



НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ КУРС: Получение моторных топлив из растительного сырья

В.А. Сальников, П.А. Никульшин, Ал.А. Пимерзин

Аннотация

В курсе рассматриваются такие вопросы, как: современное состояние и перспективы развития производства моторных топлив в России и мире, рассмотрены технологии производства биотоплив различных классов, приведен сравнительный анализ преимуществ и недостатков.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК №16.740.11.0645 "Исследование размерных и синергетических эффектов в катализе нанокластерами сульфидов переходных металлов для создания научной основы направленных методов синтеза высокоэффективных катализаторов гидроконверсии компонентов бионефти")

При поддержке Министерства образования и науки РФ «Федеральное агентство по делам молодежи»

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом потребление энергоносителей возрастает, согласно сообщению ЕИА (информационного агентства энергии), мир будет нуждаться на 60 % в большем количестве энергии в 2030 г., чем в 2010 г. [1]. Мировой спрос на моторные топлива к 2030 г. достигнет 107 миллионов баррелей в день [2]. Россия обладает одним из самых больших в мире потенциалов топливно-энергетических ресурсов (более 12 %). К настоящему моменту в России уже открыто и разведано более трех тысяч месторождений углеводородного сырья. Большинство из них отличаются высокой степенью выработанности, поэтому в настоящее время развиваются альтернативные регионы добычи (Ямал, Тимано-Печора, Арктический и Каспийский шельф и т.д.). Однако в обозримой перспективе в России не ожидается открытия нефтегазовых провинций, сопоставимых по масштабам с Волго-Уральскими и Западно-Сибирскими месторождениями и способными кардинальным образом повлиять на уровень добычи. Также необходимо отметить существенный рост издержек на освоение труднодоступных нефтяных месторождений и переработку нефти, поскольку запасы легких высокопотенциальных малосернистых нефтей практически исчерпаны, и сегодня промышленность вынуждена перерабатывать низкокачественные тяжелые и битуминозные нефти. Анализ данных о запасах и потреблении российской нефти, говорит о том, что разведанных запасов нефти хватит на 25-30 лет, а с учетом роста экспорта и потребления на внутреннем рынке, только на 15-18 лет. Поэтому снижение энергетической зависимости от природных ископаемых и поиск альтернативных источников энергии для транспорта является на сегодняшний день одной из важнейших задач.

Одним из решений в этой области является использование биологического (возобновляемого) сырья для производства моторных топлив и нефтехимических продуктов. Во многих странах (даже в нефте- и газэкспортирующих) созданы специальные органы исполнительной власти,

координирующие реализацию программ в области производства альтернативной энергии. Только в США до 2020 года в развитие биоэкономики планируется вложить более 150 млрд. дол. с целью замены к 2025 г. 25% потребляемой энергии на альтернативные, биовозобновляемые источники энергии [3]. IEA прогнозирует, что к 2030 г. мировое производство биотоплива увеличится до 150 млн.т энергетического эквивалента нефти, и ежегодные темпы прироста производства составят 7 – 9%.

Сегодня ведущие нефтеперерабатывающие и нефтехимические компании (Exxon Mobil, Axens, UOP, Shell, Chevron, Green Star Products, HR Biopetroleum, BASF, Live Fuels, Seambiotic, Nestle Oil, Solix Biofuels, Algenol Biofuels, Kelco, Catilin и мн. др.), а также университеты и научные центры, активно продолжают исследования по разработке катализаторов и технологий получения продуктов из возобновляемого сырья. К сожалению, в России исследования в данной области находятся на начальном этапе.

В настоящее время в мире в основном разрабатывается производство биодизеля, представляющего собой моноалкиловые эфиры жирных кислот, получаемые из растительного или животного сырья путем их переэтерификации. Данный метод производства требует введение новых производственных мощностей, что повышает себестоимость получаемого биотоплива. Альтернативный способ решением поставленной задачи является разработка процесса гидрооблагораживания смеси на основе возобновляемого сырья (растительных масел, животных жиров, компонентов бионефти – продуктов пиролиза древесины и отходов деревообрабатывающей промышленности) и нефтяных фракций на нефтеперерабатывающих предприятиях. По мере повышения цен на нефть эти технологии будут обеспечивать более низкую себестоимость топлив по сравнению с получением их из нефтяных фракций. Кроме того, они являются универсальными, поскольку в зависимости от конъюнктуры рынка обеспечивают переработку различного типа углеводородного сырья.

Наличие крупных производственных предприятий (нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимических предприятий) позволяет с минимальными затратами организовать производство моторных топлив из возобновляемых ресурсов на существующих мощностях. Несмотря на то, что метод гидроочистки смесового нефтяного и растительного (животного) сырья известен, традиционная промышленная практика часто ограничивается использованием малого количества последнего (обычно ниже 5% об.). Сущность процесса заключается в том, что на установке гидрооблагораживания, помимо гидродесульфуризации (HDS) нефтяного сырья, происходит химическое превращение соединений растительного происхождения в углеводороды, идентичные по своему составу компонентам нефтяных фракций. Главным преимуществом данной технологии является отсутствие побочного продукта, интеграция процесса и продукта в существующую схему нефтеперерабатывающего завода [4-10]. Компания UOP предлагает технологию Eni Ecofining, основанную на каталитической деоксигенации растительного сырья и реакциях изомеризации *n*-парафинов (рис. 1).

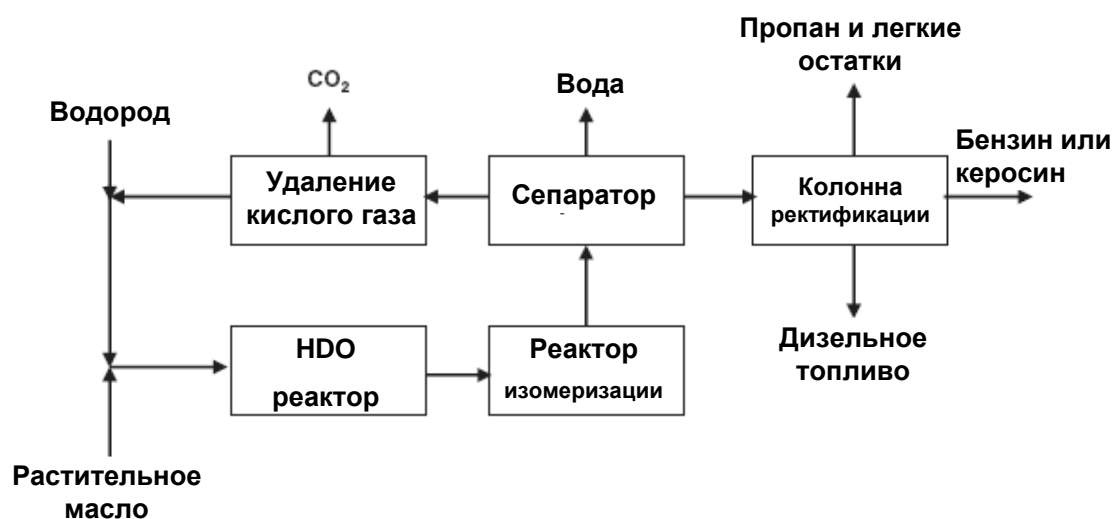


Рис. 1. Технология Eni Ecofining (UOP) для переработки растительной нефти

В качестве катализатора процесса деоксигенации использован специально синтезированный сульфидный алюмокобальтмолибденовый

катализатор (HDO Reactor), а в реакторе изомеризации (Isomerization Reactor) - кислотный катализатор на основе благородных металлов.

