

BIOMASSADAN OLINADIGAN FURAN HOSILALARINING YOQILG'Í QO'SHIMCHALARI SIFATIDAGI ISTIQBOLLARI VA OLINISH USULLARI

Madina Hasanova, QarDU tayanch doktoranti,
Nurbek Umirov, QarDU dotsenti

Annotatsiya:

Ushbu maqolada biomassa xomashyosidan olinadigan furan hosilalarining muqobil va ekologik toza yoqilg'í qo'shimchalari sifatidagi ahamiyati ko'rib chiqiladi. Qayta tiklanuvchi lignoselluloza biomassa manbalaridan, furfural va boshqa furan hosilalarini olish usullari hamda ularning fizik-kimyoviy xossalari tahlil qilinadi. Furan hosilalarining yuqori energiya zichligi, tarkibidagi kislorod atomlari hisobiga yonish jarayonini yaxshilashi va zararli chiqindilar miqdorini kamaytirishi ularni istiqbolli bioyoqilg'í komponentlari sifatida namoyon etadi. Jumladan, ushbu birikmalarning neft yoqilg'ílari, xususan

benzin va dizelga qo'shilganda oktan soni, setan soni yonish samaradorligi hamda ekologik ko'rsatkichlarga ta'siri tahlil qilingan. Natijalar shuni ko'rsatadiki, biomassa asosidagi furan hosilalari neftga asoslangan an'anaviy yoqilg'í qo'shimchalariga muqobil bo'la olishini va barqaror energetika rivojlanishida muhim o'rin tutishini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar:

lignoselluloza, furfural, 2-metilfuran (MF), 2-metiltetragidrofuran (MTHF), 2,5-dimetilfuran (DMF), 5-etoksimetilfurfural (EMF), bioyoqilg'í, oktan soni, setan soni, yangi avlod bioyoqilg'ísi.



Аннотация:

В данной статье рассматривается значение производных фурана, получаемых из биомассового сырья, в качестве альтернативных и экологически чистых топливных присадок. Анализируются методы получения фурфурола и других производных фурана из возобновляемых лигноцеллюлозных источников биомассы, а также их физико-химические свойства. Высокая энергетическая плотность производных фурана, их способность улучшать процесс горения за счёт содержащихся в их составе атомов кислорода и снизить количество вредных выбросов делают их перспективными компонентами биотоплива. В частности, проанализировано влияние данных соединений на октановое число, цетановое число, эффективность сгорания, а также экологические показатели при их добавлении к нефтяным топливам, в частности к бензину и дизельному топливу. Результаты показывают, что производные фурана на основе биомассы могут служить альтернативой традиционным топливным присадкам на нефтяной основе и играть важную роль в развитии устойчивой энергетики.

Ключевые слова:

лигноцеллюлоза, фурфурол, 2-метилфуран (MF), 2-метилтетрагидрофуран (MTHF), 2,5-диметилфуран (DMF), 5-этоксиметилфурфурол (EMF), биотопливо, октановое число, цетановое число, биотопливо нового поколения.

Abstract:

This article discusses the importance of furan derivatives obtained from biomass feedstocks as alternative and environmentally friendly fuel additives. The methods for obtaining furfural and other furan derivatives from renewable lignocellulosic biomass sources, as well as their physicochemical properties, are analyzed. The high energy density of furan derivatives, their ability to improve the combustion process due to the oxygen atoms present in their structure, and their potential to reduce harmful emissions make them promising biofuel components. In particular, the effects of these compounds on octane number, cetane number, combustion efficiency, and environmental

performance when added to petroleum fuels, especially gasoline and diesel fuel, are analyzed. The results indicate that biomass-based furan derivatives can serve as alternatives to conventional petroleum-based fuel additives and play an important role in the development of sustainable energy.

Key words:

lignocellulose, furfural, 2-methylfuran (MF), 2-methyltetrahydrofuran (MTHF), 2,5-dimethylfuran (DMF), 5-ethoxymethylfurfural (EMF), biofuel, octane number, cetane number, advanced biofuel.

