

Биорафинерията - важна стъпка към устойчиво развитие

Свилен Симеонов

Чрез интензивната употреба на въглища, започнала в края на 18-ти век и постепенното навлизане на нефта и природния газ, индустриалната революция и техническият прогрес бързо довеждат до масовото използване на въглерода и неговите съединения

за производство на енергия, транспортни горива, торове, полимери, фармацевтични и козметични продукти, пигменти и др. В наши дни основна част от произвежданите енергоносители и химически продукти произлизат от рафинерия на изкопаеми горива, което поставя поддържането на стандарта на живот на съвременното общество в силна зависимост от тези суровини. Употребата на въглища, нефт и природен газ обаче е неустойчива по дефиниция, тъй

Въглеродът е петнадесетият най-разпространен химичен елемент на Земята и един от малкото елементи, познати на човечеството от древността. Уникалната способност на въглерода да формира стабилни въглерод-въглеродни връзки, както и стабилни връзки с други химични елементи, като водород, азот, кислород, фосфор, сяра и др., му дава възможност да образува практически неограничен брой органични химични съединения с разнообразни свойства и приложение.

като интензивното им използване значително изпреварва формирането им, което отнема милиони години. Неравномерното географско разпределение на залежите също поражда редица икономически и политически проблеми. В основната си част доказаните

залежи са концентрирани в сравнително малка част от света, което поставя държавите-производителки и износителки на тези суровини в благоприятно положение и повлиява устойчивото икономическо развитие на страните-вносителки. Не на последно място, съпътстващите тяхното изгаряне емисии от CO_2 сериозно влияят на климата на Земята. Мащабността на проблемите и опасенията за бъдещето довеждат в последните десетилетия до ясно

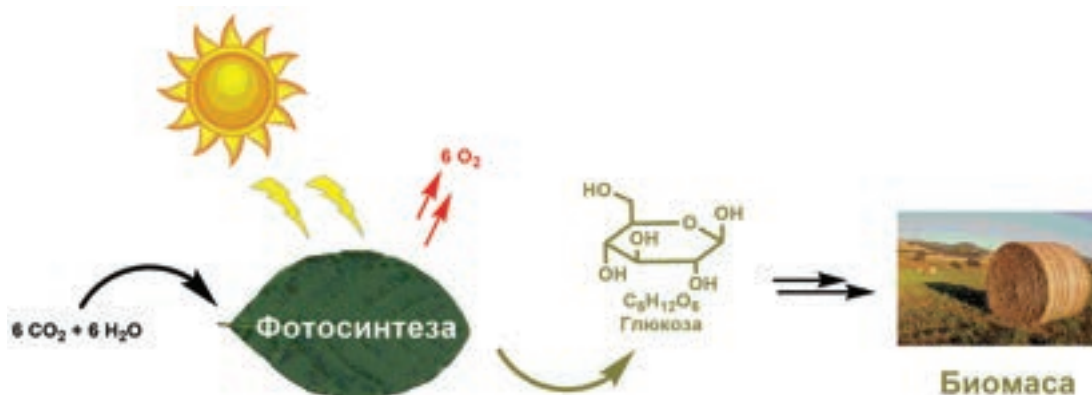
осъзната необходимост от замяна на не-възобновяемите източници на въглерод с въвеждането на нови суровини, процеси и технологии, основани на концепцията за „устойчиво развитие“.

Редица устойчиви и практически неизчерпаеми природни източници на енергия, които не използват въглерод, като вятър, слънце, вода и др. са все по-широко експлоатирани за производството на електроенергия и топлина. Производството на горива за транспорта и материали за бита обаче поставя предизвикателството за намиране на алтернативни източници на въглерод. Въглеродният диоксид е сред най-разпространените съединения на въглерода на Земята и е обект на засилен интерес, както като алтернатива на изкопаемите горива, така и с цел ограничаване на климатичните промени на Земята, произлизащи от натрупването му в атмосферата. Все още обаче директното му използване като възобновяем източник на въглерод среща редица трудности, свързани с неговото улавяне и съхранение. От друга страна, високата му термодинамична стабилност налага използването на големи количества енергия и скъпи високоселективни катализатори за получаването на органични съединения. За наше щастие растенията са развили способността да улавят въглеродния диоксид от атмосферата и с помощта на

слънчевата светлина чрез процеса на фотосинтеза да го превръщат във въглехидрати. Чрез този сложен химически процес на преобразуване на неорганичната материя в органична, растенията стоят в основата на формирането на единствения широко разпространен възобновяем ресурс на органичен въглерод на Земята – биомасата, което я превръща в основна алтернатива на изкопаемите източници на въглерод.

