

Оценка теплотворной способности органических компонентов биотоплива

А. С. Холманский, В. Г. Чирков, Ю. А. Кожевников,
(Экология промышленного производства. (2016). №1)

Исследована зависимость энергетической ценности основных органических компонентов, входящих в состав различных биотоплив. На основе анализа химической активности кислорода эфирной, карбонильной и гидроксильной групп предложена модифицированная эмпирическая формула оценки теплотворной способности углеродсодержащих веществ, в частности компонентов биомассы микроводорослей, по их элементному составу. Данный подход позволяет производить оценку энергетического потенциала различных видов биомассы содержащих значительную долю кислорода, путем экстраполяции величин теплотворной способности соединений, моделирующих их химический состав.

Ключевые слова: растительная биомасса, микроводоросли, биотопливо, химическая связь, химическая структура, теплотворная способность, эмпирическая оценка.

Evaluation of the calorific value of biofuels' organic components

A. S. Kholmansky, V. G. Chirkov, Yu. A. Kohzevnikov

Dependence of calorific value for major organic components found in various biofuels has been studied. Chemical activity of oxygen within ether, carbonyl and hydroxyl groups has been analyzed to propose a modified empiric formula for estimation of calorific values of carboniferous compounds, particularly microalgae biomass components, based on their ultimate composition. This approach makes it possible to evaluate the energy potential of various types of biomass containing substantial share of oxygen by extrapolating calorific values of chemical compounds used for modeling their chemical composition.

Keywords: plant biomass, microalgae, biofuels, chemical bond, chemical structure, calorific value, empiric estimation.

Эффективность применения биотоплива из различных видов органического сырья определяется его теплотворной способностью в совокупности с экономическими и экологическими характеристиками технологий его производства [1]. В качестве сырья используют как первичную (растительную) биомассу, так и отходы бытового сектора, сельскохозяйственного производства, лесозаготовки, деревообработки и т. п. Предельные значения технологических параметров, лимитирующих эффективность того или иного метода конверсии органического материала в биотопливо, во многом, определяются механизмами первичных реакций расщепления компонентов в составе биомассы при воздействии внешних факторов. Удобным и достаточно универсальным методом исследования процессов деструкции биомассы является метод быстрого пиролиза [2], который можно считать аналогом широко применяемых для этих целей методов импульсного фотолиза и гамма-

радиолиза. Оценка энергетической ценности биотоплива, получаемого из различных видов сырья должна предшествовать разработкам технологий ее утилизации. Это особенно актуально для биомассы примитивных форм фотосинтезирующих организмов, допускающих целенаправленное управление их химическим составом. К ним, прежде всего, следует отнести микроводоросли (МВ) [3, 4]. В отличие от других видов растений, используемых для производства биотоплива (бамбук, кукуруза, сахарный тростник, свекла), микроводоросли позволяют путем изменения совокупности значений внешних параметров (температура и состав водной среды, режим освещения и т. п.) в широких пределах варьировать их компонентный и элементный состав, тем самым повышая технико-экономическую и экологическую эффективность производства и применения биотоплив.

В связи с этим актуальной задачей производства возобновляемой биомассы МВ является разработка метода оценки ее потенциальных возможностей как энергоносителя. Исходными данными в данном методе служит информация об элементном составе сырья. При этом данные по химической структуре компонентов не требуется. Апробировать метод можно на примере химических соединений и входящих в их состав элементах, для которых тепловые эффекты реакции горения определены экспериментально. В настоящей работе за основу метода прогнозирования энергетической ценности биотоплива сложного состава были приняты приближенные эмпирические соотношения [5]. Для обоснования достоверности метода было проведено сравнение расчетных и экспериментальных величин теплового эффекта для широкого спектра органических веществ ископаемого и природного происхождения.