KIRISH

Zamonaviy jamiyat yoqilg'i va kimyoviy mahsulotlarni barqaror ishlab chiqarish uchun iqtisodiy jihatdan samarali hamda energiya tejankor jarayonlarni ishlab chiqishni talab qiladi. Bu ehtiyoj bir qator omillar bilan bog'liq bo'lib, ular orasida dunyo aholisining o'sishi natijasida yoqilg'i va kimyoviy mahsulotlarga bo'lgan talabning keskin ortishi, neft zaxiralarining kamayishi, neft narxlarining yuqoriligi, shuningdek siyosiy (energiya xavfsizligi) va ekologik muammolar (CO₂ emissiyasi hamda global isish) mavjud.

So'nggi yillarda oziq-ovqat ekinlaridan (shakar-qamish, makkajo'xori, bug'doy, qand lavlagi va boshqalar) qayta tiklanuvchi yoqilg'ilar, ya'ni birinchi avlod bioyoqilg'ilarini ishlab chiqarish bir necha sabablarga ko'ra tanqid qilinmoqda:

- Oziq-ovqat narxlariga va biologik xilma-xillikka salbiy ta'siri mavjud.
- Davlat subsidiyalarisiz ushbu yoqilg'ilar ko'pincha an'anaviy qazilma yoqilg'ilar bilan iqtisodiy jihatdan raqobatlasha olmaydi.
- Issiqxona gazlari emissiyasini kamaytirishdagi samarasi cheklangan.

Bunga qarama-qarshi ravishda, lignosellulozali biomassa (iste'mol qilinmaydigan o'simlik xomashyosi) asosida ikkinchi avlod bioyoqilg'ilari va biomassa asosidagi kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarish yuqoridagi kamchiliklarga ega emas hamda geosiyosiy va ekologik nuqtai nazardan ancha foydali hisoblanadi. Shu sababli lignosellulozali biomassadan foydalanish ekologik xavfsiz va barqaror yoqilg'i hamda kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqarishning eng istiqbolli yo'nalishlaridan biri sifatida qaralmoqda.¹⁻²

Furan hosilalari yuqori energiya zichligi (benzinga yaqin), yuqori oktan soniga ega ekanligi (detonatsiyaga chidamli), tarkibidagi kislorod atomlari hisobiga yonish jarayonini yaxshilashi va zararli chiqindilar miqdorini

1 D. M. Alonso, J. Q. Bond and J. A. Dumesic. Catalytic conversion of biomass to biofuels. 2010.

2 B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm. Biorefineries - Industrial processes and products: Status Quo and Future Directions. 2006

kamaytirishi va eng asosiysi biomassadan olinishi sababli qayta tiklanuvchi va ekologik jihatdan istiqbolli bioyoqilg'i komponentlari sifatida namoyon etadi.

YANGI AVLOD BIOYOQILG'ILARI

Bugungi kunda furan hosilalari qayta tiklanuvchi energiya manbaidan olinayotganligi sababli ko'plab adabiyotlarda yangi avlod bioyoqilg'ilar deb atalmoqda. Bularga, furfural, 2-metilfuran (MF), 2-metil-tetragidrofuran (MTHF), 2,5-dimetilfuran (DMF), 5-etok-simetilfurfural (EMF) va boshqalar bugungi kunda kelajak uchun eng xavfsiz va yuqori samaradorlikka ega kelajak yoqilg'i qo'shimchalari hisoblanmoqda.