Преминването от използването на изкопаеми горива към биомаса обаче би изисквало от химическата промишленост да промени из основи начина си на работа, отчитайки редица фактори, като различния химичен състав, начина на добив и преработка на биомасата. Това налага разработването и внедряването на редица процеси и технологии, които са обединени под общото название „биорафинерия“, която по дефиниция е устойчива преработка на биомаса в спектър от търговски продукти и енергия.

Създаването на развита система за устойчиво производство на горива и химикали от биомаса би изисквало и интегрирането в биорафинерията на принципите на „зелената химия“, чрез използване на технологии с нисък негативен ефект върху околната среда. Биорафинерията би следвало да разделя и използва всички компоненти на биомасата, което предполага изгражда-



Превръщане на CO₂ във въглехидрати чрез фотосинтеза

нето на клъстери от предприятия, в които суровинните потоци последователно да бъдат преработвани в широк спектър от продукти, а енергийните нужди да се задоволяват за сметка на съпътстващите странични продукти и отпадъци.

Суровини за биорафинерия:

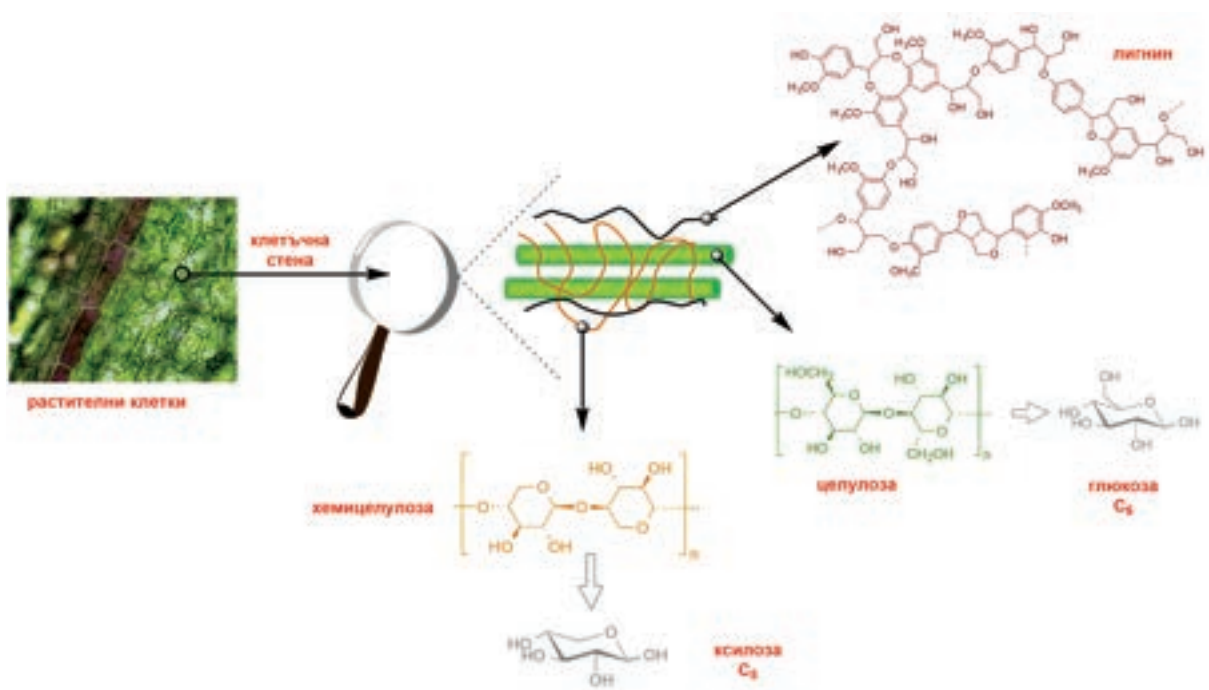
Осигуряването на устойчива, последователна и редовна доставка на суровини от биомаса е от ключово значение за биорафинерията. За разлика от петрола, като правило биомасата е сезонна суровина, тъй като събирането на реколта не е възможно през цялата година. Това налага въвеждане на сезонност в произвежданите продукти или внедряване на технологии за стабилизиране и дългосрочно съхранение на биомаса, за да се осигури непрекъснато целогодишно функциониране на производството.

