

БІОЕТАНОЛ: ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА І ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ

А. Д. Кустовська

Кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії і хімічної технології*

Контактний тел.: (044) 406–74–73

e-mail: akust@bigmir.net

О. В. Харченко

Асистент кафедри технологій аеропортів*, заступник декана факультету літальних апаратів, Аерокосмічного інституту, НАУ

Контактний тел.: (044) 406–73–26

e-mail: olena80@ukr.net

*Національний авіаційний університет

пр. Космонавта Комарова, 1, м. Київ, Україна, 03058

Розглянуті питання виробництва і застосування альтернативних палив, а саме біоетанолу, та існуючі проблеми і шляхи їх вирішення. Показано, що застосування нових технологій для підвищення ефективності одержання етилового спирту відкриває перспективні шляхи для широкого застосування біоетанолу, та підвищення його конкурентоспроможності на паливному ринку.

Зважаючи на обмеженість запасів і погіршення якості нафтової сировини, пально–мастильна галузь має вирішувати два головних завдання: перше – економія викопної сировини, друге – зменшення шкідливих викидів в результаті використання нафтопродуктів. На сьогодні нафтова сировина є практично єдиним джерелом виробництва моторних палив, на одержання яких використовують біля 50% нафти, що добувається, тому особливо гостро стоїть проблема розробки і застосування альтернативних моторних палив. Альтернативні палива, з одного боку, можуть частково або повністю замінити традиційні палива нафтового походження, а з іншого боку, їх використання дозволяє суттєво зменшити кількість шкідливих викидів в атмосферу.

Сьогодні до альтернативних палив, що мають покращені екологічні характеристики, відносять:

1. Природний газ: метан;
2. Зріджені вуглеводневі гази: пропан, бутан;
3. Біопалива (біогаз, біоспирти, біодизель);
4. Диметиловий етер;
5. Водень

Також до альтернативних моторних палив можна віднести нафтові палива, до складу яких введені різні компоненти і добавки не нафтового походження. До таких палив належать сумішеві палива, що містять низькомолекулярні спирти (метиловий, етиловий та ін.) або етери (метил–третбутиловий, метилтретаміловий та ін.) – так звані оксигенатні палива. Введення оксигенатів в базовий бензин дозволяє не тільки економити нафтові ресурси але й призводить до підвищення октанового числа палива, покращення його антидетонаційних характеристик та суттєво зниження концентрації шкідливих речовин у відпрацьованих газах.

Із великої кількості аліфатичних спиртів промислово застосування в якості альтернативних палив знайшли лише метанол та

етанол. Не зважаючи на більшу вартість порівняно з метиловим спиртом, етанол використовують як альтернативне паливо в значно більших об'ємах. Так, в США в моторних паливах використовується більш 4 т етанолу, що складає близько 1,3% від об'єму виробництва бензину. А використання метанолу не перевищує 200 тис.т [1]. Це обумовлено наступними перевагами етанолу перед метанолом:

- Більш висока теплотворна здатність (на 35% вище ніж у метанолу).
- Краща розчинність в бензині
- Менша корозійна агресивність
- Значно менша токсичність
- Кращі антидетонаційні властивості

У зв'язку з рядом негативних експлуатаційних властивостей (низькі теплота згорання і тиск насиченої пари, високі корозійна активність і гігроскопічність та ін.) «чистий» етанол застосовують як альтернативне паливо в невеликих об'ємах, головним чином його використовують як добавку до базових бензинів. Порівняльна характеристика технологічних властивостей базового бензину та етанолу наведена в таблиці 1 [2, 3, 4].

Таблиця 1.
Технологічні характеристики базового бензину та етилового спирту.

№ п/п	Показник	Базовий бензин	Етиловий спирт
1.	Густина при 20°C, кг/м ³	700–800	789,3
2.	Температура кипіння, °C	35–205	78,4
3.	Температура застигання, °C	Нижче – 60	– 114,1
4.	Температура спалаху, °C	6,5	12
5.	Масова доля кисню, %	–	34,7
6.	Теплота згорання, кДж/кг	42500	26950
7.	Тиск насиченої пари при 38°C, кПа	45–100	17
8.	Розчинність у воді при 20°C, %	Не розчинний	Не обмежена
9.	Октанове число:		
	– за дослід. методом (ДМ) – за мотор. методом (ММ)	85–98 72–85	108 92
10.	Максимальна температура горіння, °C	2060	1960

Введення етанолу в базовий бензин в кількості 10% призводить до зміни складу продуктів згорання чистого бензину. Завдяки низьким температурам горіння спирту виділяється менше оксидів азоту. Внаслідок підвищеної повноти згорання спиртових сумішей за рахунок кисню, що входить в склад спиртів, зменшуються викиди вуглеводнів, оксиду вуглецю, бензолу, 1,3-бутадієну на 5, 13, 12, 6%, відповідно, але при цьому суттєво збільшується емісія, формальдегіду (19%) та оцтового альдегіду (159%) [5, 6]. Однак зважаючи на те, що в продуктах згорання базового бензину вміст альдегідів знаходиться на рівні 0 – 0,2%, збільшення його в 1,5 – 2 рази не буде мати серйозних екологічних наслідків [7].

