

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

БІОЕНЕРГЕТИКА

КУРС ЛЕКЦІЙ. ЧАСТИНА 1

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка»
за освітньо-професійною програмою «Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Біоенергетика: Курс лекцій. Частина 1 [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка» / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: М. О. Будько. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,84 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 109 с.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 2 від 09.12.2021 р.)
за поданням Вченої ради Факультету електроенерготехніки та автоматики (протокол № 4 від
22.11.2021 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

БІОЕНЕРГЕТИКА

КУРС ЛЕКЦІЙ. ЧАСТИНА 1

Укладачі:	<i>Будько Марина Олександрівна</i> , канд. техн. наук., доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА
Відповідальний редактор	<i>Кириленко В.М.</i> , канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА
Рецензент	<i>Островерхов М.Я.</i> , докт. техн. наук, професор, завідувач кафедри теоретичної електротехніки, ФЕА

Викладено матеріали щодо перетворення енергії різних видів біомаси в електричну та теплову енергії, а також в інші більш зручні для використання види біопалив. Розглянуто сучасний стан та перспективи розвитку біоенергетики в Україні та світі. Проаналізовано сировинну базу України для отримання різних видів біопалив із біомаси. Приведені методи, засоби та технології перетворення біомаси в електричну та теплову енергії. Висвітлені переваги та недоліки різних технологій перетворення біомаси для отримання різних видів цільових продуктів. Використано результати фундаментальних та прикладних наукових досліджень в сфері біоенергетики та інформаційно-статистичні дані.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

ЗМІСТ

РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ БІОЕНЕРГЕТИКИ.....	6
Тема 1.1. Вступ до біоенергетики.....	6
Лекція 1. Соціально-економічне значення біоенергетики. Термінологія, основні поняття дисципліни.....	6
Лекція 2. Сучасний стан та перспективи розвитку біоенергетики світу та України.....	11
Тема 1.2. Види енергетичної біомаси та методи отримання енергії з неї...	16
Лекція 3. Види енергетичної біомаси. Методи отримання енергії з біомаси. Трансформація біомаси. Класифікація видів біопалива за агрегатним станом та за поколінням. Вихідні біоресурси.....	16
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БІОДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА.....	24
Тема 2.1. Сировинна база для отримання біодизельного палива Характеристики олійних культур. Високотехнологічні культури. Основна біосировина для виробництва біодизельного палива, яка вирощується в Україні.....	24
Лекція 4. Сировинна база для отримання біодизельного палива. Характеристики олійних культур.....	24
Лекція 5. Основна біосировина для виробництва біодизельного палива, яка вирощується в Україні.....	26
Тема 2.2. Фізико-хімічні властивості біодизельного палива.....	30
Лекція 6. Фізико-хімічні властивості біодизельного палива та порівняння з традиційним дизелем.....	30
Тема 2.3. Методи та технології отримання біодизельного палива.....	35
Лекція 7. Методи та технології отримання біодизельного палива.....	35
Тема 2.4. Розрахунку об'єму реактора переестерифікації періодичної дії..	48
Лекція 8. Розрахунку об'єму реактора переестерифікації періодичної дії..	48

Тема 2.5. Технологія отримання біодизельного палива з мікроводоростей.....	51
Лекція 9. Технологія отримання біодизельного палива з мікроводоростей.....	51
Тема 2.6. Переваги та недоліки використання біодизельного палива.....	57
Лекція 10. Переваги та недоліки використання біодизельного палива.....	57
РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БІОСПИРТІВ.....	60
Тема 3.1. Методи та технології отримання спиртового біопалива.	
Технологія отримання метанолу.....	60
Лекція 11. Методи та технології отримання спиртового біопалива.	
Технологія отримання метанолу.....	60
Лекція 12 . Основні сфери застосування метанолу та продуктів його переробки.....	65
Тема 3.2. Сировинна база для отримання біоетанолу. Характеристика культур для його виробництва. Високотехнологічні культури.....	70
Лекція 13. Сировинна база для отримання біоетанолу. Характеристика культур для його виробництва. Високотехнологічні культури.....	70
Тема 3.3. Технологія отримання біоетанолу.....	78
Лекція 14. Технологічне та апаратурне оформлення установок для отримання біоетанолу.....	78
Лекція 15. Промислове виробництво спирту з крохмалевмісної сировини.	84
Тема 3.4. Підходи повного використання виробничих відходів і побічних продуктів спиртового виробництва.....	84
Лекція 16. Використання виробничих відходів і побічних продуктів спиртового виробництва. Переваги та недоліків використання етанолу, як палива або компонента палива.....	89
Тема 3.5. Технологія отримання біобутанолу.....	95
Лекція 17. Технологія отримання біобутанолу. Переваги біобутанолу в порівнянні з іншими біоспиртами.....	95

Тема 3.6. Використання спиртових сумішей в двигунах внутрішнього згорання.....	98
Лекція 18. Особливості використання спиртових сумішей в двигунах внутрішнього згорання.....	98

РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ БІОЕНЕРГЕТИКИ

Тема 1.1. Вступ до біоенергетики.

Лекція 1. Соціально-економічне значення біоенергетики. Термінологія, основні поняття дисципліни.

Енергія, що використовується людством сьогодні, отримується в основному з викопних видів палива. До них відносяться вугілля, нафта і природній газ, що утворилися протягом мільйонів років у процесі розпаду рослин і тварин. Під впливом високої температури і тиску в надрах Землі процес утворення викопних видів палива продовжується і сьогодні, однак темпи їх використання набагато швидші ніж утворення. З цієї причини викопні палива вважаються такими, що їхні ресурси можуть вичерпатися в недалекому майбутньому. Крім того, використання викопних палив призводить до забруднення навколишнього середовища та негативного впливу на все живе.

Перехід до безвуглецевої енергетики та низьковуглецевої економіки можливий за рахунок максимально впровадження технологій та обладнання по перетворенню відновлюваних джерел енергії (ВДЕ) в електричну та теплову енергію, а також в нові екологічно чисті види палив. Важливою перевагою ВДЕ над традиційними енергоресурсами є малий час на відновлення та мінімальний вплив на навколишнє середовище. Усі відновлювані джерела енергії, крім геотермальної, є похідними енергії Сонця. Відновлювані джерела енергії – це внутрішній невичерпний ресурс будь-якої країни, що має потенціал, достатній для виробництва енергії, необхідної для повного або часткового забезпечення потреби. Максимально швидке освоєння даного потенціалу дозволяє зменшити залежність від імпорту енергоносіїв для енергоресурсодефіцитних країн.

В цілому всі енергетичні потоки відновлюваних джерел енергії (ВДЕ) поділяються на дві основні групи – пряма енергія сонячного випромінювання та її

похідні у вигляді енергії вітру, гідроенергії, теплової енергії оточуючого середовища та енергії біомаси.

До ВДЕ належать: сонячне випромінювання, енергія вітру, гідроенергія течій, хвиль, припливів, тепла енергія навколишнього середовища (Землі, повітря, морів та океанів), енергія мускульної сили людей і тварин. До відновлюваних джерел енергії належать також всі види рослинності (біомаса), в яких у результаті процесу фотосинтезу проходить постійне накопичення енергії сонячного випромінювання у вигляді вуглеводнів. Геотермальну енергію це відновлюваний вид енергії, хоча її тепла енергія виділяється в результаті протікання хімічних реакцій і розпаду радіоактивних елементів, запаси яких мають межу, тобто по своїй суті вона є невідновлюваним джерелом енергії [1]. Дисципліна «Біоенергетика» акцентована на один з видів відновлюваних джерел енергії, а саме на енергію біомаси.

Біоенергетика – це галузь науки і техніки, яка займається вивчення питань перетворення енергії біомаси в електричну, теплову та інші види енергій, а також виробництвом з біомаси нових більш зручних у використанні та екологічно чистих видів палив. Назва даної галузі походить від англійського слова bioenergy, яке давно використовується як енергетичний термін.

Згідно Закону України «Про внесення змін до Закону України «Про електроенергетику» щодо стимулювання виробництва електроенергії з альтернативних джерел енергії» від 20 листопада 2011 р. № 5485-VI ст. 17-1 під визначенням “*біомаса*” слід розуміти «невикопну біологічно відновлювану речовину органічного походження у вигляді відходів лісового та сільського господарства (рослинництва і тваринництва), рибного господарства та технологічно пов’язаних з ними галузей промисловості, що зазнає біологічного розкладу, а також складову промислових або побутових відходів, що здатна до біологічного розкладу».

Це один з найбільш універсальних ресурсів на Землі. Вона дозволяє одержувати не лише їжу, але й енергію, будівельні матеріали, папір, тканини,

медичні препарати і хімічні речовини. Сьогодні паливо з біомаси може використовуватися для різних цілей – від обігріву житла до виробництва електроенергії та палива для автотранспорту (рис. 1.1).



Рис. 1.1 – Переваги впровадження технологій перетворення енергії біомаси для енергетики, екології та економіки країни [2]

Основа біомаси – органічні сполуки вуглецю, що у процесі з’єднання з киснем при згорянні чи в результаті природного метаболізму виділяють тепло. За допомогою хімічних чи біохімічних процесів біомаса може бути трансформована в такі види палива, як газоподібний метан, рідкий метанол, тверде деревне вугілля. Первісна енергія системи «біомаса – кисень» виникає в процесі фотосинтезу під дією сонячного випромінювання, що є природним варіантом перетворення сонячної енергії (рис. 1.2). При згорянні біопалива звільнена енергія розсіюється, але продукти згоряння можуть знову перетворитися в біопаливо шляхом природних процесів.

