами теплоту сгорания (при сгорании топлива выделяется меньше энергии, мощность падает, а расход топлива увеличивается).

Начало крупномасштабной добычи нефти сделало применение спирта в качестве моторного топлива невыгодным. Спиртовые топлива стали

нишевым продуктом: например, на метиловом спирте работают двигатели мотоциклов для спидвея и многих спортивных катков. Спиртовое автомобильное горючее пользуется определённой популярностью в Бразилии, где нет больших запасов нефти, но зато есть идеальные условия для выращивания сахарного тростника и производства из него дешевого спирта.

Помимо этанола и метанола, в качестве моторных топлив предлагается использовать и другие спирты. Наибольшее внимание сейчас уделяется именно этиловому спирту. В лентах научно–технических и экономических новостей сообщения о планах по строительству новых заводов появляются чуть ли не каждый день. В сахарный тростник не растет, поэтому главным источником биоэтанола должна стать кукуруза. "Царицей полей" дело, впрочем, не ограничивается: в ход планируется пустить все – от картофеля и пшеницы до различных органических отходов. Ряд стран планируют наладить экспорт биоэтанола в и другие государства, заинтересованные в переходе на спиртовое горючее. Бразилия планирует к 2025 г. заменить тростниковым спиртом до 10% потребляемого в мире бензина.

Бензиновые двигатели, в общем случае, не годятся для использования спиртового топлива, хотя конструктивные изменения для перевода их на спирт минимальны. Часто удается ограничиться использованием стойких к спиртам материалов и установкой элементов для отделения водяного конденсата. В настоящее время многие ведущие автопроизводители выпускают универсальные двигатели, способные работать на бензине, спирте или их смесях. При использовании смесей бензина с небольшим количеством спирта (до 10%) топливо, как правило, подходит и для обычных бензиновых двигателей.

Именно смесевыми топливами сейчас наиболее увлечены в мире. Смеси бензина с этанолом обычно обозначают буквой E (от слова этанол) и числом, показывающим содержание спирта в процентах. Наиболее распространено топливо E10 или газохол, содержащее 10% этанола. Оно

широко используется в Дании, Таиланде и других странах. В США топливо E10 набирает популярность из-за вступивших в силу ограничений на применение в бензине эфиров.

Карта работающих (темные точки) и строящихся (светлые точки) заводов по производству этанола в США.

Именно смесевыми топливами сейчас наиболее увлечены в мире. Смесей бензина с этанолом обычно обозначают буквой E (от слова этанол) и числом, показывающим содержание спирта в процентах. Наиболее распространено топливо E10 или газохол, содержащее 10% этанола. Оно широко используется в Дании, Таиланде и других странах. В топливо E10 набирает популярность из-за вступивших в силу ограничений на применение в бензине эфиров.

Вместе с тем, наибольший интерес сейчас проявляют к смесям с высоким содержанием этанола. Чаще всего говорят о топливе E85, которое представляет собой смесь спирта (85%) и бензина (15%). При этом на деле содержание этанола меньше 85%, так как для приготовления смесей используется 93 – 96% спирт, к тому же денатурированный. Топливо E85 достаточно активно используется в Швеции, быстрыми темпами растет его популярность.

Нужно отметить, что синтетический этанол, получаемый из нефти, в качестве топлива обладает точно такими же свойствами, как и полученный из растительного сырья, но не обеспечивает нейтральности в плане выбросов углекислоты.

## **2.2. Биометанол в качестве моторного топлива**

Следует отметить, что объемная и массовая энергоемкость (теплота сгорания) метанола на 40–50% меньше, чем бензина, однако, при этом теплопроизводительность спиртовоздушных и бензиновых топливовоздушных смесей при их сгорании в двигателе различается незначительно. Высокое значение теплоты испарения метанола

способствует улучшению наполнения цилиндров двигателя и снижению его теплонапряженности, что приводит к повышению полноты сгорания спиртовоздушной смеси. В результате этого рост мощности двигателя повышается на 10–15 %. Двигатели гоночных автомобилей работающих на метаноле с более высоким октановым числом чем бензин имеют степень сжатия, превышающую 15:1, в то время как в обычном карбюраторном ДВС степень сжатия для неэтилированного бензина как правило не превышает 10.1:1.

Экологические и экономические аспекты биометанола: все и

1.Высокая продуктивность фитопланктона; в производстве не используются ни плодородные почвы, ни пресная вода; процесс не конкурирует с сельскохозяйственным производством. 2.С точки зрения получения энергии данная биосистема имеет существенные экономические преимущества по сравнению с другими способами преобразования солнечной энергии. 3.Метанол травит алюминий. Проблемным является использование алюминиевых карбюраторов и инжекторных систем подачи топлива в ДВС. 4.Метанол втягивает воду, что является причиной засорения систем подачи топлива в виде желеобразных ядовитых отложений. 5.Метанол, как и этанол, повышает пропускную способность пластмассовых испарений для некоторых пластмасс (например плотного полиэтилена). Эта особенность метанола повышает риск увеличения эмиссии летучих органических веществ, что может привести к уменьшению концентрации озона и усилению солнечной радиации. 6.Уменьшенная летучесть при холодной погоде: моторы, работающие на метаноле, могут иметь проблемы с запуском и отличаться повышенным расходом топлива до достижения рабочей температуры. 7.Метанол может сравнительно быстро попасть в источники питьевой воды и отравить её.

## **О производстве биометанола**

Биометанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – метиловый спирт, произведенный в результате переработки биологического сырья. По химическому составу идентичен традиционному аналогу. Примечательно, что первый метанол был произведен из древесины еще в 1900–х годах, в результате чего за ним закрепилось второе имя – «древесный спирт». Однако, ввиду своей малой производительности (из 1 т твердой массы получали 6 галлонов (22,7 л) метанола) данная технология не нашла признания и была заменена процессом конвертации природного газа. В процессе окисления биомассы может быть образовано от 40 до 60% спирта. Биометанол производится из любой растительной и животной биомассы (шелухи зерен и семечек, сухих листьев, навоза, помета), а также из органического мусора.

Сфера применения биометанола аналогична обычному метанолу и включает как традиционные направления, так и инновационные. Основные сферы применения метанола:

- производство формальдегида;
- для получение высокооктановых добавок – метил–трет–бутилового эфира (МТБЭ, антидетонатор);
- промышленное производство метилметакрилата, метиламинов, диметилтерефталата, метилформиата, хлористого метила, уксусной кислоты;
- для получения лекарственных средств;
- как денатурирующая добавка к этиловому спирту, предназначенного для промышленного использования;
- как промышленный растворитель;
- входит в состав ряда антифризов;
- вводится в состав природного газа для предотвращения закупорки в газовых магистралях и хранилищах.

В числе относительно новых способов использования метанола, а соответственно и биометанола, выделяют:

– применение в качестве добавки к автомобильным бензинам;  
– применение в топливных элементах;– для метилирования растительных масел в процессе производства биодизеля. Основными достоинствами биометанола являются:

– низкий объем выбросов углекислого газа; – возможность организовать переработку (рециклинг) отходов животноводства и сельского хозяйства.

Главные недостатки биометанола: – низкий энергетический КПД – максимум 68%; – бесцветное пламя, что может привести к аварийным ситуациям;

– срок окупаемости проекта до 20 лет.

Всего в мире насчитывается ~ 90 заводов по производству метанола. Темпы роста объемов их выпуска довольно низкие и составляют всего 4% в год.

Что касается биометанола, то в мире насчитывается всего 5 перспективных проектов, среди них BioMCN (Нидерланды, Европа), Smithfield Foods (Юта, США), North Shore Energy Technologies (в перспективе, США), Norin Green (в перспективе, Япония), Atlantic Biomass (в перспективе, США). 20% совокупного потребления метилового спирта как в чистом виде, так и в виде его производных приходится на долю транспортных средств. Несмотря на то, что к 2020 году доля биотоплив в транспортном секторе должна превысить 6%, доля биометанола останется довольно низкой – всего 0,2%.

### **2.3. Биотопливо–положительные и отрицательные стороны.**

Об отрицательной стороне использования растений в качестве сырья для изготовления биотоплива вы можете ознакомиться на сайте "Элементы большой науки"

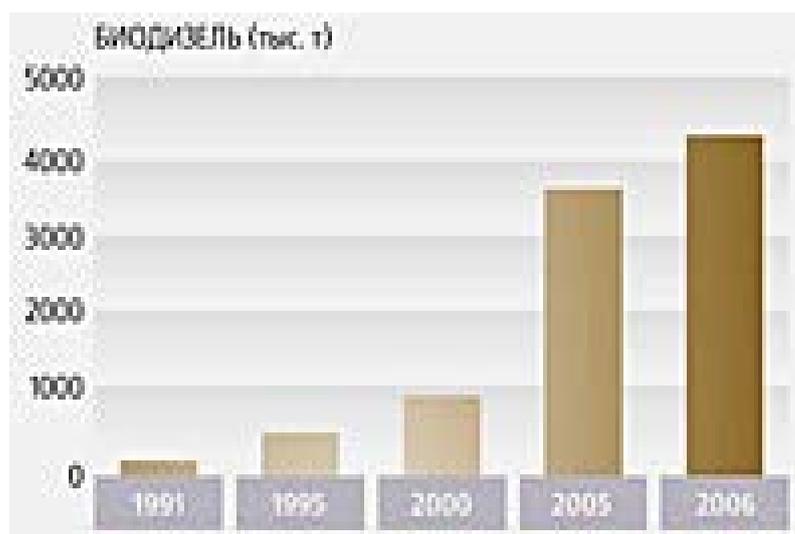
Аналитикам мирового топливного рынка не дает покоя одна из самых популярных проблем современности – проблема перехода на более «экологичное» топливо. В этой статье мы постараемся осветить все

аспекты этого вопроса. Мы взвесим все «за» и «против», выдвигаемые как сторонниками, так и оппонентами новой теории биотоплива.

### **Биоэтанол**

Биоэтанол представляет собой технический этиловый спирт, который производится путем гидролиза или методом ферментизации (так из крахмала или целлюлозы выделяется глюкоза) сахаросодержащих растений либо соломы, шелухи и опилок с последующей ректификацией, или, если по-русски – очищением. Уже только его использование в качестве 10% добавки в бензин, поможет на 30% снизить количество вредных выбросов, повысить октановое число и увеличить мощность двигателя. Самой выгодной сельскохозяйственной культурой для его производства считается кукуруза (с 1 га можно получить 2,5 куб. м биоэтанола). Основная проблема заключается в том, что высокие акцизы на спирт делают его дороже бензина, а в качестве топливной добавки биоэтанол у нас просто не производится.

Кроме того, пока мы пытались свыкнуться с мыслью о переходе на биоэтанол, две крупнейшие корпорации с известными всему миру именами «DuPont» и «British Petroleum» за каких-то три года разработали совместный проект по производству биобутанола, который уже в этом году появится на британском рынке, таким образом, биоэтанол уже сегодня можно считать морально устаревшим, а следовательно, и все проекты по его популяризации на рынке.



### **Биодизель**

С биологическим дизелем ситуация несколько лучше: импортный стоит всего на 2–3 рубля дороже обычного дизтоплива, и уже не за горами появление первого отечественного производства. Так пензенская компания «Агробиотехнология» планирует создание производства мощностью 250 тыс. тонн в год. В аналогичный проект развивает компания «Русагропроект». Пока же биодизель производится в только в экспериментальных целях, в рамках проекта нижегородского Работкинского аграрного колледжа.

Пока что отечественные аграрии планируют выращивать рапс исключительно для экспорта в европейские страны, в которых всё растет доля потребления топлива на его основе, в то время как посевных площадей уже не хватает. Производить биодизель на территории выгодно, так как его ввоз в более проблематичен, чем ввоз сырья (рапсового масла), которое не только не облагается пошлинами, но и закупается у по мировым ценам.

Идея использовать растительные масла в качестве топлив для дизельных двигателей была выдвинута еще при создании первых таких моторов. Однако с освоением нефтяных запасов в XX веке более выгодным оказалось топливо из нефти. Сейчас биодизельное топливо часто

отождествляют с рапсовым маслом, которое действительно стало основным сырьевым источником "биосоляры" в Европе. Однако биодизельное топливо можно получать и из других масел, например, подсолнечного, пальмового или соевого, что и делают за пределами Европы.

Важно иметь в виду, что сами по себе растительные масла в качестве топлив не используются. Любая "биосоляра" представляет собой смесь продуктов переэтерификации растительных масел. В растительном содержатся жиры – эфиры жирных кислот с глицерином. В процессе получения "биосоляры" эфиры глицерина разрушают и заменяют глицерин (он выделяется как побочный продукт) на более простые спирты – метанол и, реже, этанол. В Европе основным биодизельным топливом стал метиловый эфир рапсового масла.

Растительные масла и их эфиры, как и спирты, отличаются агрессивностью ко многим материалам, традиционно используемым в двигателях и топливной системе автомобилей. В последние годы большинство европейских производителей выпускают машины, допускающие использование смесей нефтяного топлива с "биосолярной" в количестве 5–20%, а иногда и 100% биотоплива. Добавление биодизельного компонента в количестве до 5% обычно считается приемлемым для любых двигателей, неадаптированных к биотопливу. Достаточно активно биодизельное топливо внедряется, где в качестве сырья используют чаще всего соевое масло. Еще один перспективный источник "биосоляры" – отработанные пищевые масла.

