

В. А. ЯКОВЛЕВ



*Мировую экономику уже не первый год лихорадит от панических прогнозов насчет истощения запасов нефти и скачков цен на «черное золото». Научные проблемы, обсуждавшиеся вчера узким кругом специалистов, сегодня выплеснулись на страницы массовых изданий. Наряду с серьезными разработками в области производства биотоплива публике представляют и откровенно спекулятивные проекты, так что порой непросто разобраться – каковы же реальные перспективы «зеленых» технологий*

**Ключевые слова:** биомасса, катализ, биотопливо, биоэнергетика.  
**Key words:** biomass, catalysis, biofuels, bioenergetics

# Топливо из масла и опилок



ЯКОВЛЕВ Вадим Анатольевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией каталитических процессов переработки возобновляемого сырья Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 35 научных публикаций и 15 патентов РФ

**И**дея биотоплива не нова – растительное сырье в том или ином виде веками обеспечивало энергетические потребности человечества. Всего 70–80 лет назад даже автомобили ездили на дровах! Машины оснащали газогенераторами, принцип действия которых был основан на газификации древесного топлива.

Такой транспорт появился в Европе уже в начале XX в. В нашей стране работы над автомобильными и тракторными газогенераторами начались в 1920-е гг. В основном ими оснащались грузовики, ведь подобный автомобиль должен был везти достаточно тяжелую и объемную газогенераторную установку и целую поленицу дров.

Однако на Западе существовали «дровяные» варианты легковых фиатов и ситроенов, а советские инженеры сумели установить небольшие газогенераторы на легковые ГАЗ-А и «эмку». Последнюю подобную модель «Урал-352» выпускали в Миассе вплоть до 1956 г.

После Второй мировой войны эра биотоплива практически закончилась: резкое увеличение добычи нефти вело к неуклонному снижению стоимости бензина и дизельного топлива. Однако нельзя сказать, что переход к ископаемым углеводородам был окончательным и бесповоротным. То здесь, то там разработчики предлагали альтернативу «черному золоту», в качестве которой чаще всего выступал этиловый спирт, полу-

чаемый, как известно, из растительного сырья. Даже первая советская баллистическая ракета Р-1 работала на 75%-м водном растворе этилового спирта, который сгорал в жидком кислороде. Правда, топливо оказалось низкокалорийным, а сама система – неэффективной.

При таком раскладе к этанолу вернулись бы, скорее всего, не раньше, чем после истощения основных нефтяных месторождений. Однако в дело вмешалась политическая конъюнктура.

## Не пить, а ездить

В США работы по биотопливу начались сразу же после введения эмбарго на арабскую нефть в 1973 г. Одним росчерком пера президент Джимми Картер перепрофилировал новый завод по производству спиртных напитков на производство топливного этанола. С тех пор на протяжении последних 30 лет колебания цен на нефть неизменно подогревали интерес ведущих стран к альтернативному горючему.

Настоящим пионером биотоплива стала Бразилия, где заправлять автомобили спиртом начали с 1970-х гг. Основная причина – отсутствие собственных нефтяных месторождений и наличие огромных плантаций сахарного тростника. Сегодня биоэтанол обеспечивает до 40% потребностей страны в горючем. В Бразилии уже давно покупают в основном так называемые *flexible fuel vehicles* (FFV) – автомобили, которые могут ездить как на этаноле, так и на бензине. Такой автомобиль дороже обычного всего на 200–300 долл. – в эту цену входит стоимость кислородного датчика, специальных прокладок, рассчитанных на этиловый спирт, да небольшой модернизации бортового компьютера.

К бразильскому результату стремятся все развитые страны мира. США уже сейчас производит почти столько же топлива на основе биоэтанола, сколько и Бразилия, однако его доля на огромном американском топливном рынке пока не превышает 3%. В ближайшее время здесь планируется построить дополнительно 132 завода по производству топливного этанола из кукурузы, благодаря чему его производство удвоится. Евросоюз планирует к 2015 г. довести потребление биотоплива до уровня около 6% от общего объема.