Според състава си основните суровини от биомаса могат да бъдат групирани в

четири основни категории: въглехидрати, лигнин, триглицериди и смесени органични остатъци. Тези суровини могат да бъдат получени от няколко основни сектора:

1. Селското стопанство (целеви култури и остатъци);
2. Горското стопанство;
3. Промислените отрасли (отпадъци от процеси и производства);
4. Домакинствата (битови отпадъци и отпадни води);
5. Аквакултури (водорасли).

Въглехидратите са основни компоненти на растителната биомаса. Биорафинерията широко използва тези природни съединения за производството на широк спектър от химически продукти. Захарта, добивана от захарна тръстика, цвекло и др., както и нишестето, добивано от растителни култури като пшеница и царевица, са основни суровини за производството на редица продукти от биорафинерия, като етанол, млечна киселина, янтарна киселина



Строеж на лигноцелулозната биомаса

и гр. Използването на обработваеми земи и богати на захар и нишесте растителни култури за целите на биорафинерията обаче е широко критикувано, тъй като конкурира производството на храна за човека. Поради това използването на възлехидрати от отпадна лигноцелуозна биомаса, която няма хранителна стойност, се счита за далеч перспективно. Лигноцелуозната биомаса може да бъде осигурена както от многогодишни тревисти растителни видове или бързо растящи дървесни видове, така и от слама от селското стопанство, отпадъци от целулозно-хартиената промишленост и горското стопанство. Използването на възлехидрати от отпадъчна биомаса предлага начин за замяна на изкопаемите горива със суровина, за чието производство не са допълнително използвани обработваеми земи и която обикновено се разлага без да бъде оползотворена. В състава на лигноцелуозната биомаса влизат три компонента - целулоза, хемицелулоза и лигнин.

Целулозата, монополизахарид на глюкозата и хемицелулозата, сложен полизахарид изграден от хексози (глюкоза, маноза и гр.) и пентози (ксилоза, арабиноза и гр.), са двете основни фракции на лигноцелуозната биомаса - съответно 30 – 50% и 20 – 40%, които се очаква да играят най-голяма роля като източник на възобновяем въглерод за индустрията. След подходяща обработка целулозата и хемицелулозата могат да бъдат деполимеризирани до изграждащите ги монозахариди и индивидуално преработени до крайни продукти.

Лигнинът е третата основна фракция на лигноцелуозна биомаса (15 – 25%). Той е сложен полифенолен полимер, чиято деполимеризация е все още предизвикателство, а добиването на индивидуални продукти от него е ограничено, но би могъл да бъде използван за редица други цели, сред които и генериране на енергия.

Растителните масла и животинските мазнини са триглицериди на наситени и ненаситени мастни киселини. Соевото, палмовото, рапичното и слънчогледовото