В отличие от нефти и природного газа, растительное сырье содержит значительное количество кислорода, что снижает его теплотворную способность и вызывает определенные технологические проблемы при его переработке в биотоплива. Адекватную формулу, учитывающую снижение удельной теплотворной способности (Q) топлива из-за присутствия в нем кислорода, предложил Д. И. Менделеев [6]:

$$Q_m = q_c [C] + q_H [H] + q_s [S] - \alpha [O], \text{ МДж/кг.} \quad (1)$$

В формуле (1) $[C]$, $[H]$, $[S]$, $[O]$ – массовые доли углерода, водорода, серы и кислорода. Величины тепловых эффектов горения (q_i) элементов С, Н, S равны (в МДж/кг): $q_c = 34$, $q_H = 126$ и $q_s = \sim 11$. Величину коэффициента $\alpha \sim 10,9$ МДж/кг Менделеев подобрал, используя экспериментальные значения Q для процессов окисления углерода, водорода, клетчатки, каменных углей и нефтепродуктов. Формула (1) дает, так называемую, высшую теплотворную способность углеводородного топлива, которая включает тепловую энергию

молекул воды, образующихся в процессе окисления водорода и входящих в состав газообразных продуктов горения. Эта энергия, в общем случае, может быть утилизирована на практике, в частности, в двигателе внутреннего сгорания.

Если в топливе присутствует связанная и/или свободная (объемная) вода, то часть энергии, выделяющейся при горении, уйдет на разрыв водородных связей с последующим испарением молекул воды. Так называемая, низшая теплотворная способность (Q_H) учитывает потери энергии, связанные с образованием, нагревом и испарением воды для случая, когда в тепловой установке утилизация этих потерь не предусмотрена. В российской инженерной практике принято проводить расчеты на основе именно низшей теплоты сгорания [7]:

$$Q_H = Q_B - 24,4 \frac{M_{H_2O}}{2M_H} [H] - 24,4[W], \quad (2)$$

где 24,4 МДж/кг – энергия парообразования воды при 25 °С;

M_{H_2O} и M_{H_2} – молекулярная масса воды и водорода, соответственно;

W – массовая доля свободной воды.

Вкладом азота (N) обычно пренебрегают, считая его негорючим газом. При высоком содержании азота массовая доля горючих элементов и, соответственно, величина Q , будут уменьшаться.

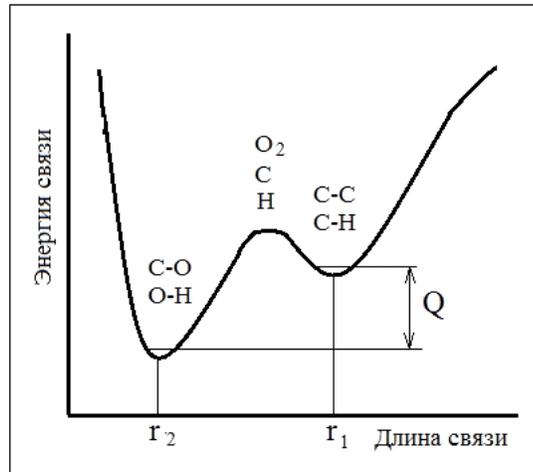
Тепловой эффект (Q) представляет собой разницу суммарных энергий связей в продуктах горения (CO_2 и H_2O) и исходном сырье (таблица 1, рис 1). Условно процесс горения можно представить как перегруппировку связей элементов соединений в избытке кислорода.

Таблица 1

Энергии характерных химических связей

№	Связь	Соединения	Энергия (кДж/моль) [8]
1	C-H	Алканы, алкены	410-418
2	C-C	Алканы	336
3	C=C	Алкены	588
4	C-O	Спирты, эфиры	336
5	C=O	CO_2	800
6	O-H	Спирты, вода	424-483

Для анализа влияния кислорода на калорийность углеводородного топлива будем считать, что при окислении органического вещества разрыва связей кислорода с углеродом в группах C-O-C и C=O, а также с водородом в гидроксиде OH, не происходит. В этом допущении, группы первого типа образуют монооксид углерода CO, которая затем окисляется до CO₂ с тепловым эффектом около 10 МДж/кг.



r_1, r_2 – усредненная длина связи в молекуле углеводорода (C_xH_y) и в продуктах горения (H₂O и CO₂); Q – тепловой эффект

Рис 1. Схема изменения потенциальной энергии в процессе горения углеводорода.