Нужно заметить, что сегодня топливный биоэтанол намного более распространен в мире, чем принято думать. Около 80% всего этилового спирта производится для использования именно в качестве горючего, 12% – для технических целей, и лишь 8% имеет пищевое предназначение.



## «Зеленый» дизель

Если этанол – частичный заменитель бензина, то для дизельного топлива также имеется возобновляемый заменитель – биодизель. Его получают из метанола и растительных масел, в первую очередь рапсового, пальмового и соевого, методом переэтерификации.

Безусловным лидером по производству биодизеля являются страны ЕС. В 2009 г. здесь было произведено более 6 млн т биодизельного топлива, и объемы его производства устойчиво растут. Более того, в 2008 г. успешно совершил экспериментальный перелет из Лондона в Амстердам Боинг-747, баки которого были заправлены смесью из кокосового и пальмового масел и авиационного керосина.

Насколько полноценной заменой станут биоэтанол и биодизель традиционному топливу? У этанола есть несомненные преимущества – высокое октановое число (108 против 92–98 у бензина), что позволяет двигателям развивать гораздо более высокую мощность. Процесс сгорания этанола – кислородсодержащего соеди-

нения – гораздо эффективнее по сравнению с бензином, что среди прочего уменьшает токсичность выхлопных газов. Однако теплотворная способность этанола почти на 40% ниже, чем у бензина, что приводит к более высокому расходу топливной смеси. Другим недостатком этанола является его способность поглощать большие количества воды, что приводит к расслоению топлива и ухудшению его качества.

Биодизель, как и биоэтанол, обладает как недостатками, так и достоинствами. В отличие от обычного дизельного топлива он почти не содержит серы. При попадании в почву или воду полностью разлагается уже через три недели. Кроме того, он обладает хорошими смазывающими характеристиками и более высоким цетановым числом – не менее 51. Однако более высокая вязкость не позволяет использовать его в холодное время года.

Поэтому в США и Европе сегодня проводится политика «мягкой» интеграции биотоплив: в основном, используется топливная смесь, содержащая 10% этанола и 90% бензина (стандарт E10). Значительно реже

встречается горючее с более высоким содержанием этанола – E85.

Топливо, содержащее десятую часть этанола, не требует переделки двигателя машины и сегодня разрешено к применению всеми автопроизводителями. Поскольку в Америке в большинстве мегаполисов федеральный закон обязывает продавцов топлива применять кислородсодержащие добавки (норма – 2,7% кислорода в бензине), то этанол сегодня практически заменил использовавшийся ранее метил-трет-бутиловый эфир. Для автомобилей, работающих на дизельном топливе, применяется смесь, состоящая на 20% из биодизеля и на 80% из солярки (марка B20).

Поэтому можно уверенно говорить, что топливные смеси – это уже стандарт сегодняшнего дня.

Такой компромиссный вариант одновременного использования традиционного моторного топлива и биотоплива позволяет использовать все достоинства первого и нивелировать недостатки последнего. Однако имеется другой подход интеграции биотоплив в существующую инфраструктуру потребления – налаживание

**ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО** топлива для двигателей внутреннего сгорания – условная величина, характеризующая меру его детонационной стойкости. Детонационная стойкость н-гептана принимается равной 0, а изооктана – 100. Октановое число топлива равно процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с н-гептаном, которая ведет себя так же, как и исследуемое топливо.

