

ПРОГРЕСИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ БІОПАЛИВА З РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

Здійснено аналіз техніко-технологічних особливостей виробництва біопалива з рослинної сировини, наведено дані щодо ефективності переробки енергетичних культур в біоетанол. Узагальнено світові тенденції розвитку технологій біопалива, охарактеризовано стан їх ефективності використання в контексті енергетичної та екологічної безпеки нашої держави.

Ключові слова: біопаливо, біоетанол, біобутанол, біогаз, біомаса, кукурудза, меляса.

Осуществлен анализ технико-технологических особенностей производства биотоплива с растительного сырья, приведены данные об эффективности переработки энергетических культур в биоэтанол. Обобщены тенденции развития технологий биотоплива в мире, охарактеризовано состояние их эффективности использования и влияния на энергетическую и экологическую безопасность нашего государства.

Ключевые слова: биотопливо, биоэтанол, биобутанол, биогаз, биомасса, кукуруза, меласса.

The analysis of technical and technological features of bio-fuel production from plant raw materials is done. Data describing the efficiency of energy crops processing into bio-ethanol is shown. The worldwide trends of bio-fuels technologies development are generalized. The state of their application efficiency and influence on our country's energy and environment safety is characterized.

Key words: biofuels, bioethanol, biobuthanol, biogas, biomass, corn, molasses.

Постановка проблеми. Україна є державою, що сильно залежить від імпорту викопних палив. Скорочення споживання таких палив та їх заміщення альтернативними видами енергії є однією з найбільш суттєвих проблем для України, яка зараз знаходиться у складній енергетичній ситуації. За щорічного споживання близько 210 млн. т умовного палива енергетичних ресурсів, потреби в енергоспоживанні власними ресурсами вона покриває, приблизно, на 53% та імпортує 75% необхідного обсягу природного газу і 85% сирової нафти і нафтопродуктів, що є загрозою для енергетичної та національної безпеки держави. Тож залучення до енергетичного балансу країни нетрадиційних джерел енергії, зокрема паливного біоетанолу, біодизелю та біогазу на основі сировини та відходів сільського господарства, є актуальною проблемою.

В Україні є достатній енергетичний потенціал практично всіх видів біомаси і достатня науково-технічна та промислова база для розвитку виробництва біопалив, зокрема високорозвинена спиртова галузь. Сумарна виробнича потужність вітчизняних спиртових заводів складає близько 640 млн. л/рік. На забезпечення потреб власного ринку та експортних поставок необхідно від 250 до 260 млн л харчового спирту. Решта потужностей лишається незадіяною, яка може бути переорієнтована на виробництво паливного біоетанолу, основною відмінністю технології якого є необхідність його концентрування та осушки до вмісту води менше 1% за масою.

Технології переробки біомаси знаходяться на початку свого розвитку в Україні і мають добрі перспективи комерціалізації у недалекому майбутньому.

Відповідно до цього необхідно проводити фундаментальні, комплексні та міждисциплінарні дослідження для створення новітніх ресурсо- та енергозберігаючих технологій виробництва біопалив з рослинної сировини, утилізації відходів та очищення стічних вод. Комплексне використання забезпечить підвищення ефективності використання біоенергетичних ресурсів.

Мета статті – охарактеризувати технологічний стан виробництва біопалив в Україні та визначити напрямки подальшого його розвитку.

Виклад основного матеріалу. На цей час виробництво біопалива у розвинутих країнах фактично вступило до третього етапу свого розвитку. На першому етапі, починаючи з 1980-х рр. й до кінця ХХ ст., в центрі уваги науки і бізнесу було виробництво біогазу. Спочатку біогаз, який отримували з органічних відходів рослинного та тваринного походження шляхом їх анаеробного зброджування, вироблявся як побічний продукт в результаті екологізації стічних вод міських очисних споруд та тваринницьких комплексів.

