

СУЧАСНІ Й ПЕРСПЕКТИВНІ ТЕХНОЛОГІЇ

виробництва біопалив на світовому ринку

ОСНОВНІ сучасні й перспективні напрямки переробки різних видів біологічної сировини в рідкі біопалива наведено на рисунку. Деякі з цих технологій вже реалізовані у виробничих умовах чи перебувають на стадії пілотних та демонстраційних установок, частина — на стадії лабораторних досліджень.

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

Розвиток існуючих технологій виробництва біодизельних палив трансестерифікацією тригліцеридів на сучасному етапі здійснюється за такими напрямками:

- підвищення ступеня 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;

Останнім часом інтенсивний розвиток біоенергетики став глобальною проблемою практично для всіх регіонів світу. Основні фактори, що зумовлюють необхідність розвитку біоенергетики:

- екологічні переваги біопалив, які полягають у зменшенні викидів парникових газів та темпів глобального потепління, в більш повному згоранні в котлах з істотно меншим виділенням шкідливих речовин порівняно з нафтовими паливами;
- енергобезпечність визначається використанням місцевих джерел сировини, зменшенням енергозалежності від поставок енергоносіїв, вартість яких на світовому ринку постійно зростає;
- розвиток виробництва біопалив стимулює сільське господарство, дає йому нові джерела доходів, збільшує кількість робочих місць, підвищує використання земельних площ, у тому числі й малопридатних для ефективного землеробства;
- біопаливні технології дають змогу розв'язати проблеми побутових та промислових відходів переробленням їх на екологічно чисті палива й корисні хімічні продукти.

■ розробка методів безперервного вилучення супутнього гліцерину із зони реакції;

■ розробка нових методів збільшення поверхні контакту фаз реагентів тощо.

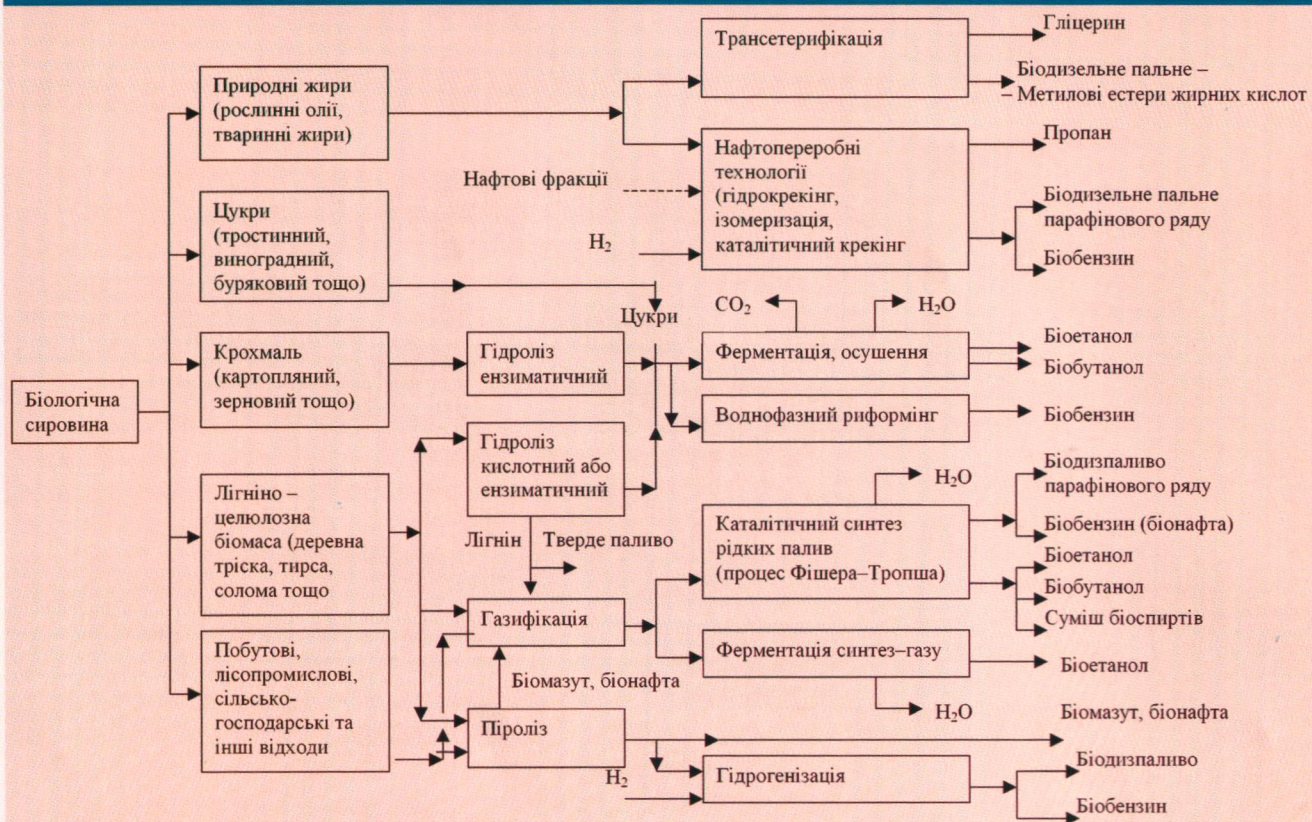
З принципово нових напрямків розвитку технологій трансестерифікації тригліцеридів маємо відзначити ензиматичний каталіз реакції, який здійснюється ліпазами за відносно низьких температур (35–45°C), іммобілізованих на перетинках реактора або суспендованих у суміш метанолу й тригліцеридів з наступним вилученням з реакційної суміші та повторного використання. Таку роботу проводять передусім у Японії, але вона ще далека від комерційного впровадження.