Существенной проблемой при переработке смесового сырья с высокой концентрацией растительных (животных) компонентов является повышенное смоло - и коксообразование [6,8,10,11]. Растительные и животные жиры в зависимости от их природы содержат в своем составе разное количество насыщенных и ненасыщенных углеводородов [10,11]. Ненасыщенное сырье ведет к значительному образованию циклоалканов и алкилбензолов с короткими алкильными заместителями, более насыщенное сырье образует алканы. Коксообразование для различных видов сырья может существенно отличаться, и требует дополнительных исследований [10]. Наиболее часто при гидродеоксигенации (HDO) растительного сырья используют традиционные катализаторы гидроочистки $Ni(Co)Mo/Al_2O_3$. Однако, как показала промышленная практика, катализаторы гидроочистки, приготовленные традиционными методами, быстро дезактивируются в результате восстановления активной фазы с ее последующим зауглероживанием [12].

Высокая концентрация кислород-, азотсодержащих и ненасыщенных соединений не позволяет перерабатывать биоконпоненты на существующих промышленных катализаторах из-за быстрой потери активности (дезактивации), и требует разработки новых каталитических композиций для переработки такого вида сырья. Однако эти сложности преодолимы, в то время как переработка других видов альтернативных источников углеводородов (высоковязких сернистых и битуминозных нефтей с низким содержанием легких фракций) сопряжена с дополнительными проблемами и очень дорога уже на стадии добычи (апгрейд битуминозных нефтей).

Остается открытым вопрос о влиянии кислородсодержащих соединений на эффективность удаления сернистых, азотсодержащих и полициклических углеводородов [13]. Некоторые работы свидетельствуют об отсутствии ингибирования реакций HDS (для дизельного топлива и вакуумного газойля)

для NiMo катализаторов [14]. Однако снижение активности NiMo катализаторов наблюдается в присутствии ароматических производных и азотсодержащих соединений [15]. Работ по изучению совместной переработки нефтяных фракций и растительного сырья на CoMo/Al₂O₃ сравнительно мало.

ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РЕСУРСЫ: СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Биотоплива принято разделять на три типа (табл. 1) [16]: первого, второго и третьего поколения.

Таблица 1

Классификация возобновляемых биоресурсов

Поколения	Пример сырья	Получаемые продукты
1 поколение	Сахар, растительные масла, животные жиры, крахмал, кукуруза, пшеница и т.д.	Биометанол, биоэтанол, биогаз, биодизель и т.д.
2 поколение	Отходы пищевой промышленности, солома, древесина, шелуха риса, и т.д.	Бионефть, биометанол, биоэтанол, зеленый дизель
3 поколение	Водоросли	Бионефть, биодизель, биоэтанол, биоводород и биометан

К биотопливам первого поколения относятся биоэтанол (полученный из сахарного тростника, кукурузы, пшеницы и т.д.), и биодизель, полученный из масленичных культур (сои, рапса, подсолнечника и т.д.). Для их выращивания требуется использование пахотных земель, техники и удобрений. Существует несколько процессов получения биоэтанола и биодизеля из различных форм биомассы (рис. 2).

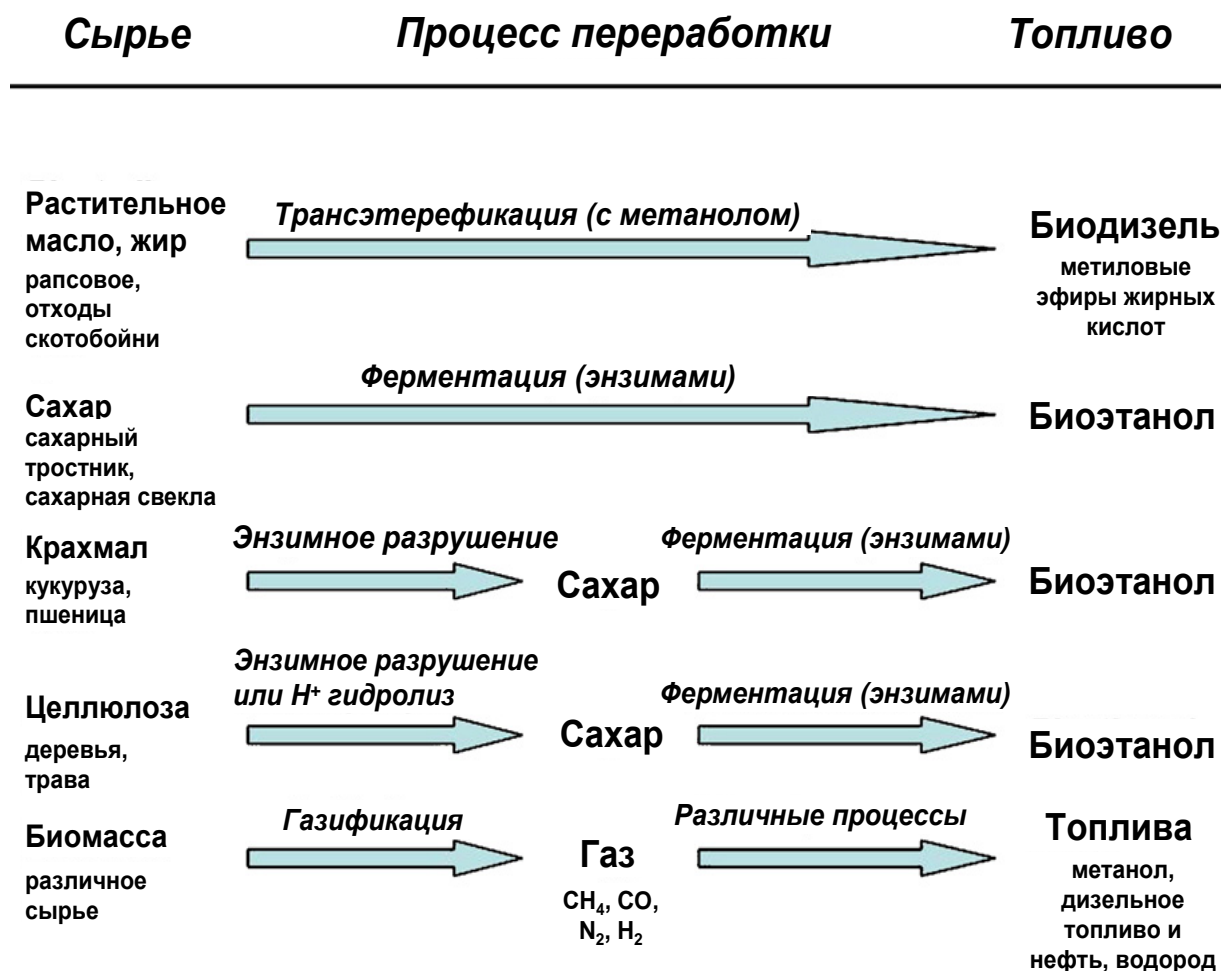


Рис. 2. Сырье, процессы переработки и топлива, получаемые из биомассы.
Адаптировано из [16]

Биотоплива первого поколения напрямую конкурируют с пищевым сектором экономики. Наиболее часто для получения биодизеля используют подсолнечник [17,18,19], сою [19,20], пальмовое масло [19,21], рапс [19,22], хлопок [23], животные жиры [24] и т.д.

Динамика изменения производительности биодизеля и биоэтанола в Евросоюзе начиная с 1993 г. представлена на **рис. 3**.