На жаль, започатковані одночасно з Європою і США, в Радянському Союзі роботи по екологізації великомасштабних тваринницьких комплексів, втратили актуальність в період перебудови економіки СРСР (1985 р.) разом з промисловими тваринницькими комплексами. Відновлення таких комплексів викликає практичний інтерес до їх екологізації, а, відповідно, й до виробництва біогазу. Але цей інтерес дещо зменшується в площині другого етапу виробництва рідких біопалив у вигляді біоетанолу і біодизелю, який інтенсивно формується і розвивається з початку ХХІ ст. Сировиною для біоетанолу і біодизелю є крохмалевмісні, цукровмісні і олійні технічні культури.

На зміну другому етапу приходять третій, який характеризується переходом до виробництва рідкого палива другого покоління у вигляді біобутанолу та етанолу на основі лігніноцелюлозної сировини.

До рідкого біопалива першого покоління відносяться біоетанол і біодизель. Незаперечна цінність біопалива в його екологічній чистоті й можливості одержувати з відновлюваної сировини. Виробництво біоетанолу розглядається як елемент «зеленої фабрики» в циклі «біомаса → біоетанол → біогаз і кормопродукти → продукти тваринництва і біодобрива → біомаса».

Найголовнішими чинниками, що стримують виробництво й використання біоетанолу в Україні, є недостатня його правова підтримка та відносно висока ціна енергії біоетанолу, яка обумовлена ціною сировини та енерговитрат на його виробництво.

Сировиною для виробництва біоетанолу в США та Бразилії є цукрова тростина, кукурудза, зернові колосові, в Європі – цукровий буряк, кукурудза і цукрове сорго. Підприємства України орієнтовані на виробництво біоетанолу з кукурудзи та бурякової меляси або зеленої патоки цукрових заводів. Більш високу енергетичну ефективність, тобто кількість енергії, що міститься в кінцевій продукції, в порівнянні з затраченою енергією, має біоетанол, вироблений з меляси (табл.).

Основні енергетичні та експлуатаційні витрати в технології біоетанолу з кукурудзи відбуваються на стадії її водно-теплого оброблення, гідролізу крохмалю до зброджуваних цукрів, перегонки бражки, ректифікації та зневоднення спирту. Оскільки при переробленні меляси відсутня стадія водно-теплого оброблення, то питомі витрати енергії менші, ніж при переробленні кукурудзи.

Глибокі дослідження ферментативної конверсії крохмалю та полісахаридів рослинної сировини, теоретичні та експериментальні дослідження з вивчення матеріальних і теплових балансів браго ректифікаційних установок, обґрунтування енерготехнологічних зв'язків і параметрів, проведені науковцями, дали змогу розробити сучасні технології світового рівня виробництва біоетанолу, які дозволяють вже сьогодні виробляти конкурентоспроможне, відповідно до європейських стандартів, біопаливо.

Енергетичний баланс на виробництво біоетанолу

Назва показника	Тип сировини	
	Кукурудза	Меляса
Витрати антропогенної енергії при виробництві сировини для біоетанолу за типовими технологіями	50591 МДж/га=15566 МДж/т (При урожайності кукурудзи 32,5 ц/га)	4,5 МДж/т
Витрати енергії по сировині на 1 т біоетанолу	15 566x2,9=41141 МДж/т біоетанолу	4,5x4,22=19 МДж/т біоетанолу
Витрати енергії при виробництві біоетанолу	11 424 МДж/т	9 440 МДж/т
Всього енергії на виробництво 1 т біоетанолу	56 565 МДж/т	9 459 МДж/т
Кількість енергії, отриманої при використанні 1 т біоетанолу	30 000 МДж/т	30 000 МДж/т
Енергетичний вихід від виробництва 1 т біоетанолу	-26 565 МДж/т	20 541 МДж/т
Енергетична ефективність виробництва 1 т біоетанолу	-	68,5%

За результатами комплексу багаторічних досліджень розроблено та впроваджено у виробництво прогресивну енерго- та ресурсозбережну технологію низькотемпературного водно-теплого оброблення крохмалевмісної сировини з використанням концентрованих ферментних препаратів селективної дії, що дало змогу знизити температуру розварювання з 150–170 °С до 65–95 °С, і тим самим зменшити на 50–60% енергоємність цієї стадії виробництва спирту.