Furfural (FUR) biomassa asosida olinadigan eng muhim yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlardan biri sifatida e'tirof etilgan. Furfural — lignosellulozali biomassa tarkibidagi pentozanlarning kislotali gidrolizi va degidratatsiyasi natijasida olinadigan, qayta tiklanuvchi platforma kimyoviy birikma bo'lib, bioyoqilg'ilar, erituvchilar va yuqori qo'shilgan qiymatli kimyoviy mahsulotlar sintezi uchun muhim xomashyo hisoblanadi.³⁻⁴

Furfuralning sanoat miqyosidagi qo'llanilish imkoniyatlari ilk bor 1921-yilda aniqlangan.⁵ Hozirgi vaqtda furfural biomassa tarkibida mavjud bo'lgan pentozan shakarlarning kislota katalizatori ishtirokidagi konversiyasi orqali sanoat miqyosida ishlab chiqariladi. Bunda uglerod beshtalik polisaxaridlar avvalo sulfat kislota (H_2SO_4) ta'sirida gidrolizlanib monosaxaridlarga (asosan ksilozaga) aylantiriladi, so'ngra ular suvsizlanish (degidratatsiya) reaksiyasi orqali furfuralga konvertatsiya qilinadi.

Hosil bo'lgan furfural keyingi parchalanish reaksiyalarining oldini olish maqsadida suyuq fazadan bug' bilan haydash usuli orqali ajratib olinadi va undan so'ng ikki bosqichli distillatsiya yordamida tozalanadi.⁶⁻⁷

2-Metilfuran (MF), silvan nomi bilan ham tanilgan bo'lib, yonuvchan va suvda erimaydigan suyuqlik hisoblanadi.³ MF ni to'g'ridan-to'g'ri motor bioyoqilg'isi sifatida ham ishlatish mumkin, chunki uning oktan soni

74 ga teng. Shu nuqtai nazardan, Wang va hamkorlari MF ning tez yonish tezligi hamda detonatsiyani bostirish qobiliyati yuqoriligi sababli uning issiqlik samaradorligi benzin va 2,5-dimetilfuran (DMF) ga qaraganda yuqoriroq ekanligini aniqlaganlar.⁸

2-Metilfuran olish asosan gaz fazadagi gidrogenlash reaksiyalarida mis saqlovchi katalizatorlar, xususan mis xromit katalizatorlari ishtirokida eng yuqori unumlarda kuzatilgan. Boshqa katalitik tizimlarda esa 2-metilfuranga nisbatan selektivlik ancha past bo'lgan.⁹

2-metiltetragidrofuran (MTHF) ichki yonuv dvigatellarini modifikatsiya qilmasdan benzina 30 % gacha qo'shilishi mumkin bo'lgan istiqbolli bioyoqilg'i komponentidir¹. Uning quyi yonish issiqligi benzinnikidan past bo'lsa-da, yuqori zichligi ushbu kamchilikni qoplaydi va yoqilg'i samaradorligini saqlab qolishga yordam beradi. Tadqiqotlar 10 % MTHF qo'shilgan benzin aralashmasining quvvat ko'rsatkichlari oddiy benzin bilan taqqoslanadigan darajada ekanligini hamda MTBE, etanol va metanol asosidagi aralashmalardan ustunligini ko'rsatgan. Bundan tashqari, MTHF yuqori yonish tezligi tufayli dvigatelning issiqlik samaradorligini oshirish imkoniyatiga ega.¹⁰

MTHF setan sonining pastligiga qaramay, dibutil efir bilan aralashganda dizel dvigatellarida qo'llanish imkoniyatiga ega. Tadqiqotlar uning suvda eruvchanligi biodizelga nisbatan ancha yuqori ekanligini ko'rsatgan.¹¹ MTHF lignosellulozali biomassadan olinadigan levulin kislotali, γ -valerolakton va 2-metilfuran kabi oraliq mahsulotlar orqali sintez qilinadi. Furfuraldan MTHF olishning asosiy yo'llari levulin kislotali—GVL 1,4-pentandiol zanjiri hamda 2-metilfuranning gidrogenlanishi hisoblanadi. Turli metall katalizatorlar, jumladan Ni, Cu va Co ishtirokida yuqori samaradorlikka erishilgan. Kelajakda MTHF bioyoqilg'i komponenti va yashil erituvchi sifatida katta istiqbolga ega bo'lgan birikma sifatida nazarda tutilmoqda.¹²⁻¹³