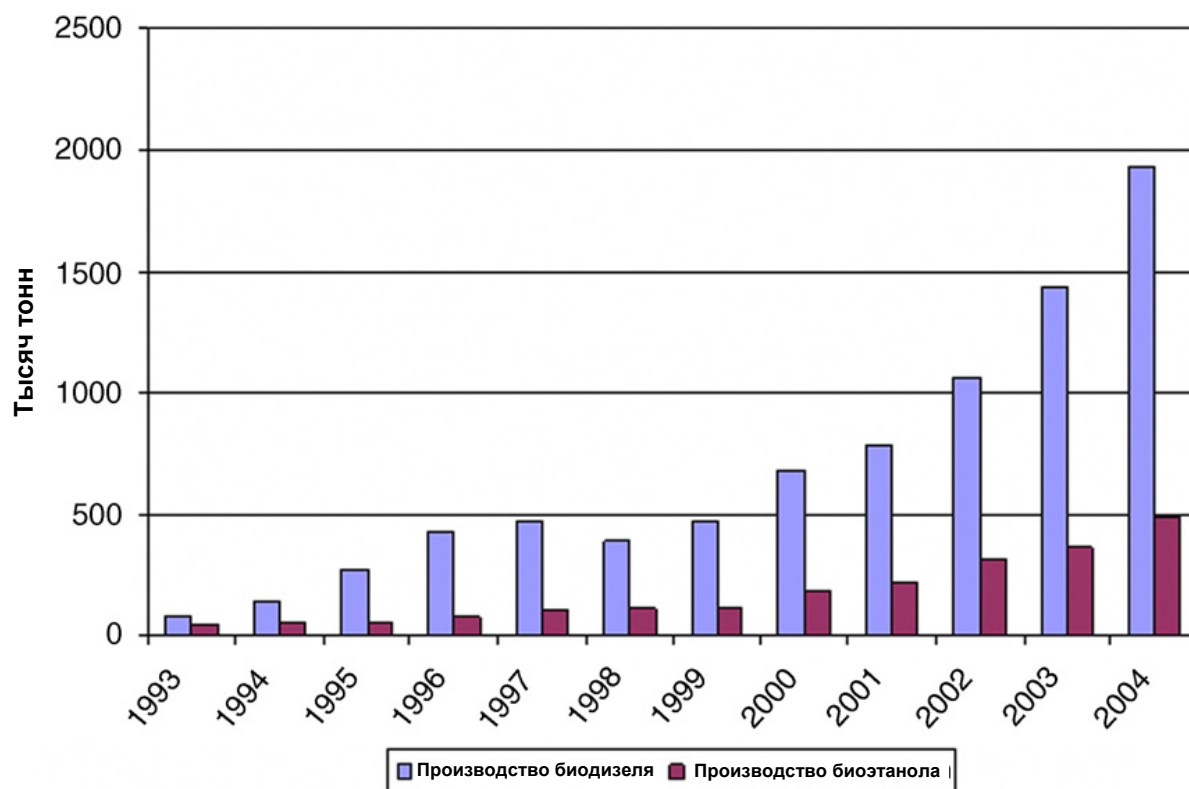


Рис. 3. Получение биодизеля и биоэтанола в Евросоюзе.
Адаптировано из [16]

Биотоплива второго поколения производятся из непищевого сырья (биомасса древесины, пищевые и сельскохозяйственные отходы, отработанные жиры и растительные масла и т.д.). По предварительным оценкам объем только отходов древесины достигает более 100 млн. м³/год [22]. Физико-химические свойства бионефти, получаемой быстрым пиролизом биомассы, дизельного топлива и биодизеля представлены в **табл. 2.**

Таблица 2

Свойства различных топлив: дизеля, биодизеля и пиролизной нефти (бионефти), полученной из биомассы. Адаптировано из [7]

Свойство	Метод испытания	ASTM D975 (дизельное топливо)	ASTM D-6751 (биодизель)	Бионефть
Температура вспышки, °С, не менее	D 93	52	130	-
Содержание воды и отложений, об. %, не более	D2709	0.05	0.05	0.01 – 0.04
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с, в пределах	D445	1.3 – 4.1	1.9 – 6.0	25 – 1000
Содержание сульфатной золы, масс. %, не более	D 874	-	0.02	-
Содержание золы, масс. %, не более	D 482	0.01	-	0.05 – 0.01
Содержание серы, масс. %, не более	D 5453	0.05	-	-
Содержание серы, масс. %, не более	D 2622/129	-	0.05	-
Коррозия на медной пластинке, п., не более	D 130	3	3	-
Цетановое число, п., не менее	D 613	40	47	-
Содержание ароматических углеводородов, об. %, не более	D 1319	-	35	-
Содержание коксового остатка, масс. %, не более	D 4530	-	0.05	0.001 – 0.02
Содержание коксового остатка, масс. %, не более	D 524	0.35	-	-

Бионефть, получаемая пиролизом бионефти, характеризуется высокой вязкостью и повышенным содержанием золы, по сравнению с нефтяным дизельным топливом и биодизелем. Эти свойства определяют особые технологии переработки бионефтей.

Недостатком биотоплив второго поколения, получаемых из биомассы древесины, является более сложный технологический процесс переработки лигноцеллюлозы, обусловленный ее сложным составом (рис. 4).

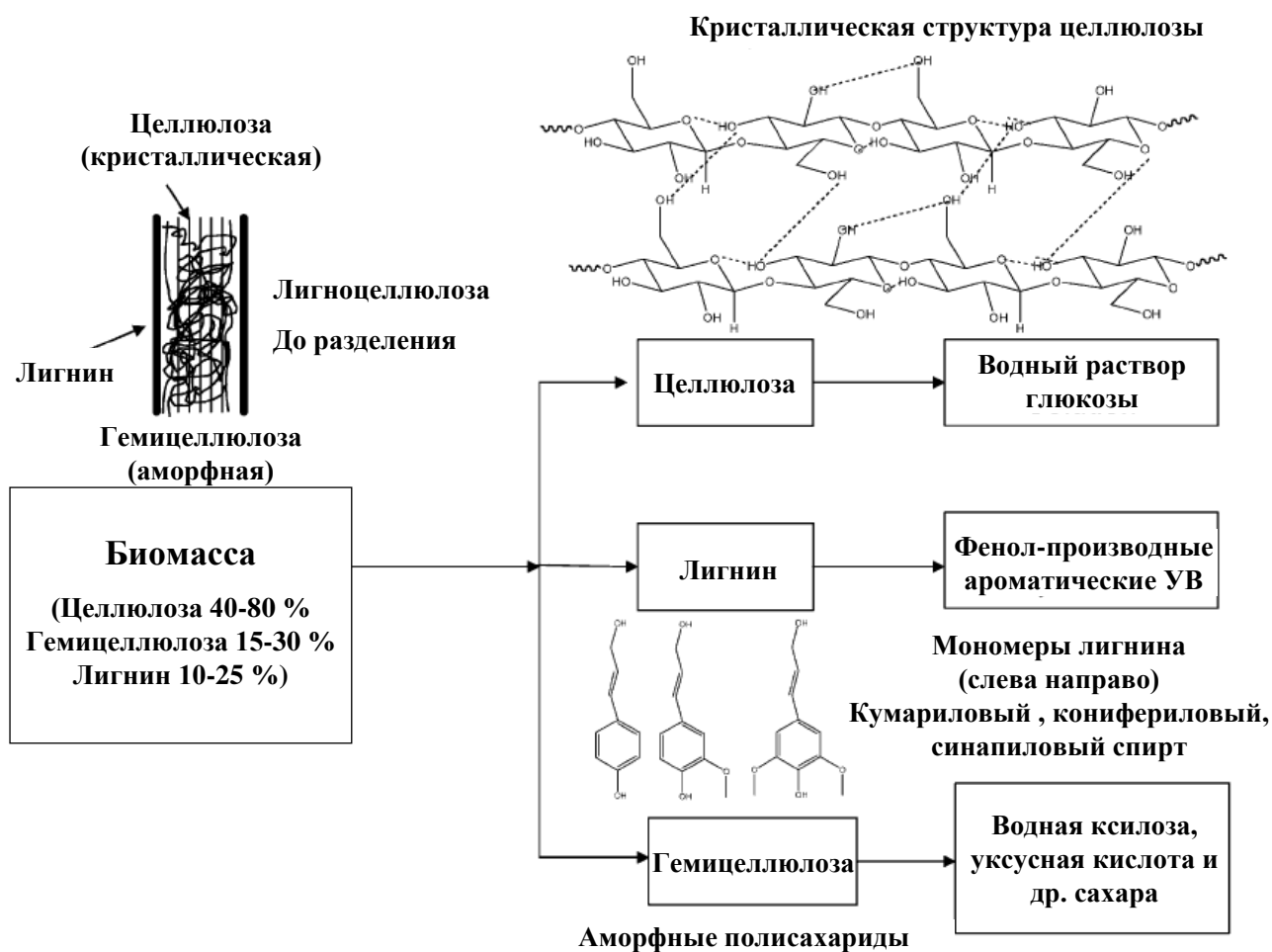


Рис. 4. Структура различных составляющих биомассы. Адаптировано из [19]