### **Пеллеты**

Впрочем, как показало время, не обязательно торговать жидким биотопливом. Живой пример тому проект нижегородского многопрофильного агрохолдинга «Держава», который уже весьма успешно экспортирует в Швейцарию и Эстонию так называемые «топливные

гранулы». Эти гранулы, или, если угодно, «пеллеты» (как их еще называют), представляют собой должным образом обработанные отходы зернового производства Романовского комбината хлебопродуктов в Саратовской области. Сейчас на заводе ведутся работы по наращиванию мощностей производства. Планируется, что уже к концу текущего года мощность производства достигнет 36 тыс. тонн такого топлива в год. Кроме того, 22 июня этого года ОАО «Международный инвестиционный банк» подписали соглашение о финансировании проекта по производству пеллет на территории республики Марий Эл. Стоимость проекта составляет 13 млн. евро.

Производство топливных гранул идеальный вариант для регионов с развитой структурой лесоперерабатывающих предприятий. Так в Нижегородской области объемы отходов таких предприятий составляют 440 тыс. тонн в год. Казалось бы – можно озолотиться, но вот необходимость вложений в инфраструктуру и присутствие на рынке такого серьезного конкурента как «Газпром» (газифицирующий северные районы области за счет строительства мини-котельных, работающих на пеллетах) делают любой бизнес не рентабельным. Впрочем, такое положение вещей не смутило нижегородское ООО «Ресурс», которое при содействии немецкого инвестора (банка KfW) развивает проект по строительству ряда заводов, производящих топливные гранулы. Проект бы давно уже стартовал, вот только после принятия нового Лесного кодекса для его успешной реализации придется увеличить инвестирование с 3,5 до 11 млн. евро. Это вызвано тем, что согласно новому законодательству завод сам должен обеспечивать производство сырьем: заниматься лесоразработкой, вывозом древесных отходов, обслуживанием лесных массивов и восстановлением лесов. Таким образом предприятию потребуется принять на баланс местные лесхозы на которых сейчас лежит эта обязанность.

### 2.3. Схема получения биотоплива из растительного сырья.



К слову, производство биодизеля доступно не только аграриям. Как показывает практика, возможна его добыча и из животных жиров. Так на этой ниве объединили свои усилия две крупных американских компании: (производство мясных продуктов). Их совместный проект со временем сможет приносить Штатам до 1 млн. тонн биодизеля в год. Напомним, с января 2005 года в действуют налоговые льготы для нефтеперерабатывающих компаний, занимающихся производством

экологически чистого топлива. А для «Tyson Foods» производство биодизеля это последняя надежда способная уберечь компанию от банкротства.

### **Биогаз**

Еще один вариант «чистого» топлива предложили свиноводы, они предлагают использовать неизбежные в ходе работы свинокомплексов отходы, такие как газ и навоз. Для техники такое топливо конечно непрактично, а вот для обогрева теплиц в самый раз, да еще и на утилизации сэкономят. «В старину на Руси навоз замешивали с соломой, высушивали, и зимой растапливали им печку. Эту же технологию, в усовершенствованном виде, мы и будем использовать. За летний период накопим биотопливо, а с октября по апрель будем отапливать им теплицы», – говорит Алексей Гриншпун, председатель совета директоров самарского агрохолдинга «СВ–Поволжское».

Видимо столь же радужными на этот счет были планы правления нижегородской агрофирмы «Птицефабрика “Сеймовская”» в 2005 году. На сегодняшний день её генеральный директор Артур Холдоенко оценивает перспективу производства биогаза более трезво: строительство комплекса обойдется в 200–350 млн. рублей и почти весь произведенный газ будет уходить на отопление производственных установок в течение 4–5 месяцев каждого года, что критически скажется на окупаемости проекта.

#### **Плюсы**

– избыток отходов от различных производств и выращивания сельскохозяйственных культур позволит экономить исчерпаемые природные ресурсы

– отходы производства начинают приносить прибыль

– неплохие перспективы для экспорта в страны Европы

#### **Минусы**

- существующее законодательство не позволяет предприятиям получать серьезную прибыль от производства биотоплива
- необходимость капиталовложений в развитие инфраструктуры
- в связи с появлением новой био технологии продвижение на рынке биоэтанола становится все менее перспективным.

Биогаз – продукт сбраживания органических отходов (биомассы), представляющий смесь метана и углекислого газа. Разложение биомассы происходит под воздействием бактерий класса метаногенов

### **Для кого производить?**

Начнем с довольно оптимистичного прогноза, согласно которому следует ожидать в ближайшие годы резкого скачка спроса на рапсовое масло со стороны стран Европы. Благодарить мы должны как ни странно сам Евросоюз, подстегивающий темпы перехода западных стран на более экологически чистое топливо. Первые последствия этого уже наблюдают жители Германии, где постепенно растут цены на маргарин, шоколад, а главное – пиво. Таким образом, изменения в ценообразовании затронут и интересы гурманов. Причиной всему этому послужила необходимость освободить для посадки рапса уголья, на которых ранее произрастали ингредиенты любимых сердцу продуктов.

О том как у нас в стране обстоит дело с производством биотоплива мы довольно подробно рассказали в предыдущем блоке, остановимся на том, что при текущем законодательстве производство топлива для техники попросту не выгодно. Одним из приоритетных направлений является рынок топливных гранул и брикетов, который с каждым годом наращивает объемы производства. По экспертным оценкам в 2006 году в было произведено 300 – 350 тысяч тонн гранулированного биотоплива, из них не менее 80% ушло на экспорт. Больше половины производимых на

территории страны гранул покидает РФ через порты Финского залива. Основная масса – через Санкт-Петербургский морской порт. Остальной продукт уходит к иностранным заказчикам через порты стран Балтии, или по суше.

Довольно интересен тот факт, что если несколько лет назад иностранные компании–потребители настаивали на транспортировке гранул «навалом» в трюме судна (это позволяло им существенно экономить на логистике), то сейчас они согласны закупать их в форме более устраивающей производителей.

Вот только проблема доставки гранул в порт продолжает оставаться весьма существенной, решить ее смогли очень и очень немногие. Среди тех кому это удалось скандинавский. Они могут позволить себе убытки в несколько тысяч евро, которые влечет за собой суточная задержка товара, а ведь на них так богата действительность.

В плане торговли с крупными зарубежными компаниями вообще наметился нетривиальный для нашей страны парадокс: когда качество производимых гранул выше, чем предъявляемые заказчиком требования. Но, согласитесь, в сравнении с остальными это далеко не самая значительная проблема.

Среди отечественных производителей следует уделить внимание такой фигуре как появившаяся на рынке 2003 году в рамках программы по обеспечению координации и рентабельности экспорта биотоплива. Этот консорциум составили ряд поставщиков биотоплива, среди которых и такие известные компании. Почти одновременно появилась на свет и идея «Биотопливного терминала». Проект предполагал создание специализированного терминала для перевалки топливных гранул в одном из портов. По сути такой терминал должен обладать тремя ключевыми составляющими: цех по разгрузке вагонов, склад длительного хранения и механизм погрузки гранул в трюмы судов. Уже в 2004 году РБА получила от правительства Нидерландов грант на реализацию проекта. При участии

Балтийского Лесопромышленного Холдинга был построен биотопливный терминал в новом портовом комплексе «Усть–Луга».

Довольно существенно сказываются на динамике экспорта биотоплива и всевозможные изменения, как в отечественном, так и в иностранном законодательствах. К примеру, после того как правительство Италии в августе прошлого года урезало субсидии на «зеленое электричество» (производимое путем сжигания топливных гранул и брикетов), существенно снизился и спрос со стороны итальянских компаний. Однако, в этом случае в пользу продолжает играть существенно отставание европейцев в рамках обязательств по снижению объемов вредоносных выбросов (опять же, спасибо Евросоюзу). Таким образом, странам Европы остается либо покупать у РФ квоты на загрязнение, либо наращивать темпы использования экологически чистого топлива, основной ресурс которого, опять таки, принадлежит.

Еще один враг биотопливного рынка – это погода, которая, как вы понимаете, ни политическим, ни экономическим механизмам неподвластна. Нужно сказать преподносит свои сюрпризы она не только. Так, минувшей зимой в Германии, Италии и Австрии, неожиданно затянувшаяся до середины января оттепель чуть было не привела к краху ряда предприятий, ведущих торговлю топливными гранулами.

#### **2.4. Топливные конкуренты**

Впрочем, не только отечественные компании спешат нагреть руки на «несчастливых» европейцах. Огромный потенциал в производстве экологически чистого топлива имеется и у Бразилии. Там правда, в силу специфики местной флоры, в качестве основного сырья для производства используется сахарный тростник. Себестоимость производимого на его основе биоэтанола составляет около 20 с лишним центов за литр. По прогнозам экспертов, если бы не соответствующие налоговые и таможенные барьеры, Бразилия уже давно увеличила объемы

производимого биотоплива в десять раз и наводнила им рынки Европы, США и Японии. Интересным фактом стало то, что инвестированием бразильских производств занялся известный финансист Джордж Сорос. Только в этом году они с бразильскими партнерами инвестировали в строительство нескольких заводов около 900 млн. долларов.

Большие перспективы открывает новая стратегия ЕС и перед Казахстаном, заметим, девятым в мире государством в мире по площади территории. Там до сих пор не могут наладить выпуск топлива соответствующего европейским стандартам и развитие биотопливного рынка станет для наших соседей настоящим спасением. На данный момент правительство Казахстана занимается разработкой законопроектов, которые определяют будущее топливной отрасли. По прогнозам экспертов средняя стоимость казахстанского биоэтанола окажется существенно ниже бразильской.

Следом идут американцы с их 30 центами за литр «соевого» топлива. Но у них гонка за топливом, подобно ситуации в Германии, рискует перерасти в продовольственный кризис. Уже сейчас в Штатах наблюдается ощутимый рост цен на кукурузу.

Исходя из всего вышеперечисленного, можно сделать следующие выводы:

**Положительные моменты:** перспективы резкого роста спроса со стороны стран Европы

**Отрицательные моменты:** рост интереса иностранных инвесторов к развитию производителей биотоплива потребности зарубежного потребителя в состоянии удовлетворить только несколько отечественных производств

рост числа стран–конкурентов

большинство отечественных производств находится вдали от морских торговых путей, что сказывается на стоимости издержек и увеличивает риски заказчиков

Насколько справедливыми окажутся наши прогнозы, как всегда, покажет время. Однако, надеемся, мы хоть немного помогли вам сформировать своё мнение: следует ли вкладывать средства в данную отрасль, приобретать безопасную для экологии технику и оборудование или заниматься выращиванием сырьевых культур. Участие в рынке биотоплива было и продолжает оставаться высокорисковым во всех его сегментах. А его игроки в любой момент могут, как озолотиться, так и потерять все сбережения.

## **2.5. Виды биотоплива**

Биометанол – метиловый спирт, произведенный в результате переработки биологического сырья (шелухи зерен и семечек, сухих листьев, навоза, помета), а также из органического мусора.

В числе относительно новых способов использования метанола, а соответственно и биометанола, выделяют:

- применение в качестве добавки к автомобильным бензинам;
- применение в топливных элементах;
- для метилирования растительных масел в процессе производства биодизеля.

Основными достоинствами биометанола являются:

- низкий объем выбросов углекислого газа;
- возможность организовать переработку (рециклинг) отходов животноводства и сельского хозяйства.

Главные недостатки биометанола:

- низкий энергетический КПД – максимум 68%;
- бесцветное пламя, что может привести к аварийным ситуациям;
- срок окупаемости проекта – до 20 лет.

Всего в мире насчитывается примерно 90 заводов по производству метанола. Темпы роста объемов их выпуска довольно низкие и составляют всего 4% в год.

20% совокупного потребления метилового спирта как в чистом виде,

так и в виде его производных приходится на долю транспортных средств. Несмотря на то, что к 2020 году доля биотоплив в транспортном секторе должна превысить 6%, доля биометанола останется довольно низкой – всего 0,2%.

Биоэтанол – обычный этанол, получаемый в процессе переработки растительного сырья для использования в качестве биотоплива. Полное производство этанола на 2009 было 73.9 миллиарда литров (19.5 миллиардов галлонов) согласно данным, собранным предсказывает, что глобальное производство достигнет 85.9 миллиардов литров (22.7 миллиарда галлонов) в 2010 (на 16.2% больше чем в 2009г.). В этом году производство Этанол переместит потребность в 370 миллионах эквивалентных баррелей нефти глобально.

Бутиловый спирт – Биобутанол Бутанол–  $C_4H_{10}O$  – Бесцветная жидкость с характерным запахом. Широко используется в промышленности. Энергия бутанола близка к энергии бензина. Бутанол может использоваться в топливных элементах, как сырьё для производства водорода. Кроме того, бутанол используют в качестве растворителя при производстве некоторых видов лакокрасочных материалов.

Диметиловый эфир(  $C_2H_6O$ ) – экологически чистое топливо без содержания серы, содержание оксидов азота в выхлопных газах на 90 % меньше, чем у бензина. Может производиться как из угля, природного газа, так и из биомассы.

Применение диметилового эфира не требует специальных фильтров, но необходима переделка систем питания (установка газобалонного оборудования, корректировка смесеобразования) и зажигания двигателя. Без переделки возможно применение на автомобилях с–двигателями при 30 % содержании в топливе.

