

О жидкомоторном топливе из древесины.

Игорь Манченков, Руслан Шарипов

К докладу на заседании Zoom-клуба ФОПФ-1977 Андрея Голова от 01.08.2021.

Различные способы производства жидкомоторного топлива из твёрдых видов топлив известны. Некоторые из них даже были реализованы в промышленных масштабах. По данным из [Википедии](#) немцы во время Второй мировой войны имели мощности по производству моторного топлива из угля и производили

4,2 миллионов тонн в год по процессу Бергиуса,

1,5 миллионов тонн в год по процессу Фишера—Тропша.

Процесс Бергиуса основан на реакции $n C + m H_2 = C_n H_{2m}$. Он проводится при температурах 460-485°C и давлениях 200-700 атмосфер.

Процесс Фишера-Тропша начинается с получения синтез-газа по реакции $C + H_2O = CO + H_2$. Далее углеводороды получают по реакции $n CO + (n+m) H_2 = C_n H_{2m} + n H_2O$. Реакция протекает при температурах 190-240°C либо 320-350°C с применением катализаторов Co или Fe и при давлениях 1-30 атмосфер.

После войны производство моторных топлив из угля было свёрнуто по причине неконкурентоспособности по сравнению с дешёвой ископаемой нефтью.

1. Отличие древесины от угля.

Древесина состоит в основном из целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Плюсом этих веществ по сравнению с углем, является наличие в их составе водорода. Минус состоит в том, что в их составе имеется кислород. Минус также состоит в том, что эти вещества являются полимерами. Для производства моторных топлив из них требуется провести

1. деоксигенацию,
2. деполимеризацию.

2. Восстановительный пиролиз.

Деполимеризация древесины происходит при её высокотемпературном разложении, этот процесс называется пиролизом. Если пиролиз сопровождать деоксигенацией, то будет происходить восстановление углерода в составе древесины. Поэтому такой процесс можно назвать восстановительным пиролизом. Термин **восстановительный пиролиз** можно считать предварительным названием для процесса, который надо разработать и запустить в производство. Если процесс получится низкотемпературным, приставку «**пиро**» можно будет заменить какой-нибудь другой.

3. Выбор восстанавливающих реагентов.

Процесс деоксигенации (восстановления) древесины требует восстанавливающих реагентов — восстановителей. Восстановители бывают твердыми, жидкими и газообразными. Твёрдые сразу исключаются, поскольку организовать хороший контакт твердой древесины 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 обычный (не восстановительный) пиролиз древесины, который качественных жидких топлив не даёт. По перечисленным причинам рассмотрим газообразные восстановители.

4. Восстановление монооксидом углерода.

Наиболее известными газообразными восстановителями являются монооксид углерода CO (угарный газ) и водород H₂. Восстановление древесины монооксидом углерода можно записать в форме реакции $C_mH_nO_q + q CO = C_mH_n + q CO_2$. Плюс этой реакции в том, что монооксид углерода можно получать из той же древесины при её сжигании с ограниченным доступом кислорода. Но есть и минусы. Главный из них — диспропорционирование монооксида углерода: $2 CO = C + CO_2$. Эта реакция равновесная. При температурах ниже 400°C равновесие смещено вправо. Поэтому будет образовываться много сажи и мало CO. Для восстановления древесины монооксидом углерода процесс должен быть неравновесным. Горячий CO должен подаваться к холодной древесине, должен успевать прореагировать с ней и при этом не успевать её нагреть, иначе произойдёт простой пиролиз древесины.

5. Восстановление водородом.

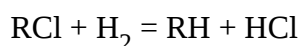
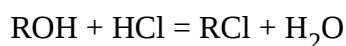
Влажность древесины, используемой для производства CO, а также наличие воды в составе углеводов древесины приведёт к появлению H₂ в газовой смеси. В частности по реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$. Это является минусом с точки зрения восстановления монооксидом углерода. Однако это становится плюсом, если рассматривать восстановление древесины водородом: $C_mH_nO_q + q H_2 = C_mH_n + q H_2O$. Главная проблема этой реакции — низкая активность водорода как восстановителя. Она зависит от температуры. При температурах ниже 800°C водород менее активен, чем CO. При температурах выше 800°C водород становится более активным. Наш целевой диапазон температур не выше 450°C. Для активации водорода при таких температурах требуется катализатор.

6. Выбор катализатора.

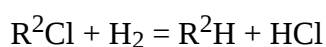
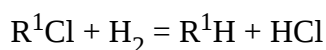
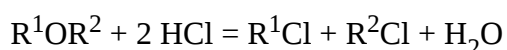
Катализаторами в нефтехимии обычно выступают металлы или их оксиды. Применительно к древесине они не подходят, поскольку сложно организовать контакт твёрдого катализатора с твёрдой древесиной. Водород является газом. Поэтому для его активации нужен катализатор, который тоже был бы газом.

7. Галогеноводороды как катализаторы деоксигенации древесины.

Галогеноводороды — это HF, HCl, HBr, HI. Из них самый дешёвый — это хлороводород HCl. Катализ деоксигенации древесины водородом при помощи HCl основан на следующих предполагаемых реакциях:



или



8. Основания для предполагаемых реакций.

Химия — это пока что в основном экспериментальная наука. Поэтому основания для написанных реакций следует искать в похожих реакциях и описании условий, при которых

эти похожие реакции протекают. Первую из написанных реакций, то есть замену гидроксила на галоген можно найти по ссылке: [Взаимодействие спиртов с галогеноводородами](#). Вторую, четвёртую и пятую из написанных реакций можно увидеть по ссылке: [Восстановление галогеналканов](#).

Целлюлоза и гемицеллюлозы в составе древесины — это природные полимеры, сформированные за счёт гликозидных (кислородных связей). Лигнин тоже формируется за счёт подобных кислородных мостиков. Третья из написанных реакций означает, что кислородные связки разрушаются хлороводородом. Косвенное подтверждение возможности такой реакции можно найти в книге: З. А. Роговин, Химия целлюлозы, изд-во Химия, Москва, 1972. Там на странице 179 можно найти следующий текст.

При взаимодействии целлюлозы с сухим хлористым водородом образуется глюкозилхлорид, омыление которого небольшим количеством влаги, находящейся в препарате, даёт 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 идёт при нормальном давлении. Безводный фтористый водород растворяет целлюлозу за несколько секунд; получается бесцветная прозрачная жидкость, из которой добавлением эфира при тщательном предохранении от доступа влаги удаётся 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 даёт третью.

Совместное протекание реакций $R^1OR^2 + HCl = R^1Cl + R^2OH$ и $R^1Cl + H_2O = R^1OH + HCl$ описано в работе G. E. Ho, 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.

9. Диоксиновые риски.

Применение хлорорганических соединений в технологических процессах с нагревом обычно связывают с риском образования диоксинов. Даже ничтожные количества этих веществ считаются серьёзными 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

10. Поиск инвесторов.

Авторы данного текста ищут венчурных инвесторов для проведения экспериментов и организации производства на основе предлагаемого процесса восстановительного пиролиза древесины. Вместо древесины может использоваться любая другая подсушенная биомасса, измельчённая до размеров древесной щепы.