Из лигноцеллюлозы может быть получено два типа топлив – биоэтанол и бионефть. Бионефть, полученная пиролизом древесины, состоит из воды (20-30 %), нерастворимого лигнина (15-20 %), альдегидов (10-20 %), карбоновых кислот (10-15 %) и углеводов (5-10 %) [28].

В табл. 3 представлен атомный состав различных сырьевых источников и топлив.

Таблица 3

Атомный состав различных сырьевых источников и топлив.

Адаптировано из [10]

Вещество	Содержание (мол. %)			Н/С	О/С	Средняя формула
	С	Н	О			
Сосна смолистая	32	48	20	1.5	0.6	$C_{1.6}H_{2.4}O$
Корм для скота	33	46	21	1.4	0.7	$C_{1.6}H_{2.2}O$
Шелуха риса	29	48	23	1.7	0.8	$C_{1.3}H_{2.1}O$
Шелуха хлопка	22	48	30	2.1	1.3	$C_{0.7}H_{2.2}O$
Целлюлоза	29	48	23	1.7	0.8	$C_{1.3}H_{2.1}O$
Гемицеллюлоза	33	48	19	1.4	0.6	$C_{1.7}H_{2.5}O$
Лигнин	40	46	14	1.2	0.3	$C_{2.9}H_{3.3}O$
Нефть	38-46	54-72	< 2	1.5-2.0	<0.03	$CH_{1.5}$
Ожиженная бионефть	40-44	49-53	7	1.1-1.3	0.1-0.3	$C_6H_{7.3}O$
Пиролизная бионефть	30-35	45-50	20	1.3-1.6	0.6-0.7	$C_{1.6}H_{2.4}O$
Бензин	33-37	63-67	< 0.01	1.7-2.0	<0.01	$CH_{1.9}$
Дизельное топливо	33-37	63-67	< 0.01	1.7-2.0	<0.01	$CH_{1.9}$
Этанол	22	67	11	3.0	0.5	C_2H_6O
Диметилэфир	22	67	11	3.0	0.5	C_2H_6O
МТБЭ	28	66	6	2.4	0.2	$C_5H_{12}O$
Метан	20	80	0	4.0	0	CH_4

Сравнение состава бионефтей с ископаемыми нефтями и синтетическими, полученными из сланцев и угля, представлены в табл. 4.

Составы различного сырья для гидродеоксигенации [11]

Характеристика	Нефть	Нефть из угля	Нефть из сланцев	Бионефти	
				Ожиженные	Пиролизные
Содержание углерода, мас. %	85.2	85.2	85.9	74.8	45.3
Содержание водорода, мас. %	12.8	9.6	11.0	8.0	7.5
Соотношение Н/С (мол.)	1.8	1.4	1.5	1.3	2.0
Содержание серы, мас. %	1.8	0.1	0.5	< 0.1	< 0.1
Содержание азота, мас. %	0.1	0.5	1.4	< 0.1	< 0.1
Содержание кислорода, мас. %	0.1	4.7	1.2	16.6	46.9

Как видно из представленных данных, основным отличием по элементному составу является содержание кислорода. В бионефтях оно может достигать до 50 % в зависимости от источника и способа получения.

Биотоплива третьего поколения получают из водорослей. Корпорации Chevron, UOP, Green Star Products, Shell, HR Biopetroleum, Live Fuels, Seambiotic, Nestle Oil, Solix Biofuels, Algenol Biofuels, Kelco, Catilin и некоторые другие продолжают исследования, связанные с использованием водорослей в качестве источника возобновляемого органического сырья для производства моторных топлив, в частности, для реактивных и дизельных двигателей. Из морских водорослей получают в 150 - 300 раз больше масла, чем из сои. По расчетам с одного гектара получается 6500 литров ежегодно [25].

Из перечисленных видов растительного сырья наиболее многообещающим источником моторных топлив являются микроводоросли [1,26]. С использованием термохимических и биохимических методов

речные и морские водоросли могут быть преобразованы в различные биотоплива (биоэтанол, биоводород и биометан), но наиболее перспективным считается производство биодизеля [27]. Морские микроводоросли – одноклеточные фотосинтетические микроорганизмы. Известно более 40000 разновидностей морских водорослей, биологи классифицируют их во множество классов, в зависимости от их пигментации, жизненного цикла и строения [28]. Три самых важных класса морских микроводорослей, с точки зрения изобилия, - диатомовые водоросли (Bacillariophyceae), зеленые морские водоросли (Chlorophyceae), и золотые морские водоросли (Chrysophyceae). Диатомовые водоросли - доминирующая форма жизни в фитопланктоне и составляют наибольшую долю биомассы земли. Приблизительная молекулярная формула микроводорослевой биомассы $CO_{0.48}H_{1.83}N_{0.11}P_{0.01}$ [27]. Различные виды водорослей содержат разную концентрацию химических соединений, пригодных для превращения в биотоплива, для некоторых из них она превышает 70% сухого веса биомассы (табл. 5).

Таблица 5

Содержание жиров и производительность различных морских и пресноводных разновидностей водорослей [29]

Разновидность водорослей	Содержание жиров (мас. %)	Производительность жиров (мг л⁻¹ д⁻¹)
Fresh water Botryococcus sp.	25.0–75.0	–
Chaetoceros muelleri	33.6	21.8
Chaetoceros calcitrans	14.6–16.4/39.8	17.6
Chlorella emersonii	25.0–63.0	10.3–50.0
Chlorella protothecoides	14.6–57.8	1214
Chlorella sorokiniana	19.0–22.0	44.7
Chlorella vulgaris	5.0–58.0	11.2–40.0
Chlorella sp.	10.0–48.0	42.1
Chlorella pyrenoidosa	2.0	–
Chlorella sp.	18.0–57.0	18.7
Chlorococum sp.	19.3	53.7
Ellipsoidion sp.	27.4	47.3

Разновидность водорослей	Содержание жиров (мас. %)	Производительность жиров (мг л ⁻¹ д ⁻¹)
<i>Haematococcus pluvialis</i>	25.0	–
<i>Scenedesmus obliquus</i>	11.0–55.0	–
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1.9–18.4	35.1
<i>Scenedesmus</i> sp.	19.6–21.1	40.8–53.9
Marine water <i>Dunaliella salina</i>	6.0–25.0	116.0
<i>Dunaliella primolecta</i>	23.1	–
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16.7–71.0	–
<i>Dunaliella</i> sp.	17.5–67.0	33.5
<i>Isochrysis galbana</i>	7.0–40.0	–
<i>Isochrysis</i> sp.	7.1–33	37.8
<i>Nannochloris</i> sp.	20.0–56.0	60.9–76.5
<i>Nannochloropsis oculata</i>	22.7–29.7	84.0–142.0
<i>Nannochloropsis</i> sp.	12.0–53.0	60.9–76.5
<i>Neochloris oleoabundans</i>	29.0–65.0	90.0–134.0
<i>Pavlova salina</i>	30.9	49.4
<i>Pavlova lutheri</i>	35.5	40.2
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	18.0–57.0	44.8
<i>Spirulina platensis</i>	4.0–16.6	–

Культивирование морских микроводорослей может быть выполнено в открытых водоемах и закрытых фотобиореакторах. Для жизнедеятельности водорослей необходима вода, свет, питательные вещества и CO₂. Поэтому в зарубежной практике нашли применение технологии, сочетающие источники выбросов CO₂ (электростанции и другие предприятия промышленности с высоким выбросом оксидов углерода) с плантациями водорослей. В настоящее время большое число исследований направлено на создание и оптимизацию различных технологий производства биодизеля из морских водорослей.

