

НОВЫЕ БИОТОПЛИВА: ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТАЛИ

Сергей Варфоломеев, член-корреспондент РАН,
директор Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

Создание энергоносителей на основе возобновляемого сырья — один из путей перехода на альтернативные источники энергии. В мире наблюдается экспоненциальный рост производства различных биотоплив: биометана, биодизеля, биоэтанола и биобутанола. Интерес вызывает также получение биоводорода, олефинов и других химических продуктов из биомассы. Глобальное производство биотоплив в мире удваивается каждые 2,5–3 года.

Основное сырье

В стратегическом плане перспективным сырьевым ресурсом для производства биотоплив являются лигноцеллюлозные материалы — отходы сельскохозяйственного производства, первичная биомасса лесов и отходы лесной промышленности. Согласно оценке, ресурсные возможности биотопливной индустрии весьма существенны.

Для России объем сельскохозяйственных отходов и отходов лесной промышленности приближается к 300 млн т в год. Использование в настоя-

щее время заброшенных сельскохозяйственных полей (22–40 млн га) позволяет потенциально получать 200–500 млн т биомассы.

С учетом того, что энергосодержание биомассы в 2,3–3,5 раза ниже энергосодержания углеводов, энергетический эквивалент сырьевого ресурса биотоплив составляет 150–300 млн т в бензиновом эквиваленте. При этом топлива получают в наиболее востребованной форме — в виде готовых рафинированных жидких топлив для двигателей внутреннего сгорания и дизельных двигателей. Заметим, что в настоящее время потребление бензина в Российской Федерации составляет 30–33 млн т в год.

РФ располагает самой большой территорией в мире, относительно благоприятной для развития лесного и сельского хозяйства климатом, что делает ее потенциально одним из наиболее емких и востребованных производителей биотоплив.

В глобальном масштабе с учетом возможностей производства биомассы в морских водах, мировые ресурсы производства биотоплив практически безграничны.

Конверсия лигно-целлюлозы

Основными органическими компонентами биомассы являются целлюлоза (30–40 %, полимер глюкозы), гемицеллюлоза (20–40 %, полимер пятиуглеродных углеводов, в основном ксилозы и арабинозы) и лигнин (5–20 %, полимер ароматических фенольных соединений). В СССР в 50–60 годы прошлого столетия была создана уникальная промышленность — производств этанола, основанных на кислотном гидролизе полисахаридов, конверсии пятиуглеродных углеводов в фурфурол, микробиологической конверсией глюкозы в этанол. Советский Союз был единственной в мире страной, развившей крупномасштабное получение этанола из лигноцеллюлозного сырья. В настоящее время эта промышленность существенно редуцирована и практически остановлена в силу экологических и экономических причин. Главным экологическим неблагоприятным фактором является незамкнутость технологии по катализатору гидролиза (серная кислота) и огромные объемы отходов

в виде практически неиспользуемого лигнина.

Сегодня и в мире, и в России происходит возрождение данной отрасли промышленности на основе принципиально новых катализаторов гидролиза целлюлозы — ферментов целлюлозного комплекса. При этом расширяется ассортимент конечных топливных продуктов — этанол, бутанол, ацетон. В рамках развиваемой технологической схемы сохраняется конечная стадия процесса — микробиологическая конверсия глюкозы в топливо.

В «классическом» варианте технологии конверсию в спирт претерпевает только глюкоза, полученная гидролизом целлюлозы. Пятиуглеродные сахара в растворимой или полимерной форме являются отходами. Гемичеселлюлозу и лигнин предполагается использовать как твердое топливо, например, в виде топливных гранул. В исследовательском плане значительное внимание уделяется конверсии в спирты производных гемичеселлюлозы — ксилозы и арабинозы.

Новый подход

Решение, найденное в Институте биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, базируется на возможной

химической трансформации гексоз и пентоз с прямым переводом углеводов в топливную форму. Этот подход используется для любых органических молекул, содержащих спаренные гидроксильные группы, например, этиленгликоль, глицерин.

Химическая реакция трансформации выглядит так, как показано на рис. 1. В результате реакции получают кетали, выделяется молекула воды, происходит гидрофобизация углеводов или полиолов. Органические продукты могут быть растворимы в спиртовой и углеводородной фазах, за счет удаления воды увеличивается их относительное энергосодержание.