На сьогодні використовуються в промисловості три способи виробництва етанолу:

- ферментативний – найбільш поширений, в його основі лежить процес ферментативного бродіння цукрів в присутності бактерій з утворенням етанолу (або так званого біоетанолу);
- гідролізний, в основі цього способу лежить процес гідролізу целюлози до більш простих сахаридів з наступним перетворенням їх в спирт ферментацією;
- синтетичний – це або парофазна гідратація етилену на фосфорнокислотному каталізаторі, або пряма конверсія синтез-газу.

В США, Бразилії та інших країнах етанол одержують здебільш, а часто і виключно ферментативним способом. Використання біоетанолу як альтернативного палива, що отримується з поновлюваних джерел (рослинної сировини), привело до того, що тільки з 2000 р. по 2005 р. світове річне виробництво етанолу зросло на 40 % і склало порядку 50 млрд. л. При цьому за вказаний період виробництво біоетанолу виросло практично удвічі при одночасному зменшенні капітальних витрат і зниженні собівартості етанолу. Згідно опублікованому в кінці 2006 року прогнозу Міжнародної Енергетичної Агенції International Energy Agency, біопаливо внесе значний внесок в задоволення потреб в енергії на автомобільному транспорті. У 2030 році на долю біопалива доведеться 7% від споживання автомобільного палива (нині – 1%). Головними споживачами і виробниками біопалива залишаться США, Європейський Союз і Бразилія. Очікується, що на етанол припадатиме основна частина зростання споживання біопалива в світі, оскільки витрати на його виробництво скорочуватимуться швидше, ніж на виробництво біодизельного палива.

На Україні на сьогодні затверджені стандарт і технічні умови на бензин, що містить етанол (ДСТУ 320.00149943.015–2000) та ТУУ 30183376.001 на високооктанову кисневмісну добавку на базі етилового спирту, яка вводиться в паливо в кількості до 6 % мас. Проблеми застосування «спиртованих» бензинів обговорюються в Білорусії, Узбекистані, Азербайджані. У Росії вже давно випробування таких палив ведуть не тільки НДІ, але і автозаводи. Зокрема, ВАЗ в результаті випробувань, проведених спільно з ВАТ «ВНІІ НП», допустив до застосування бензини з 5 % етанолу (ТУ 38–401–58–244–99), а дозвіл на їх виробництво отримали ряд підприємств фірм «Лукойл» і «Нафтогаз» [1].

Одним з головних недоліків біоетанолу є досить висока його вартість. Зниження вартості біоетанолу мож-

ливе в результаті підвищення ефективності технології його виробництва. Суттєвим недоліком ферментаційної технології є те, що при підвищенні концентрації етанолу в реакційній суміші вище певного рівня він починає впливати на процес ферментації як інгібітор. Крім того, ферментація призводить до утворення ряду метаболітів, що в підвищених концентраціях також знижують ефективність процесу. Для того щоб виробництво біоспирту шляхом ферментації біомаси стало економічно вигідним, необхідна розробка ефективних методів вилучення органічних продуктів з ферментаційної суміші, а також перевод процесу в безперервний режим.

Підвищення ефективності процесу за рахунок вилучення органічних продуктів з ферментаційної суміші реалізується в так званій технології NPK Ethanol [9], що здійснюється в умовах вакууму з одночасною відгонкою спиртових парів, що виділяються під час бродіння.

Згідно технології NPK Ethanol, оцукрене сусло із вмістом сухих речовин 50% подається на бродіння. У ферментерах відбувається безперервний процес бродіння з одночасною дистиляцією під вакуумом. Висока концентрація сухих речовин і умови вакууму виключають утворення сторонньої мікрофлори протягом всього процесу бродіння.

У міру перетворення глюкози в спирт і вуглекислий газ, відбувається їх безперервне відведення з ферментерів з подальшою конденсацією пари етанолу. В результаті, концентрація спирту в бразі впродовж всього процесу бродіння–дистиляції зберігається на рівні 2,5–3,5 %. Ідеальні умови бродіння під вакуумом дозволяють зберегти життєздатність дріжджів і їх високу активність впродовж всього процесу.