Гидроксил быстро присоединяет свободный протон или отрывает его от углерода, превращаясь в молекулу H₂O. Исходя из близости значений энергии связи водорода в гидроксиде (таблица 1) и в молекуле воды (~480 кДж/моль), тепловой эффект реакции OH+H можно принять равным $q_H/2$ [9]. Зная массовую долю кислорода, стехиометрически связанного с углеродом ([O_C]) и водородом ([O_H]), можно рассчитать массовые доли углерода [C_O] и водорода [H_O], которые кислород и гидроксил выводят из реакции горения:

$$C_o = \frac{M_c}{M_o} [O_c] \quad \text{и} \quad H_o = \frac{2M_H}{M_o} [O_H] \quad (3)$$

где M_c , M_o и M_{H_2} – молекулярная масса атомов углерода, кислорода и молекулы воды, соответственно. При этом $[O] = [O_c] + [O_H]$.

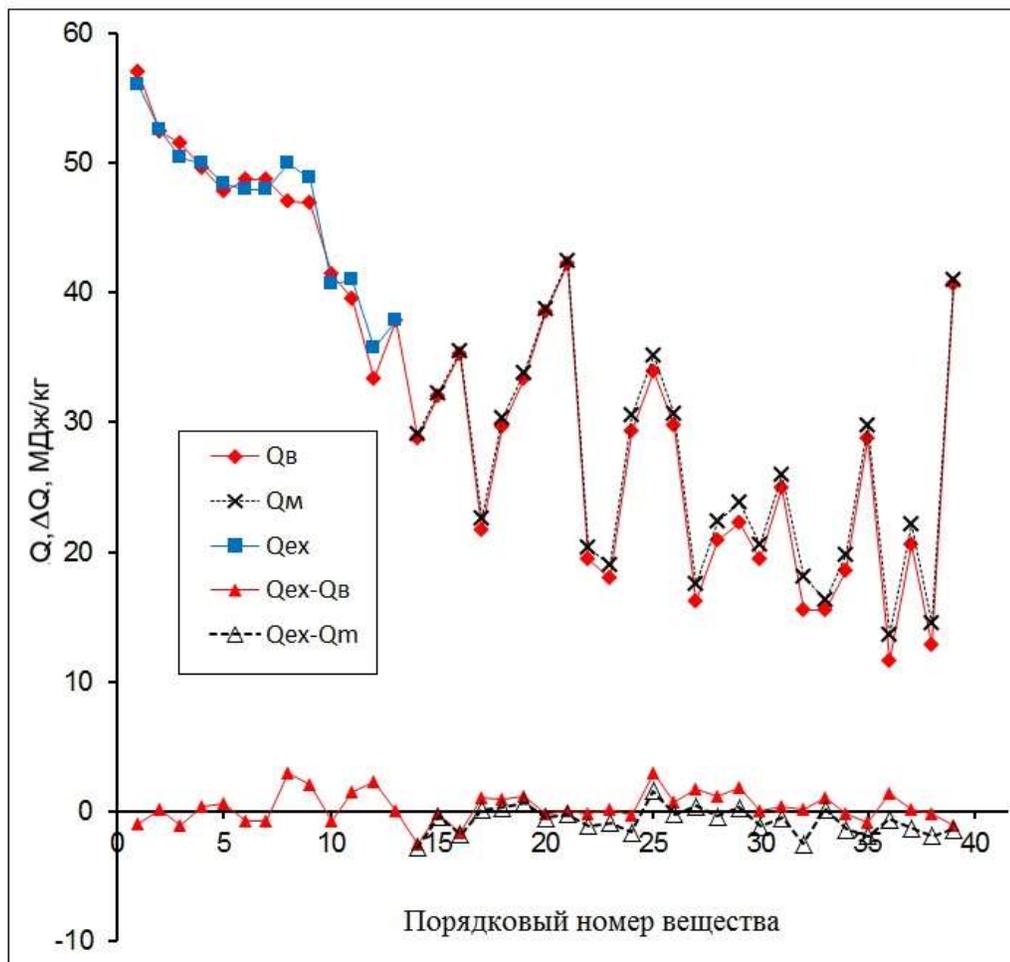
Тепловые эффекты от сгорания углерода и водорода в составе кислородсодержащего топлива с учетом тепловых эффектов реакций CO+O₂ и OH+H оцениваются по формулам:

$$Q_c = q_c \left([C] - \frac{M_c}{M_o} [O_c] \right) + q_{c-o} [O_c] = 34[C] - 15,5[O_c], \quad (4)$$

$$Q_H = q_H \left([H] - \frac{2M_H}{M_O} [O_H] \right) + \frac{q_H}{2} [O_H] = 126([H] - 0,1[O_H]). \quad (5)$$