MTHF olishni boshqa yo'llaridan biri furfuraldan (FUR) bir yoki ikki reaktorli tizimlardan foydalanib Ahmed va boshqalar ko'plab tadqiqotlar olib borgan.^(1-rasm). Reaksiya ikki xil reaktorda ikkita tijorat katalizatoridan foydalangan holda uzluksiz gaz-faza jarayonida

3 R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda I. Sádaba and M. López Granados. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. 2012

4 Peng Gan, Kai Zhang, Guihua Yang, Jinze Li, Yu Zhao and Jiachuan Chen. *Catalytic Production and Upgrading of Furfural: A Platform Compound*. 2024.

5 J. Brownlee and C. S. Miner. *Industrial Development of Furfural*. 1948

6 A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y.

K. Hwang, J. S. Chang and J. S. Hwang. *Furfural: hemicellulose/xyloxyderived biochemical*. *Biofuels Bioprod Biorefin*. 2008.

7 K. J. Zeitsch. *The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products*. 2000

8 J. Lessard, J. F. Morin, J. F. Wehrung, D. Magnin and E. Chornet. *High Yield Conversion of Residual Pentoses into Furfural via Zeolite Catalysis and Catalytic Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran*. 2010.

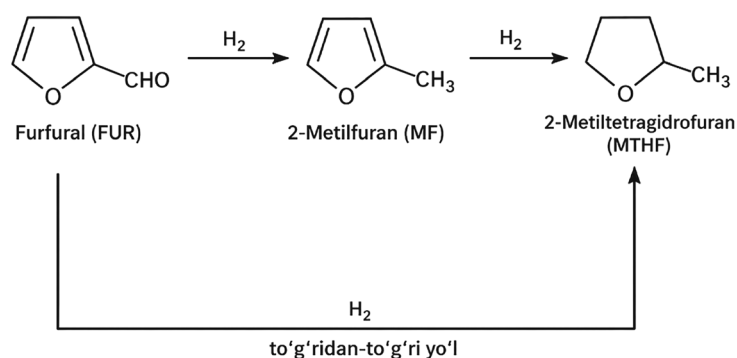
9 R. Eloi and G. H. Martin. *Process for the Manufacture of Furfuryl Alcohol and Methylfuran*. U.S. Patent. 1929.

10 Rudolph TW, Thomas JJ. *NOx, NMHC and CO emissions from biomass derived gasoline extenders*. 1988.

11 Dechambre D, Thien J, Bardow A. *When 2nd generation biofuel meets water –The water solubility and phase stability issue*. 2017

12 Zhang G, et al. *Controlling product selectivity by surface defects over MoOx-decorated Ni-based nanocatalysts for γ -valerolactone hydrogenolysis*. 2019.

13 Sun D, et al. *Selective hydrogenation of γ -valerolactone to 2-methyltetrahydro-furan over Cu/Al₂O₃ catalyst*. 2020.



1-rasm. Furfural (FUR) dan 2-metiltetragidrofuran (MTHF) sintez qilishning turli yo'llari.

olib borilgan. Birinchi reaktorda FUR, Ba/Mn bilan modifikatsiyalangan mis xromit katalizatori ishtirokida 0,1 MPa bosim va 448 K haroratda, H_2 /FUR molyar nisbati 2 bo'lgan sharoitda MF ga gidrogenlanadi. Ikkinchi reaktorda esa MF, Ni/ Al_2O_3 - SiO_2 katalizatori yordamida, H_2 /MF va 388 K haroratda MTHF ga aylantiriladi natijada MTHF ni 87 % unum bilan olishga erishilgan.¹

2,5-Dimetilfuran (DMF) biomassa asosidagi muhim bioyoqilg'i komponenti bo'lib, yuqori energiya zichligi (1-jadval), yuqori oktan soni va suvda kam eruvchanligi bilan ichki yonuv dvigatellarida qo'shimcha modifikatsiyalarsiz qo'llanilishi mumkin bo'lgan istiqbolli bioyoqilg'i hisoblanadi.²