В июле 2006 года Национальная Комиссия Развития и Реформ приняла стандарт использования диметилового эфира в качестве топлива. Китайское правительство будет поддерживать развитие диметилового

эфира, как возможную альтернативу дизельному топливу. В ближайшие 5 лет Китай планирует производить 5–10 млн тонн диметилового эфира в год.

Биодизель – топливо на основе жиров животного, растительного и микробного происхождения, а также продуктов их этерификации. Сырьём могут быть рапсовое, соевое, пальмовое, кокосовое масло, или любого другого масла–сырца, а также отходы пищевой промышленности. Разрабатываются технологии производства биодизеля из водорослей. Биодизель обладает рядом существенных преимуществ. Он нетоксичен (его токсичность составляет лишь 10% от токсичности поваренной соли), разлагается в естественных условиях (приблизительно за то же время, что и сахар), практически не содержит серы и канцерогенного бензола.

С точки зрения получения энергии данная биосистема имеет существенные экономические преимущества по сравнению с другими способами преобразования солнечной энергии.

Микроскопические водоросли являются источником биотоплива, которое можно использовать вместо привычной солярки (дизеля минерального). Водоросли – это источник энергии и метод борьбы с глобальным потеплением. Водоросли относятся к числу наиболее быстро растущих растений во всем мире, и на 50% состоят из масел, которые используются для производства биодизельного топлива. В настоящее время насчитывается около 65000 известных видов водорослей, а сотни тысяч еще предстоит определить. Как известно, одни из видов могут быть идеальны для работы реактивного двигателя, в то время как другие – для дизельного.

Урожайность биодизеля из масличных культур, таких как сафлор, может быть увеличена до 24 процентов с использованием нового процесса, разработанного химиками из Калифорнийского Университета в Дэвисе. Метод основан на преобразовании растительных масел и углеводов в биодизельное топливо в одном процессе, а также, используя этот метод,

улучшаются эксплуатационные характеристики биодизеля, особенно в холодную погоду. Затраты при использовании такого нового процесса могут быть несколько выше, чем при обычном производстве биодизеля, но они должны быть компенсированы за счет увеличения объемов производимого биотоплива (до 24%) и улучшения его производительности.

Как говорилось ранее, сырьём для производства биотоплива могут быть различные растительные масла, в том числе и РАПСОВОЕ (основной вид сырья в Европейском Союзе).

Поговорим поподробнее о рапсе, его выращивании, применении.

## 2.6. Характеристики биотоплива:

представляет собой смесь метиловых эфиров высших жирных кислот (более 90% составляют эфиры олеиновой, линолевой и пальмитиновой кислот)

1. вязкая жидкость светло–желтого цвета
2. легко растворимо в неполярных и хлорированных органических растворителях
3. мало растворимо в воде

Физико–химические показатели биотоплива:

Цетановое число	Не менее 47
Кинематическая вязкость при 20°C, мм <sup>2</sup> /с	7,1
Температура застывания, °C	Не выше –38
Температура помутнения, °C	не выше – 5
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	не ниже 138
Теплотворная способность, кДж/кг	– 39670
Концентрация смол, мг на 100 см <sup>3</sup> топлива	не более 39,5
Кислотность, мг КОН на 100 см <sup>3</sup> топлива	не более 5
Зольность, %	не более 0,04
Коэффициент фильтруемости	не более 3

Плотность при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	не более 880
Содержание механических примесей	отсутствует
Содержание воды, %	отсутствует
Массовая доля серы, %	отсутствует

Преимущества технологии получения биотоплива:

технологический процесс получения дизельного биотоплива является непрерывным, что позволяет полностью его автоматизировать

технология является безотходной, позволяя получать ценные сопутствующие продукты: твердое топливо, жмых для приготовления кормов, техническое мыло, глицерин

технология является экологически чистой (отсутствие вредных газообразных выбросов, небольшое количество сточных вод)

технология получения биотоплива является материало- и ресурсосберегающей.

Обратная сторона производства биотоплива из рапса

Технология выращивания рапса подразумевает 2–3-х разовую обработку посевов ядохимикатами при помощи авиации во время цветения растений.

А это означает:

Во-первых, что опылители–насекомые, медоносные пчёлы уничтожаются в массовом порядке. Спрятать их негде, вокруг куда ни глянь один рапс, а держать пчёл закрытыми 15 дней в улье в этот периоду их размножения всё равно, что посадить человека в тюрьму на 15 лет;

Во-вторых, ветер, а в степи штиля нет, разносит ядовитую смесь на прилегающую к посевам территорию населённых пунктов, водоёмов, пастбищ, дач, лесополос. Что попадает в пищу животных, то попадает и на наш стол вместе с молоком, мясом, овощами, водой. А как же быть со здоровьем?

В-третьих, технология уборки урожая рапса, отличается от других

сельскохозяйственных культур. Отличие заключается в том, что семена рапса на одном растении созревают в разное время и по мере созревания коробочки, в которых содержится семечко, раскрываются и семя высыпается на землю. Чтобы этого не произошло, сразу после окончания цветения проводят авиахимобработку, после которой за считанные часы растения сбрасывают листву и превращаются в сухую, как солома, массу. Сбрасывает листву и всё, на что угодила ядовитая жидкость.

### **Биотопливо: хорошо или плохо?**

Производство биотоплива, несомненно, имеет множество положительных моментов. Во-первых, биотопливо – это дешево. Во-вторых, производство не является трудоемким. В-третьих, машины, использующие биотопливо, меньше загрязняют окружающую среду. Однако по мнению британской организации, биотопливо (первого поколения, использующее рапс, кукурузу и т.п.) ответственно за 30 млн человек по всему миру, существующих в нищете. Эксперты считают, что из-за биотоплива в мире может разразиться продовольственный кризис в результате вытеснения зерновых культур посевами биотопливных растений. Ведь биотопливо – это слишком выгодно, и уж гораздо выгоднее, чем выращивать хлеб.

Международное энергетическое агентство подсчитало, что к 2030 году около 3,5% пахотных земель будут отданы под рапс, кукурузу, свеклу и тростник.

Население Земли растет, и к 2030 г. человечеству потребуется продовольствия на 50% больше, чем сегодня. К 2080 г. продовольствия потребуется уже в 2 раза больше. Вместе с тем переход на биотоплива означает, что больше пахотных земель придется выделить на нужды «зеленой энергетики», а не на производство продовольствия.

Биотопливо – это топливо из биологического сырья, получаемое, как правило, в результате переработки биологических отходов. Существуют

также проекты разной степени проработанности, направленные на получение биотоплива из целлюлозы и различного типа органических отходов, но эти технологии находятся в ранней стадии разработки или коммерциализации. Различается жидкое биотопливо (для двигателей внутреннего сгорания, например, этанол, метанол, биодизель), твёрдое биотопливо (дрова, брикеты, топливные гранулы, щепа, солома, лузга) и газообразное (биогаз, водород).

### **Зачем нужны биотоплива?**

В мире все больше говорят о необходимости замены нефти, угля и газа на биотоплива. Отголоски уже доходят где, впрочем, пока немногие понимают, что же это такое на самом деле. В прессе иногда можно встретить рассказы о чудесных веществах, совершенно не загрязняющих окружающую среду и более эффективных, чем бензин, керосин и дизельное топливо.

В действительности ничего принципиально нового в биотопливах нет. Биотоплива использовались тысячелетиями и для многих остаются единственным источником тепла и средством приготовления пищи. Главным биотопливом были и остаются дрова, причем их экологичность совсем не очевидна – достаточно лишь вспомнить о неконтролируемой вырубке лесов. Впрочем, теперь под словом "биотоплива" редко подразумевают дрова. Речь, как правило, идёт о более высокотехнологичных продуктах, получаемых из сельскохозяйственных культур или отходов переработки растительного и животного сырья. С возобновляемостью у них все в порядке, чуть сложнее обстоит дело с вредными выбросами. Сторонники говорят, что биотоплива меньше загрязняют атмосферу, а противники возражают, что при сгорании биотоплив выделяются те же продукты, что и при сжигании ископаемых топлив

Истина же, как водится, лежит посередине. Действительно, в процессе сгорания и тех, и других топлив образуются, главным образом, углекислый газ, вода и несколько примесей, многие из которых являются вредными: монооксид углерода, оксиды азота, углеводороды и т.п. Наибольшее внимание обычно уделяется вредным компонентам выхлопа и одному из виновников парникового эффекта – углекислому газу.

Одним из главных преимуществ биотоплив называют сокращение выбросов парниковых газов. Это, однако, не означает, что при сгорании биотоплив образуется меньше диоксида углерода (хотя и такое возможно). При сгорании биотоплива в атмосферу возвращается углерод, который ранее поглотили растения, поэтому углеродный баланс планеты остаётся неизменным. Ископаемые топлива – совсем другое дело: углерод в их составе миллионы лет оставался "законсервированным" в земных недрах. Когда он попадает в атмосферу, концентрация углекислого газа повышается.

В том, что касается вредных выбросов, биотоплива несколько выигрывают у нефтяных. Большинство исследований показывают, что биотоплива обеспечивают снижение выбросов монооксида углерода и углеводородов. Кроме того, биотоплива практически не содержат серы. Вместе с тем, несколько увеличивается выброс оксидов азота, добавок, при неполном сгорании многих биотоплив в атмосферу попадают альдегиды. Но, в целом, по уровню вредных выхлопов биотоплива выигрывают у нефтяных.

Видов топлив из биомассы предлагается великое множество. Это и биогаз – метан, получаемый за счет разложения органических остатков (например, навоза) бактериями, и твердые топлива, но больше всего разговоров идет о биотопливах для автомобилей: этаноле и "биодизеле".

Тем более, если брать нынешнюю цену за баррель нефти (около 100\$), то открываются неостребованные возможности производства альтернативных видов топлива, которые доселе были попросту

нерентабельны ввиду дороговизны. Повышение цены на нефть более чем в два раза за последние три года так или иначе должно было "вывести" в рентабельность ряд проектов, положенных ранее под сукно до лучших времён.

Нефть – не единственное сырьё для получения высокооктановой органики для двигателя нашего автомобиля. Разумеется, ветряк на автомобиль не поставишь, равно как ядерный или термоядерный реактор; аккумуляторы для работы в качестве источника энергии для двигателя автомобиля, значительно усовершенствованные в последнее время в плане ёмкости, всё же пока не дают идеального решения.

Раз уж природа, запасая на будущее ископаемые виды органики, не предусмотрела многочисленности людского племени и его алчности, придётся человечеству обратить свой взор на органику, растущую вокруг и самостоятельно придумывать способы создания горючки из подручных и, по возможности, возобновляемых источников.

Логичный выход на ближайшее время – поиски среди альтернативных способов синтеза высокооктановой органики, без применения истощающихся ископаемых ресурсов. Способов таких множество, один из наиболее популярных ввиду сравнительно низкой себестоимости производства – это получение спирта средствами возобновляемых природных ресурсов, сиречь, из биомассы с грядки. Получаемый таким способом спирт можно заливать в бак в чистом виде, можно для дополнительной экономии смешивать с продуктами перегонки нефти. Всё бы хорошо, да мест с подходящим климатом, где можно выращивать кукурузу да пшеницу для перегонки в спиртовое топливо с достаточной рентабельностью, ограниченное количество.

По сути, водоросли – это та же органика, прекрасно подходящая для получения биодизельного топлива, разве что, обеспечивает отличный выход биомассы на каждый квадратный метр культивируемых площадей – в отличие от "сухопутных" растений; не содержит серы и других

токсичных веществ – в отличие от нефти; наконец, отлично разлагается микроорганизмами и, главное, обеспечивает высокий процент выхода готового к использованию топлива: для некоторых типов водорослей – до 50% от исходной массы!

Для начала нужно более точно определиться о предмете разговора. Под водорослями в широком смысле подразумеваются самые различные одноклеточные и многоклеточные организмы, самых причудливых форм и размеров (от долей микрона до 40 м). так определяет этот термин: Водоросли – группа автотрофных, обычно водных, организмов. Содержат хлорофилл и другие пигменты и вырабатывают органические вещества в процессе фотосинтеза. Нас в большей степени интересуют микроводоросли.

Обычно микроводоросли обитают везде, где есть влага, однако наиболее обширными "поставщиками" водорослей в естественной среде являются болота и озёра, в том числе, солёные. В полной аналогии с растениями, для роста водорослям требуется три главных компонента – солнечный свет, двуокись углерода и, конечно же, вода. В процессе фотосинтеза – ключевого биопроцесса для растений, водорослей и ряда бактерий, энергия солнца перерабатывается в "химическую энергию". Помимо этого, микроводоросли умудряются аккумулировать в качестве материала для строения мембраны различные липиды и жирные кислоты, при этом их содержание колеблется у разных видов водорослей в пределах от 2% до 40% от общего веса. Именно эти компоненты, собственно говоря, интересуют учёных в первую очередь.

Стоит ли овчинка выделки? Может, ну его – путаться в этой грязной тине ради сомнительного удовольствия? Стоит, ещё как стоит! Данные, найденные на сайте издания, которые отражают результаты работы компании, прямо скажем, ошеломляющи.

Дело, как выясняется, не столько в цифрах абсолютного количества, возможно, гораздо важнее обратить внимание на в десятки раз

превосходящие показатели микроводорослей относительно традиционных "сухопутных" культур.