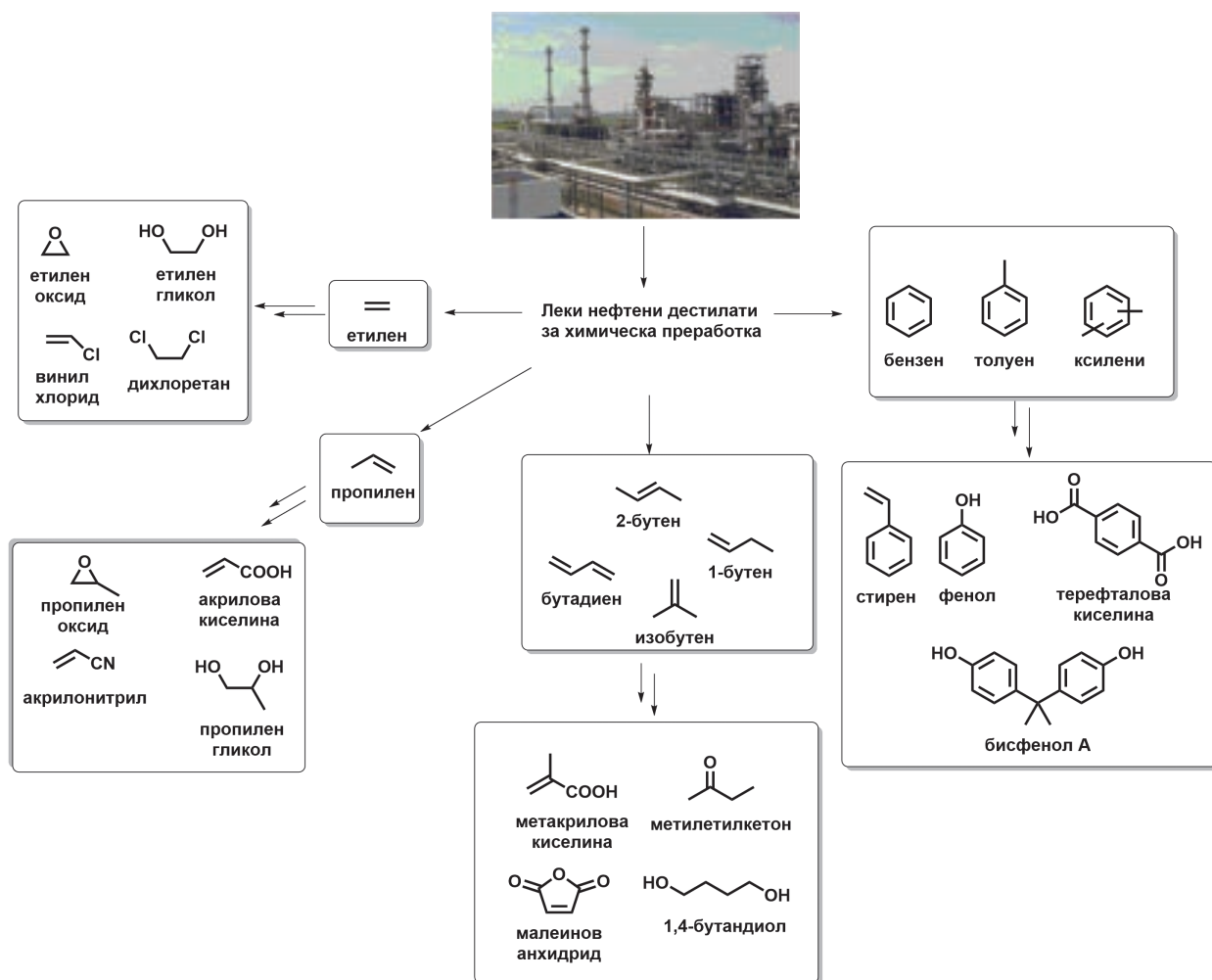
масла са най-важните от гледна точка на световното производство, като основно се използват за производство на биодизел. Както и при използването на богати на захари и нишесте растителни култури, като захарна тръстика, царевица, пшеница и гр., отглеждането на маслогайни култури предполага заемането на обработваеми земи. Поради това употребата на незодни за човешка консумация растителни видове, които виреят върху бедни и изтощени почви, като каранджа (*Pongamia pinnata*) и ятрофа (*Jatropha curcas*) се считат за най-обещаващи кандидати за производството на масла за биорафинерия.

Други източници на биомаса, които не попадат в предходните категории, са органичната фракция на твърдите битови отпадъци, тор, дива плодове и култури, протеини и гр. Поради разнообразния си произход тези източници на биомаса се различават значително по своите физически и химически характеристики, а това изисква прилагането на широк спектър от технологии за тяхното оползотворяване. Често утайките от отпадъчни води, торът от животновъдството и остатъците от преработка на храни се характеризират с високо съдържание на вода (над 70%), поради което са по-подходящи за анаеробно разлагане до биогаз, отколкото за получаване на други химически продукти.