Біопаливо – альтернативний вид палива, який отримують в результаті переробки тваринної або рослинної сировини, а також органічних промислових відходів і продуктів життєдіяльності. Двоокис вуглецю з атмосфери і вода з ґрунту беруть участь у процесі фотосинтезу з одержанням вуглеводнів, що і

утворюють біомасу. При спалюванні біомаси: кисень з атмосфери і вуглець рослин вступають у реакцію з утворенням двоокису вуглецю і води. Процес циклічний тому, що двоокис вуглецю знову бере участь у виробництві нової біомаси.

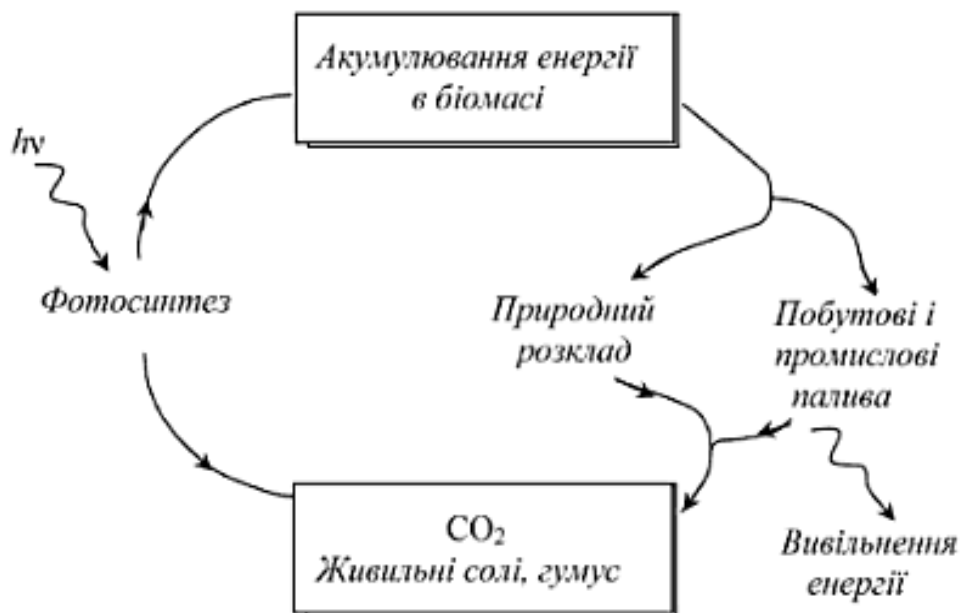
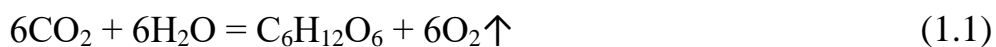


Рис. 1.2 – Система планетарного кругообігу біомаси

Узагальнене рівняння фотосинтезу в процесі якого утворюється біомаса ($C_6H_{12}O_6$) та кисень (O_2) з використанням енергії сонячного випромінювання, вуглекислого газу (CO_2) та води (H_2O) можна представити в наступному вигляді:



Енергія біомаси може використовуватися для виробництва теплової та електричної енергії за допомогою спалювання в сучасних пристроях - від мініатюрних домашніх котлів до мегаватних котлів-електростанцій, що використовують газові турбіни.

Біомаса вважається одним із ключових відновлюваних енергетичних ресурсів майбутнього.

Використання біоенергії поділяється на дві основні категорії: „традиційне” та „сучасне”. Традиційне використання стосується спалювання біомаси у таких

формах, як деревина, відходи тваринного походження та традиційне деревне вугілля. Сучасні біоенергетичні технології включають отримання твердого, рідкого та газоподібного біопалив, що виробляються з біомаси. Близько трьох чвертей світового використання відновлюваної енергії відноситься до біоенергетики, причому більше половини з них базується на традиційному використанні біомаси. На біоенергію припадало близько 10% загального кінцевого споживання первинної енергії та 1,9% світового виробництва електроенергії у 2015 році. Крім того, вирощування біомаси вимагає людських ресурсів, що передбачає створення робочих місць, зменшення міграції сільського населення в міста.

Важливою характеристикою будь-якого енергетичного ресурсу є енергетичний потенціал – показник, що визначає кількість енергії, властиву відповідному виду джерела енергії. Для оцінки можливих обсягів використання енергетичних ресурсів джерел енергії енергетичний потенціал розділяють на теоретичний (теоретично-можливий) та технічний (технічно-досяжний). Теоретичний потенціал джерела енергії – загальна кількість енергії, якою характеризується дане джерело енергії. Технічний потенціал – це частина енергії загального потенціалу, яку можна реалізувати за допомогою сучасних технічних пристроїв.

Доцільність використання того чи іншого відновлюваного енергоресурсу визначається його технічно-досяжним потенціалом. При визначенні енергетичного потенціалу до біомаси відносять усі форми матеріалів рослинного походження, що можуть бути використані для одержання енергії: деревину, трав'яні і зернові культури, відходи лісового господарства, тваринництва і т.д. Оскільки біомаса являє собою тверде паливо, її можна порівнювати з вугіллям. Середній показник теплотворної здатності сухої біомаси складає близько 14 МДж/кг.

В енергетичних розрахунках застосовується спеціальна одиниця – вироблена маса палива (умовного): 1 т умовного палива еквівалентна 1 т

кам'яного вугілля, або 2,5 т бурого вугілля, або 0,7 т нафти, або 770—850 м³ природного газу (залежно від його складу й відповідно до теплоти згоряння). Теплота згоряння 1 кг умовного палива дорівнює 29,3 МДж, або 7000 ккал.

У міжнародних енергетичних організаціях прийнятий за одиницю умовного палива нафтовий еквівалент, який позначається аббревіатурою «toe» (Tonne of oil equivalent). 1 toe еквівалентна кількості енергії, що виділяється при спалюванні однієї тонни сирової нафти, близько 41,868 ГДж, або 10003 ккал (≈ 10000 ккал), або 11,63МВт·год. енергії.

У масштабних прогнозних розрахунках використовується також умовна одиниця O, що дорівнює 36 млрд. т у.п.

За допомогою умовного палива або нафтового еквіваленту можна розрахувати і спланувати сумарний енергетичний баланс і сумарний паливний баланс, як окремої галузі, так і країни і навіть всього світу в цілому.

Показники енергетичного потенціалу біомаси відрізняються від потенціалу інших відновлюваних джерел тим, що крім кліматометеорологічних умов енергетичний потенціал біомаси залежить ще і від рівня господарської діяльності. В першу чергу мова йде про сільськогосподарські відходи в тваринництві (гній і послід тварин і птиці), рослинництві (лушпиння, качани, стебла тощо) та відходи лісового господарства.

Згідно детального аналізу провідних науковців в сфері біоенергетики встановлено, що загальний річний технічно-досяжний енергетичний потенціал біомаси в Україні становить 37,8 млн т н.е., а його використання дасть змогу щорічно заощаджувати більше 40 млрд. м³ природного газу [3].

Лекція 2. Сучасний стан та перспективи розвитку біоенергетики світу та України.

Споживання біомаси збільшується швидкими темпами, і на кінець 2019 року сумарна встановлена потужність об'єктів біоенергетики світу склала

124,1 ГВт (рис. 1.3) [4]. В ряді країн світу темпи впровадження біопалива значно випереджають середньо світові показники. Наприклад, в Швеції 65 відсотків теплової енергії отримують з біомаси, в Литві - 61 відсоток, в Данії - 47 відсотків, в Австрії - 41 відсоток, в Фінляндії - 37 відсотків і в Латвії - 28 відсотків [5].