Наиболее важные преимущества биодизеля 3-го поколения [1]:

- более низкая стоимость;
- отсутствие конкуренции с пищевым сектором экономики;

- легкость переработки;
- отсутствие конкуренции за землю;
- высокая скорость роста (удвоение биомассы в 24 ч);
- высокая концентрация бионефти в водорослях (до 70%);
- при производстве биодизеля из морских микроводорослей образуется остаточная биомасса, которая может использоваться как удобрение;
- культивирование водорослей не требуют гербицидов или пестицидов;
- водоросли способны к эффективной утилизации диоксида углерода (1 кг сухой водорослевой биомассы требует приблизительно 1.8 кг из CO₂);
- терпимость к изменению условий окружающей среды.

Принципиальную схему переработки микроводорослей можно представить следующим образом (рис. 5).



Рис. 5. Этапы получения биодизеля из микроводорослей. Адаптировано из [29]

Основные этапы получения биодизеля из микроводорослей следующие:

1. выбор соответствующей разновидности водорослей для определенных условий среды (свет, температура, pH, питательная концентрация) и необходимых свойств получаемого продукта;
2. сбор урожая – микроэкраны, центрифугирование, мембранная фильтрация и т.д.;
3. сушка и измельчение;
4. получение бионефти;
5. переработка бионефти.

Бионефть получают прессованием или экстракцией (в т.ч. сверхкритической) высушенной и измельченной биомассы. Наиболее часто используемый метод – экстракция гексаном (спиртами, эфирами).

Основные компоненты биомассы водорослей – белки, углеводы и жиры (60-80 % масс.), они и являются основой для производства биотоплив. Хроматографические исследования экстракта (с использованием *n*-гексана) бионефти, полученной из водорослей, установили, что в них присутствуют *n*-алканы с числом атомов от C₁₀ до C₃₀, с максимумом в диапазоне C₁₇-C₁₉. Результаты сравнения с хроматограммой дизельной фракции показывают идентичный характер распределения *n*-парафинов (**рис. 6**).

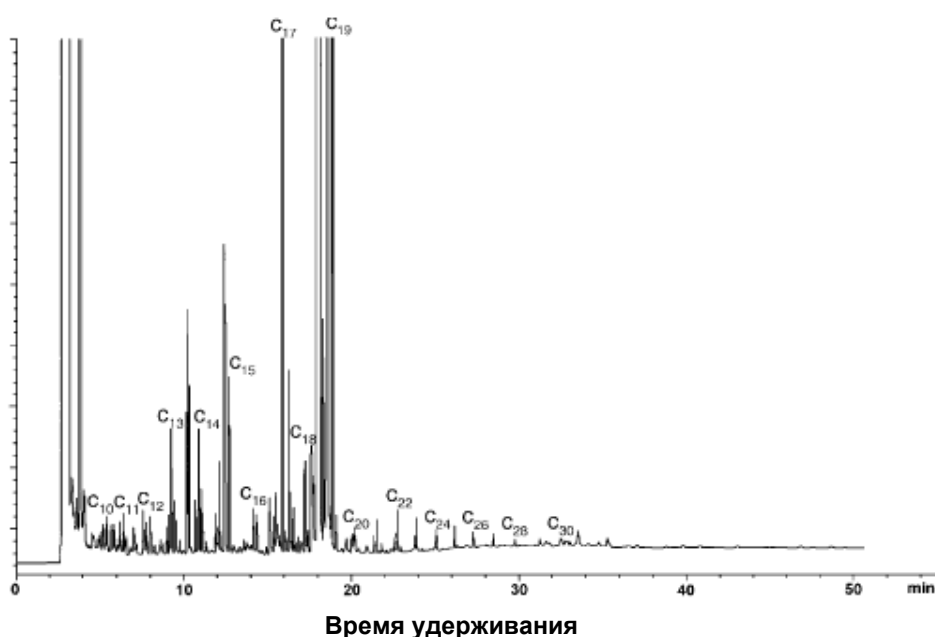


Рис. 6. Типичная хроматограмма экстракта бионефти [20]

Также сообщается [31], что некоторые группы водорослей содержат высокую концентрацию жирных полиненасыщенных кислот, ухудшающих стабильность получаемых топлив (**табл. 6**).

Таблица 6

Состав жирных кислот бионефти водорослей [31]

Жирные кислоты	Содержание, % мас.
Насыщенные	10-13
Мононенасыщенные	24-34
Полиненасыщенные	50-63
Свободные	2-4

Наибольшая концентрация в бионефти водорослей следующих кислот: олеиновой (36 %), пальмитиновой (15 %), стеариновой (11 %), линоленовой (7.4 %) [32]. Полученная экстракцией или прессованием бионефть далее может быть использована непосредственно в качестве топлива (котельного, печного и т.д.), но высокая вязкость, температуры кипения и концентрация кислорода ограничивают ее применение в качестве моторных топлив. Поэтому для производства высококачественных дизельных топлив, бионефть подвергают переэтерификации либо пиролизу.

Результаты сопоставления физико-химических свойств ископаемой нефти, бионефти древесины и водорослей, полученных «быстрым» пиролизом представлены в **табл. 7** [32].

**Сопоставление физико-химических свойств нефти и бионефти,
полученной из древесины и водорослей**

Свойства	Бионефть из древесины	Бионефть из водорослей	Ископаемая нефть
Содержание, мас. %:			
С	56,4	61,5	83 – 87
Н	6,2	8,5	10 – 14
О	37,3	20,2	0,05 – 1,5
N	0,1	9,8	0,01 – 0,7
S	-	-	0,05 – 5,0
Плотность, г/см ³	1,2	1,16	0,75 – 1,0
Теплота сгорания, МДж/кг	21	29	42
Стабильность	Не стабильна	Промежуточное положение между бионефтью из древесины и природной нефтью	-

Таким образом, биомасса, полученная из водорослей, обладает рядом преимуществ в сравнении с бионефтью, полученной из древесины (более высокая теплота сгорания, более низкое содержание кислорода), но по некоторым показателям уступает ископаемой нефти (более низкая теплота сгорания, высокая концентрация азота и кислорода).

Наиболее распространенным способом получения биодизеля из бионефти является взаимодействие растительного масла и спирта с образованием сложных эфиров жирных кислот и глицерина. Реакции переэтерификации могут быть осуществлены на гомогенных (щелочь, кислоты) и гетерогенных катализаторах, а также с помощью ферментов [18,33]. В ряде работ отмечается успешное осуществление реакции в сверхкритической области, а также с использованием микроволнового излучения и ультразвука [34]. Свойства метиловых эфиров жирных кислот различного происхождения, с точки зрения компонента дизельного топлива, охарактеризованы в работе [35].



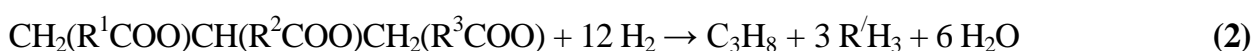
где $\text{R}' = \text{R}^1, \text{R}^2$ или R^3

Me – алкильный фрагмент (метил, этил и т.д.).