Дослідження з оптимізації умов культивування дріжджів та зброджування сусла, одержаного при гідроферментативній обробці сировини, показали, що ріст дріжджів та швидкість зброджування лімітовано вмістом амінокислот, яких в 2,2 рази менше порівняно з суслим, оцукреного солодом. Дефіцит амінокислот запропоновано компенсувати поверненням до 50% фільтрату барди на стадію приготування замісу, що на відповідну кількість зменшує об'єм відходів виробництва.

Схема гідролітичного розщеплення крохмалю кукурудзи, яка передбачає її подрібнення, виділення зародку як товарного продукту, приготування сусла з використанням холодної, гарячої води та фільтрату барди, стадію розрідження крохмалю та одночасне оцукрювання та зброджування цукрів, забезпечує зменшення витрат на сировину за рахунок реалізації зародку, вміст спирту в зрілій бражці 13,0–13,6% об., витрати гріючої пари – 4,3 т/т біоетанолу, або 34,4 кг/1 дал, що відповідає світовому рівню.

При виробництві біоетанолу з меляси, її готують до зброджування шляхом підкислення мінеральною кислотою, збагачення джерелами азотного та фосфорного живлення, внесення антисептика, що забезпечує повний бактерицидний ефект при збереженні активності протягом тривалого часу, навіть за високих температур.

Зброджування проводиться за технологією, що поєднує в собі найбільш прогресивні способи культивування дріжджів і анаеробного бродіння сусла із застосуванням штаму дріжджів, які мають підвищену спиртоутворюючу здатність та осмофільні властивості.

Гарантовані показники зрілої бражки:

- вміст етилового спирту – 11,5 – 12,0% об.;
- втрати з незбродженим цукром – 1,5 – 1,6% до введеного цукру на бродіння;
- тривалість бродіння – 18 – 24 год.;

- витрати сировини – 4,0 – 4,2 т/т біоетанолу;
- витрати гріючої пари – 3,0 т/т біоетанолу або 24 кг/1 дал.

За результатами досліджень впливу зменшення концентрації ректифікованого спирту на флегмове число, витрату гріючої пари, продуктивність ректифікаційної колони та її термодинамічну ефективність, розроблено прогресивні енергозбережні технології та браго ректифікаційні установки з елементами під вакуумом і рекуперацією тепла.

Виходячи з виключення розшарування та збереження якості сумішевих бензинів, для регіонів України обґрунтовані вимоги до компонентного складу біоетанолу, як високооктанової кисневмісної добавки до бензинів, в тому числі і за вмістом води, який не повинен бути більшим за 0,2% об. базуючись на типовому обладнанні спиртових заводів та з метою зменшення капітальних вкладень на реконструкцію спиртових заводів, зневоднення рекомендовано виконувати азеотропною ректифікацією.

Проведені дослідження з вивчення і підбору розділяючого агенту для азеотропної ректифікації, в якості якого вибрано циклогексан, вивчено розподіл температур і концентрацій компонентів по висоті регенераційної та зневоднюючої колон. Експериментально і теоретично досліджено розшарування гетерогенної суміші етанол-циклогексан-вода. Експериментальні та теоретичні дані лягли в основу розрахунку матеріальних та теплових потоків зневоднюючої колони, конструктивних параметрів пристроїв для розшарування азеотропної суміші, розробки стратегії управління і системи автоматичного керування технологічним процесом.

В світовій практиці відомий більш ефективний спосіб зневоднення водно-спиртових розчинів адсорбцією на молекулярних ситах. Виконані комплексні теоретичні та експериментальні дослідження зневоднення водно-спиртових розчинів на природних та синтетичних цеолітах показали перспективність їх застосування.