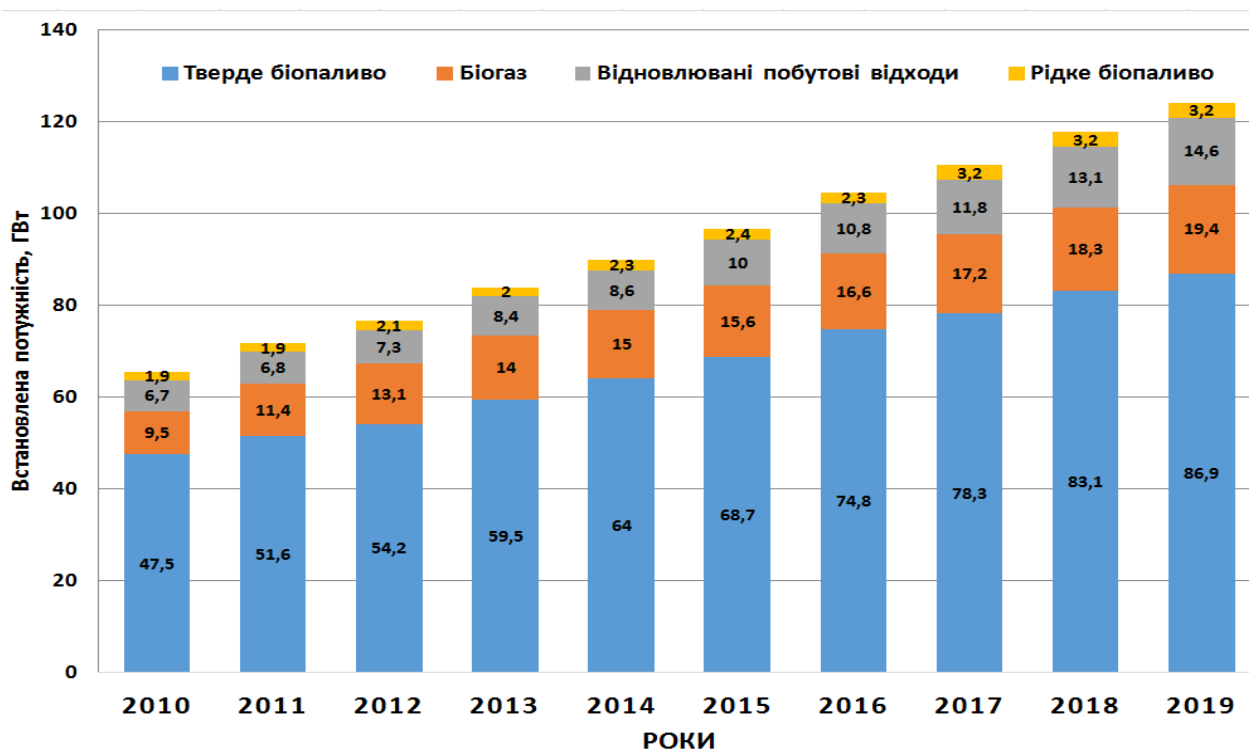


Рис. 1.3 – Встановлена потужність об’єктів біоенергетики в світі

В Україні впровадження технологій використання біомаси характеризується постійним зростанням з середньорічним приростом біля 16% (рис. 1.4) [2], що дозволяє щороку скорочувати використання імпортованих енергоносіїв, зменшувати викиди шкідливих газів та створювати нові робочі місця. Існуючі темпи розвитку зберігають лідируючі позиції біоенергетики в постачанні первинної енергії з поміж всіх відновлюваних джерел (рис. 1.5) [6].

Результатом впровадження технологій використання біомаси є створення нових екологічно чистих генеруючих теплових та електричних потужностей відновлюваної енергетики, які на відміну сонячних та вітрових електростанцій мають збалансовану генерацію з гарантованою потужністю (рис. 1.6).



Рис. 1.4 – Динаміка використання біомаси в Україні з 2010р. по 2019 р.



Рис. 1.5 – Загальне первинне постачання енергії з відновлюваних джерел у 2019 році, тис. т н.е.



Рис. 1.6 – Біогазова електростанція у Вінницькій області, Україна.

Існуючі темпи розвитку біоенергетики в Україні, а також наявний потенціал біомаси дозволяють робити оптимістичні прогнози (рис. 1.7.) по розвитку даної галузі відновлюваної енергетики, що в кінцевому результаті дозволить суттєво скоротити залежність країни від імпорту енергоносіїв та збільшити кількість робочих місць.

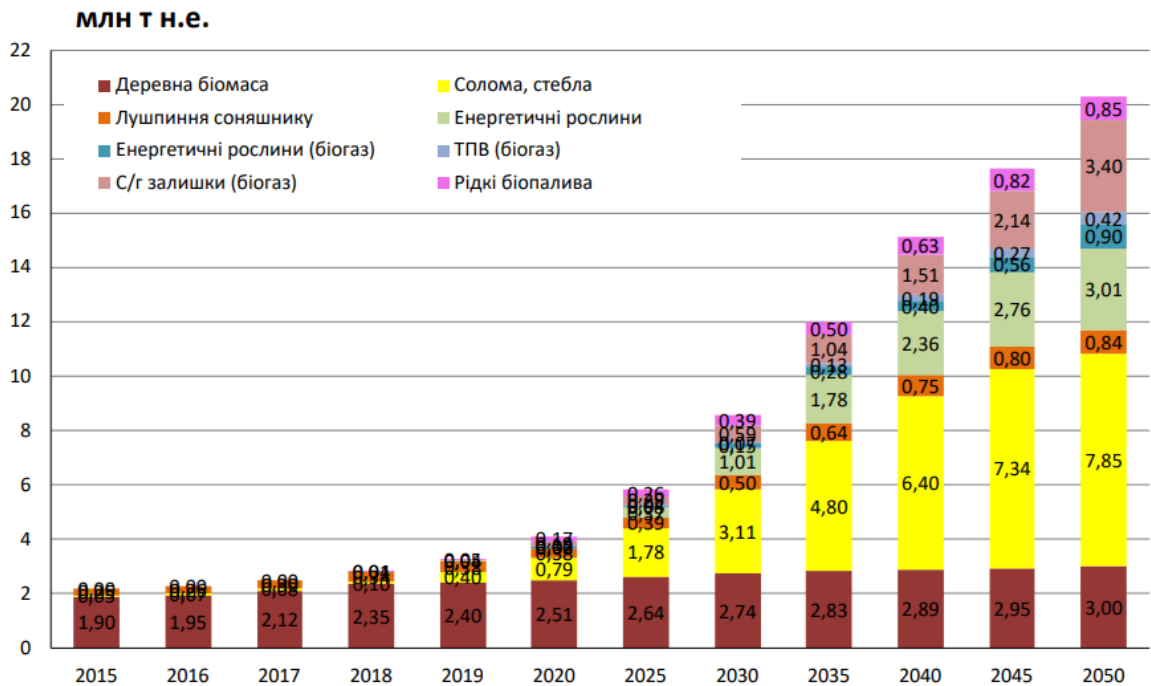


Рис. 1.7 – Прогноз використання біопалив в Україні до 2050 року за видами отриманого енергоносія, млн. т н.е. [2].

Література до теми 1.1.

1. Кудря С.О. Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії: підручник 2012р.
2. Гелетуха Г.Г. Українська біоенергетична асоціація. Електронний ресурс. Режим доступу: <https://uabio.org/>
3. Атлас енергетичного потенціалу відновлюваних джерел енергії України, ІВЕ НАН України, 2020, 163с.
4. IRENA звіт 2020
5. Дрова и пеллеты: чем украинцы могут заменить дорожающий газ. Електронний ресурс. Режим доступу: https://www.unian.net/economics/energetics/drova-i-pellety-chem-ukraincy-mogut-zamenit-dorozhayushchiy-gaz-novosti-segodnya-11192177.html?fbclid=IwAR0fSJEfcdGPhqi5C9Qh-pK6Se4i_jc905DIc3RR8PxSR0H3ulc4tzHhDvk
6. Постачання та використання енергії. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>

Тема 1.2. Види енергетичної біомаси та методи отримання енергії з неї.

Лекція 3. Види енергетичної біомаси. Методи отримання енергії з біомаси. Трансформація біомаси. Класифікація видів біопалива за агрегатним станом та за походженням. Вихідні біоресурси.

Біомаса, яка на сьогоднішній день використовується для отримання енергії, або нових видів палив, за походженням поділяється на три типи: *тваринного походження, рослинного походження та мікрободорості* (рис.1.8).



Рис. 1.8 – Види енергетичної біомаси за походженням

Біомаса тваринного походження в більшій своїй мірі представляє собою відходи тваринницьких господарств у вигляді гною по посліду як ВРХ так і птиці, а також відходи бійні в місцях м'ясозаготівлі.

Біомаса рослинного походження утворюється з рослин природного та сільськогосподарського походження, а також з відходів деревообробної промисловості. Основними джерелами біомаси рослинного походження слід розглядати траву, силос зеленої маси, солому що утворюється після збору злакових культур, енергетичні культури, що вирощуються спеціально для

отримання нових видів біопалив, відходи інших сільськогосподарських культур у вигляді лушпиння, качанів, стебел, бадилля. Значний потенціал рослинної біомаси складають відходи деревообробної галузі у вигляді полін, гілля, трісок, тирси та деревної кори.

Мікродорості це одноклітинні мікроскопічні організми, які подібно до рослин через процес фотосинтезу перетворюють енергію сонячного випромінювання в хімічну енергію внутрішньої біомаси. До мікродоростей відносять широку групу фотосинтезуючих організмів, що включає ціанобактерії, діатомові, одноклітинні зелені і деякі інші види водоростей. Вони можуть розвиватись у складних агрокліматичних умовах і продукувати цілу низку корисних продуктів: жири, білки, вуглеводи, барвники, біологічно активні сполуки та ін. З точки зору відновлюваної енергетики особливий інтерес проявляється до використання мікродоростей як організмів, здатних запасати сонячну енергію за рахунок фотосинтезу, оскільки ефективність перетворення енергії мікродоростями значно вища, ніж вищими рослинами.

У загальному випадку енергію з біомаси можна отримати трьома базовими методами: **фізичним, фізико-хімічним та фізико-біохімічним** (рис.1.9).

Фізичний метод отримання енергії з біомаси базується на процесі механічного пресування. В залежності від специфіки реалізації розрізняють **гаряче та холодне пресування**.



Рис. 1.9 – Методи перетворення біомаси

В процесі *гарячого пресування* олійних культур насіння піддається попередньому підігріву. Отримана олія має яскраве забарвлення та більший термін зберігання (наприклад, для соняшnikової олії від 4 до 10 місяців).

При *холодному пресуванні* біосировини насіння після збору піддається безпосередньому механічному пресуванню при температурі навколишнього середовища. Даний процес є менш енергозатратним, однак термін зберігання отриманої олії дещо менший (наприклад, для соняшnikової олії він складає 3-4 місяці).