Очевидны и недостатки получения биодизеля переэтерификацией триглицеридов, из них наиболее важными, на наш взгляд, являются:

1. Необходимость использования спиртов (метанола, этанола и т.д.).
2. Высокое содержание кислорода в конечном продукте.
3. Низкая растворимость в нефтяных моторных топливах.
4. Образование побочного продукта (содержание глицерина в продуктах около 10% масс.), что требует технологии его утилизации.
5. Отсутствие активных гетерогенных катализаторов (основные промышленные катализаторы переэтерификации – щелочные, которые в присутствии жирных кислот и воды омыляются, требуют нейтрализации, а получающиеся в результате соли ухудшают удаление глицерина [2]).
6. Требуется введение новых производственных мощностей и разработки инфраструктур распределения, что, безусловно, повышает себестоимость получаемого биотоплива [3,36].

Наиболее интересной и перспективной технологией получения биодизеля является полное гидрирование бионефти [2]. В результате образуется продукт с высокой концентрацией алканов ряда $\text{C}_{14}\text{-C}_{19}$, для которых характерно высокое цетановое число. Алканы $\text{C}_{14}\text{-C}_{19}$ биологического происхождения можно получать как гидрокрекингом триглицеридов жирных кислот [37], так и деоксигенацией биодизеля [38].



Получаемый продукт R/H_2 называют также возобновляемым дизельным топливом.

Схема получения моторных топлив (бензина и дизельного топлива) способом полного гидрирования (гидродеоксигенацией (HDO)) различных форм биомассы представлена на **рис. 7**.

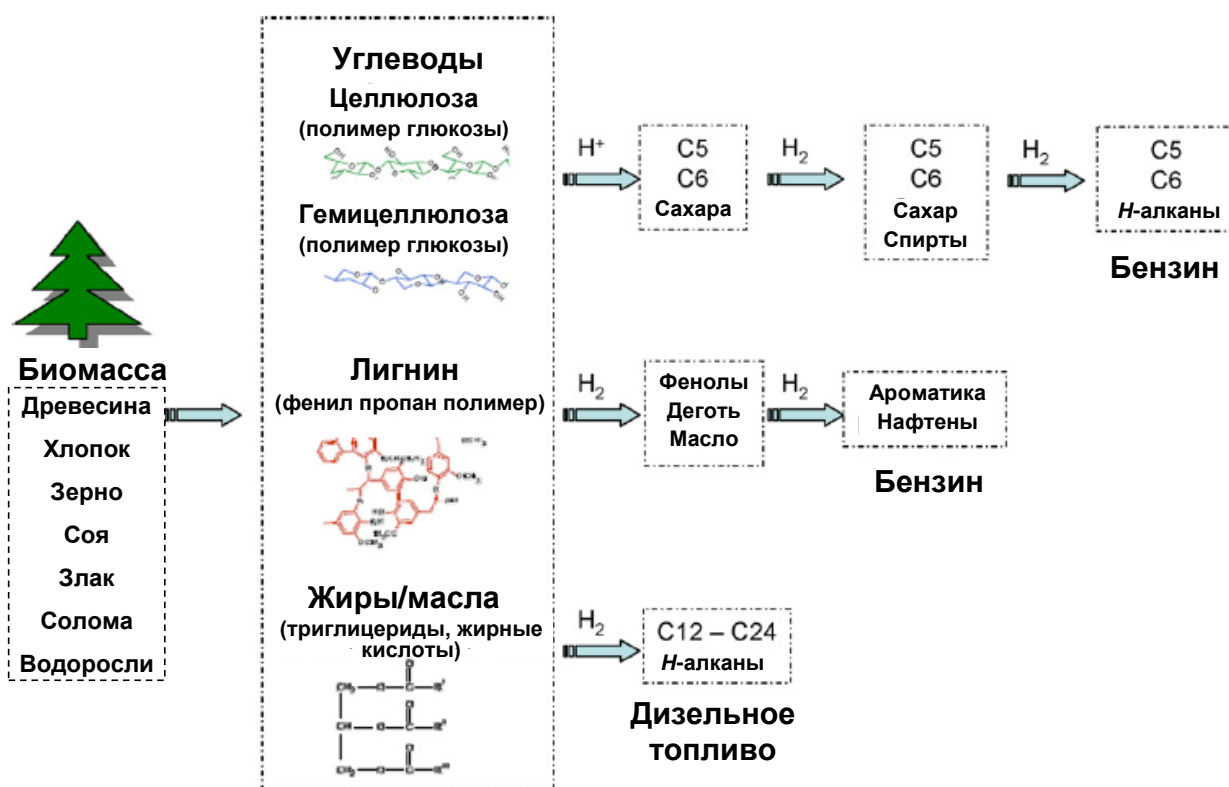


Рис. 7. Гидродеоксигенация основных составляющих биомассы возобновляемых углеводородов топлив. *Адаптировано из [10]*

Универсальность способа гидродеоксигенации различных компонентов, получаемых из биомассы, обеспечивает гибкость производства моторных топлив. Необходимо отметить, что в последнее время все больший интерес представляет интеграция процессов переработки биомассы и переработки нефтяного сырья на НПЗ [38,39].

В этом случае процесс гидроочистки (или гидрокрекинга) нефтяных фракций (дизельных фракций или вакуумного газойля), протекающий в присутствии сульфидных катализаторов гидроочистки трансформируется.

Бионефть или продукты ее переработки содержат большое количество кислородсодержащих соединений (**рис. 8**).

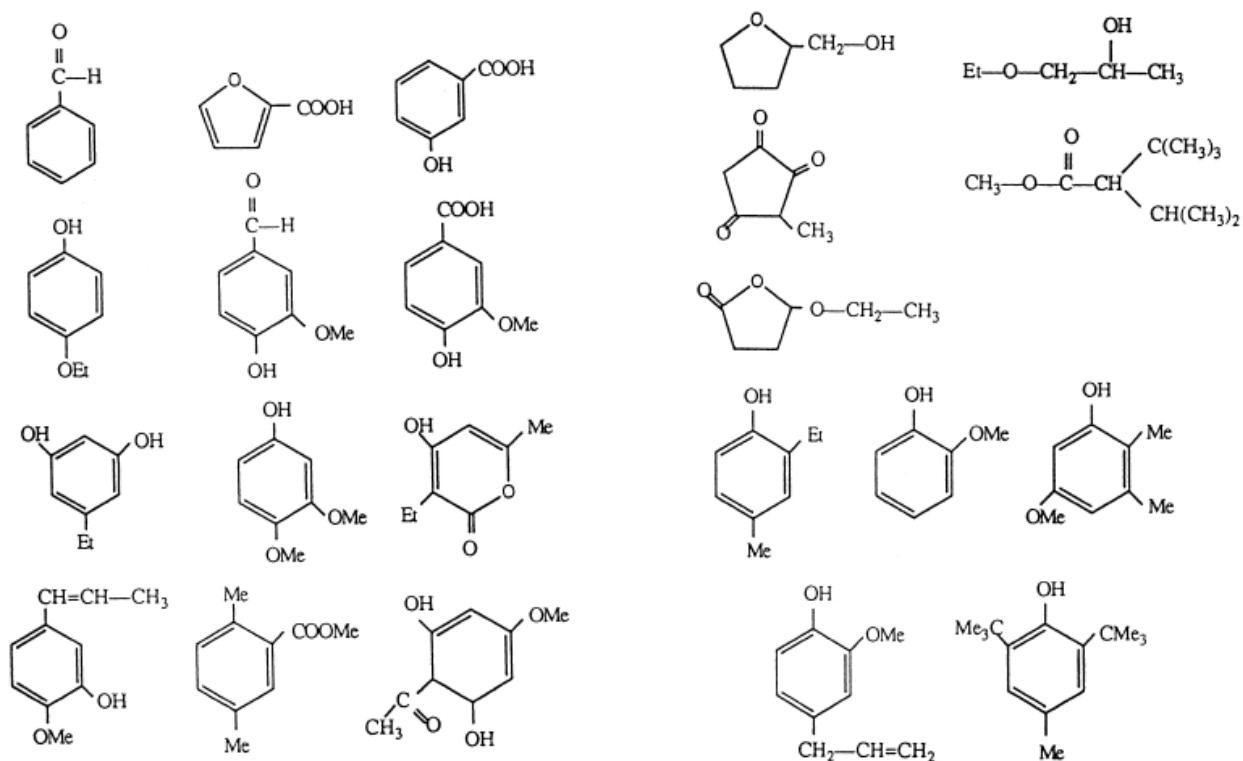


Рис. 8. Типичные структуры кислородсодержащих соединений в бионефтях, полученных методом пиролиза [40]