В качестве примера серьёзных исследований по выращиванию водорослей можно привести результаты, полученные выше упомянутой лабораторией. Для производства биодизельного топлива, богатого липидами, использовались установленные на открытом воздухе прозрачные "садки", в которые подавался газ CO<sub>2</sub> из расположенной неподалёку электростанция на угле. В результате экспериментов ASP удалось установить порядка 300 подвидов водорослей – главным образом, диатомовых (кремневых) водорослей и зелёных водорослей, позволяющих достигать следующие результаты:

- при оптимальных условиях роста микроводорослей можно достигать производительности до 15000 галлонов с акра в год.

- 7,5 млрд. галлонов биодизельного топлива может быть произведено на площади в 500 тысяч акров в пустынях (для производства такого же количества биотоплива из рапса потребовалось бы занять порядка 58 млн. акров).

- водоросли содержат жиры, углеводы и протеин, в некоторых случаях – до 60% жиров, до 70% которых может быть "добыто" элементарной отжимкой.

- не удалось найти подходящих культур для культивации вне "садов".

Что ж, как говорится, дело за малым – научиться толком перерабатывать всю эту влажную биомассу в консистенцию, пригодную для заливки в бак автомобиля.

Надо отметить, что в проблеме получения недорогого биодизельного топлива для автомобилей занимаются десятки компаний и множество научных групп в самых разных университетах страны. Одной из таких компаний является Центр технологий создания биотоплива, что при университете штата Миннесота. Группа учёных этого центра под руководством Роджера Руана многие годы исследует возможности

использования различных типов водорослей для получения недорогого биотоплива для автомобилей.

Основным достижением, полученным Роджером Руаном и его коллегами, называют технологию полного цикла получения биотоплива из водорослей, включая способы увеличения скорости прироста массы, эффективные методики "отжимки", а также эффективные пути утилизации отходов, остающихся после переработки биомассы.

Основной проблемой, сдерживающей быстрый прирост массы водорослей, считают слишком малую – всего лишь на несколько сантиметров, возможность проникновения солнечного света в толщу воднорастительной смеси, из-за чего эффективность использования крупных ёмкостей, да и в целом открытых водоёмов, оказывается очень низкой. В этом плане учёным из Миннесоты удалось разработать такой принцип работы «фотобиореактора», при котором обеспечивается оптимальный режим перемешивания света и питательных веществ для хорошего выхода продукции при работе даже с «дикими» культурами водорослей. Самое интересное, что все эксперименты по выращиванию водорослей Руан и его коллеги проводили на станции для очистки сточных вод. Благо, в фильтрах сточных вод предостаточно фосфатов и нитратов – веществ, крайне загрязняющих реки, но весьма полезных и питательных для водорослей. Видение будущего учёными из Миннесоты как раз включает такие "водорослевые фермы", стоящие рядом с очистными сооружениями и потребляющими всё необходимое из стоков – в том числе, углекислоту, получаемую при сжигании осадка сточных вод.

Главная цель, которая стоит нынче перед исследователями – снижение себестоимости производства биотоплива. По словам представителей UOP LLC, подразделения по разработке биотоплива, результат можно будет считать удовлетворительным в случае достижения уровня ниже \$2 за галлон, и, что показательно, сейчас множество специалистов не видят в этом ничего нереального. Впрочем, в Пентагоне вполне согласны, если

авиационное топливо из водорослей будет стоить менее \$5 за галлон, а в идеале – менее \$3 за галлон.

Если пофантазировать всласть, можно представить себе "водорослевые фабрики" где угодно, благо, уж что-что, а отходы человечество научилось производить лучше всего, в неограниченных количествах. Более того, для такой фабрики совершенно не понадобится использования пахотных земель – как в случае с производством биотоплива из растений, и больше не случится подорожаний растительного масла и хлеба из-за растрат урожая на производство топлива.

### **Метан**

Метан синтезируется после очистки от всевозможных примесей так называемого синтетического природного газа из углеродосодержащего твердого топлива, такого как уголь или древесина. Этот экзотермический процесс происходит при температуре от 300 до 450 °С и давлении 1–5 бар в присутствии катализатора. В мире уже имеется несколько введенных в эксплуатацию установок получения метана из древесных отходов.

Сегодня выделяют биотопливо 1-го, 2-го и 3-его поколений. Биотопливо 2-го поколения представляет собой следующую ступень переработки биологического сырья, предполагающую использование таких сырьевых источников, как древесная масса (целлюлоза, лигнин), отходы производства, сельского хозяйства, менее ценные аграрные культуры, солома и др. К основным видам биотоплива данного класса относятся биоэтанол (из целлюлозы), биодизель (произведенный по методу Фишера–Тропша), биометанол, био–МТБЭ, био–ДМЭ, биоводород, био–ЭТБЭ, НТУ–дизель.

В настоящем отчете рассмотрены три вида биотоплива второго поколения: биометанол, био–МТБЭ и био–ДМЭ.

Биометанол ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) – метиловый спирт, произведенный в результате переработки биологического сырья. По химическому составу идентичен традиционному аналогу. Био–ДМЭ ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) – диметиловый

эфир, произведенной из возобновляемой биологической массы (в основном отходов целлюлозно–бумажных производств).

Био–МТБЭ является производным топливным продуктом из биометанола. Согласно Европейской Директиве, био–МТБЭ также включен в перечень возможных к использованию биотоплив. Отчет состоит из четырех глав. В первой из них приводятся основные сведения о рынке биотоплива второго поколения.

Вторая глава посвящена биометанолу. В ней рассказано про особенности производства и потребления биометанола, о его свойствах, достоинствах и недостатках. Основное внимание уделено рынку: его текущему состоянию и динамике, участникам рынка и проектам выхода на рынок, а также расчету показателей эффективности производства биометанола.

Третья и четвертая главы посвящены, соответственно, Био–ДМЭ и Био–МТБЭ. Структура описания рыночной ситуации в данных сегментах соответствует описанию рынка биометанола.

Биометанол образуется путём промышленного культивирования и биотехнологической конверсии морского фитопланктона. Для этого создаются специальные искусственные водоёмы на морском побережье.

В результате происходит метановое брожение биомассы и далее осуществляется гидроксирование метана с получением метанола. Сырьём являются микроскопические водоросли.

Данная технология достаточно перспективна и отличается немалыми преимуществами. Так, используемый фитопланктон довольно продуктивен. Для производства не нужно почти ничего: не эксплуатируются плодородные земли, не вырабатывается пресная вода.

В общем, экономически проект весьма выгоден и не идёт в разрез с экологическими требованиями. Что же касается бутанола, то данный вид жидких энергоносителей представляет собой бесцветную жидкость.

Уже сейчас бутанол получает широкое распространение в промышленности. История этого вещества началась в начале двадцатого века. Для создания продукта была применена бактерия *Clostridia acetobutylicum*.

В середине века бутанол производят и из нефти, но сейчас это не имеет смысла и бутанол вновь становится биотопливом. Вещество обладает многими важными преимуществами.

Так, бутанол не является источником возникновения коррозии. Кстати, вполне совместим с традиционными источниками энергии, его можно смешивать с бензином. Также бутанол применяют для производства водорода.

Существуют и другие способы его создания. В качестве сырья используются такие привычные культуры как сахарный тростник, свекла, кукуруза и прочие.

## **2.7. Интересные факты**

Компания Imperium Renewables, занимающаяся производством биодизельного топлива, объявила о получении инвестиций на сумму в 214 миллионов долларов. Эти рекордные для данной отрасли промышленности денежные вливания составлены из поступлений из частных источников в размере 113 миллионов долларов и 101 миллиона долларов кредита от банка Societe Generale.

Imperium Renewables планирует использовать полученные деньги для постройки по всему миру новых заводов по выработке биодизельного топлива. В настоящее время компания строит такой завод в заливе Грейс на побережье штата Вашингтон. Завершение строительства намечено на июль 2007 года. Завод станет самым крупным в предприятии такого профиля, вырабатывающим 378 миллионов литров биотоплива в год. Помимо завода в штате Вашингтон, Imperium Renewables планирует создание ещё двух производств к концу 2008 года. Общая мощность заводов компании составит 1,5 миллиарда литров биодизельного топлива в год

Биотопливо на заводах вырабатывается из растительных масел, таких как соевое или пальмовое. Основным его недостатком такого горючего является низкое давление насыщенных паров, что затрудняет его применение в странах с холодным климатом. Стоимость получения растительных масел вместе с их переработкой также делает этот вид горючего менее конкурентоспособным на мировом рынке.

Первый полет состоится из Лондонского аэропорта Хитроу в аэропорт Амстердама. Полет займет 80 минут. Вместе с тем, в компании делают поправку на несколько обстоятельств: во-первых тестовый полет будет выполнен без пассажиров, а во-вторых в топливных баках самолета все присутствовать и традиционное топливо, которое будет соотносится с биотопливом, как 80:20. Также в проекте принимают участие компании Boeing и General Electric Aviation.

На сегодня в Virgin не сообщают состав биотоплива, однако представитель компании Пол Чарльз отметил, что для самолетов было разработано специально биотопливо, которое отличается от автомобильного и оно создано не на основе сахарного тростника или масла. "Если использовать эти источники для самолетного биотоплива, то потребуются огромные поля для выращивания соответствующих культур. Использованный источник является очень стабильными и не зависит от популярных сельскохозяйственных культур", – сказал он.

В GE Aviation дополнили, что двигатель CF6, который будет работать на биотопливе, почти не отличается от обычного, в том числе и по своим производительным характеристикам. В Boeing говорят, что в идеале на смеси обычного и биологического топлива самолет может пролететь более 13 000 км.

Американские ученые предлагают производить топливо из фруктозы: оно способно хранить на 40% больше энергии, чем этанол.

Американские ученые утверждают, что из сахара, который содержится в фруктах, можно получать новый вид топлива. По словам исследователей,

это топливо с низким содержанием углерода имеет гораздо больше преимуществ, чем этанол.

Открытие было сделано командой специалистов из Университета Висконсина в Мэдисоне, сообщает BBC News. Топливо из фруктозы, названное диметилфураном, способно хранить на 40% больше энергии, чем этанол. Кроме того, оно менее летучее и не так быстро испаряется. Как отмечают изобретатели, фруктозу можно получать напрямую из фруктов и растений или же добывать ее из глюкозы. Теперь ученым предстоит провести ряд исследований, чтобы выяснить, как новое топливо влияет на окружающую среду.

Одновременно с открытием американских специалистов британские ученые заявили, что существующие сегодня технологии позволяют производить биологическое топливо не только из пальмового масла, но и из ряда других материалов, включая древесину, сорняки и даже пластиковые пакеты. По мнению экспертов, в ближайшие шесть лет около 30% потребляемого в Великобритании дизельного топлива придется на топливо, полученное из этих источников.

Сеть ресторанов быстрого питания в Великобритании пустит отработанное масло для жарки на производство биотоплива. С 2008 года на биотопливо будут переведены все 155 машин, обслуживающих сеть из 900 ресторанов, и в первую очередь 45 грузовиков из центра распространения в графстве Хэмпшир. В настоящее время они ездят на дизельном топливе с добавлением 5% биотоплива.

Сообщается, что в 2006 году компания провела испытания пилотного проекта, и он оказался успешным. Надеется сократить на 1,65 тыс. тонн ежегодный выброс углекислого и других парниковых газов в атмосферу. Напомним, что сеть часто подвергалась критике со стороны защитников окружающей среды. Как заявили ее представители, компания разрабатывает ряд других мер, касающихся организации производств и

введения новых технологий с целью уменьшить загрязнение окружающей среды.

В прошлом году одна новозеландская компания продемонстрировала всему миру усовершенствованную для работы с биодизельным топливом из водорослей. Тогда эксперты отнеслись с большим скептицизмом к перспективам таких автомобилей и в один голос заявили, что пройдет много лет, прежде чем эта технология станет актуальной. Ага, хорошо умничать при цене нефти \$50–\$60 за баррель, интересно бы послушать этих экспертов с поправкой на нынешние цены.

Зато группа учёных из Миннесоты полна оптимизма и обещает представить общественности несколько "демонстрационных" фабрик по переработке водорослей в топливо уже в ближайшие несколько лет.

## **2.8. Некоторые вопросы создания экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей**

При анализе источников загрязнения атмосферного воздуха в мегаполисах было установлено, что основной вклад в эти загрязнения вносит автомобильный транспорт. О масштабах загрязнения можно судить на примере, где автотранспортом ежегодно выбрасывается в атмосферу около 100 кг ядовитых веществ на каждого жителя. Это послужило причиной, по которой правительство поддержало работы по поиску путей улучшения качества моторных топлив. Поскольку основные количества углеводородов поступают в атмосферу при хранении и заправке бензина а транспортное средство, то упругость пара является одним из основных параметров, регламентируемых общими техническими требованиями к автомобильным бензинам.