Фізико-хімічний метод отримання енергії з біомаси базується на процесах спалювання, піролізу, газифікації, екстракції, переестерифікації.

Спалювання представляє собою екзотермічну реакцію окиснення *біомаси*, яка супроводжується виникненням полум'я і світіння, виділенням теплової енергії та димових газів. В подальшому отримана енергія може використовуватись безпосередньо при наявності теплового навантаження, або перетворюватись в інші види енергій: механічну, електричну та ін. Даний метод є одним з найдавніших по освоєнню, оскільки людство як тільки навчилось отримувати вогонь практично одразу ж і освоїло дану технологію перетворення біомаси, яка була найбільш зручним та доступним енергоресурсом.

Піроліз представляє собою процес розкладання складних органічних речовин на більш прості сполуки без доступу повітря при високій температурі (300-850°C). Коефіцієнт корисної дії піролізу визначається відношення теплоти згорання вихідної сировини до теплоти згорання вхідної біомаси, і сучасні установки дозволяють отримувати значення у 80-90%. Необхідна для піролізу тепла енергія отримується в результаті спалювання газів і частини коксу, що утворилися в результаті хімічної реакції. Продуктами піролізу є рідке піропаливо, гази і деревне вугілля (кокс і напівкокс). Процес піролізу можливо представити узагальненим рівнянням [1]:



де BM – біомаса, Q – теплова енергія, C – вуглецева речовина, CO – монооксид вуглецю, CO_2 – діоксиду вуглецю, H_2 – водень, H_2O – вода, CH_4 – метан, C_nH_m - вищі вуглеводневі сполуки.

Газифікація представляє собою процес часткового окислення вуглецевої сировини (біомаси, торфу або вугілля) з отриманням газоподібного енергоносія - генераторного газу. Отриманий газ складається з монооксиду вуглецю (CO), водню (H_2), метану (CH_4), діоксиду вуглецю (CO_2), невеликої кількості вуглеводневих сполук більш високого порядку, пари води (H_2O), азот (N_2) (при повітряному обдуві) і різні домішки (смоли, частинки вуглистої речовини і золи). В якості окиснювача при газифікації можуть використовуватися повітря, кисень, водяний пар або суміші цих речовин. Максимальна температура процесу становить 800-1300 °C.

Переестерифікація – процес перетворення біомаси в біодизельне паливо з використанням каталізаторів при температурах від кімнатної до 60°C. В ряді випадків для інтенсифікації процесу можливе застосування надлишкового тиску та перемішування реакційної суміші. Суть процесу переестерифікації полягає обміні радикалами між тригліцеридом та спиртом. В результаті даного процесу отримується біодизельне паливо (складний естер жирної кислоти) та гліцерин.

Екстракція – це процес отримання олій з рослинних культур. Отриману даним методом олію можна використовувати безпосередньо в спеціалізованих двигунах внутрішнього згоряння в якості палива, або піддавати переробці для отримання біодизелю, який використовується в якості палива в класичних дизельних двигунах. Екстракція – це дифузійний процес в якому за рахунок різниці концентрацій місцели відбувається виведення олії із сировини. Розчинник, проникаючи крізь мембрани клітинок речовини, що екстрагується, дифундує в олію, а олія з клітин – в розчинник. Олія переміщується з речовини в зовнішнє середовище до моменту вирівнювання концентрацій олії в речовині та в розчиннику за її межами. По завершенню процесу екстракції отриманий розчин (місцела) піддається випарюванню у випарному апараті, отримуючи при цьому

цільовий продукт – олію та чистий розчинник у вигляді пару, який після випарювання конденсують.

Фізико-біохімічне отримання енергії з біомаси базується на процесах ферментації та зброджування.

Ферментація біомаси – це процес перетворення біомаси під дією ферментів тобто біохімічних каталізаторів, які можуть прискорювати як асиміляцію так і дисиміляцію органічних сполук. В якості ферментів використовують амілази для розщеплення крохмалю, протеази для розщеплення білків і т.д. В кінцевому результаті процесів ферментації утворюється горючий газ, що містить в різних пропорціях CO , CO_2 , O_2 , H_2 , N_2 , H_2S , H_2O , CH_4 , C_nH_m .

Зброджування біомаси представляє собою процес розкладання органічних речовин за участю мікроорганізмів без доступу кисню (або повітря), який реалізовується у герметичних резервуарах – метантенках. Процес складається з двох етапів: на першому етапі відбувається розщеплення мікроорганізмами біополімерів до мономерів, а на другому – переробка мономерних біомолекул мікроорганізмами в найпростіші з'єднання. У процесі анаеробної ферментації складні органічні речовини розкладаються на CO_2 і CH_4 з утворенням біогазу у вигляді суміші вуглекислого газу і метану, причому на частку метану може припадати до 70%.

Біопаливо представляє собою органічне паливо отримане із сировини рослинного або тваринного походження, а також із відходів промислового виробництва. **Біопаливо** є відновлюваним енергоресурсом з якого можна отримувати енергію без негативного впливу на навколишнє середовище. На відміну від традиційних викопних видів палив, таких як нафта, кам'яне вугілля чи природний газ, які виникли в результаті геологічних процесів протягом мільйонів років, біопаливо виробляється на основі сучасних біотехнологічних процесів за відносно короткий час.

Біопалива класифікують:

- за агрегатним станом (рис. 1.10);

- за походженням та поколіннями (рис. 1.11).

Біопаливо може мати різний агрегатний стан, від якого залежить безпосереднє використання ресурсу в тій чи іншій галузі. У відповідності до приведеної класифікації на рис. 1.10 існують наступні різновиди біопалива:

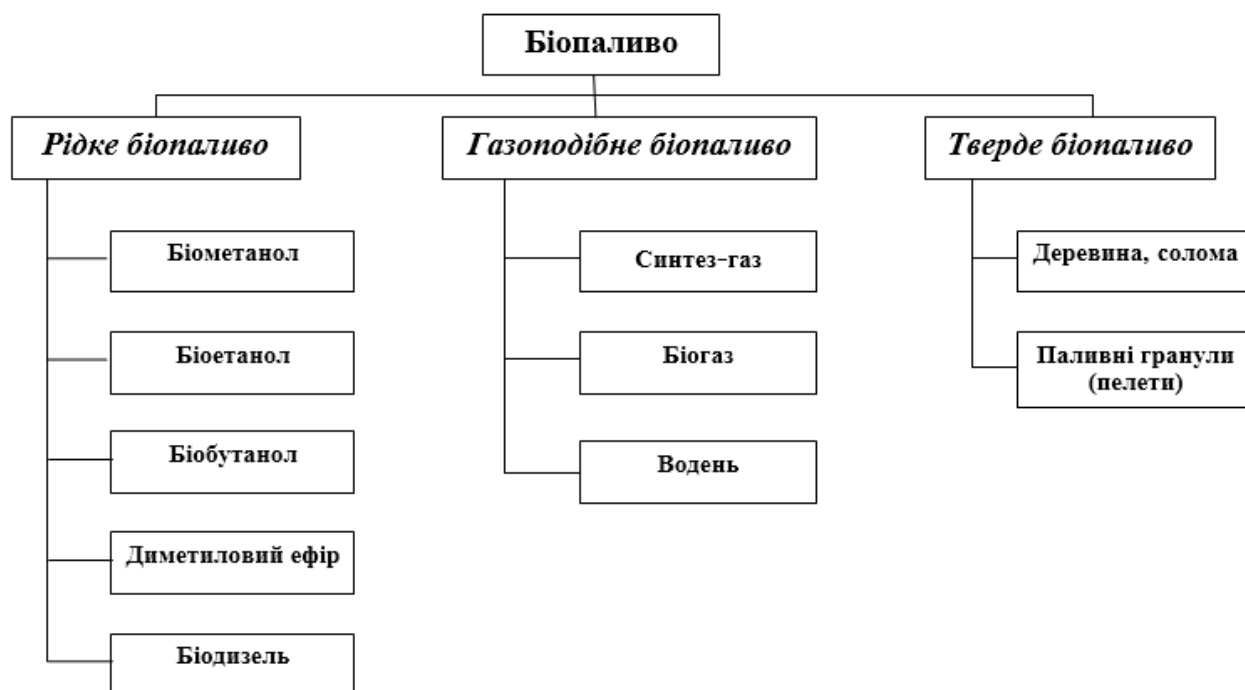


Рис. 1.10 – Класифікація видів біопалива за агрегатним станом

- Тверде біопаливо представляє собою відходи деревообробного виробництва та лісозаготівлі, а також сільського господарства. Може використовуватись безпосередньо (наприклад, у вигляді дров, тріски, рулонів соломи,) або спресоване у спеціальні гранули або брикети з метою підвищення енергетичної густини твердої біомаси та спрощення логістики її використання;
- Рідке біопаливо в найпростішому варіанті це олія холодного або гарячого віджиму отримана з біомаси, або продукти переробки біомаси у вигляді спиртових сумішей, ефірів, біодизелю та біомазуту;
- Газоподібне біопаливо утворюється в результаті переробки біомаси процесами піролізу, газифікації чи анаеробної ферментації, в результаті чого отримують газоподібні продукти у вигляді синтез-газу, біогазу та водню.