Видалення спирту і CO₂ сприяє процесу часткового випаровування води з браги. Це дозволяє отримати після закінчення процесу бродіння концентровану барду (26–30% с.р.). Завдяки такій високій концентрації, барда прямує безпосередньо на сушку. Кінцева об'ємна концентрація дистиляту і концентрація сухих речовин в барде визначаються особливостями технологічного процесу.

Поєднання процесів бродіння і дистиляції під вакуумом дозволяє виключити з складу технологічної схеми бражну колону. Поєднання бродіння і дистиляції дає також можливість виключення операцій декантирування і випаровування післяспиртової барди. Спиртний дистилят прямує на ректифікацію для отримання біоетанолу, питного або технічного спирту.

Сучасні дослідження по вдосконаленню існуючих процесів одержання біоетанолу ведуться, головним чином, в двох напрямках:

1. Розробка ферментаційних систем, що працюють в безперервному режимі.

2. Підвищення ефективності методів вилучення і очистки етанолу з метою зниження енерговитрат на виробництво паливного спирту.

Одним із підходів, що робить спробу об'єднати обидва напрямки, є інтегрування стадії виділення етанолу з процесом ферментації – так звана екстрактивна ферментація. Проведення процесу за такою технологією дозволяє мінімізувати інгібіруючу дію етанолу, підвищити ефективність реактору і знизити енерговитрати на наступне концентрування цільового продукту. В результаті вартість біоетанолу може суттєво знизитись.

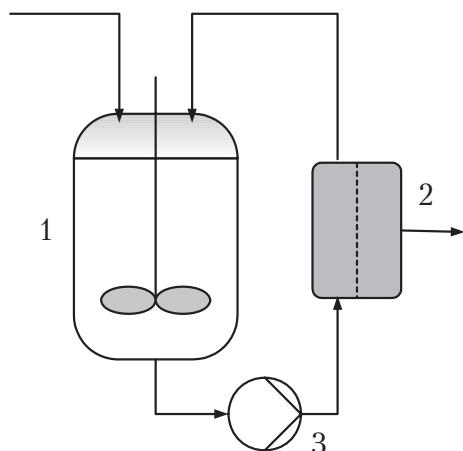


Рисунок 1. Схема первапораційного мембранного біореактора [8]:

1 – ферментер; 2 – мембранный модуль; 3 – насос.

Екстрактивна ферментація може бути реалізована в первапораційному мембранному реакторі (рис 1). Термін «первапорація» від англійського «permeation + evaporation» (permeation + evaporation) був вперше введений Кобером в 1917 р. Перапорацією називають процес випарювання через мембрану. На цьому процесі заснований мембранный спосіб розділення рідин, суть якого полягає в тому, що рідка суміш приводиться в контакт з одним боком мембрани, а пермеат – продукт, збагачений цільовим компонентом суміші, що пройшов крізь мембрану, видаляється у вигляді пари з іншого боку мембрани.

Використання первапораційного мембранного біореактора відкриває перспективний шлях одержання паливних спиртів. За цим варіантом ферментер і мембранный модуль об'єднують в єдиний контур, і ферментативна суміш безперервно прокачується через мембранный модуль. Об'єднана ферментаційна суміш повертається в ферментер, а пермеат, збагачений цільовими компонентами, постійно відводиться з системи. Мікроорганізми і неконвертований субстрат не проходять через мембрану і повертаються в ферментер. Безперервне первапораційне вилучення етанолу через мембрану дозволяє знижувати концентрацію етанолу у ферментаційній суміші і пригнічує ефект інгібування. В результаті зростає швидкість споживання субстрату і підвищується ефективність реактора. В таких реакторах використання субстрату може бути втричі ефективнішим, ніж в процесах без постійного вилучення етанолу. Крім того, пермеат, що пройшов через мембрану, суттєво збагачений етанолом. Це значно полегшує подальше концентрування спирту. Для реалізації такого процесу необхідні органіфільні мембрани з підвищеною спорідненістю до органічних речовин. Найбільш перспективними для цих цілей на сьогодні представляються полідиметилсілоксан і політриметилсилілпропін [8, 10, 11].

Згідно з вимогами, що висуваються до паливного етанолу ASTM D 4806–98 «Денатурований паливний етанол, призначений для використання в двигунах з іскровим запалюванням» (таблиця 2), необхідне глибоке зневоднення спирту – одержання «абсолютного» алкоголю.