В связи с ужесточением требований к чистоте выхлопа более строго ограничивается содержание в бензине серы, бензола и ароматических углеводородов. Приведенные ниже показатели иллюстрируют это положение:

Допустимое содержание	Гост Р 51313–99 (действует с 01.07.2000г)	Евро–3 (действует с 01.01.2001г)	Евро–4 (действует с 01.01.2005г)	Примечание
Сера, массу % Бензол, об. Доля.	0,05 5*	0,01 1	30 ppm 1	*Этот показатель до 01.01.2003г не обязателен
Ароматические углеводороды	Не ограничивается	42%	30%	

Что касается содержание кислородных соединений, таких как МТБЭ (метил–бутиловый эфир), то их концентрацию в топливе ограничивают 16–16%. Это обусловлено рядом причин. МТБЭ имеет высокую упругость пара и более низкую (относительно углеводородов) теплотворную способность. Кроме того, было показано, что в выхлопных газах двигателей, использующих топливо с кислородными добавками, содержится значительное количество альдегидов. Проведенными исследованиями было установлено, что это способствует смолообразованию.

Все изложенные выше причины выше причины были одним из обстоятельств, которые во всем мире усилили внимание к получению синтетических экологически чистых топлив для карбюраторных двигателей из газового сырья. В более широком плане речь идет о получении моторных топлив и других химических продуктов из углеводородного газового сырья зарубежом это проблема имеет обозначение.

В настоящее время все варианты технологий производства моторных топлив из газа начинаются с процесса получения синтез–газа.

В себестоимости указанных продуктов расходы на синтез-газ составляют не менее 60%, а в капиталовложениях расходы на оборудование для его получения превышают 50% от общей суммы инвестиций в промышленную сферу. При этом производство синтез-газа посредством наиболее часто применяемой парокислородной конверсии является энергозатратным.

Процесс превращения природного газа в товарные продукты включает три основных элемента: производство синтез-газа, собственно синтез и получение целевого продукта (при получении ряда кислородсодержащих продуктов в третьей стадии, как правило, нет необходимости). Как уже указывалось, все крупнотоннажные производства имеют в качестве первой стадии получения синтез-газа.

Безопасность производства, создает дополнительные экологические проблемы. Обессеривание давно освоено в промышленном масштабе. Оно может быть выполнено путем адсорбции на оксиде цинка, на активированном угле и на молекулярных ситах, если содержание серы в газе невелико. Другие решения, такие как Мерокс – процесс, требуются в случае высокого содержания серы в газе.

Следует отметить что требования к очистке от серы являются очень жесткими и например, для большинства катализаторов синтеза кислородсодержащих продуктов допустимое содержание серы составляет 0.5ppm (т.е. молярная доля серы составляет 0.5 миллионных).

Поэтому, когда специалистам по химической переработке газов приходится встречаться с утверждением бизнесменов, что их газ «чистый» (т.е. не содержит серы), всегда следует иметь в виду, что они исходят из ГОСТа на природный или сухой газ, в котором допустимое содержание серы существенно превышает указанное выше.

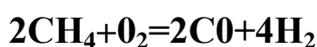
Соответственно, содержание серы на уровне 0.5ppm находится за пределами чувствительности методов анализа, применяемых по ГОСТ у для определения содержания серы в природном или сухом газе.

В отдельных случаях может также понадобиться удаление небольших количеств тяжелых металлов, присутствующих в газе.

Например, ртуть может действовать как яд для катализатора и приводить к материаловедческим проблемам.

Все действующие в промышленности и новые технологии производства синтез-газа требуют применения высоких температур и давлений. В последнее время для получения синтез-газа все большее внимание уделяется процессам парциального (частичного, неполного) окисления. В этом русле находится и представляемая разработка.

Стехиометрическое уравнение реакции парциального окисления можно записать в виде:



Из этого уравнения следует, что при окислении природного газа образуется почти идеальное (2:1) для синтеза метанола и процесса Фишера –Тропша соотношение водород/оксид углерода.

В процессе природный газ сжигают при очень высоких температурах (1200–1500°C) и очень высоких давлениях (более 14.0 М па). Катализатор не используется. Для установок большой мощности чистый кислород предпочитают воздуху.

В этих случаях необходим завод по производству кислорода. Процесс имеет промышленное применение.

По иному пути идут разработчики принципиально новых технологий получения синтез-газа. Эти технологии основаны на использовании керамических мембран, через которые кислород из потока воздуха

мигрирует в поток природного газа. При этом синтез-газ приводится парциальным окислением.

Считается, что промышленное использование результатов этих работ будет возможным не раньше, чем через 10 лет, если эти исследования будут успешными. Сообщается, что к настоящему времени уже заплатило за эти исследования около \$84млн. С точки зрения техники безопасности, важнейшее значение имеет вопрос о физической целостности мембраны. При ее нарушении возможно неконтролируемое смешение воздуха и природного газа с образованием взрывоопасной смеси, что, конечно, должно быть исключено. Технология с использованием керамической мембраны изучается также технологически. Новые отечественные процессы парциального окисления были развиты в последние годы. Они базируются на использовании в качестве химических реакторов модифицированных энергетических установок. Получение синтез-газа парциальным окислением природного газа воздухом в аппаратуре на основе модифицированных дизельных двигателей. По этой технологии предварительно подогретая смесь воздуха с углеводородным сырьем подается в цилиндры, где происходит ее воспламенение от сжатия. Характерные значения отношения  $H_2:CO$  лежат в пределах 1.5–1.7. это отношение несколько возрастает при добавках водяного пара. Теплота процесса парциального окисления непосредственно преобразуется в электроэнергию при помощи генератора, посаженного на ось двигателя. Отличается от процесса, описанного выше тем, что его осуществляют в аппаратуре на основе модифицированных газовых двигателей с принудительным (форкамерным) зажиганием. В этом случае подают в ХРС предварительно подготовленную смесь воздуха и углеводородного сырья. Подогрева не требуется. Получение синтез газа парциальным окислением природного газа кислородом в аппаратуре на основе ракетных технологий. Именно эта аппаратура является основной особенностью данной технологии. По имеющейся информации, в синтез-Газе этого

процесса характерные значения отношения  $H_2:CO$  лежат в пределах 1.5–1.7. возможны модификации этого процесса для работы на воздухе, обогащенном кислородом.

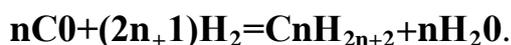
Заканчивая рассмотрение методом получения синтез-газа, отметим следующее. Получил признание и развивается комбинированный подход к технологии получения синтез-газа автотермический риформинг, в котором экзотермическая стадия парциального окисления сочетается с эндотермической стадией паровой конверсии.

В новых отечественных технологиях, предлагаемых для получения синтез-газа, используется только реакция парциального окисления. Эта самая простая по аппаратурному оформлению и в эксплуатации технология. Самый дешевый синтез-газ получается при парциальном окислении углеводородного сырья кислородом воздуха.

Именно парциальное окисление углеводородного сырья, а конкретно – природного газа – кислородом воздуха получило развитие в метод основан на процессе парциального окисления природного газа кислородом воздуха в оригинальном химическом реакторе, созданном на базе ракетных технологий.

На втором этапе типичного процесса синтез-газ превращают в смесь парафиновых и олефиновых углеводородов с различной длиной цепи. Иногда этот продукт называют «синтетической нефтью». ВР–Т–процессе обычно используют катализаторы на основе железа или кобальта. Процесс проводят при умеренных температурах (200–300°C) и давлениях (1.4–4.0 МПа).

Первичные реакции конверсии синтез-газо углеводородов можно представить как



Другие реакции, также имеющие место в этом процессе, приводят к образованию олефинов и спиртов, есть и другие побочные реакции.

Большое внимание уделялось разработке катализаторов с заданными селективностью и физическими свойствами. Селективность катализатора, состав синтез-газа и условия процесса (в первую очередь температура) определяют относительный вклад различных реакций и длину парафиновой цепи в углеводородных продуктах синтеза. При высоких температурах процесса возрастает выход легких углеводородов (в том числе олефинов). При этом снижается выход тяжелых парафинов.

процессе обычно используют циркуляцию не превращенного синтез-газа, удаляя из него диоксид углерода и воду. Иногда выделяют водород из продуктов процесса и используют его для обогащения конечных продуктов (гидрирование олефинов). Частично газ рециркуляции может использоваться в качестве топлива.

Все реакции каталитического синтеза на основе синтез-газа являются экзотермическими, и задача отвода тепла реакций всегда находится в центре внимания разработчиков аппаратуры и технологов. Не имея возможности рассматривать все варианты каталитических синтезов углеводородов, остановимся только на процессе фирмы, поскольку именно его называют прогрессивным процессом газовой конверсии для 21 века. Процесс осуществлен на пилотной установке небольшой мощности (32 м куб/сутки).

В этом процессе синтез-газ получают парциальным окислением и паровым риформингом в одном реакторе с кипящим слоем (вариант автотермического риформинга). Экономичность установки может быть достигнута при использовании одного реактора большой мощности.

Извлечение катализатора, захваченного выходящими из реактора продуктами, и его регенерации являются важными процессами, поскольку кобальт дорог и его присутствие недопустимо в пищевых и фармацевтических продуктах на основе нефтяного сырья. Для этой цели Exxon применяет собственную технологию.

Отметим в заключение, что хотя в настоящее время наиболее распространенным путем получения бензина из синтез-газа являются процессы, основанные на синтез Фишера-Тропша, их селективность (по высокооктановому бензину) относительно низка. Кроме того, производительность F-T-процессов в расчете на единицу массы катализатора уступает таковой, например, в синтезе ДМЭ.

Другим направлением технологии получения топлив является их синтез через кислородные соединения: метанол и ДМЭ.

Метанол является хорошо известным продуктом, масштаб производства которого исчисляется многими миллионами тонн. Химии процесса его каталитического синтеза и технологии производство посвящено большое количество статей и монографий.

Это освобождает нас от необходимости описывать этот процесс.

Здесь мы рассмотрим его применение в качестве сырья при получении жидкого синтетического топлива по технологии компании по схеме:  
*Углеродсодержащее сырье → синтез-газ → метанол бензин*

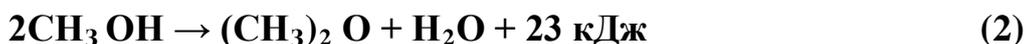
Переход от метанола к углеводородам происходит путем его дегидратации сначала до ДМЭ, а затем до углеводородов. Технология производства бензина из природного газа через промежуточную стадию синтеза метанола существует с 80-х годов. Однако завод в Новой Зеландии, первоначально построенный, а сейчас принадлежащий фирме, в настоящее время производит только метанол. Сообщается, что приводятся исследования с целью модифицировать процесс конверсии метанола в бензин таким образом, чтобы стало возможным производить более широкий ассортимент жидких моторных топлив.

Известно, что в бензине, полученном таким путем, содержание ароматических углеводородов обычно не менее 50%. В их числе дурол, изодурол и бензол. Претензии экологического характера к такому бензину очевидны, и поэтому в настоящее время владельцы реконструируют это производство.

В последнее время в литературе нет информации о новых проектах промышленного производства моторных топлив через метанол.

Другим направлением получения бензина является его синтез через ДМЭ. Этот путь известен из литературы. Согласно этому патенту, бензин получают в жидкофазном процессе, в котором ДМЭ является интермедиатом. Авторы проекта пошли по пути создания газофазного процесса синтеза ДМЭ.

При образовании ДМЭ протекают следующие суммарные реакции:



Как следует из приведенных уравнений, все эти процессы

Ключевая позиция в экономике процессов – стадия получения синтез–газа. Поэтому не приходится удивляться, что в последние годы проблеме получения синтез–газа посвящены многие исследования и разработки в области конверсии. Так в сети только за период 1998–1999гг. можно найти более 170 работ на тему получения синтез–газа.

Синтез–газ представляет собой смесь оксида углерода и водорода.

Он может быть получен из различного углеводородного сырья, включая природный газ. Он является строительным материалом для в процессах каталитического синтеза углеводородов. Синтез–газ также является сырьем в производстве метанола, диметилового эфира (ДМЭ) и аммиака.

Для каждого из процессов получения метанола оптимальным считается синтез–газ, в котором соотношение  $\text{H}_2:\text{CO}=2.05$ , тогда как для

получения ДМЭ предпочтителен состав синтез-газа, в котором это отношение равно 1:1.2.

Синтез-газ различного состава для процессов каталитического синтеза может быть получен в одном или нескольких процессах, работающих параллельно, в комбинации, с добавлением или экстракцией водорода.

Вне зависимости от выбранного варианта технологии переработки газа, газовое сырье путем удаления серы должно быть подготовлено к производству синтез-газа. Сера – яд для катализаторов (если они необходимы) в производстве самого синтез-газа. Сера является каталитическим ядом для всех типов катализаторов во всех известных процессах переработки синтез-газа в кислородсодержащие продукты и углеводороды (в частности, в наиболее распространенном процессе Фишера-Тропша). Наличие серы приводит также к коррозии технологической аппаратуры и трубопроводов, что нарушает

протекают с выделением тепла, а реакция – с уменьшением объема.

Термодинамические расчеты по известному методу приведенных состояний в диапазоне температур 220–400°C с интервалом 20°C и диапазоне давлений 5–30 МПа были проведены для исходного газа следующего состава об. О: Н<sub>2</sub> – 66.0, СО – 29.0, СО<sub>2</sub> – 1.5, СН<sub>4</sub>–1.0, N<sub>2</sub> + Аг–2.5.

