

DOI: 10.33184/dokbsu-2021.5.3

## Об углеводородном топливе из растительной биомассы

Р. А. Шарипов<sup>1\*</sup>, И. Б. Манченков<sup>2</sup><sup>1</sup>Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, улица Заки Валиди, 32.

<sup>2</sup>НПП «Арготек»

Россия, 141320 г. Пересвет, улица Гаражная, 6.

\*Email: r-sharipov@mail.ru

Предлагается и обсуждается технология получения углеводородов из растительной биомассы в процессе восстановительного пиролиза. Рассматриваются два восстанавливающих газа для восстановительного пиролиза и обсуждается выбор катализатора для активации одного из них. Рассматриваются вопросы организации природопользования в условиях замещения ископаемых углеводородов обратными углеводородами, произведенными из биомассы.

**Ключевые слова:** восстановительный пиролиз, деоксигенация, деполимеризация, организация природопользования.

«Зеленая» повестка, продиктованная необходимостью сокращения выбросов углекислого газа в атмосферу, стучится во все двери. Евросоюз вводит трансграничный углеродный сбор [1]. Германия планирует прекратить выпуск автомобилей с двигателями внутреннего сгорания [2]. На экономических форумах звучат планы перевода экономики на водородное топливо [3]. Очертания будущей водородной экономики пока размыты и озвучиваются многими политиками и лидерами стран лишь в форме деклараций о намерениях. Поэтому было бы ошибочным делать ставку исключительно на водород. Углеводородное топливо тоже может быть «зеленым», если оно получено не из ископаемых источников. Обратные углеводороды – это углеводороды, углерод которых получен из атмосферного углекислого газа. При сжигании таких углеводородов цикл замыкается и извлеченный ранее из атмосферы углерод возвращается в атмосферу. Поступательного роста количества углерода в атмосфере не происходит.

**Биотопливо.** Природа дала нам естественный способ извлечения углерода из атмосферы. Это фотосинтез. Он реализован в растениях и приводит к накоплению биомассы в них. Человек с древнейших времен использует топливо из накопленной биомассы в форме дров. Однако такой вид топлива не подходит для современных технологичных форм его сжигания, например, в двигателях внутреннего сгорания и в авиационных

двигателях, а также для транспортировки по трубопроводам. В связи с этим возникают различные проекты по биотопливу. Наиболее известные из них – это: 1) биоэтанол, 2) биодизель.

Биоэтанол производится в основном в Бразилии и США из сахарного тростника и кукурузы и применяется как добавка к бензину (см. [4]). В России с 1930-ых до начала 2000-ых имела своя гидролизная промышленность по производству этанола из сахаров, полученных гидролизом древесины. В результате принятия ряда неудачных регулирующих законов сейчас она практически разрушена (см. [5]).

Биодизель производится из жиров и масел путем переэтерификации этанолом либо метанолом (см. [6]). Его производство имеется во многих странах. Биодизель может применяться как дизельное топливо самостоятельно. Но чаще используются смеси биодизеля с соляркой.

Биоэтанол и биодизель являются кислородсодержащими веществами. Это снижает их энергоемкость по сравнению с традиционными жидкими моторными топливами из углеводородов. Кроме того у биодизеля есть ограничения по сроку хранения, его не рекомендуется хранить более трех месяцев.

В данной работе предлагается и обсуждается технология получения углеводородного топлива из растительного сырья. Она призвана стать альтернативой биоэтанола и биодизелю.

**Синтетическое топливо.** Синтетическим топливом обычно называют жидкое топливо, полученное в результате химической трансформации твердого или газообразного топлива (см. [7]). Например, жидкое топливо можно получать из угля в процессах Бергюса и Фишера-Тропша. Такие производства имелись в Германии в годы Второй мировой войны и в ЮАР в годы апартеида. Топливо из угля не является «зеленым», поскольку уголь – это ископаемый углерод. Его сжигание приводит к поступательному росту количества углекислого газа в атмосфере. Но процессы производства жидких углеводородов из угля можно рассматривать как прототипы предлагаемой и обсуждаемой в данной работе технологии.

**Отличие растительной биомассы от угля.** Высушенная растительная биомасса состоит в основном из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Эти вещества отличаются от угля тем, в их составе есть водород, что является плюсом в плане получения углеводородов из них. Кроме водорода в их составе есть кислород. Это уже является минусом для получения углеводородов. Еще одно отличие состоит в том, что данные вещества являются полимерами. Сказанное означает, что для получения углеводородов из растительной биомассы ее необходимо подвергнуть, во-первых, деоксигенации, во-вторых, деполимеризации.