**ЦЕТАНОВОЕ ЧИСЛО** – характеристика воспламеняемости дизельных топлив, определяющая промежуток времени от впрыска топлива в цилиндр до начала горения. Воспламеняемость α-метилнафталина принимается за 0, гексадекана (цетана) – за 100. Цетановое число дизельного топлива равно объемной доле цетана в модельной смеси. Чем оно выше, тем более спокойно и плавно горит топливная смесь. Оптимальную работу обеспечивают топлива с цетановым числом равным 40–55



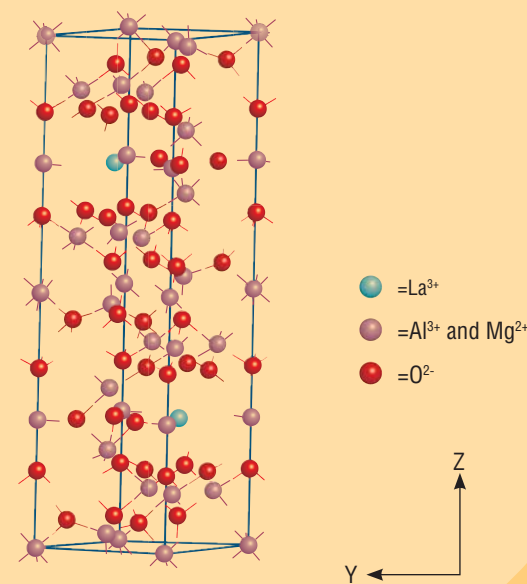
В традиционной технологии получения биодизеля переэтерификация метанолом жиров происходит при относительно невысоких (50–80 °С) температурах с использованием либо щелочей (NaOH или KOH), либо минеральных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) в качестве катализаторов.

Кроме этого, иногда в качестве катализаторов переэтерификации триглицеридов используют более сложные основания, такие как производное угольной кислоты гуанидин HNC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и другие амины, которые позволяют достигать

за одну стадию высокой (до 98%) степени превращения вещества.

Такая гомогенная технология получения биодизеля, несмотря на простоту, имеет ряд недостатков: полученную смесь продуктов необходимо разделять, нейтрализовать и тщательно промывать. В результате образуются большие количества солей, мыла и сточных вод, которые необходимо утилизировать. Сам же катализатор при этом безвозвратно теряется. Получаемый при этом полезный побочный продукт – глицерин – загрязнен раствором солей и требует дополнительной очистки. Все это повышает себестоимость биодизеля и уменьшает конкурентоспособность этой технологии.

За последние пять лет резко возросло число работ, посвященных более экологически чистому способу получения биодизеля с применением так называемых *гетерогенных катализаторов* основной и кислотной природы. Отличие гетерогенных катализаторов от гомогенных в том, что они находятся не в одной фазе с реагирующими веществами,



Гексаалюминат лантана – гетерогенный катализатор переэтерификации, перспективный для использования в технологиях получения биодизеля – был разработан в лаборатории приготовления катализаторов ИК СО РАН (Новосибирск).  
По: (Иванова и др., Патент РФ 2 366 503 от 10.09.2009, пр. 14.04.2008)

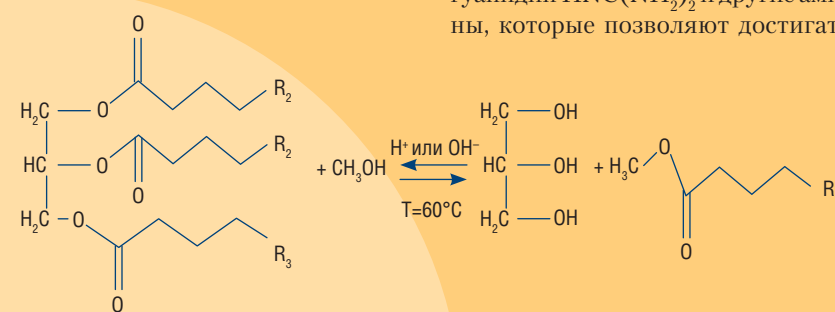
а образуют самостоятельную фазу, и реакция идет на границе фаз. Преимущества гетерогенных катализаторов не только в том, что их можно использовать многократно, но и в том, что биодизель получается гораздо более высокого качества. При этом исключается стадия предварительной обработки масла, минимизируется объем жидких отходов, не образуются соли и мыла.

Однако к гетерогенным катализаторам переэтерификации предъявляются особые требования. В частности, они должны быть устойчивы к воде, содержащейся в исходных продуктах.