Таким образом, можно получить модифицированную формулу (1) в виде:

$$Q_e = 34C - 15,5[O_C] + 126([H] - 0,1[O_H]) + 11[S], \text{ МДж/кг}. \quad (6)$$



Q_e, Q_e – значения, определенные по формулам (1) и (6), соответственно; Q_{ex} – экспериментальные значения.

Рис 2. Теплотворная способность веществ из таблицы 2

Таблица 2

Элементный состав и высшая удельная теплота сгорания веществ

№	Соединение	Формула	[H]	[C]	[O]		Q_v	Q_{ex}	Q_m
					[O _H]	[O _C]			
							МДж/кг		

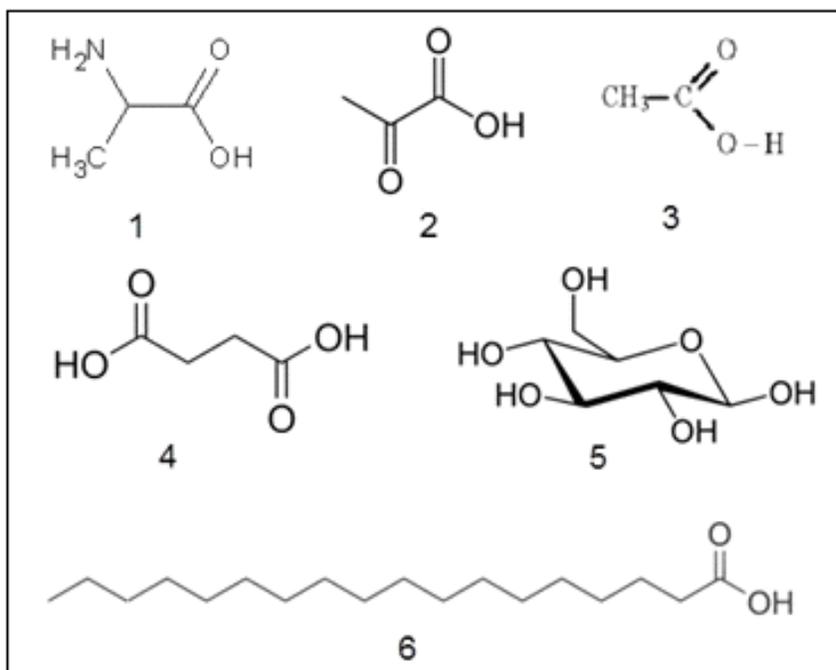
1	Метан	CH ₄	0,25	0,75			57,0	56	
2	Этан	C ₂ H ₆	0,2	0,8			52,4	52,5	
3	Пропан	C ₃ H ₈	0,19	0,81			51,5	50,4	
4	Бутан	C ₄ H ₁₀	0,17	0,83			49,6	50	
5	Пентан	C ₅ H ₁₂	0,15	0,85			47,8	48,4	
6	Гексан	C ₆ H ₁₄	0,16	0,84			48,7	48	
7	Октан	C ₈ H ₁₈	0,16	0,84			48,7	48	
8	Этилен	C ₂ H ₄	0,14	0,86			47	50	
9	Пропилен	C ₃ H ₆	0,14	0,86			46,9	48,9	
9	Бензол	C ₆ H ₆	0,08	0,92			41,4	40,6	
10	Толуол	C ₇ H ₈	0,09	0,91			39,5	41	
11	Пиридин	C ₅ H ₅ N	0,06	0,76			33,4	35,7	
12	Бутиламин	C ₄ H ₁₁ N	0,15	0,66			37,9	37,9	
13	Аминопропанол	C ₃ H ₉ ON	0,12	0,48	0,21		28,8	26,3	29,1
14	Фенол	C ₆ H ₆ O	0,064	0,766	0,17		32,0	31,8	32,2
15	Диметилфенол	C ₈ H ₁₀ O	0,08	0,79	0,13		35,3	33,7	35,5
16	Метанол	CH ₃ OH	0,12	0,38	0,5		21,7	22,7	22,6
17	Этанол	C ₂ H ₅ OH	0,13	0,52	0,35		29,7	30,6	30,3
18	Пропанол	C ₃ H ₇ OH	0,13	0,6	0,27		33,4	34,5	33,8
19	Амиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	0,14	0,68	0,18		38,5	38,3	38,8
20	Дециловый спирт	C ₁₀ H ₂₂ O	0,14	0,76	0,1		42,2	42,2	42,4
21	Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	0,1	0,39	0,51		19,4	19,2	20,3
22	Глицерин	C ₃ H ₈ O ₃	0,09	0,39	0,52		18	18,1	19
24	Ацетон	C ₃ H ₆ O	0,1	0,62		0,28	29,3	29	30,6
25	Эфир	C ₂ H ₆ O	0,15	0,57		0,28	33,9	36,8	35,2
26	Этилбутират	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,1	0,62		0,28	29,8	30,5	30,7
27	Диазоуксусный эфир	C ₄ H ₆ O ₂ N ₂	0,05	0,42		0,28	16,2	17,9?	17,5
28	Фталевый ангидрид	C ₈ H ₄ O ₃	0,03	0,65		0,32	20,9	22	22,4
29	Диметилфталат	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	0,05	0,62		0,33	22,3	24,1	23,8
31	Фталевая к-та	C ₈ H ₆ O ₄	0,04	0,58	0,19	0,19	19,4	19,4	20,6
31	Этилацетат	C ₄ H ₈ O ₂	0,09	0,55	0,18	0,18	25	25,4	25,9
32	Глюкоза	C ₆ H ₁₂ O ₆	0,07	0,4	0,44	0,09	15,5	15,6	18,1
33	Сахароза	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0,064	0,42	0,37	0,14	15,5	16,5	16,3
34	Аланин	C ₃ H ₇ O ₂ N	0,08	0,4	0,18	0,18	18,6	18,4	19,8
35	Триметилуксусная к-та	C ₅ H ₁₀ O ₂	0,1	0,6	0,15	0,15	28,8	27,9	29,8
36	Пировиноградная к-та	C ₃ H ₄ O ₃	0,045	0,41	0,18	0,37	11,6	13	13,6
37	Левулиновая к-та	C ₅ H ₈ O ₃	0,07	0,52	0,14	0,27	20,6	20,8	22,1
38	Янтарная к-та	C ₄ H ₆ O ₄	0,051	0,41	0,27	0,27	12,8	12,6	14,5
39	Стеариновая к-та	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,13	0,76	0,05 5	0,05 5	40,7	39,6	41