Наиболее практически значимым кетоном является ацетон — побочный продукт производства биобутанола. Ацетон представляет собой доступный и относительно дешевый продукт крупнотоннажного органического синтеза и биотехнологического производства биобутанола.

Реакция кетализации при удалении воды может быть проведена количественно с использованием в качестве полиолов глицерина, ксилозы, арабинозы (пятиуглеродные углеводы), глюкозы. Глицерин является крупнотоннажным отходом производства биодизеля.



Сельскохозяйственные отходы составляют один из крупнейших доступных запасов биомассы на планете

Таким образом, новое решение получения биотоплив из лигно-целлюлозного сырья включает в себя стадии химической или ферментативного гидролиза целлюлозы и гемичеселлюлозы с последующей прямой химической конверсией сахаров в топливную углеводородрастворимую форму. Это существенно упрощает технологическую схему процесса, позволяет отказаться от малоэффективной трудоемкой и ресурсоемкой микробиологической стадии, увеличивает выход биотоплив на 50–80 %.

Следует подчеркнуть, что при этом количественно используются глицерин и пятиуглеродные углеводы, кетализация которых происходит с участием четырех гидроксильных групп. Химические структуры некоторых полученных соединений представлены на рис. 2.

Рис. 1. Химическая реакция трансформации

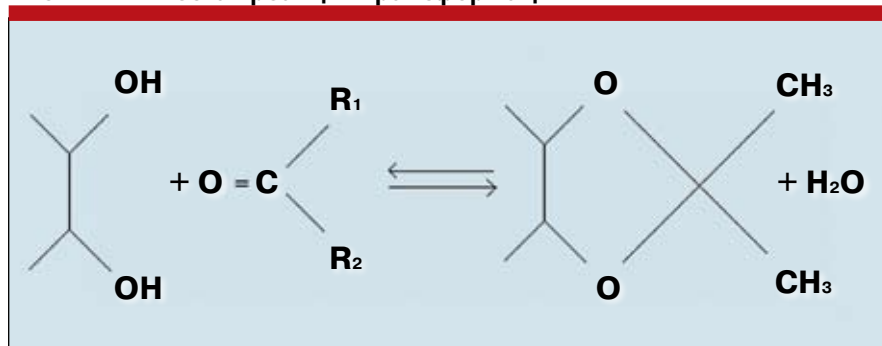
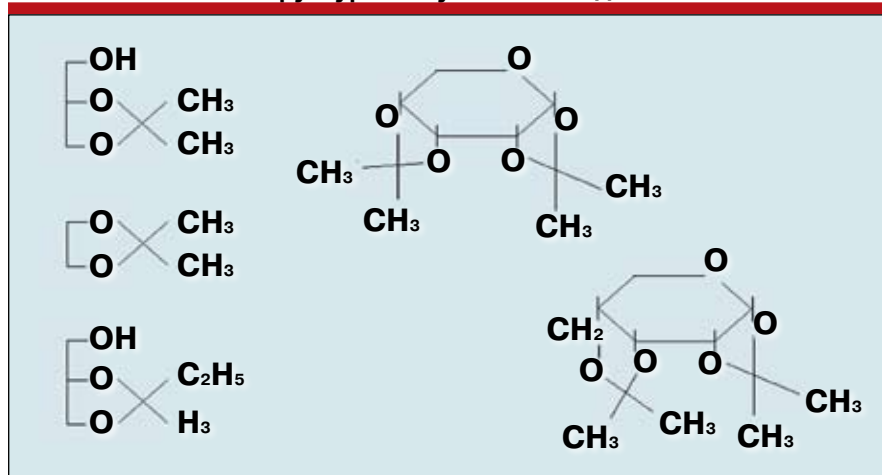


Рис. 2. Химические структуры полученных соединений



Циклические кетали — высокооктановые добавки

Современные автомобили требуют высокооктанового топлива с антидетонационными свойствами, характеризующимися моторным октановым числом 92, 95 или 98. Высокие антидетонационные характеристики достигаются либо глубокой модификацией бензинов с использованием процессов каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования или с помощью введения в топливо специальных высокооктановых добавок. Последний путь в настоящее время является наиболее экономически целесообразным и востребованным.



Непереработанная древесина Беловежской пуши, Белоруссия, 2008 г.



Опилки — реальный источник биотоплива

Высокооктановые добавки имеют различную химическую природу.

В течение многих десятилетий в качестве основного компонента, повышающего октановое число бензинов, использовали тетраэтилсвинец (ТЭС), применение которого нанесло колоссальный и практически невосполнимый экологический ущерб.

