УДК 67.02

ПРОИЗВОДСТВО ТРАНСПОРТНОГО БИОЭТАНОЛА ИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Каперзов А.О., Шелмаков С.В.

Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ), Москва, e-mail: dark555.74@mail.ru

Вопрос о более широком применении альтернативных видов топлива в последнее время всё чаще звучит во многих странах мира. Научно-исследовательские организации давно ищут адекватную замену топливу, получаемому из невозобновимых источников. Этому поиску уже не один год и за всё это время было получено большое количество различных видов топлива, которые можно было бы использовать в транспортном комплексе. В данной статье рассматриваются основные виды альтернативного топлива, сырьё из которого их получают, их характеристики. Кроме того, проводится подробный анализ и рассмотрение технологии получения одного из таких топлив, биоэтанола, из сырья, содержащего целлюлозу, с рассмотрением его ключевых преимуществ и недостатков относительно топлива на основе нефти.

Ключевые слова: биотопливо, биоэтанол, технология, альтернативная энергетика

PRODUCTION OF TRANSPORT BIOETHANOL FROM CELLULOSE

Kaperzov A.O., Shelmakov S.V.

Moscow Automobile and Road Construction State Technical University (MADI), Moscow, e-mail: dark555.74@mail.ru

The question of the wider use of alternative fuels has been heard more often in many countries of the world. Research organizations have long been looking for an adequate replacement for fuels derived from non-renewable sources. This search has been going on for many years and during this time a large number of different types of fuel have been received that could be used in the transport complex. In this article, we consider the main types of alternative fuels, the raw materials from which they are obtained, and their characteristics. In addition, a detailed analysis and consideration of the technology for the production of one of these fuels, bioethanol, from a pulp-containing feedstock, with consideration of its key advantages and disadvantages with regard to mineral oil-based fuels.

Keywords: biofuel, bioethanol, technology, alternative energy

В современном обществе машины и механизмы, работающие на углеводородном топливе, стали неотъемлемой частью жизни человека. Исчерпание запасов полезных ископаемых, а также всё большая нестабильность на рынках нефти и газа вынуждают людей обращаться к альтернативным источникам энергии. Одним из перспективных направлений является разработка биотоплив (топлив на основе биологического сырья), являющихся достойной альтернативой ископаемому топливу. Необходимо сделать крайне важное замечание: биотоплива, так же как и все другие эко-технологии, способны реализовать свой положительный потенциал только в рамках глобальной концепции «устойчивого развития» человечества, предусматривающей, в частности, контроль над демографическими процессами и разумное сдерживание человеческих потребностей, в том числе и транспортных.

Все транспортные биотоплива по используемому сырью, технологиям его производства и использования классифицируют по условным «поколениям».

Первое поколение биотоплив представляет собой этанол и растительное масло, произведённое из пищевого сырья (сахарный тростник, кукуруза, сахарная свёкла и т.п. для этанола и рапс, соя и т.п. для масел) по классическим «пищевым» технологиям. Этанол обычно смешивают с бензином в различных пропорциях и используют в двигателях с принудительным воспламенением. Если доля этанола в такой смеси превышает 10%, то двигатель требует определённой модернизации – устранении материалов, несовместимых с этанолом и перенастройки системы управления двигателем. Несовместимы с этанолом следующие металлы: цинк, латунь, свинец, алюминий, свинцово-оловянный сплав (который широко используется для покрытий бензобаков) и свинцовый припой. Вместо этих материалов используют металл без покрытия, нержавеющую сталь, чугун и бронзу. Из неметаллов этанол несовместим с резиной, полиуретаном, пробкой, кожей, ПВХ, полиамидами, метил-метакрилатными пластиками и некоторыми термопластиками. Совместимые материалы: термопластичные стеклопластики, неопреновая резина, полипропилен, нитрил , Viton™ и Teflon™.

Растительные масла смешивают с дизельным топливом в различных пропорциях

либо непосредственно, либо после преобразования их в метиловые эфиры (биодизельное топливо) в ходе т.н. этерификации и используют в двигателях с воспламенением от сжатия. Опять же, если доля масла (биодизеля) в такой смеси превышает 20%, то двигатель требует определённой модернизации – необходимо заменить резиновые прокладки и уплотнители на нерезиновые и перенастроить систему управления двигателем.

Несмотря на определённые экологические преимущества, данному поколению биотоплив присущ ключевой недостаток – конкуренция с пищевыми продуктами. Именно этот недостаток лежит в основе разворачивающейся дискуссии о перспективах использования биотоплив.