Впровадження установок з використанням сучасних молекулярних фільтрів (сит) дало змогу виключити використання розділюючого агенту – циклогексану і втричі скоротити витрати гріючої пари на процес зневоднення біоетанолу, в порівнянні з азеотропною ректифікацією.

Отримання біогазу з відходів виробництва біоетанолу дає змогу перетворити виробництво біоетанолу із споживача енергії в її потужного виробника.

Використання такої технології має стратегічне значення для розвитку спиртової галузі, оскільки при цьому суттєво зменшується собівартість біоетанолу, що зробить його економічно привабливим для бізнесових кіл, раціонально використовуються відходи, поліпшується екологія, зменшується залежність України від нафти та газу.

Таким чином, сукупність технологічних рішень в проблемі виробництва біоетанолу включає цикл «ідея – дослідження – розробка – трансфер технології».

Наукоємні технології, щодо виробництва біоетанолу з відновлюваної сировини, дають змогу:

- на існуючих потужностях спиртових заводів виробляти 280 тис. т біоетанолу або 4660 тис. т сумішевих, екологічних бензинів на рік;
- виробляти етилового спирту, як сировини для біодизелю, 93000 тис. т, що забезпечить виробництво 623 тис. т біодизельного пального;
- зменшити імпорт нафти на 1,88 млн. т;
- з відходів спиртової галузі отримати 6,2 млрд м³ метану, що складає 45% від потреб спиртової галузі при нинішньому рівні його споживання і на 90% при виробництві біоетанолу, що робить його конкурентоспроможним на ринку Європи.

Перспектива стрімкого збільшення виробництва етанолу можлива, головним чином, завдяки розвитку нового напрямку – виробництва етанолу другого покоління з використанням лігніноцелюлозної біомаси, запаси якої мають необмежену кількість.

Одним із факторів, що ускладнюють виробництво рідкого палива з лігніноцелюлозної біомаси є те, що молекули целюлози і геміцелюлози, прошиті лігніновою оболонкою з

великою кількістю перехресних зв'язків, мало доступні як для мікроорганізмів і ферментів, так й хімічних реагентів при здійсненні процесів деполімеризації полісахаридів.

Тому для підвищення доступності целюлози і геміцелюлози клітинна структура біомаси має бути зруйнована з розривом їх зв'язків з лігніном. З цією метою та наступного гідролізу целюлози і геміцелюлози використовують механічне подрібнення біомаси, розчинення лігніну хімічними розчинниками, паророзривні технології, дію кислотами, окислювачами, різними бактеріями й ферментами, різні фізичні дії, а також комбіновані методи. Цілком новим напрямком в розвитку технологій 2-го покоління є газифікація біомаси з наступним каталітичним синтезом етанолу за методом Фішера-Тропша.

Головною рисою сучасних тенденцій розвитку біопалив є використання біобутанолу в якості одного із перспективних видів моторного палива другого покоління. Вибір біобутанолу обумовлений такими перевагами:

- при спалюванні біобутанолу не виділяються окиси азоту, сірки або оксид вуглецю;
- теплоутворююча здатність бутанолу більша від етанолу на 25%;
- бутанол менш леткий та більш безпечний;
- бутанол необмежено змішується з дизпаливом та бензином й майже не змішується з водою.

Шляхом ферментації біобутанол може вироблятися з тих же джерел, що і біоетанол, тобто із цукрів, але й в цьому випадку перспективною сировиною є гідролізована лігніноцелюлозна біомаса. Відмінність технологій біобутанолу, головним чином, полягає в застосуванні мікроорганізмів та ферментів, здатних здійснювати каталітичні перетворення цукрів в біобутанол та супутні продукти.

До цього часу основним ферментаційним процесом виробництва бутанолу є процес АВЕ (аббревіатура слів «Ацетон – Бутанол – Етанол») на основі використання мікроорганізмів *Clostridium Acetobutylicum* з одночасним синтезом ацетону, бутанолу та етанолу з наступним їх розділенням ректифікацією.