Основные результаты расчетов позволяют сделать следующие выводы. Повышение давления от 5 до 30 МПа приводит к увеличению равновесной концентрации ДМЭ. При температуре 220°C за счет высокой конверсии концентрация СО уменьшается до 0.5%. При этом содержание ДМЭ достигает 28% об., а содержание воды превышает 20% об. За счет протекания реакции (3) резко возрастает равновесное содержание СО<sub>2</sub>, а концентрация водорода снижается в 2.5 раза. Эти закономерности сохраняются для всех температур. С повышением температуры снижается выход ДМЭ (особенно резко при низких давлениях) и метанола. Так, при

давлении 5 МПа и повышении температуры от 220 до 360°C равновесное содержание ДМЭ уменьшается в 4 раза. С повышением давления влияние температуры менее значительно. Например, при давлении 20 МПа равновесная концентрация  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  уменьшается менее чем в 2 раза при указанном повышении температуры. Равновесное содержание ДМЭ во всех случаях в несколько раз выше, чем метанола.

Из термодинамических расчетов следует, что синтез ДМЭ целесообразно вести при температурах до 300°C и давлениях не менее 5 МПа. При этом конверсия СО растет с давлением и снижается с повышением температуры.

Кинетические закономерности одностадийного каталитического синтеза ДМЭ впервые были изучены в на проточной лабораторной установке высокого давления. Без такого исследования расчет реакторов синтеза не представляется возможным.

Кинетические опыты проводили после процедуры восстановления промышленных медьсодержащих катализаторов синтеза метанола определенным образом комбинированных вместе с дегидратирующим катализатором – оксидом алюминия. Были использованы два типа сырья: «чистый» синтез-газ и синтез-газ, разбавленный азотом. Такой синтез-газ является продуктом дешевого процесса парциального окисления метана кислородом воздуха – базового процесса в данном проекте.

В ходе исследований было показано, что селективность составляет по около 2/3 и по  $\text{CO}_2$  – около 1/3. это соответствует стехиометрическому уравнению



Этот результат имеет важное практическое значение, т.к. показывает возможность работы с синтез-Газом, в котором отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  близко к единице.

Аналогичные результаты были получены и для «бедного» синтез-газа. Было показано, что характер кинетических закономерностей для «чистого» и «бедного» синтез-газа близки и что при близких значениях конверсии CO практически совпадают селективности по ДМЭ и CO<sub>2</sub>.

Заметим, однако, что эти результаты достигаются при работе на «бедном» газе за большие времена. Таким образом, в первые был осуществлен прямой каталитический синтез ДМЕ из «бедного» синтез-газа и тем самым доказана возможность создания технологических процессов, использующих дешевое сырье – «бедный» синтез-газ, получаемый парциальным окислением метана кислородом воздуха.

На основании полученных экспериментальных результатов по прямому каталитическому синтезу ДМЭ из синтез-газа была составлена обобщенная схема протекающих при этом реакций. Речь, разумеется, идет не о детальной схеме механизма процесса, а об основных

макроскопических стадиях. Таких стадий всего

3: Синтез метанола



его дегидратация  $2\text{CH}_3\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} (+23 \text{ кДж/моль})$

конверсия CO водой (реакция сдвига

водяного газа)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 (+41 \text{ кДж/моль})$

Ключевой реакцией в этой совокупности является синтез метанола (реакция 5). Продукты этой реакции – метанол и вода – расходуются в двух последующих реакциях. Это позволяет преодолеть термодинамические ограничения, известные в синтезе метанола.

По этой макроскопической химической модели была построена соответствующая ей математическая модель кинетики процесса.

Коэффициенты кинетических уравнений подбирались путем сравнения результатов расчета в экспериментальными данными при минимизации невязки. В пределах диапазона температур, благоприятных

для каталитического синтеза ДМЭ, описание процесса при помощи кинетической модели можно считать вполне удовлетворительным.

Поскольку технология синтеза ДМЭ близка к технологии синтеза метанола, отработанной в промышленности, представляется возможным непосредственный переход от лабораторных к опытно– промышленным установкам. При этом конверсия СО за один проход в зависимости от условий процесса составляет 65–80%.

В целом крупнотоннажное производства ДМЭ из природного газа с целью его использования по топливному направлению в качестве конечного продукта (дизельного топлива) или продукта (в схеме производства бензина, как в данном проекте) представляется более перспективным, чем производства метанола. При этом надо учесть также возможность использования ДМЭ в качестве заменителя бытового газа. Опыт такого применения ДМЭ уже имеется на Украине, когда на Северодонецком заводе выделяли примеси ДМЭ из метанола и снабжали им (заполняя пропановые баллоны) население.

Изложенное выше позволяет заключить, что имеется мощный стимул для развертывания производства ДМЭ в крупном масштабе, что в свою очередь создает предпосылки для концентрации усилий исследователей на методах его синтеза.

Выше отмечалось, что синтез ДМЭ имеет преимущества перед синтезом метанола и с технической, и с экономической точки зрения. Рассмотрим здесь место ДМЭ в последовательности превращений при получении бензина из метанола:

Метан–(конверсия) →

Синтез–газ–(синтез) →

При этом процесс облегчается хотя бы потому, что ДМЭ в цепи превращений находится «ближе» к бензину, чем метанол. Поэтому выгодно построить процесс таким образом, чтобы из синтез–газа непосредственно получать ДМЭ.

Эта концепция, для жидкофазного процесса была развита. В она была реализована в газофазном процессе. Работами по синтезу катализаторов для получения бензина. Процесс синтеза бензина из ДМЭ проводили в проточном лабораторном реакторе, заполненном модифицированным высококремнистым цеолитным катализатором было показано, что ДМЭ с выходом около 90% превращается в углеводороды бензиновой фракции.

Полученный бензин имеет следующий групповой химический состав:  
Полученный бензин имеет следующих групповой химический состав:

–изопарафины и нафтены	около 70%,
–ароматические углеводороды,	около 30%
в том числе бензол	0,04%
–непредельные углеводороды	до 1%
–октановое число	92–93

Высокое качество полученного бензина определяется необычно низким содержанием изопарафинов при умеренном содержании ароматических углеводородов. Такой состав не только обеспечивает высокое октановое число, но и определяет хорошие экологические качества этого продукта, отвечающие перспективным требованиям Евро–4. Анализ данных, известных из научно–технической и патентной литературы, позволяет сделать вывод о том, что разработанный в оригинальный процесс химической переработки газа по цепочке синтез–газ–ДМЭ–высокооктановый бензин является новым эффективным процессом.

### 3. Экспериментальная часть.

#### 3.1. Синтез метанола из оксида углерода и водорода

1. Технологические свойства метанола. Метанол (метиловый спирт)  $\text{CH}_3\text{OH}$  представляет бесцветную легкоподвижную жидкость с температурой кипения  $64,65^\circ\text{C}$ , температурой кристаллизации  $-97,9^\circ\text{C}$  и плотностью  $0,792 \text{ т/м}^3$ . Критическая температура метанола равна  $239,65^\circ\text{C}$ . Метанол смешивается во всех отношениях с водой, спиртами, бензолом, ацетоном и другими органическими растворителями, образуя с некоторыми из них азеотропные смеси. Не растворим в алифатических углеводородах. В водных растворах образует эвтектику, содержащую 93,3%(мол.) метанола. Хорошо растворяет многие газы, в том числе оксиды углерода, ацетилен, этилен и метан, вследствие чего используется в технике для абсорбции примесей из технологических газов. В твердом состоянии существует в двух кристаллических формах, переходящих одна в другую при  $-115,75^\circ\text{C}$ . Пары сухого метанола образуют с воздухом взрывчатые смеси с пределами взрываемости: нижний 6,0% (об.) и верхний 34,7% (об.). Метанол токсичен, вызывает отравление через органы дыхания, кожу и при приеме внутрь, действуя на нервную и сосудистую системы. ПДК составляет  $5 \text{ мг/м}^3$ . Прием внутрь 5–10 мл приводит к тяжелому отравлению, доза 30 мл и более может быть смертельной.

Метанол – сырье для многих производств органического синтеза. Основное количество его расходуется на получение формальдегида. Он служит промежуточным продуктом в синтезе сложных эфиров органических и неорганических веществ (диметилтерефталата, метилметакрилата, диметилсульфата), пентаэритрита. Его применяют в качестве метилирующего средства для получения метиламинов и диметиланилина, карбофоса, хлорофоса и других продуктов. Метанол используют также в качестве растворителя и экстрагента, в энергетических целях как компонент моторных топлив и для синтеза метил-трет-бу-

тилового эфира – высокооктановой добавки к топливу. В последнее время наметились новые перспективные направления использования метанола, такие как производство уксусной кислоты, очистка сточных вод, производство синтетического протеина, конверсия в углеводороды с целью получения топлива. В табл. 1 представлена структура потребления метанола по основным направлениям.

Структура потребления метанола, %

Таблица 1.

<b>Область применения</b>	<b>СНГ</b>	<b>Западная Европа</b>
Производство формальдегида	34,6	42,4
Производство СК	12,6	-
Производство диметилтерефталата	1,8	4,3
Производство уксусной кислоты	2,0	6,0
Компонент моторного топлива	1,0	6,3
Процессы метилирования	4,7	10,7
Прочие направления использования	43,3	30,3

## 2. Сырьевые источники получения метанола

Таблица 2.

Структура сырья в производстве метанола, %.

Сырье	В мире	Беларусь и Россия
Природный газ	73,8	70,7
Нефть и нефтепродукты	24,4	4,0
Отходы других производств	-	17,4
Каменный уголь	1,8	7,9

При современной тенденции роста цен на нефть и нефтепродукты перспективы имеет переработка каменного угля.

Так, например, по технологической схеме «Мобиль» осуществляется следующий цикл:

*уголь → газификация → метанол → синтетический бензин.*

Процесс протекает в две стадии: дегидратация метанола до диметилового эфира и, далее, до алкена:



и последующие превращения алкенов в парафины, циклопарафины и ароматические углеводороды. В качестве катализаторов используются синтетические цеолиты.

3. Многочисленные технологические схемы производства метанола включают три обязательных стадии:

—очистка синтез-газа от сернистых соединений, карбониллов железа и частиц компрессорного масла,

—собственно синтез,

—очистка и ректификация, метанола-сырца,

В остальном технологические схемы различаются аппаратным оформлением и параметрами процесса. Все они могут быть разделены на три группы.

*1. Синтез при высоком давлении* проводится на цинк-хромовых катализаторах при температуре 370–420°C и давлении 20–35 МПа. В настоящее время этот процесс устарел и вытесняется синтезом при низком давлении.

*2. Синтез при низком давлении* проводится на цинк-медь-алюминиевых или цинк-медь-хромовых катализаторах при температуре 250–300°C и давлении 5–10 МПа. Использование в этом методе низкотемпературных катализаторов, активных при более низких давлениях, позволяет снизить энергозатраты на сжатие газа и уменьшить степень рециркуляции непрореагировавшего сырья, то есть увеличить степень его конверсии. Однако, в этом методе требуется особо тонкая очистка исходного газа от соединений, отравляющих катализатор.

*3. Синтез в трехфазной системе «газ–жидкость–твердый катализатор»*, проводимый в суспензии из тонкодисперсного катализатора и инертной жидкости, через которую барботируется синтез-газ. Этот процесс отличается от первых двух, которые проводятся в двухфазной системе «газ - твердый катализатор». В трехфазной системе может быть обеспечено более благоприятное состояние равновесия системы, что позволяет повысить равновесную концентрацию метанола в реакционной смеси до 15% вместо 5% при использовании двухфазных систем, доведя степень конверсии оксида углерода (II) до 35% вместо 15% и еще более уменьшить рециркуляцию газа и энергозатраты.

Возросшая потребность в метаноле вызвала разработку новых перспективных методов его производства. Помимо описанного выше трехфазного синтеза к ним относятся:

синтез метанола прямым окислением метана воздухом на цинк-никель-кадмиевом катализаторе, позволяющий использовать в качестве сырья природный газ непосредственно из скважин; совместное производство из синтез-газа метанола и спиртов  $C_2-C_4$  в виде так называемой «спиртовой композиции», используемой как добавка к моторному топливу; совместное производство метанола и аммиака на основе конвертированного газа по малоотходным энерготехнологическим схемам, обеспечивающим рациональное и комплексное использование сырья.

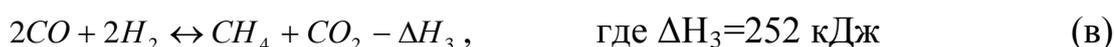
Несмотря на то, что доля метанола используемого на производство моторного топлива в настоящее время еще невелика (см. табл. 2), использование его для топливно-энергетических целей стало весьма перспективным. Это обусловлено возможностью получения метанола из любого углеродсодержащего сырья и неограниченными запасами его, что позволяет использовать метанол в качестве полупродукта в производстве синтетического моторного топлива.

**4. Реакция синтеза метанола из синтез-газа представляет гетерогенно-каталитическую обратимую экзотермическую реакцию, протекающую по уравнению:**



Тепловой эффект реакции возрастает с повышением температуры и давления и для условий синтеза составляет 110,8 кДж.