Все эти требования были учтены в Институте катализа СО РАН при разработке гетерогенных катализаторов переэтерификации. Понимание целевых реакций на молекулярном уровне позволило подойти к процессу разработки осознанно и целенаправленно.

Акцент делался не столько на каталитическую активность веществ, сколько на стабильность их работы в реальных условиях. В результате было установлено, что одними из наиболее перспективных катализаторов для получения биодизеля являются гексаалюминаты бария, кальция и лантана.

Гексаалюминаты характеризуются относительно низкой активностью по сравнению с другими каталитическими системами, но у них есть важное достоинство: они обладают высокой устойчивостью к выщелачиванию. Особенно это относится к катализаторам, прокаленным при температуре 1200 °С.



производства более качественного биотоплива второго поколения.

Альтернативным процессу переэтерификации триглицеридов жирных кислот и их производных для получения биодизеля может быть *каталитический крекинг* (разложение углеводородов сырья под действием высокой температуры в присутствии катализаторов), а также *гидрокрекинг* (крекинг в присутствии водорода).

В результате каталитического крекинга эфиров и триглицеридов жирных кислот образуются углеводороды дизельной, бензиновой и керосиновой фракций. Основным недостатком этого процесса является быстрая коксообразность катализатора – образование на его поверхности углеродных отложений.

В процессе гидрокрекинга используются катализаторы на основе переходных металлов, в присутствии которых происходит целый ряд разнообразных реакций. Основными продуктами гидрокрекинга триглицеридов являются легкие n-алканы C<sub>15</sub>–C<sub>17</sub>, которые получили название *грин-дизель* (*Green diesel*) или «суперцетан» (*Supercetane*).

Одно из преимуществ технологии гидрокрекинга перед переэтерификацией в производстве биотоплива – возможность реализации этого процесса на существующем стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании. Кроме того, продукты гидрокрекинга по своему составу и свойствам подобны углеводородам, входящим в состав дизельной и бензиновой нефтяных фракций, поэтому могут быть использованы совместно с ними в двигателях внутреннего сгорания.

Для гидрокрекинга растительных масел и жирных кислот, в основном, используются промышленные сульфидированные катализаторы нефтепереработки (NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах 310–360 °С и давлениях водорода 7–15 МПа). Получаемые продукты – n-алканы – имеют такую же длину углеводородной цепи, что и исходные жирные кислоты; кислород при этом удаляется в виде воды, а глицериновая группа превращается в пропан.

Однако что хорошо для нефти, не очень подходит для растительных масел: из-за низкого содержания серы в исходном сырье катализаторы быстро десульфидируются и дезактивируются. Добавление соединений серы спасает положение, но целевой продукт в результате загрязняется. Поэтому более перспективными являются катализаторы несulfидной природы.

В Институте катализа СО РАН была разработана серия катализаторов на основе никеля и меди, позволяющая эффективно превращать растительные масла и их производные в углеводороды топливного назначе-

Грин-дизель имеет более высокое цетановое число, чем биодизель и дизельное топливо, а также более высокую стабильность благодаря отсутствию кислородсодержащих функциональных групп. Поэтому сегодня данный процесс привлекает внимание исследователей в большей степени, чем получение биодизеля.

### Горючее «из табуретки»

Чем активнее биотопливо входит в нашу жизнь, тем громче голоса скептиков. Так ли экологически безупречно «зеленое горючее»? Не загрязняет ли его производство планету сильнее, чем все автомобильные выхлопы, вместе взятые? И главное – не поставит ли увлечение экоотопливом человечество на грань голодной смерти?

Известно, что с одного гектара можно получить не более 0,3 т соевого масла, 1 т – рапсового и 5 т – пальмового. С пальмой – «топливным рекордсменом» среди наземных растений – связывают свои планы на будущее многие азиатские государства. Так, власти Малайзии намерены в ближайшее время полностью перейти на биодизель из пальмового масла. А японская фирма

«Тоуо» собирается построить на Филиппинах завод по производству биосолярки из кокосовых орехов. Россия же и Европа, по понятным причинам, в первую очередь ориентируются на выращивание рапса.