Недоліком цього процесу є його велика тривалість (до 50 год.), незначна концентрація бутанолу (до 1,9% мас.), великі капіталовкладення, низька рентабельність виробництва.

Основним лімітуючим фактором ферментативної трансформації крохмалю в бутанол є інгібування мікроорганізмів навіть незначними концентраціями бутанолу. Тому максимальна концентрація бутанолу у ферментаційному середовищі не перевищує 2% мас.

Виходячи з таких засад, сучасні дослідження й розробки технологій біобутанолу спрямовуються на створення нових мікроорганізмів для ефективноної біоконверсії рослинної сировини, розробку багатоступневих комбінованих технологій, де кожна стадія здійснюється в своїх оптимальних умовах й забезпечує зменшення ефекту гальмування реакцій кінцевими продуктами, використанням біореакторів з насадками для іммобілізації мікроорганізмів з високою щільністю популяції.

Таким чином, світова спільнота удосконалює та розвиває біоенергетику яка базується на розробці та впровадженні інноваційних, наукоємких та ефективних технологій енергогенерації з використанням альтернативних і відновлювальних сировинних ресурсів. Поєднання якості біопалив з підвищенням їх енергоприйнятності та мінімізації впливу на навколишнє середовище має довгострокову перспективу.

В Україні, за наявності надзвичайно великого запасу біологічної сировини, використання відновлювальних та альтернативних джерел енергії залишається на низькому рівні й потребує як розробок та впровадження новітніх вітчизняних технологій, так й широкого залучення передового світового науково-технічного досвіду в цій галузі.

Біодизель – це дизельне паливо, виготовлене на основі рослинних або тваринних жирів, а також продуктів їх (пере)етерифікації. Найбільш перспективним для умов України є біопаливо, яке виробляють з ріпакової олії шляхом етерифікації жирних кислот. Отримані в процесі етерифікації метилові ефіри жирних кислот (МЕРО) як в чистому вигляді, так і в

суміші (у вигляді бінарних сумішей) можуть використовуватись в якості палива дизельних двигунів.

Виробництво біодизельного палива з рослинної олії здійснюється з використанням реакції трансестерифікації молекул одних естерів в інші трансестерифікуючим агентом - одним із низькомолекулярних спиртів (метанол, етанол, пропанол, бутанол, ізобутанол, ізопропанол) в присутності каталізатора. В діючих технологіях, найбільш часто, в якості естерифікуючого агента використовують метанол, незважаючи на його підвищену токсичність, так як лужний каталізатор NaOH швидко розчиняється в метанолі. При використанні етанолу в якості естерифікуючого агента застосовують KOH в якості каталізатора, який краще розчиняється в етанолі. Виробництво біодизельного палива у вигляді етилових естерів жирних кислот має перспективне значення, так як енерговміст етилових естерів й цетанове число дещо вищі, ніж у метилових естерів.

У світі розвиток існуючих технологій виробництва біодизельного палива шляхом трансестерифікації тригліцеридів на сучасному етапі здійснюється за такими напрямками:

- підвищення ступеню конверсії;
- ефективне розділення продуктів реакції;
- ефективне видалення використаного каталізатора;
- ефективне вилучення й очистка гліцерину;
- зменшення утворення продуктів омилення;
- скорочення тривалості реакції;
- розробка нових безперервних технологій;
- розробка методів безперервного вилучення супутнього гліцерину із зони реакції;
- розробка нових методів збільшення поверхні контакту фаз реагентів та інші.

З принципово нових напрямків розвитку технологій трансестерифікації тригліцеридів слід відзначити ензиматичний каталіз реакції, який здійснюється ліпазами за відносно низьких температур (35–45°C), іммобілізованих на перетинках реактора, або суспендованих в суміш метанолу і тригліцеридів з наступним вилученням з реакційної суміші та повторного використання. Такі роботи проводяться, головним чином, в Японії й ще далекі від комерційного впровадження.