Второе поколение биотоплив представляет собой этанол, производимый из биологических отходов, содержащих целлюлозу – стеблей, листьев, шелухи, кожуры, оставляемых после извлечения пищевой части культурных растений, мякоти от прессовки фруктов, древесной стружки и т.п., а также биодизельное топливо, производимое из отходов животных и растительных жиров. Ключевым отличием технологий второго поколения биотоплив является перенос сырьевой базы с пищевых продуктов на отходы. При соблюдении определённых условий, это позволяет устранить проблему конкуренции с пищевыми продуктами. Однако же именно использование отходов становится основным недостатком технологий второго поколения, поскольку ограничивает их сырьевую базу. Перечисленных видов отходов явно недостаточно для производства сколь-нибудь значимой доли транспортных топлив.

Третье поколение биотоплив представляет собой этанол и биодизель, производимые из биологического сырья, специально выращиваемого на неиспользуемых в сельском хозяйстве территориях – водорослей или другого вида быстрорастущей биомассы. Таким образом, технологии третьего поколения направлены на комплексное решение проблем конкуренции с пищевыми продуктами и недостаточной сырьевой базы. Технологии третьего поколения можно реализовать в рамках создания искусственных высокоэффективных экосистем, утилизирующих солнечную энергию и производящих широкий спектр полезной продукции. Остаётся, пожалуй, единственное неудобство, связанное с упоминавшейся ранее необходимостью модернизации двигателей и топливозаправочной инфраструктуры для широкого использования этанола и биодизеля [4].

Четвёртое поколение биотоплив представляет собой синтетические аналоги бензина и дизельного топлива, производимые из биомассы, полученной по технологиям, аналогичным технологиям второго и третьего поколения биотоплив. Эти технологии устраняют необходимость модернизации двигателей автомобилей и топливозаправочной инфраструктуры. Процессы получения синтетических топлив можно разделить на два типа: без газификации или с газификацией сырья.

Производство без газификации сырья базируется на процессе гидрообработки масел и жиров. В ходе данного процесса растительные масла или животные жиры после соответствующей подготовки подвергаются каталитическому гидрокрекингу с последующей гидроочисткой, в результате чего получают углеводороды, пригодные для формирования синтетического дизельного топлива и бензина.

Последовательность производства синтетических биотоплив с газификацией сырья начинается с получения синтез-газа – смеси углекислого газа и водорода. В случае использования биомассы, её газифицируют (т.е. трансформируют в синтез-газ) в ходе различных процессов (например, пиролиза, торрефикации, плазменного разложения).

«Сырой» синтез-газ может иметь различный состав в зависимости от используемого сырья, поэтому его необходимо очистить от примесей и кондиционировать.

Далее реализуются процессы каталитического синтеза углеводородов:

- процесс Фишера-Тропша;
- или процесс «Из метанола в бензин».

Процесс Фишера-Тропша реализуется при давлении 0,1…3 МПа и температуре 190…270 °C (низкотемпературный вариант синтеза) или 320…350 °C (высокотемпературный вариант синтеза) в присутствии различных катализаторов (Fe-ZnO, Co-CrO). Поскольку в продуктах реакции присутствуют в основном парафиновые углеводороды, то из них в дальнейшем целесообразно получать синтетическое дизельное топливо.

Процесс «Из метанола в бензин» реализуется при температуре 300…600 °C и давлении 1,4…2,8 МПа в присутствии Cu-Zn-Cr-катализаторов с получением в качестве промежуточных продуктов метанола и диметилового эфира, а затем, в присутствии

цеолитного катализатора ZSM-5, лёгких олефиновых углеводородов.

Образующиеся в ходе реакций каталитического синтеза углеводороды подвергают дистилляции, изомеризации, крекингу, алкилированию и риформингу с тем, чтобы получить исходные компоненты для производства синтетического дизельного топлива или бензина. Теоретически, при помощи данных процессов можно синтезировать углеводороды любой молекулярной массы, вида и строения.

На последнем этапе формируют смеси углеводородов, аналогичные по своим потребительским свойствам бензину или дизельному топливу.

Таким образом, четвёртое поколение биотоплив будет реализовывать все экологические преимущества этих топлив при минимизации их недостатков. Однако для этого потребуется использовать экологически устойчивые источники энергии, т.к. процессы получения синтетических топлив очень энергоёмки [3].

В данной статье более подробно рассматриваются технологии по изготовлению биоэтанола из древесных отходов, т.е. технологии второго поколения, поскольку они наиболее близки к широкой коммерческой реализации.