Вследствие биотопливного бума во всем мире действительно выросли цены на кукурузу и все виды масляничных культур, в том числе даже на те, которые не используются при производстве биодизеля. И если в России по состоянию на 2005 г. пустовало более 15 млн га пашни, потенциально пригодной для выращивания рапса топливного назначения, то большинство других стран не может себе позволить такое «расточительство».

В поисках альтернативного источника биотоплива исследователи все чаще отказываются от использования сельскохозяйственных культур. Например, обращаются к идее переработки органических отходов. Пока акции по использованию отходов носят скорее рекламный характер, однако среди них есть удачные проекты. Например, на аризонском курорте Фаирмонд в биотопливо превращают... отработанный кулинарный жир.

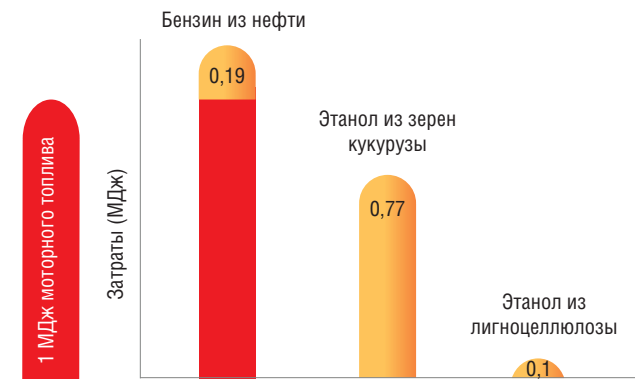


ния при тех же температурах и давлении водорода, что и промышленные катализаторы.

Следует отметить, что сама по себе медь не обладает каталитической активностью в реакции гидрокрекинга, но она через дополнительную активацию водорода способствует восстановлению оксида никеля при более низкой температуре, а также препятствует побочной реакции метанизации продуктов гидрокрекинга.



В Институте катализа СО РАН успешно ведутся работы по созданию эффективных катализаторов для производства биотоплива из доступного растительного сырья. Слева – катализаторы для получения биотоплива, разработанные в ИК СО РАН; справа – установка для тестирования катализаторов при повышенных давлениях



Затраты ископаемых углеводородов при производстве моторного топлива из разного сырья

Энергетические затраты для производства биоэтанола из кукурузы и отходов деревопереработки отличаются более, чем в 7 раз, что указывает на перспективность использования «спирта из табуретки» в качестве добавки к традиционному бензину. Однако российские технологии получения гидролизного спирта из древесины морально устарели и практически нигде в мире больше не используются. Данные по: (Farrell et al., 2006; Уолд, 2007)

Один из наиболее перспективных источников биодизельного топлива – микроскопические водоросли, такие как известная хлорелла. Микроводоросли обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционно используемыми масленичными культурами: они способны накапливать большие (до 75% сухого остатка) количества жиров; растут быстрее любых других растений; могут жить как в морской, так и в пресной воде. Но главное – они не конкурируют с сельскохозяйственными культурами за посевные площади. Более того, микроводоросли можно выращивать даже в загрязненных нитратами и фосфатами сточных водах, попутно их очищая. А отходы от производства биотоплива из микроводорослей также могут быть переработаны в ценные продукты (биополимеры, пигменты, удобрения).

Впрочем, можно и вовсе не заниматься разведением чего бы то ни было, ведь ценное сырье в буквальном смысле валяется под ногами. Речь идет о переработке отходов деревообрабатывающей промышленности, которая уже сегодня может быть достаточно эффективна не только в экологическом, но и в экономическом плане.