**Восстановительный пиролиз.** Деполимеризация целлюлозы и гемицеллюлоз на гидролизных заводах производится в форме гидролиза через длительное кипячение в кислой водной среде. Гидролиз лигнина требует более жестких условий. Другой путь разложения макромолекул с образованием низкомолекулярных соединений состоит в сильном нагреве вещества. Такой процесс называется пиролизом. Простой пиролиз древесины происходит при температурах 450–500°C. При этом образуются газообразные (летучие), жидкие и твердые вещества (см. [8]). Летучие продукты простого пиролиза (метанол, уксусная кислота, ацетон, бензол, фуран и др.) даже после конденсации мало пригодны для использования в качестве жидкого топлива. Нелетучие жидкие продукты, составляющие деготь, также являются плохим топливом. Для получения качественных топлив при пиролизе растительной биомассы пиролиз должен сопровождаться деоксигенацией. Деоксигенация приводит к тому, что углерод в составе биомассы восстанавливается. Поэтому такой пиролиз называется восстановительным пиролизом.

**Выбор восстанавливающих реагентов.** Процесс деоксигенации (восстановления) растительной биомассы требует восстанавливающих реагентов – восстановителей. Восстановители бывают твердыми, жидкими и газообразными. Твердые сразу исключаются, поскольку организовать хороший контакт твердой биомассы с твердым восстановителем сложно. В диапазоне температур до 450°C многие жидкие реагенты испаряются или разрушаются. 450°C можно рассматривать как границу пиролиза древесины. Выше 450°C происходит простой (не восстановительный) пиролиз древесины, который качественных жидких топлив не дает. По перечисленным причинам ниже мы рассмотрим газообразные восстановители.

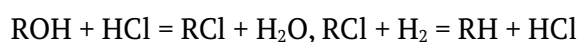
**Восстановление монооксидом углерода.** Наиболее известными газообразными восстановителями являются монооксид углерода CO (угарный газ) и водород H<sub>2</sub>. Восстановление растительной биомассы монооксидом углерода можно записать в форме реакции  $C_mH_nO_q + qCO = C_mH_n + qCO_2$ . Плюс этой реакции в том, что монооксид углерода можно получать из того же сырья при его сжигании с ограниченным доступом кислорода. Могут быть минусы. Например, диспропорционирование монооксида углерода:  $2CO = C + CO_2$ . Эта реакция равновесная. При температурах ниже 400°C равновесие смещено вправо. Поэтому возможно образование сажи и уменьшение количества CO. Однако имеются сведения (см. [9]), что реакция не идет без катализатора. Катализатором в металлургии служит свежевосстановленное железо. В нашем случае такой катализатор отсутствует. Поэтому можно рассчитывать, что монооксид углерода будет подходящим восстановителем для восстановительного пиролиза.

**Восстановление водородом.** Влажность растительного сырья, используемого для производства CO, а также наличие воды в составе углеводов приведет к появлению H<sub>2</sub> в газовой смеси. В частности по реакции  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ . Это является минусом с

точки зрения восстановления монооксидом углерода. Однако это становится плюсом, если рассматривать восстановление растительной биомассы водородом по реакции  $C_mH_nO_q + qH_2 = C_mH_n + qH_2O$ . Главная проблема этой реакции – низкая активность водорода как восстановителя. Она зависит от температуры. При температурах ниже  $800^\circ C$  водород менее активен, чем CO. При температурах выше  $800^\circ C$  водород становится более активным. Наш целевой диапазон температур не выше  $450^\circ C$ . Для активации водорода при таких температурах требуется катализатор.

**Выбор катализатора.** Катализаторами в нефтехимии обычно выступают металлы или их оксиды. Применительно к растительной биомассе они не подходят, поскольку сложно организовать контакт твердого катализатора с твердым субстратом. Водород является газом. Поэтому для его активации нужен катализатор, который тоже был бы газом.

**Галогеноводороды как катализаторы деоксигенации растительной биомассы.** Галогеноводороды – это HF, HCl, HBr, HI. Из них самый дешевый – это хлороводород HCl. Катализ деоксигенации растительной биомассы водородом при помощи HCl основан на следующих реакциях:



Химия – это в основном экспериментальная наука. Поэтому основания для написанных реакций следует искать в похожих реакциях и в описании условий, при которых эти похожие реакции протекают. Первую из написанных реакций, то есть замену гидроксильной группы на галоген можно найти в [10]. Вторую, четвертую и пятую из написанных реакций можно найти в книге [11] на стр. 197 в разделе Гидрирование или восстановление галогеналканов.

Целлюлоза и гемицеллюлозы в составе растительной биомассы – это природные полимеры, сформированные за счет гликозидных (кислородных связей). Лигнин тоже формируется за счет эфирных кислородных связей. Третья из написанных реакций означает, что кислородные связи разрушаются хлороводородом. Косвенное подтверждение возможности такой реакции можно найти в книге [12]. Там на странице 179 содержится следующий текст.