В Кіотському Університеті (Японія) проводяться роботи по здійсненню технології некаталітичної трансестерифікації, в основу якої покладено властивості рідини або газу при тисках і температурах вище критичних поєднувати характеристики як рідин, так і газів. За таких умов розчинники, які мають гідроксильні групи OH (наприклад, вода або низькомолекулярні спирти) набувають властивостей суперкислот, що дає змогу використовувати метанол для трансестерифікації без лужного каталізатора.

Проводяться пошукові дослідження активних твердокислотних каталізаторів трансестерифікації, які могли б здійснювати реакцію без використання лугів й води в технологічних схемах. Про створення такого каталізатора, який базується на комплексній сполуці двометалічного ціаніду (заліза і цинку), задекларувала фірма Benefuel (США) спільно з Національною Хімічною Лабораторією Індії. Перша реалізація такої технології очікується на фірмі Seumone Biofuels, штату Іллінойс (США).

Біодизельного палива другого покоління розроблено рядом фірм, технологія якого передбачає переробку рослинних олій з використанням традиційних технологій нафтопереробки гідрокрекінгу і гідроочистки. Біодизельне паливо, що виробляється за такими технологіями, отримало назву Green diesel (Зелене паливо). Принципова відмінність складу нових палив від суміші метилових естерів жирних кислот полягає в тому, що воно нічим не відрізняється від традиційного нафтового палива й може використовуватися на всіх дизельних двигунах без будь-якої модифікації.

Висновки. В Україні є наявний енергетичний потенціал органічної біомаси і достатня науково-технічна база для розвитку виробництва біопалив на її основі, зокрема біоетанолу. Перероблення відходів біоетанольного виробництва шляхом метанового бродіння дає змогу зменшити енергоспоживання на 45–90%, підвищити конкурентоспроможність біоетанолу та покращити екологічний стан навколишнього середовища.

Світова спільнота удосконалює та розвиває біоенергетику на базі розробки та впровадження інноваційних, наукоємких технологій рідких і газоподібних біопалив. З метою зменшення залежності України від наукоємких технологій зарубіжних країн, доцільно проводити власні фундаментальні, комплексні дослідження для створення новітніх ресурсо- та енергозберігаючих технологій переробки рослинної сировини в біопаливо.

Список літератури

1. Калетнік Г.М. Біопаливо: ефективність його виробництва та споживання в АПК України: навч. посібник/ Г.М. Калетнік, В.М. Пришляк. – К: «Хай-Тек Прес». 2010. – 312 с.
2. Калетнік Г.М. Альтернативна енергетика України: особливості функціонування і перспективи розвитку: монографія [Калетнік Г.М., Олійнічук С.Т., Скорук О.П. та ін.] / Вінницький нац. аграрний ун-т. – вінниця: Вінницький нац. аграрний ун-т., 2012. – 250 с.
3. Шиян П.Л. Інноваційні технології спиртової промисловості: теорія і практика: монографія / Шиян П.Л., Сосницький В.В., Олійнічук С.Т. – К.: Видавничий дім «Асканія», 2009 – 423 с.
4. Шульга С.М. Лигноцеллюлоза как альтернативное сырье для получения биобутанола / С.М. Шульга, О.О. Тигунова, Я.Б. Блюм // Научный журнал Биотехнология АСГА / НАНУ Институт биохимии им. О.В. Палладина. – 2013. – № 2. – Т. 6. – С. 9.
5. Олійнічук С.Т. Технологічний регламент виробництва етилового спирту з крохмалевмісної сировини [Олійнічук С.Т., Левандовський Л.В., Шевченко В.І. та ін.]. – К.: ТОВ «Матриця», 2000 – 142 с.
6. Petrobras develops hydrogenation process to produce diesel fuel with vegetable oil [Електронний ресурс]. – Режим доступу: www.greencarcongress.com.