Биоэтанол – этиловый спирт низкой степени очистки. У биоэтанола множество достоинств: низкая себестоимость, его можно использовать в качестве присадок к бензину – если таких присадок менее 15%, то автомобили практически не будут нуждаться в технических изменениях. Октановое число биоэтанола составляет 105 единиц по исследовательскому методу, а его молекула содержит кислород, поэтому его добавка в бензин обеспечивает более полное сгорание топлива без детонации, позволяет снизить выбросы оксидов углерода, азота и т.д. [1]. Однако этанол обладает высокой теплотой испарения. Это может создать определённые проблемы с холодным запуском двигателя. Чтобы избежать этой проблемы, обычно используют смесь бензина с этанолом. Этанол характеризуется высокой растворимостью в воде. Поэтому при попадании в смесь бензина и этанола даже небольшого количества воды, она расслаивается, т.е. бензин всплывает, а этанол, растворившись в воде, тонет. При использовании обводненного этанола в условиях пониженных температур окружающей среды для предотвращения расслоения в смесь необходимо вводить стабилизаторы, в качестве которых используют пропанол, вторпропанол, изобутанол и др.

По сравнению с бензином топливо E85 (85% этанола, 15% бензина) обладает меньшей энергетической ценностью, но для его сгорания требуется меньше кислорода, поэтому в цилиндры можно впрыскивать большие количества топлива. В итоге мощность двигателя падает, но незначительно.

Ещё одна проблема этанола – он, в отличие от бензина, является проводником электричества.

Эти особенности следует учитывать при проектировании автомобилей, работающих на этаноле, а также инфраструктуры распределения топлива.

Одной из важнейших характеристик биоэтанола является топливный баланс (соотношение энергии выделяемой топливом к энергетическим затратам на его производство). В 2006 году Департамент сельского хозяйства США (USDA) в своём отчёте сообщил, что биоэтанол, произведённый из кукурузы имеет топливный баланс равный 1,24. Это означает, что энергия, полученная из топлива, на 24% превышает энергию, затраченную на её производство. Топливный баланс биоэтанола, произведённого из целлюлозы, достигает 2. Но и это не предел. При использовании в качестве сырья сахарного тростника этот показатель может достигать 8. В этом плане, бензин проигрывает биоэтанолу. Для его производства требуется большое количество энергии, которое идёт на разведку нефтяного месторождения, его добычу, транспортировку, переработку и т.д.

Использование биоэтанола в качестве топлива позволяет снизить выбросы углекислого газа, который является парниковым газом. Сокращение его выброса зависит от множества факторов: используемое растительное сырьё, климатическая зона, транспортировка и переработка конечного продукта (так как в этих процессах используется ископаемое топливо). Снижение выбросов CO_2 при производстве биоэтанола из зерна по состоянию на 2008 год в США составляло около 21 %. Кроме того, этот показатель можно увеличить до 32% при модернизации спиртового производства и переводе его на природный газ. Максимальное снижение выбросов углекислого газа может быть достигнуто при производстве топлива из целлюлозосодержащих материалов – до 52%. В 2006 году применение этанола в США позволило сократить выбросы около 8 млн тонн парниковых газов (в CO_2 эк-

виваленте), что соотносится с выхлопами 1,21 млн автомобилей.

Для производства биоэтанола из древесных отходов целлюлозную биомассу необходимо предварительно подготовить. Целлюлозная биомасса состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Предварительная подготовка подразумевает нарушение структурной целостности целлюлозы и гемицеллюлозы, удаление лигнина. Наиболее эффективным, но дорогим и энергоёмким способом предварительной подготовки целлюлозного сырья является его размол.

Среди методов производства этанола из целлюлозы выделяют два основных варианта переработки, позволяющих получить пригодные для брожения простые сахара: химический и ферментативный гидролиз.

Химический гидролиз – обработка целлюлозной биомассы с помощью органических растворителей (кислоты, щелочи). Существует несколько наиболее часто используемых процессов химического гидролиза – с разбавленной серной (H2SO4) и концентрированной соляной кислотой (HCl).

Гидролиз разбавленной кислотой ведется в непрерывном потоке при использовании разбавленной (до 1 %) серной кислоты при температуре до 215 °C и давлении 0,6…1,5 МПа. Весь процесс занимает около 2 часов. Лигнин не поддаётся химическому гидролизу, поэтому он по окончанию процесса удаляется. Недостатком этого метода является значительная потеря моносахаридов вследствие их разложения. В то же время технология гидролиза разбавленными кислотами проще, чем гидролиза концентрированной кислотой, что обусловливает широкое применение первого метода.