За походженням (рис. 1.11) біопалива, як правило, поділяються на первинне та вторинне. Первинні біопалива використовуються в необробленому виді, в першу чергу для опалення, приготування їжі та електроенергії, і в переважній більшості це паливна деревина. Вторинні біопалива, такі як біоетанол та біодизель виробляються шляхом переробки біомаси і можуть бути

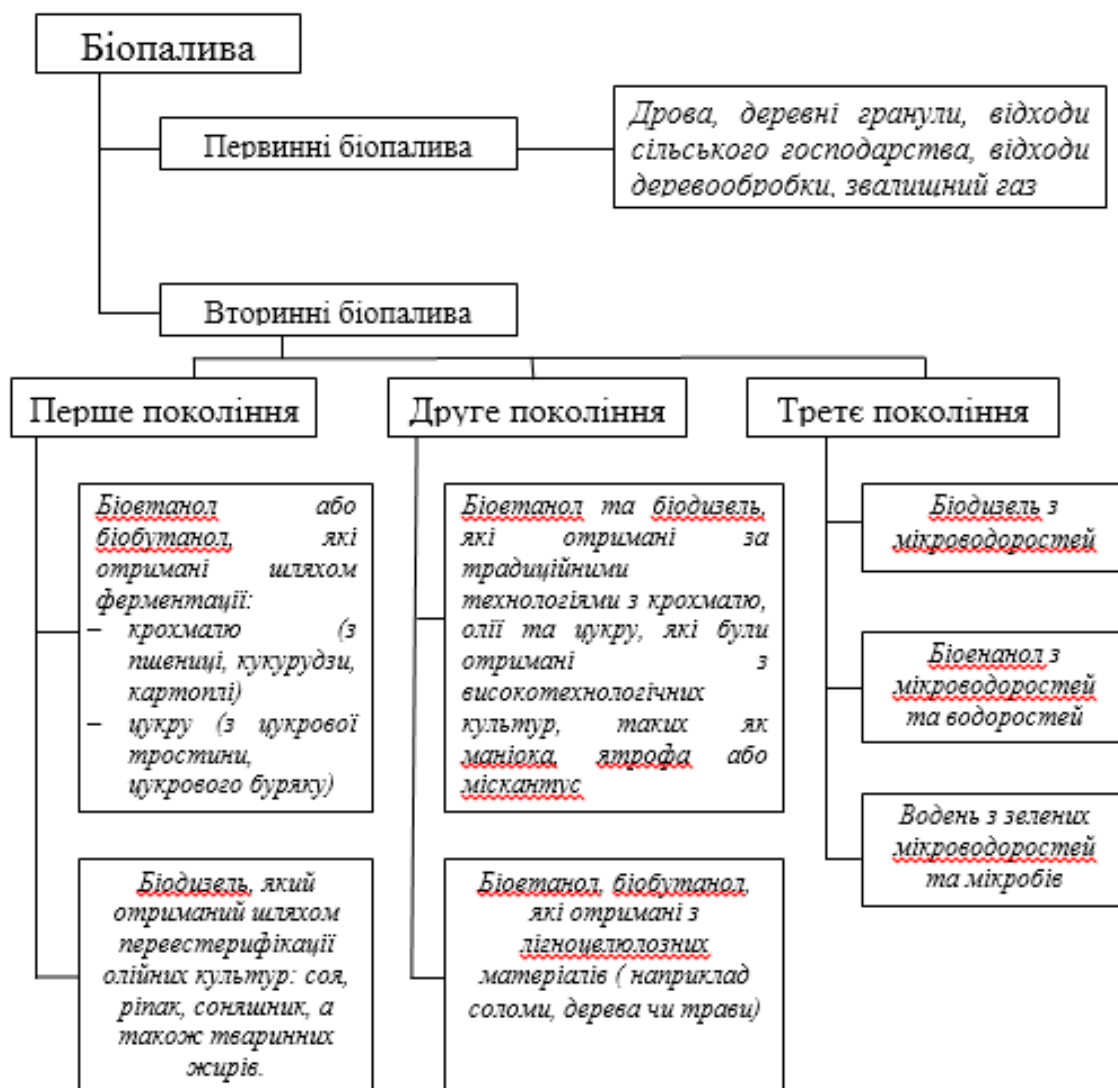


Рис. 1.11 – Класифікація видів біопалива за походженням та поколіннями

використані для транспорту, а також в різних технологічних промислових процесах. Вторинні біопалива на основі різних параметрів, таких як тип

технологічної обробки, тип вихідної сировини або по рівню їх розвитку за поколіннями розділяють на три групи: першого, другого та третього покоління.

Література до теми 1.2.

1. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А. Обзор современных технологий получения жидкого топлива из биомассы быстрым пиролизом. Часть 1. - Экотехнологии и ресурсосбережение, 2000. - № 2. - С. 3.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БІОДИЗЕЛЬНОГО БІОПАЛИВА

Тема 2.1. Сировинна база для отримання біодизельного палива.

Лекція 4. Сировинна база для отримання біодизельного палива.

Характеристики олійних культур.

Необхідність та перспективність впровадження у паливно-енергетичний комплекс України рідкого моторного біопалива і, відповідно, доцільність проведення науково-дослідних робіт впливає з сучасних світових тенденцій в цій галузі. Як показано в роботах [1–4] світові геологічні ресурси нафти є невідновлюваними і обмеженими. Згідно [5] світові доведені запаси нафти становлять 235,8 млрд. т у.п. Споживання нафти за останні 40 років виросло з 2728 млн. т до 4270 млн. т. [6, 7]. Враховуючи нинішні темпи споживання, існуючих запасів нафти вистачить на (50÷60) років.

Нафта, перш за все, є сировиною для отримання рідкого моторного палива. На даний час об'єми використання та ціни на рідке моторне паливо з цієї сировини в світі і в Україні постійно зростають. Отже, тенденції зростання об'ємів споживання рідкого моторного палива та обмеженість геологічних ресурсів сировини для його виробництва спонукають світову спільноту шукати можливості для його заміни.

Одним з можливих джерел енергії, яке дасть змогу замінити традиційне рідке моторне паливо, є біомаса. При переробці біомаси в багатьох країнах світу вже сьогодні отримують рідке біопаливо для двигунів внутрішнього згоряння у вигляді біоетанолу чи біометанолу (замінники бензину) або у вигляді рослинних олій чи продуктів їх переробки (замінники дизпалива). Промислова технологія виробництва зазначених рідких біопалив вже розроблена та впроваджена в багатьох країнах світу.

Світове виробництво біодизеля на сьогодні становить приблизно від 35 до 45 мільйонів тон.

За оцінками аналітиків Oil World, світове виробництво біодизеля представлено на рис.2.1 [2].

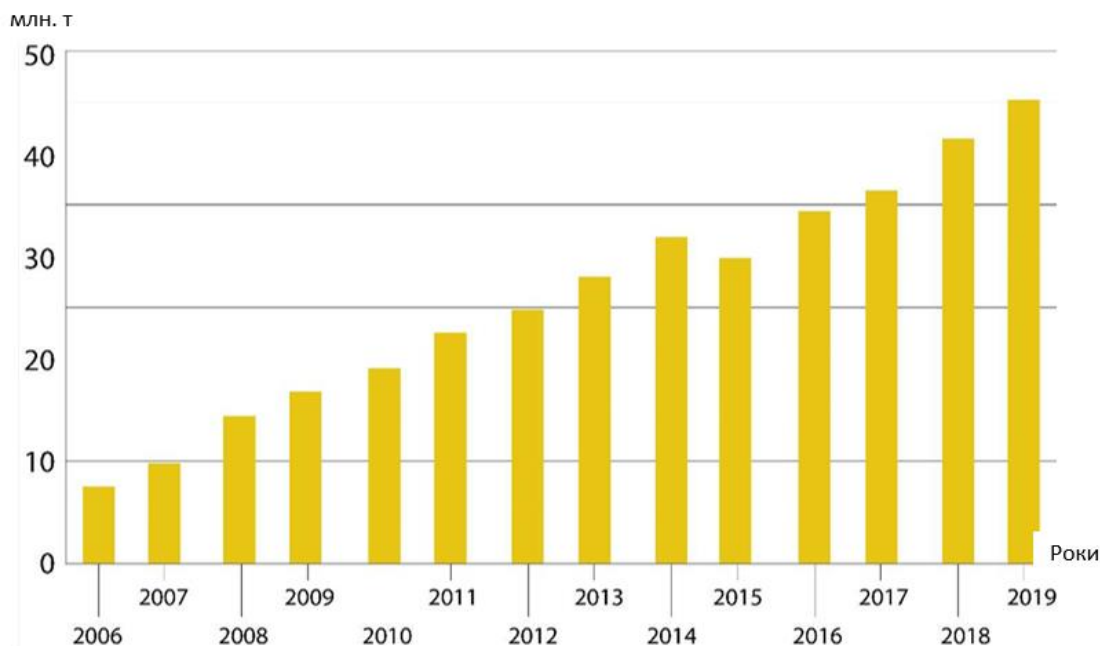


Рис. 2.1. Світові показники об'ємів виробництва біодизеля

На ньому принципово спостерігається швидкий розвиток виробництва біодизеля за останні 10–15 років. На ринок біопалива сильно впливає пандемія коронавірусу: обмеження руху зменшують загальне споживання палива, а незвично низькі ціни на сиру нафту шкодять конкурентоспроможності біопалива. Ці фактори призводять до різкого спаду світового виробництва біодизеля на початку 2020 року, і є лише другим спадом після 2015 року.