У Кіотському університеті (Японія) тривають дослідження по здійсненню технології некаталітичної трансестерифікації, в основі якої — властивості рідини або газу при тисках і температурах вище критичних поєднувати характеристики як рідин, так і газів. За таких умов розчинники, що мають гідроксильні групи OH (на-

приклад, вода чи низькомолекулярні спирти) набувають властивостей суперкислот, що дає змогу використовувати метанол для трансестерифікації без лужного каталізатора.

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

Біодизпаливо другого покоління розробили фахівці ряду фірм, його технологія передбачає переробку рослинних олій з використанням традиційних технологій нафтопереробки — гідрокрекінгу й 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.

Важливе джерело біопалива — етанол, який у багатьох країнах світу використовують як добавку до бензинів з метою підвищення октанового числа, поліп-

шення спалювання паливної суміші та зменшення вмісту шкідливих речовин (СО й інші) у випускних газах. Значення етанолу як кисневмісної добавки до бензинів зросло за останні роки в зв'язку з заборонаю застосування метилтрет-бутилового ефіру (МТБЕ) в багатьох штатах США з наступним розширенням цієї тенденції на світовому ринку.

Найбільш поширений спосіб виробництва етанолу — безпосередня ферментація простих цукрів, що містяться в соках цукрової тростини, винограду, цукрових буряків тощо, дріжджами в анаеробних умовах. Основна відмінність технологій паливного етанолу від інших напрямків застосування — необхідність його концентрування та осушування до вмісту води $\leq 1\%$ за масою.

Інший спосіб виробництва біоетанолу базується на попередньому термоферментативному гідролізі крохмалю сільськогосподарських зернових культур до простих цукрів з наступною їх ферментацією.

Розвиток виробництва етанолу названими способами обмежено

сировинними ресурсами, оскільки об'єми виробництва цукру та зерна у світі не безмежні й значна частина їх вилучається з харчового ринку.

Перспектива стрімкого збільшення виробництва етанолу можлива в основному завдяки розвитку нового напрямку — виробництва етанолу другого покоління з використанням лігніно-целюлозної біомаси, запаси якої майже необмежені.

Один з факторів, що ускладнюють виробництво рідкого палива з лігніно-целюлозної маси, — молекули целюлози й геміцелюлози, прошиті лігніновою оболонкою з великою кількістю перехресних зв'язків, мало доступні як для мікроорганізмів і ферментів, так і хімічних реагентів при здійсненні процесів деполімеризації поліцукридів. Тож для підвищення доступності целюлози й геміцелюлози клітинна структура біомаси має бути зруйнована з розривом їх зв'язків з лігніном. З цією метою та наступного гідролізу целюлози й геміцелюлози використовують механічне подрібнення біомаси, розчинення лігніну хі-

Найбільш поширений спосіб виробництва етанолу — безпосередня ферментація простих цукрів

мічними розчинниками, паророзривні технології, дію кислотами, окислювачами, різними бактеріями й ферментами, різні фізичні дії, а також комбіновані методи.