Параллельно основной протекают и побочные реакции:

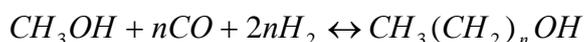
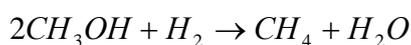




а также продукционная реакция образования метанола из содержащегося в синтез-газе диоксида углерода:



Кроме этого, образовавшийся метанол может подвергаться вторичным превращениям по реакциям:



Реакции (а–д) протекают с выделением тепла и уменьшением объема, но различаются величиной теплового эффекта и степенью контракции. Поэтому, хотя для всех этих реакций степень превращения возрастает с увеличением давления и понижением температуры, в наибольшей степени повышение давления влияет на равновесие основной реакции синтеза (а), для которой степень контракции максимальна и составляет 3:1. В то же время, понижение температуры ниже некоторого предела нецелесообразно, так как при низких температурах скорость процесса синтеза настолько мала, что не существует катализатора, который в этих условиях мог бы существенно ускорить достижение высокой степени превращения сырья.

Вследствие противоречивого влияния температуры на скорость процесса и равновесную степень превращения выход метанола за один проход реакционной смеси через реактор не превышает 20%, что делает необходимой организацию циркуляционной технологической схемы синтеза.

Температура процесса зависит главным образом от активности применяемого катализатора и варьируется в пределах от 250 до 420°C. В соответствии с температурным режимом работы катализаторы синтеза метанола подразделяются на высокотемпературные и низкотемпературные. Высокотемпературные катализаторы, получаемые методом соосаждения оксидов цинка и хрома, например, катализатор СМС-4 состава  $2,5 \text{ ZnOZnCr}_2\text{O}_4$ , термостойки, мало чувствительны к каталитическим ядам, причем отравляются обратимо, имеют высокую селективность, но активны только при высоких температурах (370–420°C) и давлениях (20–35 МПа). Низкотемпературные катализаторы, например, цинк-медь-алюминиевый состава  $\text{ZnOCuOAl}_2\text{O}_3$  или цинк-медь-хромовый состава  $\text{ZnO-CuO-Cr}_2\text{O}_3$ , менее термостойки, необратимо отравляются каталитическими ядами, но проявляют высокую активность при относительно низких температурах (250–300°C) и давлениях (5–10 МПа), что более экономично.

Оба типа катализаторов проявляют свою активность и селективность в узком интервале температур 20–30°C. Исходя из температурного режима работы катализаторов выбирается давление синтеза, которое тем больше, чем выше температура синтеза.

Состав исходной газовой смеси оказывает существенное влияние как на степень превращения оксидов углерода, так и на равновесную концентрацию метанола в продуктах синтеза. С увеличением объемного отношения  $\text{H}_2:\text{CO}$  в синтез-газе степень превращения оксидов углерода возрастает, причем оксида углерода (IV) более интенсивно. Из рисунка также следует, что оптимальный состав газовой смеси отвечает отношению  $\text{H}_2:\text{CO}=5:1$ . Равновесная концентрация метанола в продуктах реакции проходит через максимум, который отвечает стехиометрическому отношению  $\text{H}_2:\text{CO}$  в исходной газовой смеси.

Скорость образования метанола является функцией многих переменных:

$$U = \frac{dC_{CH_3OH}}{d\tau} = k \cdot f(C_k, \tau, T, P)$$

где:  $k$  – константа скорости реакции синтеза метанола;

$C_k$  – концентрация компонентов исходной газовой смеси,

$\tau$  – время контакта,

$T$  – температура,

$P$  – давление.

Образующиеся при синтезе побочные продукты оказывают существенное влияние на стадию хемосорбции и на кинетику образования метанола в целом. Поэтому, для реакции синтеза метанола предложено большое количество различных кинетических уравнений, выведенных на основе выдвинутых их авторами предположений о механизме реакции. Независимо от этого, время контактирования для реальных условий процесса синтеза может быть рассчитано по формуле [2]:

$$\tau = \frac{273 \cdot 3600 \cdot P}{T \cdot W} (\text{сек}) \quad (1)$$

где:  $P$  – давление, 1 МПа;  $T$  – температура, К;

$W$  – объемная скорость газа при нормальных условиях,  $\text{с}^{-1}$ .

Согласно оптимальными параметрами процесса являются объемная скорость газа –  $40\,000 \text{ ч}^{-1}$ ; температура  $370 - 380 \text{ }^\circ\text{C}$  при давлении 30 МПа. При этих значениях производительность катализатора составляет около  $3,15 \text{ кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$ . Концентрация метанола – 40 %. Степень превращения СО за один проход – 15%. Согласно максимальная производительность

наблюдается при молярном отношении  $H_2:CO=4:1$ , на практике поддерживают отношение 2,15 – 2,25.

5. Технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанола. По выходе из зоны катализа из газов выделяется образовавшийся метанол, что достигается охлаждением смеси, которая затем сжимается до давления синтеза и возвращается в процесс.

Технологические схемы различаются аппаратным оформлением главным образом стадии синтеза, включающей основной аппарат колонну синтеза и теплообменник. На представлена схема агрегата синтеза высокого давления с так называемой совмещенной насадкой колонны.

Сжатый до 32 МПа синтез-газ проходит очистку в масляном фильтре 1 и в угольном фильтре 2, после чего смешивается с циркуляционным газом. Смешанный газ, пройдя кольцевой зазор между катализаторной коробкой и корпусом колонны 3, поступает в межтрубное пространство теплообменника, расположенного в нижней части колонны. В теплообменнике газ нагревается до 330–340 °С и по центральной трубе, в которой размещен электроподогреватель, поступает в верхнюю часть колонны и проходит последовательно пять слоев катализатора. После каждого слоя катализатора, кроме последнего, в колонну вводят определенное количество холодного циркуляционного газа для поддержания необходимой температуры. После пятого слоя катализатора газ направляется в теплообменник, где охлаждается с 300–385 до 130 °С, а затем в холодильник-конденсатор типа «труба в трубе» 4. Здесь газ охлаждается до 30–35 °С и продукты синтеза конденсируются. Метанол-сырец отделяют в сепараторе 5, направляют в сборник 7 и выводят на

ректификацию. Газ проходит второй сепаратор 5 для выделения капель метанола, компримируется до давления синтеза турбоциркуляционным компрессором 6 и возвращается на синтез. Продувочные газы выводят перед компрессором и вместе с танковыми газами используют в качестве топлива.

Размещение теплообменника внутри корпуса колонны значительно снижает теплотери в окружающую среду, что улучшает условия автотермичной работы агрегата, исключает наличие горячих трубопроводов, т.е. делает эксплуатацию более безопасной и снижает общие капиталовложения. Кроме того, за счет сокращения длины трубопроводов снижается сопротивление системы, что позволяет использовать турбоциркуляционные компрессоры вместо поршневых.

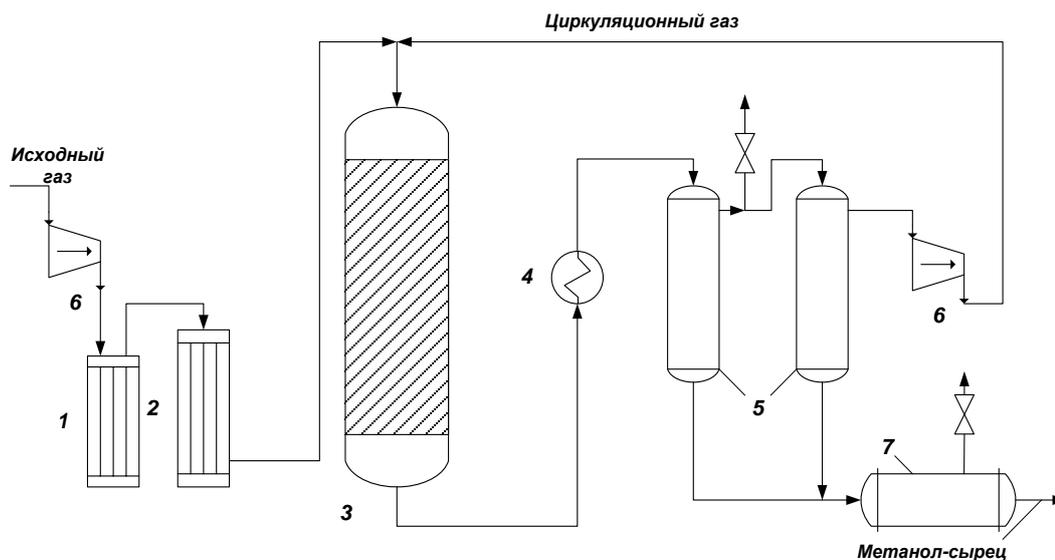


Схема синтеза метанола.

1 – масляный фильтр; 2 – угольный фильтр; 3 – колонна синтеза; 4 – холодильник-конденсатор; 5 – сепараторы; 6 – компрессоры; 7 – сборник.

Основным аппаратом производства метилового спирта из окиси углерода и водорода является колонна синтеза. Колонны обычно изготавливают из высоколегированной стали, хорошо сопротивляющейся коррозионному действию  $H_2$  и  $CO$ , или из низколегированных

конструкционных сталей с футеровкой стенок медью или ее сплавами. Производительность колонны синтеза метанола в большой степени зависит от конструкции насадки. В промышленности применяются колонны с насадками разнообразных конструкций.

### **3.2. Оксид углерода и синтез – газ**

В органическом синтезе применяют как чистый оксид углерода, так и его смеси с водородом (синтез-газ) в объемном отношении от 1; 1 до 2–2,3:1. Оксид углерода CO представляет собой бесцветный трудно сжижаемый газ (при атмосферном давлении  $-192^{\circ}\text{C}$ ; критическое давление 3,43 МПа, критическая температура  $-130^{\circ}\text{C}$ ). С воздухом образует взрывоопасные смеси в пределах концентраций 12,5–74%. Оксид углерода является весьма токсичным веществом, его предельно допустимая концентрация в производственных помещениях составляет  $20 \text{ мг/м}^3$ . Обычные противогазы его адсорбируют, противогазы изолирующего типа или имеющие специальный гопкалитовый патрон, в котором находятся оксиды марганца, катализирующие окисление CO и CO<sub>2</sub>. Оксид углерода слабо сорбируется не только твердыми телами, но и жидкостями, в которых он мало растворим. Однако некоторые соли образуют с ним комплексы, что используют для сорбции оксида углерода водно-аммиачными растворами солей одновалентной меди.

Водород – второй компонент синтез-Газа– наиболее трудно сжижаемый газ (т. кон. при атмосферном давлении  $-252,8^{\circ}\text{C}$ ). Образует с воздухом взрывоопасные смеси в пределах 4,0–75 % (об.) H<sub>2</sub>. Наряду с высокой взрывоопасностью оксида углерода это предъявляет повышенные требования к технике безопасности при производстве синтез-Газа, а также в цехах, где он служит сырьем для органического синтеза.

Для производства синтез-Газа в начале использовали уголь. Затем преобладающее значение получила конверсия углеводородов, которую осуществляют в двух вариантах: каталитическом и высокотемпературном.

Сырьем для нее может служить метан или природный газ, а также жидкие фракции нефти.

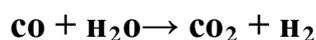
Каталитическая конверсия углеводородов

Основная реакция, лежащая в основе этого метода, состоит в



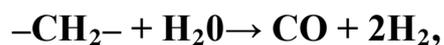
Реакция сильно эндотермина, и ее равновесие смещается вправо лишь при повышении температуры. Чтобы увеличить степень конверсии метана, процесс ведут при 800–900°С в избытке водяного пара. При атмосферном давлении этот избыток невелик (2: 1), но повышение давле-**500 1300** неблагоприятно влияет на со- Температура стояние равновесия, и в этом случае приходится работать с объемным отношением пара к метану, равным

Кроме конверсии метана протекает также конверсия оксида углерода:



Эта реакция экзотермична, и ее равновесие при повышении температуры смещается влево, причем избыток водяного пара вызывает повышенное образование диоксида углерода. Конверсия оксида углерода протекает быстро, и состав конвертированного газа определяется ее равновесием.

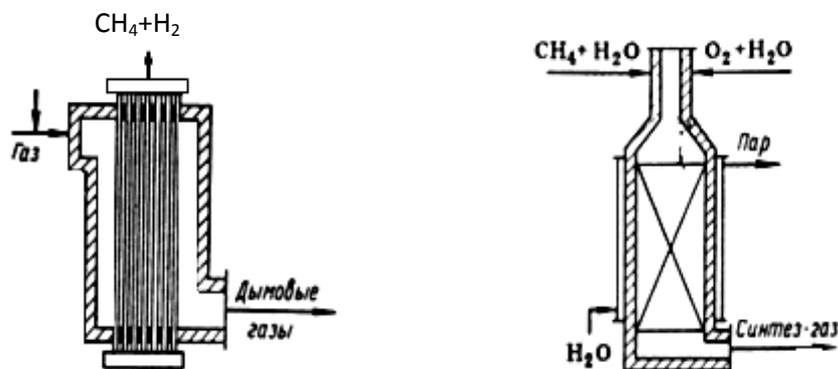
При конверсии метана водяным паром получается газ с большим отношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  (как минимум 3:1), в то время как для органического синтеза требуется синтез-газ с отношением  $\text{H}_2:\text{CO}$  от 1: 1 до (2,0 -г- 2,3): 1. Этому отношения можно добиться, во-первых, подвергая конверсии жидкие углеводороды и, во-вторых, добавляя при конверсии к водяному пару диоксид углерода, который также конвертирует углеводороды:



Последняя реакция эндотермична, и ее равновесие смещается вправо при достаточно высокой температуре. Она протекает медленнее, чем конверсия водяным паром.