Традиционный продукт переработки древесных отходов – гидролизный спирт (вспомним знаменитую «табуретовку» Остапа Бендара). Однако отходы дере-



вообрабатывающей промышленности можно использовать в качестве сырья для получения топлива более эффективно, если отойти от традиционного выбора между этанолом и бензином. В самом деле, если каждое из этих топлив имеет свои недостатки, нельзя ли создать из опилок новое горючее?

Такие работы уже ведутся во всем мире. С помощью быстрого пиролиза из древесины можно получить продукт, условно названный «бионефтью», – жидкость, похожую на разбавленный деготь. Из-за высокого (до 45%) содержания кислорода бионефть не пригодна для использования напрямую в качестве моторного топлива. Из нее нужно удалить кислород и насытить водородом, т.е. провести реакцию гидродеоксигенации. И сегодня одна из важнейших задач в этой области – разработка соответствующих катализаторов.

Продукты деоксигенации бионефти могут использоваться для дальнейшей переработки на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании совместно с нефтяными фракциями.

Вне зависимости от того, удастся ли разработать эффективные технологии производства биотоплива или нет, остается открытым вопрос: в состоянии ли биоресурсы в принципе обеспечить энергетические потребности человечества?

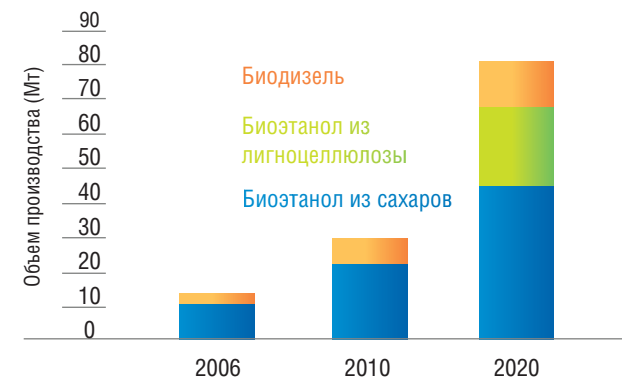
Любой используемый на Земле вид энергии (кроме атомной) имеет в своей первооснове энергию Солнца. Ежегодно на Землю обрушивается  $10^{12}$  Вт солнечной энергии, и хотя все наземные растения с помощью фотосинтеза способны аккумулировать менее 1%, речь идет об огромной величине!

С учетом современных возможностей переработки доступного растительного сырья эксперты прогнозируют, что в ближайшие десятилетия биоэнергетика обеспечит не более одной пятой от общего объема энергопотребления. Это немало, особенно если учесть, что в первую очередь речь идет о замене автомобильного горючего. Что касается содержимого бензобаков, то современные технологии позволят к 2020 г. заменить каждый десятый литр горючего традиционного на горючее, полученное напрямую из растительного сырья. Более того, новые

научные разработки, вероятно, скорректируют этот прогноз в сторону увеличения доли биодизеля и биоэтанола.

Что касается России, то хотелось бы, чтобы наша страна стала не столько потребителем смесевых топлив, сколько крупнейшим экспортером биотоплива. При этом предпочтительно, чтобы биотопливо производилось в непосредственной близости от сырьевой базы и с использованием современных отечественных технологий. Безусловно, также необходима корректировка ряда нормативных актов, например, по поводу акцизов на топливный биоэтанол.

Первые шаги уже делаются в обоих направлениях. Так, введен в действие ГОСТ Р 52368–2005 «Топливо дизельное евро», который предусматривает применение биодизеля. Растут посевные площади для выращивания рапса; начато или планируется строительство около двадцати заводов по производству топливного биоэтанола из злаковых культур и т.д. Интенсивность усилий, направленных на создание производств биотоплива из возобновляемого сырья, дает основание надеяться,



По расчетам экспертов, доля биотоплив в общем мировом балансе транспортных топлив к 2020 г. достигнет 10%. По: (Central Analyst Review Group)

что наша страна в обозримом будущем будет занимать заметное место в мировом топливном балансе не только благодаря своим запасам ископаемого топлива.