Adabiyotlarda Lu va boshqalar biomassa asosida DMF sintez qilish yo'llarini o'rganganlar, biroq katalizatorlarning roli, reaksiya sharoitlari va iqtisodiy jihatlar yetarlicha tahlil qilinmagan. Wang va boshqalar biomassa xomashyosini katalitik usulda DMF ga aylantirish bo'yicha erishilgan yutuqlarni umumlashtirganlar. Shuningdek, Tuan Hoang va boshqalar DMF bilan ishlaydigan ichki yonuv dvigatellarining yonish va emissiya xususiyatlarini tahlil qilganlar.

Tadqiqotlar natijalariga ko'ra uning benzin va dizel bilan aralashtirilganda zararli emissiyalarni kamaytirishini hamda dvigatel samaradorligini deyarli

saqlab qolishini ko'rsatgan. Shu sababli DMF kelajakdagi qayta tiklanuvchi transport yoqilg'ilarining eng istiqbolli vakillaridan biri sifatida qaralmoqda.³⁻⁴⁻⁵

Bugungi kunda bioyoqilg'ilar orasida **5-etoksi-metilfurfural (EMF)** istiqbolli transport yoqilg'isi va yoqilg'i qo'shimchasi sifatida alohida e'tibor qozonmoqda bunga sabab EMF ning energiya zichligi 30,3 MJ/L bo'lib, bu ko'rsatkich benzinning (31,3 MJ/L) va dizel yoqilg'isining (33,6 MJ/L) energiya zichligiga juda yaqin hamda etanolnikidan (23,5 MJ/L) ancha yuqoridir.⁶⁻⁷ EMF yuqori oksidlanish barqarorligiga ega bo'lgan ilg'or bioyoqilg'i hisoblanadi. Uning qo'llanilishi yonish jarayonida hosil bo'ladigan qurum, oltingugurt oksidlari va azot oksidlari emissiyasini kamaytirib, atrof-muhitga salbiy ta'sirni pasaytirishga xizmat qiladi.⁸⁻⁹

5-Etoksimetilfurfural (EMF) odatda 5-gidroksimetilfurfuralning (HMF) etanol bilan kislotada katalizatori ishtirokidagi eterifikatsiya reaksiyasi orqali olinadi. Shuningdek, fruktoza va glukoza kabi uglevodlar ham xomashyo sifatida qo'llanilishi mumkin, chunki ular kislotali muhitda avval HMF ga aylanadi va hosil bo'lgan HMF keyinchalik etanol bilan reaksiyaga kirishib EMF hosil qiladi.¹⁰

1 I. Ahmed. *Method of Producing Levulinic Acid from Biomass*. United States Patent. 2005.

2 Rasheed, T., et al. *Production of HMF and DMF biofuel from carbohydrates through catalytic pathways as a sustainable strategy for the future energy sector*. 2022.

3 Qian, Y.; Zhu, L.; Wang, Y.; Lu, X. *Recent Progress in the Development of Biofuel 2, 5-Dimethylfuran*. 2015.

4 Wang, H.; Zhu, C.; Li, D.; Liu, Q.; Tan, J.; Wang, C.; Cai, C.; Ma, L. *Recent Advances in Catalytic Conversion of Biomass to 5-Hydroxymethylfurfural and 2,5-Dimethylfuran*. 2019.

5 Tuan Hoang, A.; Nizetic, S.; Viet Pham, V.; Tuan Le, A.; Ga Bui, V.; Vang Le, V. *Combustion and Emission Characteristics of Spark and Compression Ignition Engine Fueled with 2,5-Dimethylfuran (DMF): A Comprehensive Review*. 2021.

6 Liu H, Tang X, Hao W, Zeng X, Sun Y, Lei T, et al. *One-pot tandem conversion of fructose into biofuel components with in-situ generated catalyst system*. 2018.

7 Zhang J, Dong K, Luo W, Guan H. *Catalytic upgrading of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural using SO₃H functionalized hyper-cross-linked polymer based carbonaceous materials*. 2018.