В настоящее время, с целью повышения октанового числа бензинов, используют ароматические амины, ферроцены, метиловый эфир трет-бутилового спирта (МТБЭ), но и эти соединения представляют опасность для здоровья человека и окружающей среды.

Наиболее широко используется МТБЭ, однако введение его в бензины в качестве высокооктановой присадки в силу токсичности и экологической опасности были запрещены в Калифорнии в 2004 году, и планируется запрет в целом в США в 2010 году.

МТБЭ и родственные соединения, используемые в качестве антидетонационных добавок, являются так называемыми оксигенатами — веществами, замедляющими развитие взрывоопасных цепных реакций в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания.

Нами было показано, что эффективными антидетонационными свойствами обладают циклические кетали полиолов и углеводов.

В таблице 1 приведены октановые числа топлив, полученных введением в низкооктановый бензин АИ-80 смесей циклических кеталей и этанола. Патент на изобретение №2365617, регистрация 27 августа 2009 г С. Д. Варфоломеев, В. Б. Вольева, Г. А. Никифоров, Г. Г. Макаров, Л. И. Трусов «Октаноповышающая добавка к бензину».

Из приведенной выше таблицы видно, что эффект увеличения октанового

числа бензинов весьма существенен и может достигать 20 единиц. Для сравнения известные антидетонационные препараты, такие как ароматические амины, ферроцен и его производные, марганец-содержащие комплексы при использовании их в допустимых концентрациях, позволяют поднять октановое число бензинов на 3–6 единиц. Аналогичными эффектами обладают МТБЭ и этанол.

Таблица 1. Октановые числа кеталей и этанола , введение в низкооктановый бензин АИ 80

ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТАЛИ	КЕТАЛЬ, г/л	ЭТАНОЛ, мл/л	ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО (моторный метод)
Кеталь арабинозы	60	100	90,6
Кеталь арабинозы + кеталь глюкозы	20 + 40	150	94,8
Кеталь глюкозы	40	200	95,8
Смесь кеталей из гидролизатов биомассы	100	100	99,6



Наиболее смелые планы связаны с переработкой сельскохозяйственных отходов

Циклические кетали — фазовые стабилизаторы

Нежелательными свойствами этанола при использовании его в качестве добавки к топливу, особенно в климатических условиях России, являются гигроскопичность и фазовая неустойчивость в смесях с углеводородами.

Перед использованием в качестве автомобильного топлива этанола его абсолютируют, однако в условиях вы-

сокой влажности и больших колебаний суточной и сезонной температуры, что имеет место в России, это не дает существенного положительного эффекта. Накопление водного конденсата делает систему фазово неустойчивой.

Циклические кетали являются фазовыми стабилизаторами этанола и воды в бензине, что видно из данных таблицы 2. Таким образом, использование циклических кеталей делает возмож-

ным применение спирта-ректификата (96 % этанола, 4 % воды) в качестве компонента автомобильного топлива в климатических условиях России.

Перспективы

Новые решения проблемы получения биотоплив из лигно-целлюлозного сырья путем химических превращений и модификации углеводных компонентов открывают широкие возможности использования методов химической трансформации молекул с получением качественно новых энергоносителей.

Основными химическими реакциями, обеспечивающими решение данной задачи, являются процессы химической дегидратации и гидрофобизации природных молекул. Арсенал химических каталитических методов весьма разнообразен. Имеющийся опыт показывает, что на этом пути могут быть созданы новые виды топлив и добавок к топливам для двигателей внутреннего сгорания, дизельных двигателей, новые формы авиационного и котельного топлива.

С учетом высоких ресурсных возможностей биотопливной промышленности эти подходы могут и должны внести существенный вклад в энергообеспеченность современного общества. ■

Таблица 2. Стабилизирующая способность добавок циклических кеталей к спирто-бензиновым композициям с 10 % содержанием этанола.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ КЕТАЛИ	СОДЕРЖАНИЕ ДОБАВКИ В КОМПОЗИЦИИ (общий %)	ТЕМПЕРАТУРА РАССЛОЕНИЯ (°С)
Циклическая кеталь глицерина	0	– 10,4
	1	– 11
	10	ниже – 30
Циклическая кеталь арабинозы	1	– 16,2
	10	ниже – 30
Циклические кетали гидролизатов биомассы	1	– 16,5
	10	ниже – 30