Показано, что в условиях гидроочистки реакционная способность кислородсодержащих уменьшается в ряду (**рис. 9**):

Олефины > альдегиды > эфиры и спирты > фенолы > дибензофуран

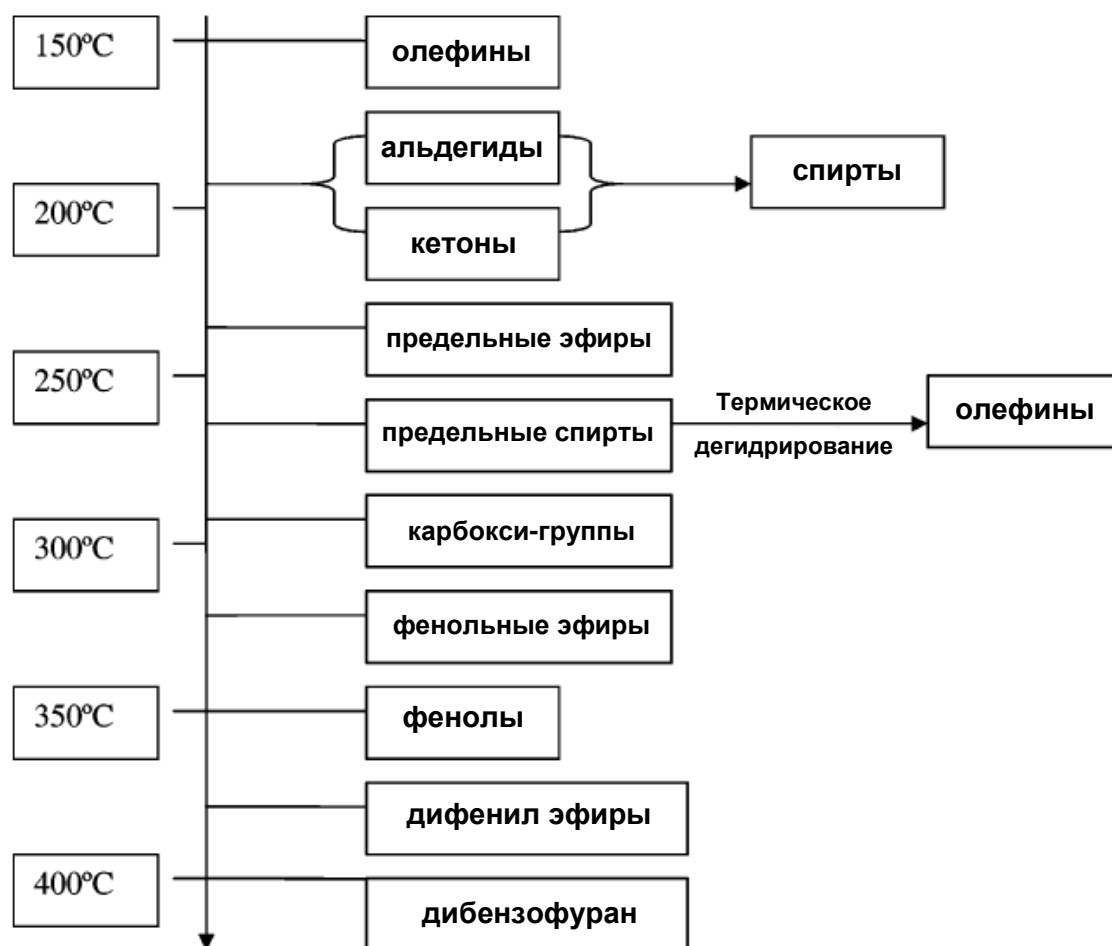


Рис. 9. Шкала реакционной активности оксигенатных групп в условия гидроочистки. *Адаптировано из [39]*

При этом энергия диссоциации связи O-C для различных структур могут значительно отличаться (табл. 8).

Таблица 8

Энергии диссоциации связей O-C

Химическая связь	Энергия диссоциации, кДж/моль
RO-R	339
R-OH	385
RO-Ar	422
Ar-OH	468

Недавно голладскими учеными [41] опубликована работа, посвященная исследованию HDO моноароматических соединений, моделирующих лигнин, в присутствии CoMo/Al₂O₃ катализатора при 300 °C и 5.0 МПа.

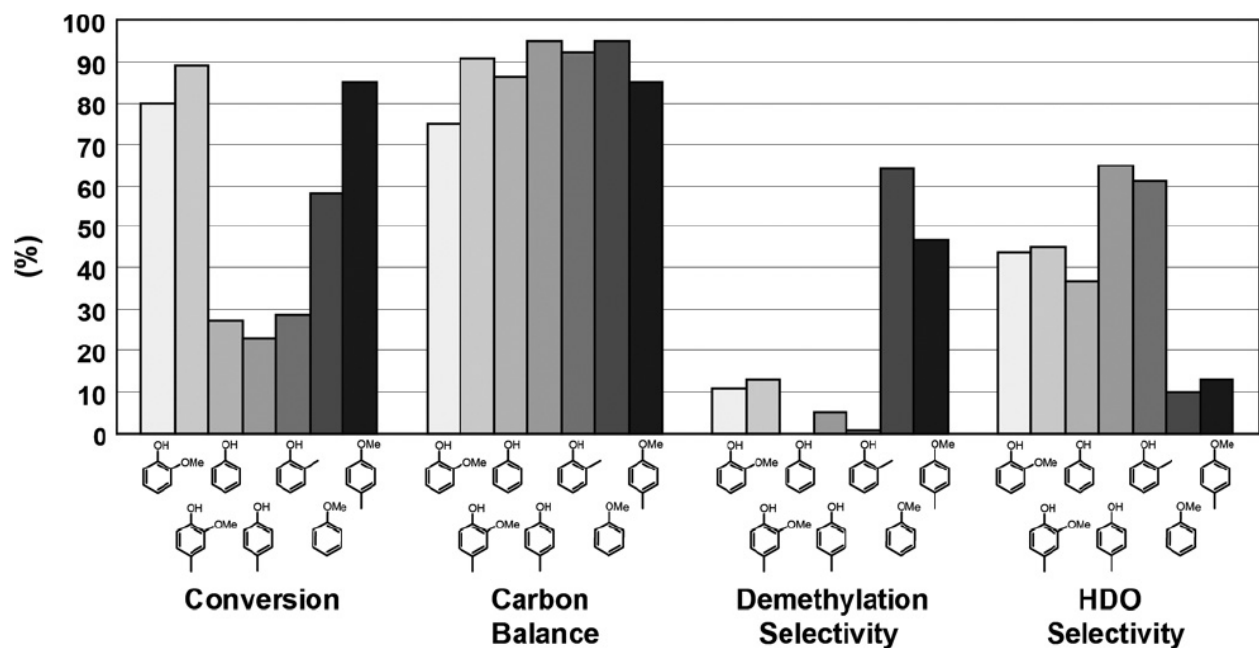


Рис. 10. Конверсии, материальный баланс по углероду и селективности катализатора при ГДО O-содержащих соединений

Гидроочистка бионефти в присутствии промышленных катализаторов позволяет значительно изменить ее свойства (табл. 9).