Проверка адекватности формул (1) и (6) была проведена на ряде различных по химической

природе соединений, для которых известны экспериментально полученные значения высшей теплоты сгорания (Q_{ex}) [6, 7, 1015]. Структура этих соединений представлена на рис 3, а их формулы и элементный состав в массовых долях приведены в таблице 2. Для этих соединений $[W] = [S] = 0$.

На рисунке 2 в виде графиков представлены значения Q_v и Q_m для всех веществ из таблицы 2, а также разности $\Delta Q_v = Q_{ex} - Q_v$ и $\Delta Q_m = Q_{ex} - Q_m$ для соединений №№13-39. Сравнение графиков показывает близость величин Q_v и Q_m . При этом можно отметить, что величины $|\Delta Q_v|$ для многих соединений меньше, чем $|\Delta Q_m|$. Правомерность использования формулы (6) подтверждается также тем, что величины $|\Delta Q_v|$ для кислородсодержащих соединений даже меньше, чем отклонения Q_v и Q_m для углеводородов №№1-12 (рисунок 2). Эти результаты говорят в пользу обоснованности предложенной нами модели горения рассматриваемого класса веществ в кислороде.

С помощью формулы (1) была проведена оценка высшей теплотворной способности различных горючих веществ с неустановленной химической структурой, но известного элементного состава, для которых имеются экспериментальные значения Q_{ex} . Элементный состав этих веществ, а также характерных компонентов растительной биомассы (белки, липиды, углеводы, лигнин) приведены в Таблице 3.