Гидролиз концентрированной кислотой использует сравнительно мягкие температурные режимы (до 60 °C) и давления (≈ 0,1 МПа). Он позволяет минимизировать потери сахаров и восстанавливать кислоту для повторного использования. Этот метод значительнее эффективнее гидролиза разбавленной кислотой, однако, требует больших капиталовложений за счёт большого объёма кислых отходов, а также предварительной подготовки растительного сырья (сушка).

Далее, по окончанию химического гидролиза, полученный раствор перед подачей на брожение нейтрализуют [2].

Ферментативный гидролиз – получение моносахаров под воздействием ферментов. В основе биологической деградации лигноцеллюлозы лежит действие целлюлолитических ферментов (целлюлаза). Действие целлюлолитического комплекса ферментов осуществляется в два этапа. На первом этапе происходит разрушение надмолекулярной структуры полисахарида, осуществляемое сложными физико-химическими взаимодействиями, важная роль в которых отводится адсорбции ферментов на целлюлозе. Второй этап включает стадии химических превращений частично деструктурированной целлюлозы, обеспечивающие её распад до низкомолекулярных продуктов. Этот механизм сложнее химического гидролиза, однако, позволяет избежать ненужного количества отходов и побочных продуктов [5].

В последнее время появляется много сообщений о разработке высокоэффективных ферментных комплексов ведущими биоинженерными фирмами мира (например, Accellerase® фирмы Genencor или Cellic CTec2® фирмы Novozymes) [1]. Подобные разработки существенно повышают эффективность гидролиза и повышают конкурентоспособность целлюлозного биоэтанола.

После гидролиза осахарённый материал подаётся на брожение, осуществляемое в специальных чанах, предназначенных для сусла. В него добавляют дрожжи, перерабатывающие образованные сахара, в основном пентозные (C_5) и гексозные (C_6), в спирт, точнее, в брагу, содержащую примерно 15 % спирта:

$$C6H12O6 \rightarrow 2C2H5OH + 2CO2 + \text{тепло}.$$

Для выделения этанола из браги используется её ректификация. Ректификация – разделение жидких смесей на практически чистые компоненты, отличающиеся температурами кипения, путём многократных испарений жидкости и конденсации паров. Спирт-ректификат представляет собой азеотропную смесь 96,5 % этанола и 3,5 % воды по объёму (95,6 % этанола и 4,4 % воды по массе).

Для получения абсолютного этанола, наиболее пригодного для смешивания с бензином, спирт-ректификат обезвоживают. На современных заводах для обезвоживания спирта-ректификата используют молекулярные сита, абсорбирующие воду. Молекулярные сита – кристаллические алюмосиликаты, имеющие трёхмерную структуру из тетраэдров оксида кремния и оксида алюминия и характеризующиеся точным и однородным размером пор. Поры в молекулярных ситах достаточно велики, чтобы пропускать

небольшие молекулы, но в то же время они задерживают более крупные молекулы, что определило их использование в качестве осушителей и адсорбентов.

Денатурированный бензином топливный биоэтанол должен соответствовать техническим условиям по ГОСТ Р 53200-2008. Хранят биоэтанол в специально оборудованных и предназначенных для него герметичных резервуарах или в таре изготовителя в темных закрытых вентилируемых помещениях в соответствии с правилами хранения легковоспламеняющихся жидкостей. Гарантийный срок хранения биоэтанола в потребительской таре – 1 год с даты изготовления.

Производство транспортных биотоплив второго поколения не лишено своих проблем и недостатков. Оно подразумевает использование новых технологий, капиталоёмкое производство и комплексное использование побочных продуктов. Однако при правильной организации всего жизненного цикла производства биотоплив, они способны занять достойное место в современном мире.

Список литературы

1. Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., Чанышев Р.Р., Николаева С.В. Современные методы получения биоэтанола // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. № 2. – С. 128-134.

2. Кирюшин П. Биоэтанол в России: возможности решения национальных стратегических задач // Международная биоэнергетика. – 2008. – С. 20-22.

3. Славянский А.К. Химическая технология древесины. – М., 1962. – 575 с.

4. Спасибо В.И. «Перспективы производства биоэтанола из ТБО»: статья для литературного портала «Проза.ру» г.-2012.

5. Madson P.W., Monceaux D.A. Fuel ethanol production. KATZEN International, Inc., Cincinnati, Ohio, USA. – URL: http://www.bioethanol.ru/images/bioethanol (дата обращения: 22.01.2017).