Лідуючі позиції в світі по виробництву біодизелю посідають країни Європи, США, Бразилія, Аргентина та Індонезія. Істотну частку в світовому виробництві займають країни Євросоюзу, однак їх частка за останні 10 років скоротилася на 19% і досягла 36%. Істотно збільшили свою частку США, Бразилія, Аргентина і Індонезія рис. 2.2 [3].

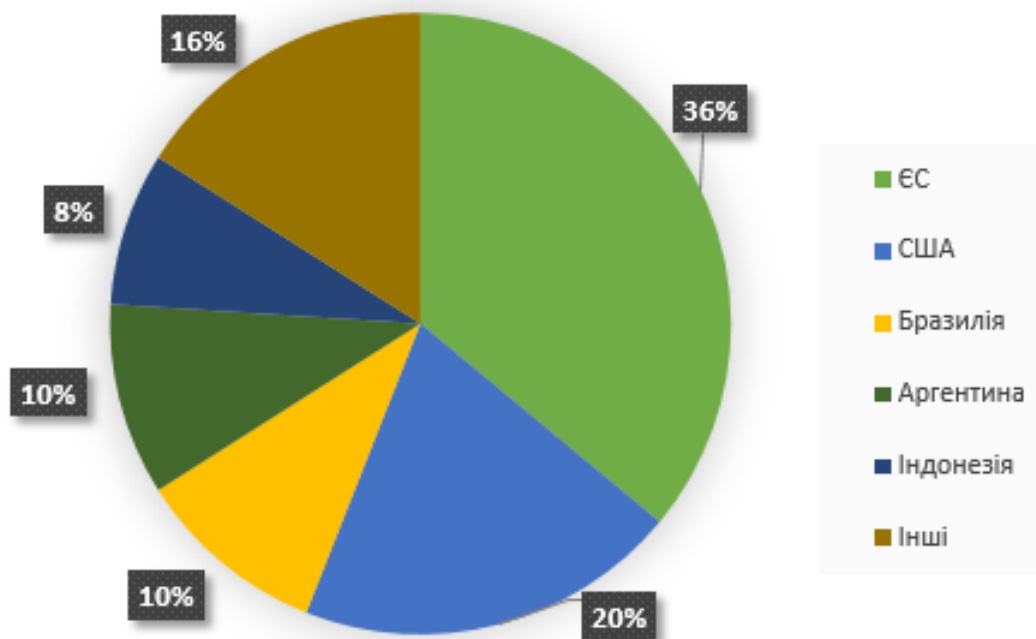


Рис. 2.2. Частка виробництва біодизеля по країнах світу

Абсолютні цифри не слід переоцінювати з огляду на його значення для глобальної пропозиції. В абсолютному вираженні частка біодизеля у світовому постачанні дизелю порівняно низька (менше 2%). Тільки в Європейському Союзі споживання дизельного палива становить близько 210 мільйонів тон. Важливість біопалива полягає в поступовій декарбонізації транспорту та сприянні виконанню Паризьких цілей щодо зміни клімату 2015 року. Біодизель можна використовувати як чисте паливо, зокрема в парках транспортних засобів у таких галузях, як будівництво та сільське господарство на територіях, де електрифікація є менш реальною в середньостроковій перспективі.

Лекція 5. Основна біосировина для виробництва біодизельного палива, яка вирощується в Україні.

В Україні впровадження технологій виробництва біодизеля з рослинної сировини перебуває в стадії зародження. Повільні темпи розвитку пояснюються

відсутністю у суспільства потреб на біодизельне паливо, слабкою державною підтримкою цієї галузі та недосконалістю інформаційного забезпечення і недостатнім рівнем знань про його переваги. При цьому слід наголосити, що при відповідних інвестиціях та інноваціях, особливо в переробку сільськогосподарської сировини у біопаливо, в Україні є безперечні потенційні можливості для розвитку біоенергетики.

Разом з тим, порівняно з більшістю європейських країн, які не можуть собі дозволити виділити таку кількість сільськогосподарських земель для вирощування «енергетичних» культур, Україна, завдяки родючим землям та своїм кліматичним особливостям може отримувати біодизельне паливо з ріпаку, сої та соняшника [4].

Як сировину для виробництва біодизеля найчастіше використовують насіння ріпаку. Донедавна у сівозмінах сільськогосподарських культур ріпак посідав незначне місце – висівали його переважно на технічні потреби для легкої та харчової промисловості. На сьогодні вирощування цієї культури має пріоритетне значення насамперед для експортних цілей. Протягом 2006-2016 рр. експорт насіння ріпаку з України в Польщу збільшився вдвічі, у Німеччину - в 2,3 рази, у Францію - більш як у 200 разів. Тому Україна залишається в аутсайдерах у використанні біологічних видів палива.

Оцінимо показники врожайності енергетичних сільськогосподарських культур в Україні за 2007–2011 роки (рис. 2.3). Це дасть змогу в подальшому отримати очікувані об'єми виробництва біодизеля на основі тієї чи іншої культури [5].

Як показано на рис. 3, спостерігався значний приріст валового збору зазначених енергетичних культур, тільки з 2009 по 2011 роки та 2015 році відбулось суттєве зниження врожайності ріпаку.

Враховуючи відсутність будь-яких заходів для максимального залучення до переробки ріпаку вітчизняних підприємств, а також високу зацікавленість країн Європейського Союзу (ЄС) в імпорті українського ріпаку, щорічно з України експортується більше 90% врожаю цієї олійної культури.

Сьогодні понад 62% внутрішнього споживання бензину та 90% дизпалива Україна задовольняє за рахунок імпорту. Виробництво і використання біопалива здатне забезпечити додаткові інструменти для енергонезалежності країни, зокрема транспортного сектору. Проте замість власного виробництва, Україна щороку експортує значні обсяги сировини. До прикладу, з експортованих у 2017-2018 рр. ріпаку та сої можна було замістити до 35% імпортного дизелю.

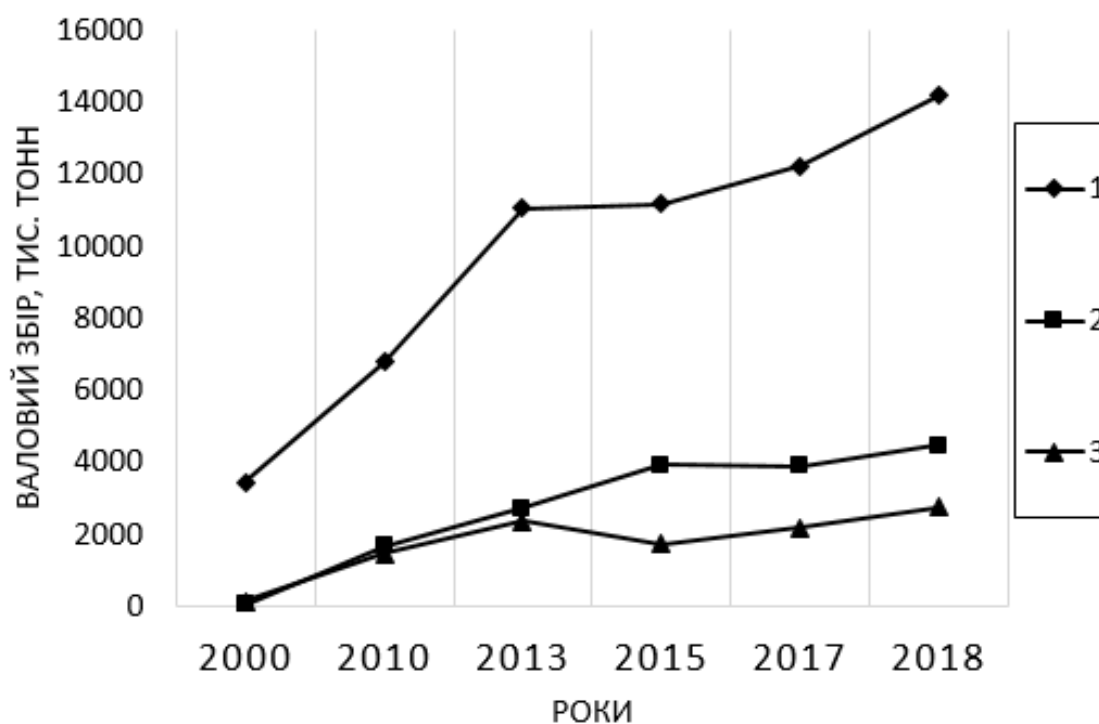


Рис. 2.3. Валовий збір олійних культур на території України: 1 – соняшник; 2 – соя; 3 – ріпак.

Завдяки родючим землям та великому рослинному потенціалу, Україна може виробляти необхідну для країни кількість рідкого біопалива. Оскільки насіння ріпаку майже не накопичує радіонуклідів і важких металів (майже всі

вони містяться у стеблах), в Україні вирощувати ріпак для енергетичних цілей можна на територіях, тимчасово виключених з сільськогосподарського обігу внаслідок Чорнобильської катастрофи, та в інших екологічно забруднених зонах [7].

Україна має необхідні умови для виробництва рідких біопалив як за земельними ресурсами і рослинному потенціалу, так і за наявністю власних виробничих потужностей. Річний технічно-досяжний енергетичний потенціал біодизельного палива в Україні складає 620 тис. т н. е [8]. Найбільший потенціал біодизельного палива зосереджений у Вінницькій, Одеській, Хмельницькій, Львівській, Тернопільській областях, де він становить понад 260 тис. т н. е./ рік (рис. 2.4).