При взаимодействии целлюлозы с сухим хлористым водородом образуется глюкозилхлорид, омыление которого небольшим количеством влаги, находящейся в препарате, дает глюкозу, подвергающуюся реверсии под действием HCl.

Аналогично сухому хлористому водороду действует на целлюлозу и безводный фтористый водород, с той разницей, что в этом случае реакция идет при нормальном давлении. Безводный фтористый водород растворяет целлюлозу за несколько секунд; полу-

чается бесцветная прозрачная жидкость, из которой добавлением эфира при тщательном предохранении от доступа влаги удается выделить глюкозилфторид.

Получение глюкозилхлорида из целлюлозы описывается реакцией  $R^1OR^2 + HCl = R^1Cl + R^2OH$ . Это несколько отличается от третьей из выписанных выше реакций, но данная реакция совместно с первой из выписанных выше реакций дает третью. Совместное протекание реакций  $R^1OR^2 + HCl = R^1Cl + R^2OH$  и  $R^1Cl + H_2O = R^1OH + HCl$  описано в работе [13].

**Диоксиновые риски.** Применение хлорорганических соединений в технологических процессах с нагревом обычно связывают с риском образования диоксинов. Даже ничтожные количества этих веществ считаются серьезными экологическими загрязнителями. Однако диоксины из хлорорганики образуются в процессах окисления (горения). В нашем случае хлорорганические соединения появляются в качестве промежуточных продуктов и окислению они не подвергаются. Наоборот, преобладают процессы восстановления.

**Природопользование в условиях замещения ископаемых углеводородов оборотными.** Биосфера и в частности леса являются основным регулятором содержания  $CO_2$  в атмосфере Земли. Они поглощают углекислый газ. Но они же и выделяют углекислый газ в процессах гниения и очень быстро устанавливается равновесие с нулевым балансом по  $CO_2$ . Для того, чтобы биосфера стала реальным поглотителем  $CO_2$  необходимо изымать из нее биомассу, не позволяя гнить, и пускать ее в оборот человеческого применения. Производство оборотных углеводородов из растительной биомассы может стать новой отраслью агропромышленного комплекса в условиях зеленой волны в политике.

## Литература

1. Морозов М., Данилова Е., Логинова В., Юдина Т. Трансграничный углеродный налог в ЕС: вызов российской экономике // ЭКОНС, онлайн ресурс сотрудников ЦБ РФ, публикация от 26 ноября 2020 г.
2. Рождественская Я. Германия хочет отказаться от двигателей внутреннего сгорания к 2030 году // газета Коммерсантъ, публикация от 29 сентября 2021 г.
3. Адаптация к климатическим изменениям: вызовы и возможности // Петербургский международный экономический форум – 2021, дискуссия 4 июня 2021 г.
4. Биоэтанол // Wikipedia, Wikimedia Foundation Inc.
5. Винокуров М. А., Суходолов А. П. Экономика Иркутской области, 2009.
6. Биодизель // Wikipedia, Wikimedia Foundation Inc.
7. Синтетическое топливо // Wikipedia, Wikimedia Foundation Inc.
8. Пиролиз древесины // Wikipedia, Wikimedia Foundation Inc.

9. Роль распада окиси углерода // Информационный некоммерческий ресурс metal-archive.ru, публикация от 09 июня 2015 г.
10. Взаимодействие спиртов с галогенводородами // Wikipedia, Wikimedia Foundation Inc.
11. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. Изд-во Химия, Москва, 1979.
12. Роговин З. А. Химия целлюлозы. Изд-во Химия, Москва, 1972.
13. Но G. E. Hydrogen chloride gas phase hydrolysis of cellulose for ethanol production // Szokolay S. V., (ed.) Proceedings of 8th Biennial Congress of the International Solar Energy Society. Pergamon Press, Oxford, UK, 1984, pp. 2011–2015.

Статья рекомендована к печати кафедрой высшей алгебры и геометрии Башкирского Государственного университета (доктор физ.-мат. наук, проф. Б. Н. Хабибуллин)

---

## On hydrocarbon fuel from the plant biomass

R. A. Sharipov<sup>1\*</sup>, I. B. Manchenkov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Bashkir State University*

*32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*NPP „Argotech“*

*6 Garajnaya Street, 141320 Peresvet, Russia.*

*\*Email: r-sharipov@mail.ru*

A technology of producing hydrocarbons from the plant biomass in the process of reductive pyrolysis is suggested and discussed. Two reductive gases for reductive pyrolysis are considered and the choice of a catalyst for activating one of them is discussed. The problems of nature management are considered under the conditions of replacement of fossil hydrocarbons by recycled hydrocarbons produced from the plant biomass.

**Keywords:** reductive pyrolysis, deoxygenation, depolymerization, nature management.