Резюмируя, скажем, что если сравнивать прогресс в биоэнергетике и производстве биотоплив с полетом самолета, то можно считать, что человечество уже прошло точку невозврата и должно двигаться только вперед. И дело теперь лишь за учеными и технологами, которые должны сделать все, чтобы биотоплива стали конкурентными на топливном рынке. В свое время великий Менделеев заметил, что «сжигать нефть все равно, что топить печку ассигнациями». Так не пора ли вернуться к дровам?

#### Литература

Дундич В. О., Яковлев В. А. Гидродеоксигенация биодизеля в присутствии катализаторов на основе благородных металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. С. 527–532.

Яковлев В. А., Хромова С. А., Ермаков Д. Ю. и др. Катализатор, способ его приготовления (варианты) и процесс гидродеоксигенации кислородорганических продуктов быстрого пиролиза биомассы, Патент РФ, 2 335 340, от 10.10.2008, пр. 22.08.2007.

Дундич В. О., Хромова С. А., Ермаков Д. Ю. и др. Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенации биодизеля // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51, № 5. С. 728–734.

Yakovlev V. A., Khromova S. A., Sherstyuk O. V. et al. Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel // Catalysis Today. 2009. V. 144 P. 362–366.

В публикации использованы фото М. Кошелевой



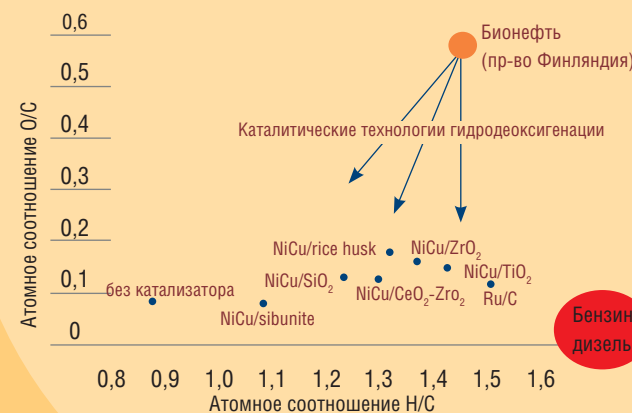
Быстрый пиролиз – термический процесс, протекающий без доступа воздуха, при котором происходит моментальный ( $1000–10000$  °С/сек.) нагрев и быстрое (буквально за пару секунд) охлаждение получаемых продуктов. При пиролизе древесины все ее компоненты – целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин частично разлагаются, образуя сложную смесь кислородсодержащих органических соединений.

Следующая стадия – гидродеоксигенация полученной таким образом бионефти. В рамках международного проекта BIOSOUR специалисты ИК СО РАН разрабатывают катализаторы нового типа, которые могли бы эффективно справиться с такой задачей.

Здесь были предложены несulfидированные никельсодержащие катализаторы гидродеоксигенации. Серия никелевых и биметаллических медь-никелевых катализаторов, где в качестве носителей использовался ряд оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и др.) была протестирована на модельном соединении бионефти – анизоле (метильном эфире обыкновенного фенола) при температуре  $300$  °С и давлении водорода  $0,5$  МПа.

Оказалось, что предложенные катализаторы по основным показателям превосходят коммерческие аналоги. Тестирование лучших образцов катализаторов гидродеоксигенации на реальной бионефти в университете Гронингена (Нидерланды) подтвердило их перспективность.

Экспериментальная установка по получению бионефти из измельченной древесины. Разработка ИК и КТФ ИГиЛ СО РАН



Традиционные бензин и дизельное топливо имеют элементное соотношение водород/кислород  $1,8–2,0$  моль/моль; кислород/углерод –  $0–0,02$  моль/моль

С помощью современных каталитических технологий пока не удается получить из растительного сырья бионефть, аналогичную по составу традиционному бензину и дизельным маслам, хотя цель уже близка. На настоящий момент удалось снизить содержание кислорода в бионефти до  $12–15\%$ , что позволяет использовать полученные продукты в традиционных процессах нефтепереработки