Продукти на биорафинерията:

Освен получаването на нови продукти от преработката на биомаса, биорафинерията би следвало да осигури и замяна на продуктите, произхождащи от петрола. Тази цел може да бъде постигната както чрез производство на структурно идентични на добиваните от петролна рафинерия химически съединения, така и чрез получаване на съединения с различна структура, но със сходни свойства.

Продуктите от биорафинерия, както и от петролната рафинерия, могат да се групират в две основни групи - материали

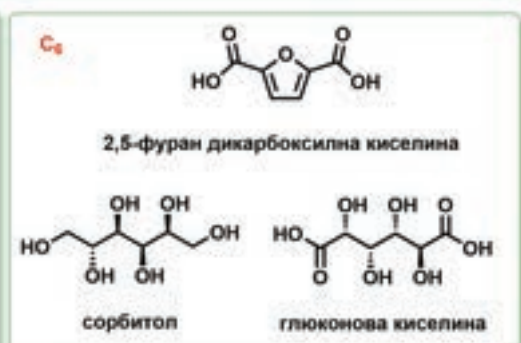
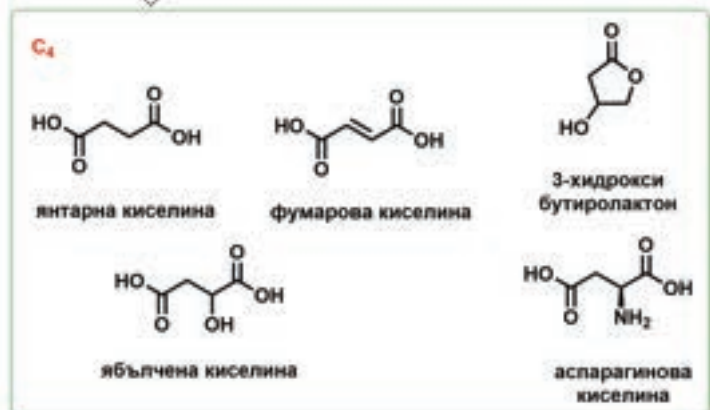
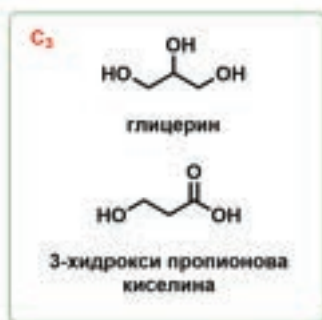


Платформени съединения в нефтената рафинерия

и енергийни продукти. В някои случаи, като например сингазът и биоетанолът, те могат да съвместяват тези функции и да се използват както за енергийни носители, така и за суровини при производството на материали.

След предварително фракциониране на петрола и отделяне на енергийните продукти - бензин, дизел, керосин и гр., съвременната петролна рафинерия използва ограничена платформа от химически съединения, като етилен, пропилен, C_4 олефи-

ни и ароматни съединения като бензен, толуен, ксилен и гр. за производството на крайни химически продукти. По аналогия биорафинерията също се основава на ограничен набор от по-прости платформени съединения. Поради химическата разнообразност на биомасата, има известен избор кои платформени съединения да бъдат произвеждани приоритетно. На тази база през 2004 г. Министерството на енергетиката на САЩ публикува списък на най-обещаващите платформени съединения,



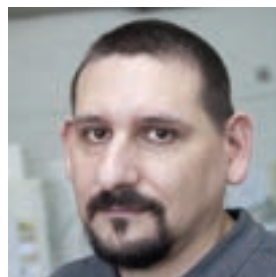
Идентифицираните от министерството на енергетиката на САЩ най-обещаващи платформени съединения в биорафинерията

като някои от тях, например млечна киселина, лимонена киселина и етанол, не са включени, тъй като за тяхната употреба се смята, че вече е в напреднал стадий. В сравнение с платформените съединения, използвани в петролната рафинерия, получените от биомаса като правило са кислород съдържащи и по-високо функционализирани. Това вероятно ще доведе до значителна промяна в индустрията, като често неекOLOGичните окислителни процеси ще намелят значително за сметка на процесите на редукция. Добавянето на желана функционалност в целевите продукти, което обикновено е необходимо в нефтохимическата промишленост, ще бъде заменено от нейното предварително наличие в изходните съединения.