Попри задекларовані Енергетичною стратегією цілі на збільшення частки альтернативних видів палива, наявний потенціал України на сьогоднішній день



Рис. 2.4 – Потенціал виробництва рідких біопалив з біомаси в Україні

практично не використовується. Так, в світі за рахунок моторного біопалива задовольняється близько 4% транспортного енергоспоживання, а в Україні – менше 1%.

Література до теми 2.1.

1. Забарний Г. М., Кудря С. О., Кондратюк Г. Г., Четверик Г. О. Термодинамічна ефективність та ресурси рідкого біопалива України // ІВЕ НАН України. – К.: 2006. – 226 с.
2. Biodiesel Production Set to Drop 2.8 Mn T in 2020 [Електронний ресурс]. - Режим доступу до джерела: <https://www.oilworld.biz/>
3. The significance and perspective of biodiesel production – A European and global view [Електронний ресурс]. - Режим доступу до джерела: https://www.ocl-journal.org/en/articles/ocl/full_html/2019/01/ocl190042s/ocl190042s.html
4. Калетник Г. М. Економіка виробництва біопалива в Україні та забезпечення продовольчої безпеки / Г. М. Калетник // Економіка АПК. – 2010. – № 1. – С. 30–35.
5. Рослинництво України [Електронний ресурс]. - Режим доступу до джерела: http://www.ukrstat.gov.ua/druk/publicat/kat_u/2019/z_b/04/z_b_rosl_2018.pdf.
6. Назаренко А. В. Біопаливний потенціал України на світовому ринку сільськогосподарської продукції / А. В. Назаренко // Економіка АПК. – 2010. – № 1. – С. 72–77.
7. Жаленко О. М., Кравченко М. О. Перспективи виробництва та застосування біопалива на основі ріпакової олії в Україні // Актуальні проблеми економіки та управління. Збірник наукових праць молодих вчених. – 2008. – Випуск 2. – С. 36–41.
8. Атлас енергетичного потенціалу відновлюваних джерел енергії України, ІВЕ НАН України, 2020, 163с.

Тема 2.2. Фізико-хімічні властивості біодизельного палива

Лекція 6. Фізико-хімічні властивості біодизеля та порівняння з традиційним дизельним паливом

З хімічної точки зору біодизельне паливо це метилові або етилові естери вищих органічних кислот, які отримані з рослинних олій або тваринних жирів, що використовується як біопаливо або біокомпонент.

Біокомпонент – біопаливо, що використовується як компонент (добавка) до інших видів палива.

Біодизель може використовуватися в чистому вигляді (самостійно) або в сумішах зі звичайним, традиційним дизельним паливом. Згідно європейського маркування для позначення палива, що містить біодизель застосовується літера «В», наприклад:

- В100 – 100% біодизельне паливо;
- В20 – паливна суміш, що складається з 20% біодизелю та 80% традиційного дизелю.

Розроблені нормативні документи, які визначають вимоги до якості біодизельного палива. У Європейському Союзі з 2003 року набрав чинності стандарт EN 1412:2003 на біодизельне паливо, якого зобов'язані дотримуватись всі виробники. Стандарт щодо виробництва біодизелю в Україні – ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги» (затверджено наказом Держспоживстандартом від 20.01.2009 р. №27).

Для забезпечення безперебійної і нормальної роботи дизельних двигунів при застосуванні біодизельного палива слід розглянути фізико-хімічні показники, від яких залежить експлуатаційна якість, яка застосовується до традиційного дизельного палива, а саме: в'язкість, октанове число, температура застигання, кислотність, тощо.

Порівняємо стандартні (нормовані) фізико-хімічні характеристики традиційного дизпалива, які забезпечують максимальну термодинамічну та економічну ефективність роботи дизельних двигунів з фізико-хімічними показниками біодизельного палива та суміші традиційного дизпалива з 10%, 30%, 70% біодизелю табл. 2.1 та табл. 2.2.

Табл. 2.1 – Зведені показники біодизельного палива по стандарту EN1412:2003 та дизельного палива по ДСТУ 3868-99

Показник	Європейський стандарт ЕК 1412:2003		Стандарт України на дизельне паливо ДСТУ 3868-99	
	min	max	Марка	
			Л	З
Вміст ефірів, %	96,5	і більше	–	–
Густина при 15-20 °С, г/см ³	860	900	860	840
Кінематична в'язкість при 20-40 °С, мм ² /с	3,5	5,0	3,0-6,0	1,8-6,0
Температура спалаху в закритому тиглі, °С, не нижче	120	–	40-62	35-40
Вміст сірки, % мас, не більше	–	10,0	0,05-0,20	0,05-0,20
Коксівність 10% залишку, % мас, не більше	–	0,30	0,30	0,30
Цетанове число, не менше	51,0	і більше	45	45
Зольність, % мас, не більше	–	0,02	0,01	0,01
Вміст води, мг/кг, не більше	–	500	–	–
Вміст механічних домішок, мг/кг, не більше	–	24	–	–
Випробування на мідній пластинці	клас І		витримує	витримує
Кислотне число, мгКОН/г, не більше		0,50	5	5
Йодне число, мг I ₂ /г, не більше		120	6	6
Фосфор, мг/кг, не більше		10,0		
Гранична температура фільтрації, °С, не вище			-5	-15
Коефіцієнт фільтрованості, не більше			3	3
Температура застигання, °С не вище	0	-20	-10	-25

Табл. 2.2. – Основні фізико-хімічні характеристики біодизпалива та його суміші з традиційним дизпаливом

Показники		Біодизпаливо. Стандарт України ДСТУ 6081:2009 [71]	Суміш біодизпалива з традиційним дизпаливом, що відповідає ДСТУ 3868-99		
			5% біодизеля ^у	10% біодизеля ^у	70% біодизеля ^у
1	Густина при температурі 20 °С, кг/м ³	860...900	840	842	841
2	Кінематична в'язкість при температурі 20 °С, мм ² /сек.	7,5...8	5,1	-	4,87
3	Температура спалаху в закритому тиглі, °С	120	42	41	-
4	Вміст сірки, %	0,00001	-	-	-
5	Коксівність 10 % залишку, %	0,3	0,25	0,24	-
6	Цетанове число	51	-	46	45
7	Зольність, %	0,02	0,02	0,01	0,01
8	Вміст води, мг/кг	0,05	0,009	0,01	0,01
9	Випробування на мідній пластинці (3 години при 50 0С)	витримує	витримує	витримує	витримує
10	Кислотне число, мг КОН на 100 мл палива, не більше	5	3,5	3,3	3,6
11	Йодне число, г. йоду на 100 г палива	120	5,0	5,5	-
12	Температура застигання, 0С, не вище	-21	-	-	-
13	Механічні домішки, %	відсутні	відсутні	відсутні	відсутні
14	Нижча теплота згоряння, МДж/кг	37,5	-	-	-
15	Елементарний хімічний склад, % - вуглець, С - водень, Н ₂ - кисень, О ₂	77,5 12 10,5	- - -	- - -	- - -
16	Поверхневий натяг при температурі 20 °С, Н/м	30,7·10 ^{-3*}	-	-	27,8·10 ⁻³

Кислотне число – кількість міліграмів гідроксиду калію (КОН), витраченого на нейтралізацію вільних кислот, що містяться в 1 г палива та характеризує схильність біопалива до старіння так його корозійну активність по відношенню до деталей двигуна та паливної системи. Зі збільшенням кислотного числа інтенсивність вище перелічених процесів збільшується. У біодизельному паливі кислотне число менше за нормоване для традиційного дизпалива, що є позитивною перевагою.

Для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей біодизельного палива важливу роль відіграє будова ефірів, що входять до його складу. Найбільш важливим хімічним показником ефірів, який безпосередньо впливає на температуру плавлення та застигання, є йодне число. Значення йодного числа характеризує вміст в біопаливі ненасичених жирних кислот. По величині йодного числа судять про перевагу в рослинній олії (жирі) насичених або ненасичених жирних кислот. Чим вище це число, тим більше схильність біопалива до реакцій окиснення, що знижує стабільність при зберіганні. Олії з низьким йодним числом (кокосова або пальмова олії та тваринні жири) мають високий енергетичний потенціал, але натомість характеризуються високими температурами плавлення і переважно застигають при кімнатній температурі. Ці властивості впливають на температуру помутніння та застигання метилових ефірів жирних кислот даних олій, що створює обмеження їх використання в якості всесезонного палива для країн з помірним кліматом.

Олії з високим йодним числом (ріпакова, соняшникова, соєва) і низькою температурою застигання найбільш підходять для виробництва біодизельного палива, що може використовуватися в країнах з помірним кліматом. Але слід відмітити, що використання олій з високим йодним числом підвищує ризик автоокислення і полімеризації палива в щільну кучкоподібну масу. Отже, біодизельне паливо з високим йодним числом менш придатне для тривалого зберігання, а для підвищення терміну зберігання необхідно додавати антиоксиданти [1]. У сумішах біодизеля з традиційним дизельним паливом йодне число менше за нормоване для традиційного палива, що є також позитивним.