8 Mascia M, Nikitin EB. *Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel*. 2008.

9 Antunes MM, Russo PA, Wiper PV, Veiga JM, Pillinger M, Mafra L, et al. *Sulfonated graphene oxide as effective catalyst for conversion of 5-(hydroxymethyl)-2-furfural into biofuels*. 2014.

10 Alipour, S. *A review on synthesis of alkoxymethyl furfural, a biofuel candidate*. 2016

TAHLIL VA NATIJALAR

Birikma	Formula	M.m. (g/mol)	Qaynash harorati (°C)	Zichligi (g/sm ³ , 20 °C)	Energiya zichligi (MJ/L)	Past issiqlik qiymati (MJ/kg)	RON (oktan soni)	CN/DCN(setan soni)	Kislorod miqdori (%)
FUR	C ₅ H ₄ O ₂	96	161.7	1.16	24.5	22.9	98-100	10	33.3
MF	C ₅ H ₆ O	82	63-65	0.91	27.9	31.5	131	8-10	19.5
MTHF	C ₅ H ₁₀ O	86	79-80	0.86	29	33.0	87	11-15	18.6
DMF	C ₆ H ₈ O	96	92-94	0.89	31.5	33.7	119	9-12	16.7
EMF	C ₈ H ₁₀ O ₃	154	235-238	1.15	30.3	30.0	92-100	30-35	31.2

Jadval 1. Biomassadan olinadigan ayrim furan hosilalarining fizikaviy xossalari.

Jadvaldan chiqariladigan umumiy xulosalarimiz shundan iboratki:

- DMF va EMF energiya zichligi bo'yicha furan hosilalari orasida eng istiqbolli benzin komponentlari hisoblanadi, chunki ularning energiya zichligi an'anaviy motor yoqilg'ilarinikiga yaqin (benzin (31,3 MJ/L), dizel (33,6 MJ/L)).
- MTHF va MF yuqori oktan soniga ega ekanligi tufayli benzin yoqilg'isi uchun yuqori samaradorlikka ega bioyoqilg'i hisoblanadi.
- Shuningdek furan hosilalarining aksariyati tarkibida kislorod saqlagani sababli CO₂, qurum va boshqa zararli gazlarni kamaytirishga yordam beradi.

XULOSA

Xulosa qilib aytganda, bugungi kunda biomassa

Yer yuzidagi eng yirik uglerod neytral qayta tiklanuvchi resurslardan biri bo'lib, qazilma yoqilg'ilarga bo'lgan qaramlikni kamaytirish hamda ulardan kelib chiqadigan ekologik muammolarni bartaraf etishda muhim ahamiyat kasb etadi. Shuningdek biomassa organik birikmalarning yagona barqaror manbai bo'lib, yoqilg'i va kimyoviy moddalar ishlab chiqarish uchun neftga ideal ekvivalent sifatida taklif qilinmoqda.

Hozirgi kunda gazifikatsiya, piroliz, katalitik konversiya va suvli fazada qayta ishlash kabi zamonaviy texnologiyalar yordamida biomassani bioyoqilg'ilar va yuqori qiymatga ega kimyoviy mahsulotlarga aylantirish imkoniyatlari kengayib bormoqda. Shu bois biomassa asosidagi platforma birikmalar (FUR, MF, MTHF, DMF, EMF) ni samarali ishlab chiqarish va ulardan foydalanish nafaqat energetika sohasining barqaror rivojlanishiga, balki yashil kimyo va aylanma bioiqtisodiyot tamoyillarini amalga oshirishga ham xizmat qiladi.

SHARTLI QISQARTMALAR RO'YXATI

FUR	furfural	EMF	5-etoksimetilfurfural
MF	2-metilfuran	GVL	γ-Valerolakton
MTHF	2-metiltetragidrofuran	EL	Etil levulinat
HMF	5-gidroksimetilfurfural	RON	oktan soni
DMF	2,5-dimetilfuran	CN/DCN	setan soni