1 – аминокислота аланин (№34); 2 – пировиноградная кислота (№36); 3 – этилацетат (№31); 4 – янтарная кислота (№38); 5 – глюкоза (№32); 6 – стеариновая кислота (№39).

Рис 3. Структура характерных соединений из таблицы 2

Таблица 3

Элементный состав и теплота сгорания органических веществ и топлив

№	Топливо	Элементный состав (масс. доля)					Q _m	Q _{ex}
		[H]	[C]	[S]	[N]	[O]	МДж/кг	
1	Древесина	0,06	0,51	–	0,006	0,25- 0,42	20	19
2	Торф	0,03	0,25	0,001	0,01	0,15- 0,35	11	8
3	Бурый уголь	0,03	0,44	0,002	0,06	0,14	17	15
4	Каменный уголь	0,04	0,55	0,03	0,01	0,06	23	22
5	Нефть	0,13	0,85	–	–	0,007	45	40
6	Дизтопливо	0,13	0,86	0,004	0,003	0,03	45	44
7	Бензин	0,15	0,85	~0	–	~0	48	46
8	Рапсовое масло	0,12	0,77	–	–	0,11	40	37
9	Жиры	–	–	–	–	–	–	39
10	Жидкий продукт пиролиза опилок	0,06	0,57	–	–	0,37	23	19
11	Отходы кофе	0,11	0,55	0,001	–	0,21	30	–
12	Белки	0,06-0,07	0,5- 0,55	0,003	0,15- 0,17	0,19- 0,24	24	–
13	Углеводы	0,06-0,066	0,4-0,5	–	–	0,5-0,53	18	–
14	Липиды	0,11-0,13	0,7-0,8	–	–	0,1-0,12	39	–
15	Лигнин	0,045-0,065	0,62- 0,7	–	–	~0,30	26	–

Анализ значений Q_m, приведенных в таблице 3, показывает, что для топлив растительной природы (№№ 1,2,10,14,15), содержащих значительную долю целлюлозы, глюкозные циклы лимитируют значения Q_m. Величина Q_m рапсового масла, благодаря высокому содержанию в нем жирных кислот, близка к Q_m стеариновой кислоты (№39 в таблице 2). В белках (№ 11 в таблице 3) значение Q_m лимитируют их основные структурные

элементы – аминокислоты (№34 в таблице 2). В то же время, присутствие кислорода в карбонильных и гидроксильных группах органических кислот (№№ 36-38 в таблице 2) при увеличении длины их ненасыщенной цепочки в стеариновой кислоте и липидах (№14 в таблице 3) практически не приводит к снижению значений Q_m .

Выявленные закономерности в зависимости Q органических веществ от их химической структуры имеют прикладное значение, в частности при разработке различных композитных биотоплив, включая биотоплива на основе микроводорослей (МВ).

Технологическая специфика производства биомассы МВ состоит в том, что в этом случае имеет место единая фотосинтетическая система, включающая в себя один из основных биогенных компонентов – воду. Кинетика фотосинтеза в системе вода-МВ, зависит от амплитуды и спектрального состава падающего излучения и скорости диффузии субстратных биогенов (в первую очередь CO_2) в воде и через внешнюю оболочку клетки МВ. Масса оболочки может составлять от ~13 до 30 % массы клетки, в зависимости от вида МВ. Химический состав оболочки представляют в основном гидрофильные белки и углеводы (различные полисахариды).

Химическим составом МВ можно эффективно управлять, варьируя концентрацию основных элементов питательной среды (азот, фосфор, калий и др.), добиваясь требуемого соотношения компонентов (белки, липиды, углеводы). В условиях достаточного азотного питания в составе биомассы МВ преобладают белки, и биомасса может содержать порядка 50 % этого компонента. Доля углеводов и жиров при этом составляет примерно 30 и 12 %, соответственно. В биомассе МВ присутствует значительное количество (~8 %) минеральных солей [4]. Однако, в условиях азотного голодания, некоторые штаммы накапливают в клетках до 85 % липидов.