Процеси в биорафинерията:

За разлика от петрола, който е със сравнително постоянен състав и е изграден от смес от въглеводороди, съставът на биомасата не е хомогенен, тъй като тя би могла да произлиза от различни източници. Що се отнася до химичния състав, в сравнение с петрола биомасата има по-ниско съдържание на водород и въглерод и много по-високо на кислород. Значително по-сложният състав на биомасата може да носи предимство по отношение на по-широкия набор от възможни продукти. От друга страна пък има сериозен недостатък - това може да бъде постигнато единствено с широк спектър от технологии за преработка, като това включва използването на механични/физични, термични, биохимични и химични процеси, като повечето от тези технологии са все още обект на изследователска и развойна дейност и не са на производствен етап.

Механичните/физични процеси включват предварителна обработка на биомасата без да променят нейния химичен състав. Към тези процеси спадат намаляването на размера на частиците съобразно последващите манипулации, както и



Доц. д-р Свилен Симеонов е доцент по органична химия в Института по органична химия с център по фотохимия към Българска академия на науките. През 2014 година защитава докторска дисертация в Университета на Лисабон, Португалия. Специализира в Университета на Виена през 2014 и в Техническия университет на Виена през 2015. В момента работи в областта на биорафинерията и приложението на възлехиграти от лигноцелуозна биомаса за получаване на нови химически продукти и материали.

разделяне на компонентите на изходната суровина, например разделянето на лигноцелуозна биомаса на целулоза, хемицелулоза и лигнин.

Съществуват два основни термохимични процеса за превръщане на биомасата в енергия и химически продукти. Високотемпературната обработка ($>700^{\circ}\text{C}$) на биомаса в присъствие на ниски количества кислород, позната като газификация, води до получаване на смес от H_2 , CO , CO_2 и CH_4 позната като *сингаз*. Сингазът може да бъде използван директно като биогориво или да служи като платформена суровина за производството на горива (алкани, диметилов етер, етанол, и др.) или химикали (алкохоли, органични киселини, амоняк, метанол и др.). Вторият термохимичен път за прео-

бразуване на биомасата е пиролизата. При този процес се използват по-ниски температури (300 – 600°C) и отсъствие на кислород за превръщане на изходната суровина в течено пиролитично масло, въглен и леки газове, подобни на сингаза. Съотношението на продуктите може да варира според използваните условия, като за целите на биорафинерията най-желаното е получаването на пиролитично масло. В допълнение към газификацията и пиролизата, познатото още от древността директно изгаряне на биомаса за получаване на топлина също спада към термохимичните процеси.

За разлика от термохимичните процеси, ферментационните процеси за преработка на биомаса протичат при по-ниски температури и по правило със значително по-ниска скорост. Ферментацията използва микроорганизми и/или ензими за преобразуване на въглехидрати в химически продукти, най-често алкохоли или органични киселини. Етанолът понастоящем е най-широко произвежданият ферментационен продукт, но производството на много други химични съединения като водород, метанол, сукцинова, млечна киселина и др., са обект на интензивна научноизследователска дейност. В анаеробни условия ферментацията на биомаса при температури до 65°C води до получаването на смес от метан и CO₂, позната под името **биогаз**, който след последващо обогатяване до над 97% метан, може да служи като заместител на природния газ.

Химически процеси за преработка на биомаса заемат все по-голям дял от процесите, използвани в биорафинерията. Като правило тези процеси са значително по-селективни от термохимичните и протичат със значително по-висока скорост от биохимичните. Най-често срещаните химични

трансформации при преобразуването на биомасата са хидролизата, използвана за деполимеризация на високомолекулните съединения в биомасата до по-прости захари, ароматни съединения, аминокиселини и др., трансестерификацията на растителните масла до метилови естери на мастни киселини, използвани като биодизели, дехидратацията на захари за производството на фурфурал, 5-хидроксиметил фурфурал, леулинова киселина и др. Важни химични реакции в биорафинерията са още синтезът на Фишер-Тропш, който позволява каталитично превръщане на сингаз в течни горива, метанизация, хидрогениране и др.