Таблица 9

Свойства бионефти и продукта ее гидроочистки (гидрогенизата).

Адаптировано из [42]

Характеристика	Исходная бионефть	Гидрогенизат
Плотность, г/см ³	1.12	0.93
Содержание, мас. %		
углерода	60.4	87.7
водорода	6.9	8.9
кислорода	41.8	3.0
азота	0.9	0.4
Теплота сгорания, МДж/кг	21.3	41.4
Растворимость в метаноле, мас. %	99	-
Растворимость в толуоле, мас. %	небольшая	100

Содержание кислорода снижается на порядок с 41.8 до 3 %, при этом уменьшается также содержание азота, плотность, увеличивается содержание углерода и водорода (за счет значительного снижения кислорода).

Увеличение глубины реакций HDO приводит к значительным изменениям физико-химических свойств получаемых продуктов. Скорость реакций и селективность превращений зависят от типа применяемых катализаторов.

ПЕРСПЕКТИВЫ БИОТОПЛИВА

Каковы перспективы использования биотоплива? Если еще не так давно они были довольно радужными, то с началом массового производства биодизеля и биоэтанола возникли социальные, экономические и даже экологические проблемы. Основные из них — рост цен на продовольствие; истощение почв энергетическими культурами; вырубка лесов с целью создания новых посевных площадей для «топливных» культур, и, как следствие, изменение климата; продвижение генномодифицированных культур как сырья для биотоплива.

Все сказанное относится, главным образом, к биотопливам первого поколения. Производство топлива второго поколения еще не набрало достаточных промышленных масштабов и поэтому судить о возможных рисках еще рано. В любом случае ясно, что человечество не перейдет в мировом масштабе на биотопливо, а его доля в общей структуре потребления вряд ли превысит 5%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ahmad A.L., Mat Yasin N.H., Derek C.J.C., Lim J.K., Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 584–593.
2. Perego C., Bosetti A. Biomass to fuels: The role of zeolite and mesoporous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*. 144 (1-3) (2011) 28-39.
3. Мамедова Т.А., Андриющенко Н.К., Аскерова Э.Н., Получение дизельных топлив нового поколения гидроочисткой смеси нефтяного и растительного сырья, *ХТТМ №3* (2010) 8-11.
4. Holmgren J., Gosling C., Marinangell G., Новые разработки в области возобновляемых топлив, *Нефтегазовые технологии №1* (2006) 78-82.
5. Helwani Z., Othman M.R., Aziz N., Fernando W.J.N., Kim J., Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1502–1514.
6. Lappas A.A., Bezergianni S., Vasalos I.A., Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes, *Catal. Today* 145 (2009) 55 – 62.
7. Demirbas A., Competitive liquid biofuels from biomass, *Applied Energy* 88 (2011) 17–28.
8. Bui V.N., Toussaint G., Laurenti D., Mirodatos C., Geantet Ch., Co-processing of pyrolysis bio oils and gas oil for new generation of bio-fuels: Hydrodeoxygenation of guaiacol and SRGO mixed feed, *Catalysis Today* 143 (2009) 172–178.
9. Fogassy G., Thegarid N., Toussaint G., van Veen A., Schuurman Y., Mirodatos C., Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 476–485.
10. Choudhary T.V., Phillips C.B., Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 1–12.

11. Furimsky E., Catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147–190.
12. Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенации биодизеля, *Кинетика и катализ* 51 №5 (2010) 728-733.
13. Vuoril A., Helenius A., B-Son Bredenberg J., Influence of sulphur level on hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis* 52 №1 (1989) 41-56.
14. Huber G.W., O'Connor, Corma A., Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures, *Applied Catalysis A: General* 329 (2007) 120 – 129.
15. Donnis B., Egeberg R.G., Blom P., Hydroprocessing of bio-oils and oxygenates to hydrocarbons. Understanding the reaction routes, *Top. Catal* 52 (2009) 229.
16. Fatih M., Demirbas A., Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review, *Applied Energy* 86 (2009) 151–161.
17. Макейрас Р., Ривьеро Д., Канцелла М., Разработка и моделирование процесса производства биодизеля из подсолнечного масла, *ХТТМ* 3 (2010) 13 – 15.
18. Munson J.V., Hertz P.B., Dalai A.K., *SAE Techn. Pap. Ser.* 1999. 01.3590. P. 1-10.
19. George W. Huber, Sara Iborra, and Avelino Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4044-4098.
20. Nouredini H., Zhu D., Kinetics of transesterification of soybean oil, *J. Am. Oil. Chem Soc* 74 №11 (1997) 1457-1463.
21. Darnoko D., Cheryan M., Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor, *J. Am. Oil. Chem Soc.* 77 (2000) 1263-1267.
22. Kusdiana D., Saka S., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 80 (2001) 693–698.

23. Fan X., Wang X., Chen F. J., *Green Energy* 7 (2010) 117-127.
24. Ксиаоху Ф., Бартон Р., Аустик Г., Получение биодизеля из рыбьего жира, ХТТМ. 2010. №5. С. 3-7.
25. Pfromm P.H., Amanor-Boadu V., Nelson R., Sustainability of algae derived biodiesel: a mass balance approach, *Bioresource Technology* 102 (2011) 1185–1193.
26. Demirbas A., Biofuels securing the planet's future energy needs, *Energy Conversion and Management* 50 (2009) 2239–2249.
27. Demirbas A., Use of algae as biofuels sources, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 2738–2749.
28. Naik S.N., Goud Vaibhav V., Prasant K., Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review, *Dalai Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 578–597.
29. Mata T.M., Martins A.A, Caetano N.S., Microalgae for biodiesel production and other applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 217–232.
- A. Keskin, Usage of methyl ester of tall oil fatty acids and resinic acids as alternative diesel fuel, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 2863–2868.
30. Demirbas A, Fatih Demirbas M., Importance of algae oil as a source of biodiesel, *Energy Conversion and Management* 52 (2011) 163–170.
31. Miaoa X., Wu Q., Yang C., Fast pyrolysis of microalgae to produce. Renewable fuels, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 71 (2004) 855–863.
32. Bunyakiat K., Makmee S., Sawangkeaw R., Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol, *Energy Fuels* 20 (2006) 812-817.
33. Andrade J.E., Pe´rez A., Sebastian P.J., Eapen D., A review of bio-diesel production processes, *Biomass and bioenergy* 35 (2011) 1008-1020.

34. Meher L.C., Sagar D.V., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 10 (2006) 248 – 268.
35. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения, *Рос. хим. ж.* XLVII (2003) 4-11.
36. Di Serio M. Tesser R., Pengmei P., *Energy Fuels* 22 (2008) 207-209.
37. Дундич В.О., Хромова С.А., Ермаков Д.Ю., Исследование никелевых катализаторов реакции гидродеоксигенации биодизеля, *Кинетика и катализ* 51 № 5 (2010) 728-734.
38. D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 1792-1815.
39. Maggi R., Delmon B., Characterization of bio-oils produced by pyrolysis, *Adv. In Thermoch. Biomass Conversion*, 2 (1992) 1086.
40. Anna L. Jongerius, Robin Jastrzebski, Pieter C.A. Bruijninx, Bert M. Weckhuysen, CoMo sulfide-catalyzed hydrodeoxygenation of lignin model compounds: An extended reaction network for the conversion of monomeric and dimeric substrates *Journal of Catalysis* 285 (2012) 315–323.
41. Zhang S.P., Yan Y.J., Li T.C., Ren Z.W., Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass, *Bioresour. Technol*, 96 (2005) 545.