Спирт не можна повністю відокремити від води простою перегонкою тому, що він утворює з водою

Таблиця 2.
Вимоги до паливного денатурованого етанолу [1].

	Показник	Норма
1.	Вміст етанолу, % об.	Не менше 92,1
2.	Вміст метанолу, % об.	Не більше 0,5 (5000 ppm)
3.	Вміст води, % об.	Не більше 0,1 (10000 ppm)
4.	Сухий залишок, мг/100 мл	Не більше 5 (50 ppm)
5.	Хлорид-іони, мг/л	Не більше 40 (40 ppm)
6.	Мідь, мг/кг	Не більше 0,1 (0,1 ppm)
7.	Кислоти в перерахунку на оцтову, % мас.	Не більше 0,5 (5000 ppm)
8.	Зовнішній вигляд	Прозорий і світлий
9.	Денатуруючі засоби, % об.	1,96 – 4,76

нероздільно киплячу суміш (азеотропна суміш). Її склад: 95,6% спирту і 4,4% вод, а темп. кип. 78,15 °С (при 760 мм рт. ст.), тоді як абсолютний спирт кипить при 78,37 °С, а вода – при 100 °С.

Відомі лабораторні методи абсолютизації етанолу з застосуванням металевих натрію або кальцію дуже складні, пов'язані з великими втратами спирту, не завжди дають потрібний ступінь осушки і є пожежевибухонебезпечними.

Для видалення води з такої суміші не можна застосовувати висушування хлористим кальцієм, оскільки він утворює із спиртом сполуку $\text{CaC}_2\text{H}_5\text{O} - 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, що розчиняється в спирті. Майже безводний спирт можна отримати, витримуючи тривалий час ректифікат з порошокм безводної сірчанокислої міді, отриманим прожарюванням мідного купоросу. Ця сіль витягує майже всю воду із спирту, і сама в спирті не розчиняється. Кращого обезводнення можна досягти, якщо декілька годин кип'ятити спирт з великою кількістю добре прожареного вапна і потім провести відгін, захищаючи дистилат від зіткнення з вологим повітрям.

Абсолютизація водних розчинів етилового спирту (95–96 %) за допомогою синтетичних цеолітів NaA малоефективна тому, що молекули етанолу, близькі за розмірами з молекулами води, проникають усередину пор і адсорбуються разом з водою. І лише в дуже вузьких межах до настання рівноважного стану адсорбція води йде швидше адсорбції спирту. Тому в рідкому вигляді етанол не можна абсолютизувати за допомогою цеолітів.

Багато більш ефективною є абсолютизація спирту на цеолітах у пароподібному стані з наступною конденсацією парів спирту, звільнених від води. При температурі 85–90°C, що постійно підтримується в колонці з цеолітом, забезпечується адсорбція тільки однієї води. Продуктивність колонки залежить від кількості завантаженого цеоліту і розраховується по його вологості, що приблизно дорівнює 10% мас. Використаний цеоліт легко регенерується: прожарюванням при температурі 400 – 450°C 3 години з наступним продуванням сухим газом (повітрям або азотом) або вакуумується.

Сьогодні широко ведуться роботи по здійсненню глибокого осушення спиртів із застосуванням гідрофільних цеолітних мембран [12, 13]. Процес заснований на селективному пропусканні через мембрану молекул води, що мають високу спорідненість до цеоліту. Цеолітна мембрана наноситься на пористий керамічний або металічний носій, що має форму трубки (рис.2). Спиртово-водна суміш знаходиться із зовні трубки. Процес інтенсифікується за рахунок вакууму,

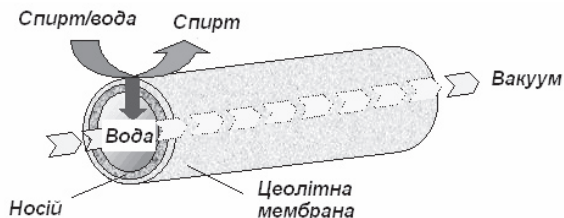


Рисунок 2. Схема осушування спирту з використанням цеолітних мембран.

що створюється в середині трубки. Таким чином вода видаляється, а суміш збагачується спиртом. Абсолютизований спирт дуже гігроскопічний і потребує ретельної герметизації ємностей при його зберіганні.

Виходячи з того, що було викладено, можна зробити висновок, що незважаючи на високу вартість, етанол є найбільш перспективною октанопдвижучою добавкою. Низька токсичність, зменшення тиску на доквілля при спалюванні палива, що містить етанол, можливість його виробництва з поновлюваних джерел сировини дозволяють прогнозувати біоетанолу велике майбутнє. А застосування нових технологій, що підвищують ефективність процесу зробить біоетанол конкурентноспроможним на паливному ринку.