Ввиду высокой эндотермичности конверсию углеводородов проводят в трубчатых печах. Исходное сырье подают в трубы, заполненные гетерогенным катализатором и обогреваемые топочным тазом, причем температура осуществляется главным образом за счет излучения (радианные печи). Недостатки этой системы – большая потребность в жаростойких трубах и малое полезное использование объема печи, в которой катализатор занимает очень небольшую часть.

По этим причинам была разработана другая система, в которой эндотермические реакции конверсии совмещены с экзотермическим процессом сгорания части углеводорода при подаче



Реакторы для каталитической конверсии углеводородов: а – трубчатая печь; б – шахтная печь окислительной конверсии

Конвертор кислорода, благодаря чему суммарный процесс становится немного экзотермическим. Расчеты показывают, что для этой цели на конверсию надо подавать смесь  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  в отношении 1,0:0,55, находящуюся вне пределов взрываемое™, которые тем более не достигаются из-за разбавления смеси водяным паром. Объемное отношение последнего к метану в этом случае можно брать более низким,

чем в отсутствии кислорода, а именно от 1:1 до (2,5-т-3,0) : 1 в зависимости от применяемого давления. Этот процесс окислительной, или автотер- мической конверсии получил большое распространение. Он не требует подвода тепла извне и осуществляется в шахтных печах со сплошным слоем катализатора.

Корпус конвертора футерован огнеупорным кирпичом и имеет охлаждающую водяную рубашку, в которой генерируется пар. В верхней части конвертора имеется смеситель, куда подают смеси  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Смеситель должен обеспечить гомогенизацию смеси в условиях, исключающих взрыв или воспламенение. Сгорание метана протекает примерно в 10 раз быстрее конверсии, поэтому в верхних слоях катализатора температура быстро повышается до максимума (1100–1200°C) и затем падает (до 800–900°C) на выходе из печи. По сравнению с конверсией в трубчатых печах при этом методе устраняется потребность в жаростойких трубах, конструкция реактора становится очень простой и большая часть его объема полезно используется для размещения катализатора. При окислительной конверсии в получаемом газе несколько возрастает количество  $\text{CO}$ .

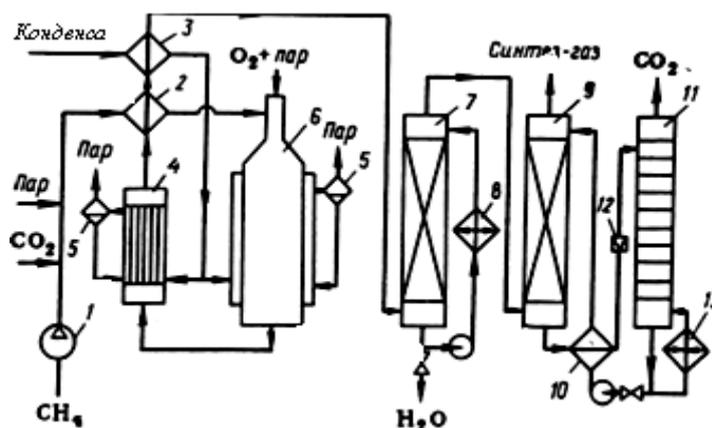
Технология процесса. Процесс состоит из нескольких стадий: подготовки сырья, креосри, утилизации тепла, очистки газа левый катализатор чувствителен к отравлению органическими соединениями серы, содержание которых в углеводороде ограничивают величиной 1 мг 5 в 1 м<sup>3</sup>. Сырье, не удовлетворяющее этим условиям; нужно очищать, для чего его подвергают каталитическому гидрообессериванию с последующим удалением образовавшегося сероводорода. Стадия подготовки сырья включает также компримирование газа (если это необходимо), смешение его с водяным паром и предварительное нагревание смеси.

В течение долгого времени установки каталитической конверсии работали при давлении, близком к атмосферному, и такие установки

сохранились до сих пор. В последнее время переходят на работу при высоком давлении, а именно 2–3 МПа. Несмотря на нежелательное смещение равновесия это дает ряд важных преимуществ. Во-первых, из-за повышения скорости реакций под давлением процесс значительно интенсифицируется, уменьшаются габариты аппаратов и трубопроводов, появляются условия для создания агрегатов большой единичной мощности. Во-вторых, снижаются энергетические затраты и лучше утилизируется тепло горячих газов. Дело в том, что синтез из CO и H<sub>2</sub> обычно проводят под давлением, и, так как объем конвертированного газа больше, чем объем исходных веществ, то экономически выгоднее компримировать природный газ, в то время как кислород обычно уже находится под давлением. Системы утилизации тепла также становятся более компактными и эффективными, прием возможны использование тепла, выделяющегося при конденсации избыточного водяного пара из конвертированного газа, генерирование пара высокого давления и его использование для привода турбокомпрессоров при сжатии газа. Дальнейшая тенденция состоит | в создании энерготехнологических схем.

Принципиальная схема окислительной конверсии метана (или природного газа) при высоком давлении приведена на рис. Исходный метан, очищенный, если это необходимо, от сернистых примесей, сжимают турбокомпрессором до 2–3 МПа и смешивают с необходимым количеством водяного пара и CO<sub>2</sub>. Смесь подогревают в теплообменнике 2 до 400°С частично охлажденным конвертированным газом и подают в смеситель конвертора 6, куда поступает предварительно приготовленная смесь кислорода с равным объемом водяного пара. Конвертор охлаждается кипящим в рубашке конденсатом; при этом генерируется пар давлением 2–3 МПа, который отделяют в паросборнике 5. Тепло горячего конвертированного газа, выходящего из конвертора при 800–900°С, используют в котле-утилизаторе 4 для получения пара высокого давления, направляемого затем в линию пара соответствующего давления или

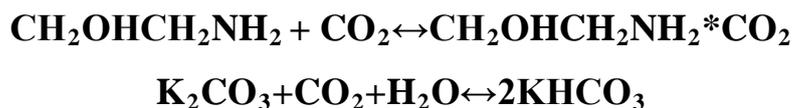
используемого для привода турбокомпрессора. Тепло частично охлажденного газа утилизируют для предварительного подогревания смеси в теплообменнике 2 и в теплообменнике 3 для нагревания водного конденсата, питающего котел-утилизатор. Окончательное охлаждение газа осуществляют в скруббере 7 водой, циркулирующей через холодильник 8.



Технологическая схема окислительной конверсии природного газа при высоком давлении:

1 – турбокомпрессор; 2, 3, 10 – теплообменники; 4 – котел-утилизатор; 5 – паросборники; 6 – конвертор; 7 – скруббер; 8 – холодильник; 9 – абсорбер; 11 – десорбер; 12 – дроссельный вентиль; 13 – кипятильник

Полученный на этой стадии синтез-газ в зависимости от требований к соотношению CO и H<sub>2</sub> содержит 15–45% (об.) CO, раствором моноза иола мина или карбоната калия. При нагревании и снижении давления происходят обратные превращения и выделяется CO<sub>2</sub>, а раствор регенерируется:



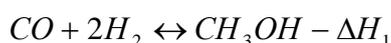
Конвертированный газ поступает в абсорбер 9, где поглощается диоксид углерода, а очищенный газ направляют затем потребителю. Насыщенный абсорбент подогревается в теплообменнике 10 горячим

регенерированным раствором и поступает в десорбер, с низа которого абсорбент направляют через теплообменник 10 вновь на поглощение CO<sub>2</sub> в абсорбер 9. Диоксид углерода с верха десорбера 11 компримируют до соответствующего давления и возвращают на конверсию, смешивая перед теплообменником 2 с природным газом и водяным паром.

На получение 1 м<sup>3</sup> очищенного синтез-Газа расходуется 0,35 – 0,40 м<sup>3</sup> природного газа, 0,2 м<sup>3</sup> технического кислорода и в зависимости от применяемого давления и добавки CO<sub>2</sub> от 0,2 до 0,8 кг водяного пара.

### **Выводы**

Таким образом технологический процесс получения метанола из оксида углерода и водорода включает ряд операций, обязательных для любой технологической схемы синтеза. Газ предварительно очищается от карбонила железа, сернистых соединений, подогревается до температуры начала реакции и поступает в реактор синтеза метанол.



Структура сырья в производстве метанола, %.

Таблица 2.

Сырье	В мире	Беларусь и Россия
Природный газ	73,8	70,7
Нефть и нефтепродукты	24,4	4,0
Отходы других производств	-	17,4
Каменный уголь	1,8	7,9

## **Заключение**

Мир вступает в эру биоэкономики, то есть экономики, основанной на биотехнологиях, использующей возобновляемое сырье для производства энергии и материалов.

В экологии биоэкономика позволяет предотвращать загрязнение окружающей среды, снижать объемы выбросов газов, вызывающих парниковый эффект, и других ядовитых веществ.

Международная энергетическая ассоциация прогнозирует, что к 2030 г. мировое производство биотоплива увеличится до 150 млн т энергетического эквивалента нефти. Ежегодные темпы прироста производства составят 7–9%. В результате до 2030 г. доля биотоплива в общем объеме топлива в транспортной сфере достигнет 4–6%

К чему может привести увлечение биотопливом из рапса сложно предсказать. Но хотелось бы, чтоб под благими намерениями мировые ученые, производители и политики не пришли к плачевному результату. Ведь, сожалению, учесть все аспекты очень сложно.

Как видно, намерения многих стран в мире по внедрению новых видов топлива отнюдь не являются байкой. Многие уже внедрились свои технологии, некоторые только выходят на этот рынок с новыми разработками. Но сказать можно одно – за растительным биотопливом будущее. Запасы нефти, газа и угля не бесконечны и практически невозобновляемы. Поэтому производить топливо придется из всего, что «попадется».

Даже несмотря на то, что в биотопливо – это еще новинка, не нужно стоять в стороне от мира всего. Если сейчас нет проблем с нефтью и газом,

то вскоре они возникнут и придется покупать это самое топливо за границей, тем самым быть зависимыми от иностранных энергоносителей, как сейчас Европа зависит от поставок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Маслянский Г. П., Химии и технология топлив и масел, № 5, 10 (1971).
2. Зелинский И. Д., ЖРХО, 48, 1220 (1911).
3. Ипатьев В. Н. Довгвлевич Н., ЖРХО, 48, 1-1.41 (1991).
4. Молдаванский В. Л., ДАН СССР, I, 343 (1936).
5. Коржеев В. Н. Химия твердого топливо, 7, (1977).
6. Казанский Б. Л., Плате Л. Ф. жох, 7, 328 (1977).
7. Маслянский Г. П. Труды ЦМЛГГПМ, т. 1, Гостоптехиадат, 1947, стр. 98.
8. Маслянский Г. П. и др., Химия и технология топлив и масел, № 9, 1 (1960).
9. Аспель Н. Б. и др., Химия и технология топлив и масел, № 5, 1 П960).
10. Маслянский Г. П. и др., Нефтепереработка и нефтехимия, № 9, 3 (1964).
11. Иванюков Д. В. и др., Химия и технология топлив и масел, № 3, 1 (1970).
12. Naepse1 V., Oil - Gas J., 48, № 47, 82 (1990).

13. Haensel V., *Petrol. Proc*, 5, № 4, 356 (1990).
14. Андреев Д. Я. *Химия и технология топлив и масел*, № 12, 30 (2006).
15. Sterba M. J., Haensel V., *World Petrol.*, 42, № 6, 192 (2007).
16. Полицер Е. Л., Хенсел В., Хайес Д., VIII Мировой нефтяной конгресс, Симпозиум ДС-14, Внешторгиздат, 1971, стр. 54.
17. Литвиненко А. Г., Лютер А. В., Фрид М. Н., Труды ГрозНИИ, вып. 23, Изд. «Химия», 1967, стр. 3.
18. Воронкова К.Ф., Труды ГрозНИИ, вып. 23, Изд. «Химия», 1967, стр. 9.
19. Черный Ю. И. *Химия и технология топлив и масел*, № 9, 25 (1968).
20. Бурсиан Н. Р. и др., в сб. «Исследование и применение гидрогениза-ционных процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности», ЦНИИТЭНефтехим, 1968, стр. 144.
21. Гуреев А. А. и др., *Химия и. технология топлив и масел*, № 9, 37 (1968).
22. Дорогочинский А.З., Лютер А. В., Вольнова Е. Т., "Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами, Изд. «Химия», 1970.
23. Бурсиан Н. Р., Маслянский Г. Н., Волнухина Н. К., *Химия и технология топлив и масел*, № 6, 1 (1985).
24. Средин В. В., Киселева Э. А., *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 11-12, 18 (1988).

25. Велькер И. и др., в сб. «Исследование и применение гидрогенизационных процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности», ЦНИИТЭНефтехим, 1999, стр. 124.

26. Маслянский Г. Н. и др., Химия и технология топлив и масел № 9, 1 (2011).

27. Агафонов А. В. и др., Нефтепереработка и нефтехимия, № 4, 1 (2009).

28. Сулимов А.Д. Каталитический риформинг бензинов, М. «Химия». (2010).

29. [Http://bioethanol.ru](http://bioethanol.ru)

30. <http://ru.wikipedia.org>

31. <http://research-techart.ru>

32. <http://advis.ru>

33. <http://e-yrok.ru>

34. <http://paskalex.blogspot.com>

35. <http://fhp.bsu.by>

36. <http://finam.info>