Цілком новий напрямок у розвитку технологій другого покоління — газифікація біомаси з наступним каталітичним синтезом етанолу за методом Фішера-Тропша, а також фотосинтез етанолу. Головна риса сучасних тенденцій розвитку біопалив — використання біобутанолу як одного з перспективних видів моторного палива другого покоління. Вибір біобутанолу зумовлений такими перевагами:

- при спалюванні біобутанолу не виділяються окисли 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 і майже не змішується з водою;

у США директивою Агенції по навколишньому середовищу суміш біобутанолу з бензином у кількості 11,5% дозволено як альтернативне моторне паливо. Для вищих концентрацій біобутанолу необхідні додаткові випробування.

Завдяки ферментації біобутанол можна виробляти з тих же джерел, що й біоетанол, тобто з цукрів, але й в цьому випадку перспективною сировиною є гідролізована лігніно-целюлозна біомаса. Відмінність технологій біобутанолу, зазвичай, полягає в застосуванні мікроорганізмів та ферментів, здатних здійснювати каталітичні перетворення цукрів у біобутанол та супутні продукти.

До цього часу основний ферментаційний процес виробництва бутанолу — процес АБЕ (аббревіатура від Ацетон-Бутанол-Етанол) на основі використання мікроорганізмів *Clostridium Acetobutylicum* з одночасним синтезом ацетону, бутанолу та етанолу з наступним їх розділенням ректифікацією.

Недолік цього процесу — його велика тривалість (до 50 год.),

незначна концентрація бутанолу (до 1,9% мас.), значні капіталовкладення, низька рентабельність виробництва.

Основний лімітуючий фактор ферментативної трансформації крохмалю в бутанол — інгібування мікроорганізмів навіть незначними концентраціями бутанолу. Тому максимальна концентрація бутанолу в ферментаційному середовищі не перевищує 2% мас.

Виходячи з наведеного, сучасні дослідження й розробки технологій біобутанолу спрямовуються на селекцію мікроорганізмів для ефективної біоконверсії рослинної сировини, розробку багатоступеневих комбінованих технологій. Тут кожна стадія здійснюється в своїх оптимальних умовах і забезпечує зменшення ефекту гальмування реакцій кінцевими продуктами, використанням біореакторів з насадками для іммобілізації мікроорганізмів з високою щільністю популяції.

Важливий чинник у технологіях біопалив, зокрема біоетанолу та біобутанолу — утилізація та очистка стічних вод. При виробництві біоетанолу першого покоління очистка стічних вод базується на їх анаеробному бродінні з наступним доокисленням органічних речовин в аеробних умовах. Така технологія не тільки розв'язує екологічні проблеми, а й дає змогу замінити частину дорогого природного газу та зменшити собівартість основного продукту. Так, розроблена в УкрНДІспиртбіопроді технологія виробництва біогазу з післяспиртової мелясної барди забезпечує заміну природного газу при виробництві біоетанолу на 40–50%, а отже, зменшує витрати за статтею "паливо на технологічні цілі".

Враховуючи хімічний склад стічних вод при виробництві біоетанолу з лігніно-целюлозної сировини, який значно відрізняється від стічних вод заводів, що переробляють цукро- та крохмалевмісну сировину, необхідно розробляти особливі умови підготовки стічних вод до бродіння та створювати відповідний консорціум мікро-

Завдяки фермента-

ції біобутанол мож-

на виробляти з тих

же джерел, що й біо-

етанол, тобто з цук-

рів

організмів для його здійснення.

Таким чином, світова спільнота вдосконалює 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 мінімізацією 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 і широкого залучення передового світового науково-технічного досвіду в цій галузі.

С.ОЛІЙНИЧУК,
доктор технічних наук

Г.КИЗЮН,
кандидат технічних наук
УкрНДІспиртбіопрод

П.ШИЯН,
доктор технічних наук
Національний університет
харчових технологій

В.СОСНИЦЬКИЙ,
кандидат технічних наук
Державний концерн
"Укрспирт"