Україна має великий потенціал біомаси, доступний для енергетичного використання, який в більшості є відходами сільського господарства (солома, качани кукурудзи, лузга соняшника). Накопичена також велика кількість твердих побутових відходів, які, в основному, складаються з лігноцелюлози. Сировиною для виробництва паливного спирту може бути також м'яса, обсяги якої в Україні становлять близько 2 млн. т/рік, зернові культури, картопля, фрукти, спеціальні технічні культури. Однак для широкого впровадження біопалива безумовно необхідна державна підтримка. Сьогодні, на жаль, в Україні приділяється недостатньо уваги розвитку альтернативної енергетики. Так в березні 2006 року Кабінетом Міністрів України було прийнято стратегію України до 2030 року, в якій передбачається фінансування ядерної енергетики у розмірі 230 млрд. гривень, тоді як на відновлювані і позабалансові джерела енергії виділяється лише 7 млрд. гривень.

З точки зору спеціалістів [14] державна програма підтримки повинна включати:

- розробку національних стандартів на моторні палива, що містять етанол;
- інвентаризацію потужностей по виробництву технічного етанолу із сировини всіх видів;
- техніко-економічну оцінку виробництва паливного етанолу;
- техніко-економічне обґрунтування напрямків податкової політики в частині виробництва паливного етанолу і бензинових палив, що містять етанол.

Реалізація такої програми дозволить покращити екологічну ситуацію, задіяти потужності по виробництву етанолу, що сьогодні простоюють на Україні, та створити додаткові напрямки для інвестицій.

Література

1. Емельянов В.Е., Крылов Н.Ф. Альтернативные экологически чистые виды топлив для автомобилей: Свойства, разновидности, применение. – М.: ООО «Издательство Астрель»: ООО «Издательство АСТ», 2004. – 128 с.
2. Онойченко С.Н. Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов. М., Техника, 2003, 64 с.
3. Рассказчикова Т.В., Капустин В.М., Карпов С.А. Этанол как высокооктановая добавка к автомобильным бензинам//Химия и технология топлив и масел, 2004.– №4.– С.3 – 7.
4. Данилов А.М., Каминский С.Ф., Хавкин В.А. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения// Российский химический журнал, 2003.– т. XLVII, № 6.– С.4 – 11.
5. Данилов А.М. Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив. М., Химия, 1996, 232 с.
6. Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н. Моторные топлива из нефтяного сырья// Российский химический журнал, 2003.– т. XLVII, № 6.– С.48 – 52.
7. Переработка нефти и нефтехимия. Экспресс-информация ЦНИИТНЭНефтехим, 2001.– №3.– С.3 – 5.
8. Волков В.В., Фадеев А.Г., Хотимский В.С., Бузин О.И., Подиков М.В., Яндиева Ф.А., Моисеев И.И. Экологически чистое топливо из биомассы// Российский химический журнал, 2003.– т. XLVII, № 6.– С.71– 82.
9. WWW.npk-ecology.ru/technology
10. Marousek Vladimir, Holub Pavel, Bleha Miroslav, Schauer Jan. Preparation and properties of membranes on the basis of crosslinked polysiloxanes // Polym. Networks'98: 14th Polym. Networks Group Int. Conf., Trondheim, June 28 – July 3, 1998: Program and Abstr. Trondheim, 1998, p. 9.
11. Kokugan Takao, Kaseno, Yoshimoto Emi, Kikukawa Hiroyasu. A consideration of pervaporation by porous hydrophobic membranes for dilute ethanol solution // J. Chem. Eng. Jap. 1998. V. 31, No. 1, p. 153.
12. Jergen Caro, Manfred Noack, Peter K Isch. Zeolite Membranes: From the Laboratory Scale to Technical Applications// Adsorption Volume 11, Numbers 3–4 / July, 2005
13. Tomohiro Kyotani, Takehito Mizuno, Yumiko Katakura, Sonoko Kakui, Naoto Shimotsuma, Junji Saito, Takashi Nakane Characterization of tubular zeolite NaA membranes prepared from clear solutions by FTIR-ATR, GIXRD and FIB-TEM-SEM//Journal of Membrane Science, 2007. – Vol. 296/1–2, P.162–170.
14. Дофман Е.А. – в кн.: Сборник трудов научно-практической конференции «Новые топлива с присадками». Санкт-Петербург, 14 – 15 сентября 2002 г. С.–Пб.