Безспорно биорафинерията заема своето ключово място в контекста на концепцията за устойчиво развитие на съвременното общество. Преминаването от изкопаеми горива към използване на биомаса за производството на горива и материали за бита обаче е само една малка част от всички необходими мерки за постигане на тази цел. В по-широк аспект са необходими редица съвместни действия, включително промени в потребителското поведение, промени на технологиите в транспорта, разширяване на обществения транспорт, въвеждане на иновативни и безотпадни технологии в производството, „умно“ управление на потреблението и отпадъците. Значителният ръст на инвестициите и научните изследвания водят до това, че редица технологии вече преминават от развойна дейност към реално използване и в близко бъдеще ще достигат бита на хората, като все повече ни приближават към реализиране на основната идея за устойчивост - развитие, което отговаря на потребностите на настоящето, без да излага на риск възможностите на бъдещите поколения да срещат своите собствени нужди. ■

ЛЮБОПИТНО

Набегените „вампири“



Vampyroteuthis infernalis

Според митологията вампирите (на български и „кръвниците“) са лоши възкръснали хора, които нападат и смучат кръв от хората и животните. По-късно това понятие е дадено и на някои видове прилепи, за които се смятало, че нападат нощем хората, за да смучат кръв. Даже едно цяло семейство плодоядни прилепи, които обитават главно тропическите страни и не нападат животните и човека, е получило страшното научно име *Vampyridae*! Оказва се, че и много други видове животни, които имат по-остри зъби или страшен вид, също са назовани вампири в различни страни и от различни народи.

През месец ноември 2017 г. Националната океанографска служба на САЩ (NOAA) публикува интересен материал под загла-

вие „Какво представляват сепията-вампирир и рибата-вампирир?“, който намери място и в онлайн изданието на известното списание *Science News* с пояснението, че се касае за две „плашещи“, или „стряскащи“ животни. Всъщност оказва се, че техните научни и популярни имена наистина са „стряскащи“, но и двата вида водни обитатели не са никакви вампири. Те наистина се хранят с други животни, но никога не смучат кръв и са по-скоро хищници, но не и кръвопийци.

Първото набегено за „вампирир“ животно е един представител на Главоногите морски обитатели (клас *Cephalopoda*), открито и описано за първи път в науката от немския биолог Карл Чун (Karl Chun) през 1903 г. с научното име *Vampyroteuthis infernalis*. По своето устройство Вампи-

роптеутисът заема междинно положение между познатите от учебниците по зоология сепии, бързите плувци – калмарите, и морските октоподи. В минали геологични епохи е имало повече подобни на съвременния Вампироптеутис видове, обединявани даже в отделен разред – Vampyromorphida, но днес се е съхранил само един от тези видове – Вампироптеутис инферналис. Той обитава и днес океанските дълбини на дълбочина между 600 и 900 м и основната му храна са предимно дребни планктонни организми – ракообразни, червеи, дребни мекотели, медузи и др. Това, което вероятно е дало повод за името „вампир“, е наличието на остри зъби на края на неговите 8 пипала, както и множеството зъбчета по тяхната гръбна страна. Вероятно

за това са допринесли и светещите му очи в морските дълбини, чийто цвят се мени от син до кървавочервен и внушава страх в неприятелите му. Но даже и при този внушаващ респект външен вид Вампироптеутис има много врагове в океана и това са най-често едри дълбоководни морски риби, китове и морски львови.

Второто набедено за вампир животно е една хищна риба, която живее в реките от Амазонския басейн в Южна Америка,

наречена *Hydrolycus scomberoides* от нейния откривател Жорж Кювие през 1819 г. Народното име на рибата е пайара (Pauara). В сравнение с много други амазонски риби нейните размери са доста скромни – дължината ѝ рядко надминава 80 – 90 см. Но това, което е впечатлило местните хора, а и учените, за да я



Hydrolycus scomberoides

нарекат „риба вампир“, са нейните множество остри зъби на горната и долна челюст и особено най-дългите ѝ предни долни остри зъби. Те достигат до 15 см дължина и наистина са опасни за по-дребни риби, земноводни и влечуги в амазонските реки. Пайара никога не смуче кръв, както се е смятало в миналото, но името риба-вампир ѝ е останало до днес.

По Science News