Как следует из таблиц 2 и 3, потенциальная калорийность липидной составляющей биомассы МВ может в 1,5-2 раза превышать калорийность белков и углеводов. Поэтому при производстве биомассы МВ биотопливного назначения в фотобиореакторах энергетическая эффективность технологии может быть повышена путем создания таких условий, когда в составе МВ преобладают липиды. В этом плане показана перспективность использования таких видов МВ с высоким содержанием липидов, как [10]: *Chlorella* sp. (28-32 %), *Neochlorisoleoabundans* (35-54 %), *Nannochloropsis* sp. (31-68 %), *Botryococcusbraunii* (25-85 %), *Dunaliellatertiolecta* (36-42 %), *Scenedesmus* TR-84 (45 %).

Следующей, по важности, задачей в плане увеличения энергетической ценности биомассы МВ является разработка технологий химической трансформации структуры

липидов, приводящей к снижению влияния карбоксильных или/и гидроксильных групп. Такая трансформация структуры липида может быть осуществлена путем каталитической переэтерификацией метанолом или другими спиртами. Для случая липидов, извлекаемых из МВ штамма *Botryococcusbraunii* UTEX 2441, получают метиловые эфиры преимущественно следующих кислот [10]: гексадекановой ($C_{16}H_{31}O_2CH_3$) – 23,7% и октадекадиеновой ($C_{18}H_{31}O_2CH_3$) – 27,1%. По своей теплотворной способности энергетические продукты на основе эфиров жирных кислот сравнимы со стандартным дизельным топливом (№39 в таблице 2 и №№ 6,14 в таблице 3).

Таким образом, энергетическая ценность сырья, используемого при производстве биотоплив, может быть оптимизирована путем подбора и селекции таких видов растений и их компонентов, в молекулах которых массовая доля кислорода снижена до минимальных значений. В этом плане весьма перспективными являются одноклеточные фотосинтезирующие организмы, в частности микроводоросли, специфика метаболизма которых позволяет в широких пределах изменять соотношение синтезируемых органических веществ, варьируя условия культивирования. При моделировании компонентного состава наиболее перспективных видов микроводорослей и других растительных организмов, достаточно корректную оценку теплотворной способности биотопливного сырья можно получить с помощью модифицированной эмпирической формулы (6), в которой учтена химическая активность кислорода эфирной, карбонильной и гидроксильной групп соответствующих компонентов.

Литература

1. Стребков Д. С. Основные направления биотехнологического развития возобновляемой энергетики // Вестник ВИЭСХ. – 2012. – № 1 (6). – С. 45.
2. Систер В.Г., Холманский А.С., Чирков В.Г. и др. Анализ зависимости выхода и состава газообразных продуктов пиролиза различных видов органического сырья // Химическая технология. - 2011. - N 4. - С. 222-226.
3. Сорокина, К.Н. , Яковлев В.А., Пилигаев А.В. и др. Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики // Катализ в промышленности, № 2, 2012, 63-72
4. Росс М.Ю. Биодизельное топливо из водорослей. – М. – 2008. – 252 с.
5. Равич М.Б. Эффективность использования топлива. –М. 1977. 344 с.
6. Менделеев Д.И. Сочинения. Т.11. 1949. 584 с.
7. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания.

ГОСТ 21261-91 // http://standartgost.ru/g/ГОСТ_21261-91 .

8. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.1. –М.:1969. 592 с.

9. Гурвич Л.В. и др. Энергии разрыва химических связей. –М.: 1974. 351 с.

10. Королёв А.П., Гридина С.Б., Зинкевич Е.П. Основы биохимии, часть 4: Кемерово, 2004. 92с.; <http://e-lib.kemtipp.ru/uploads/32/tg083.doc>

11. Максимук Ю. В., Антонова З. А., Фесько В. В. и др. Вязкость и теплота сгорания дизельного биотоплива // Химия и технология топлив и масел; <http://www.bsu.by/Cache/pdf/177503.pdf>

12. Твердое топливо и его классификация // <http://boiler-equipment.kz/solid-fuel-classification.html>

13. Теплота сгорания // <http://unienc.ru/282/1731-teplota-sgoraniya.html>

14. Холманский А.С. Экспресс-анализ теплотворной способности топлива // Вестник РАСХН. - 2008. № 4. С. 93-94.

15. Справочник. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М. 1990. 496 с.