В Україні основною сировиною для виробництва біодизельного палива служить ріпакова олія. Її температура застигання становить $-20 \dots -31,7$ °С. Температура застигання метилового ефіру ріпакової олії (МЕРО) складає $-9 \dots -17$ °С в залежності від сировини та технології виробництва, а для інших ефірів, цей показник ще вищий: для соєвого -1 °С, соняшникового -4 °С, тваринного жиру 9

°С. Таким чином, експлуатація автомобілів з дизелем на чистому біодизельному паливі в холодну пору року на території України неможлива. Можливим шляхом вирішення даної проблеми є використання його сумішей з традиційним дизельним паливом або додаванням спеціальних присадок.

Крім цього, біодизель дещо змінює техніко-експлуатаційні параметри роботи дизельних двигунів. Потужність двигуна під час роботи у номінальному режимі з використанням біодизеля знижується на 6-8%. Разом з цим витрата палива підвищується на 5-8%. Його використання в чистому вигляді потребує чималих додаткових капіталовкладень на переобладнання транспортних засобів. Тому в більшості країн практикують використання біодизельного палива як біокомпонент (від 5 до 30%) до традиційного дизельного палива.

Література до теми 2.2.

1. Корнач А.О. Оцінка експлуатаційних властивостей біодизельного палива при низьких температурах / А.О. Корнач, О.О. Левківський, Б.Ф. Кочирко // Вісник НТУ. – 2010. – Вип. 20. – С. 193–197.

Тема 2.3. Методи та технології отримання біодизельного палива

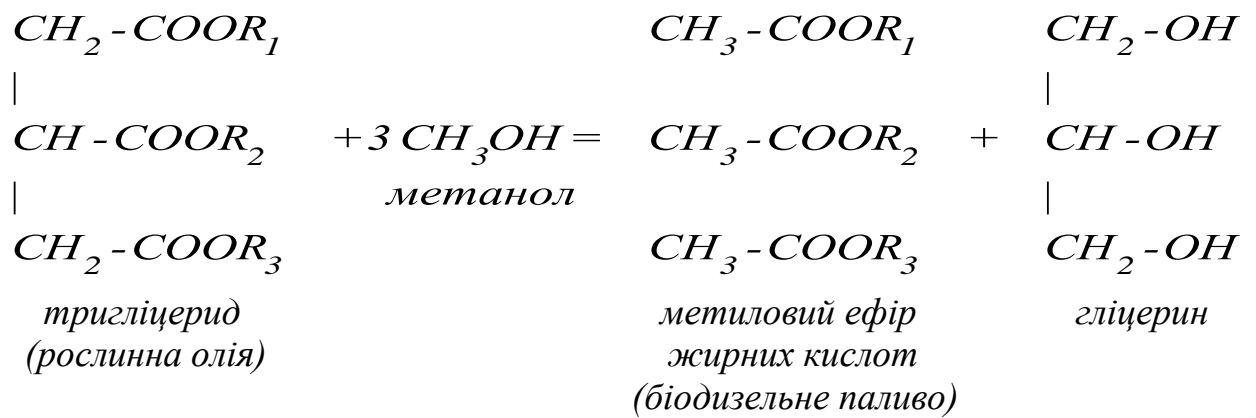
Лекція 7. Методи та технології отримання біодизелю з рослинних олій

Біодизель можливо отримати з:

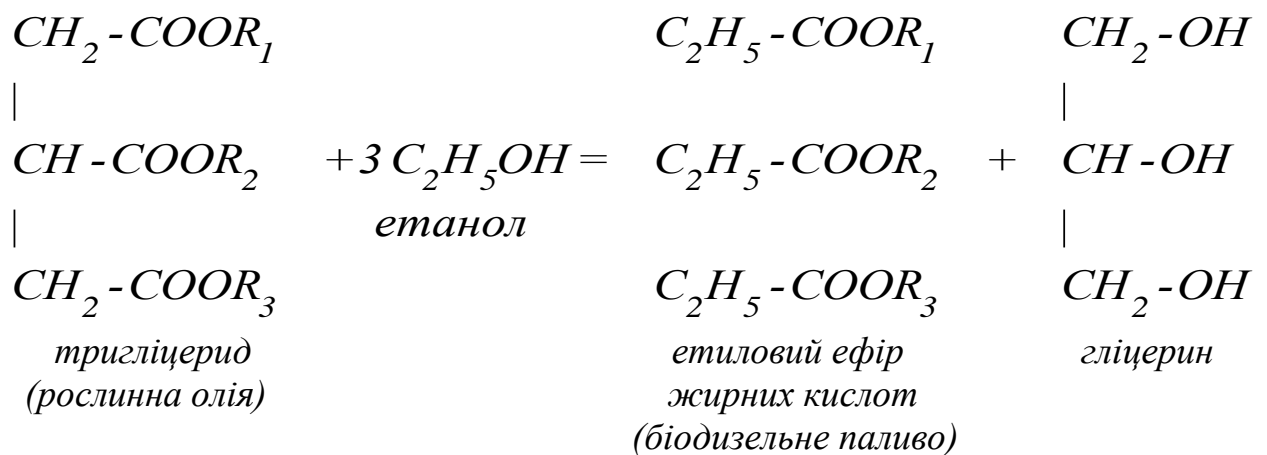
- олій рослинного або жирів тваринного походжень (паливо першого покоління);
- з мікроводоростей (паливо третього покоління).

Технологія отримання складних ефірів, а в нашому випадку – біодизельного палива, ґрунтується на хімічних реакціях, які називаються реакціями переестерифікації. Наприклад:

- переестерифікація рослинної олії метанолом:



– переестерифікації рослинної олії етанолом:



де R_1, R_2, R_3 – радикали жирних кислот.

Рослинна олія або тригліцериди (складні ефірів гліцеролу з жирними кислотами) вступають у хімічну взаємодію із спиртом (метанол або етанол) при використанні основних або кислотних каталізаторів, в результаті чого утворюються біодизель (метилові ефіри) та гліцерин (трьохатомний спирт).

Взагалі ж всі згадані технології ґрунтуються на хіміко-технологічному процесі, що є сукупністю теплофізичних, хімічних та фізико-хімічних операцій, які виконуються з метою перетворення біосировини в цільові продукти.

Процес переестерифікації має три основні стадії:

- 1) підготовка сировини до переробки, в тому числі подача компонентів у реактор;
- 2) хімічне перетворення;
- 3) виділення з продуктів реакції цільового продукту і надання йому товарних кондицій.

Виділяють декілька основних технологій отримання біодизелю з рослинних олій:

- технологія з використанням гомогенного каталізатору (їдкий натрій та калій (NaOH та KOH) або сірчана кислота (H₂SO₄);
- технологія з використанням гетерогенного каталізатору.

Використання гомогенного каталізатора для отримання біопалива в Україні на теперішній час слід вважати потенційно перспективним, оскільки на території України є достатня кількість промислових заводів з виробництва таких каталізаторів.

Використання гетерогенного каталізатора для отримання біодизеля дає змогу зменшити капіталовкладення (на установку і закупівлю каталізатора) та полегшити процес очищення продуктів реакції. Порівняно з гомогенним каталізатором гетерогенний не розчиняється, а отже не потрапляє в біодизельне паливо та гліцеринову фракцію, що є важливим фактором для забезпечення довгострокової та безпечної експлуатації техніки. При цьому зникає необхідність використання додаткових ємностей для приготування робочого розчину алкоголяту. Одним з основних недоліків широкого використання цього каталізатора слід вважати відсутність в Україні промислового виробництва гетерогенних каталізаторів, необхідних для виробництва біодизеля. Виробляються тільки невеликі партії дослідних зразків.

Розглянемо традиційну технологію отримання біодизельного палива з рослинної сировини в присутності гомогенного основного каталізатора.

Для отримання біологічно чистого палива – біодизеля як для малого так і великомасштабного виробництва необхідне устаткування:

- для переробки насіння та виробництва рослинної олії,
- для виробництва біодизеля,
- для його очищення.

Устаткування для виробництва біодизельного палива з рослинних олій повинне відповідати наступним вимогам:

1. Повністю автоматизоване виробництво біодизельного палива з будь-якої олії.
2. Безперервний або періодичний цикл виробництва.

3. Отримання окрім біодизеля інших корисних продуктів:

- гліцерину;
- рідких мінерало-ограничених добрив;
- вільних жирних кислот;
- фосфоліпідів і іншої продукції.

4. Екологічна безпека виробництва.

5. Малий термін окупності устаткування.

6. Прийнятна собівартість продукції.

Розглянемо більш детально устаткування необхідне для кожної з стадій технологічного процесу виробництва біодизельного палива від рослинної сировини до кінцевого продукту, що представлена на рис. 2.5.

Основним обладнанням для переробки насіння та виробництва рослинної олії є:

- механічні фільтри;
- вологомір;
- жаровня, пропарочно-зволожувальні шнеки;
- вальцювальні верстати, вальцювальні машини, дробарка;
- преси;
- фільтри для очищення олії;
- сепаратор;
- ємність для олії;
- контрольно-вимірювальні пристрої.

Олійні відносять до технічних культур, які вимагають попередньої переробки перед використанням. Кожна культура обробляється по-своєму. Проте є найбільш загальні операції, які присутні практично у всіх способах отримання рослинних олій.

За допомогою механічних фільтрів зібране насіння очищують від сторонніх предметів, домішок та пилу. Після чого проводять визначення вологості насіння. Вимоги, що пред'являються до сировини, повинні відповідати ДСТУ та

європейським вимогам. Саме за допомогою державних стандартів визначається значення відсотка вологості для кожного виду насіння, яке допускається на переробку. Для визначення вмісту води використовують спеціальний вологомір.

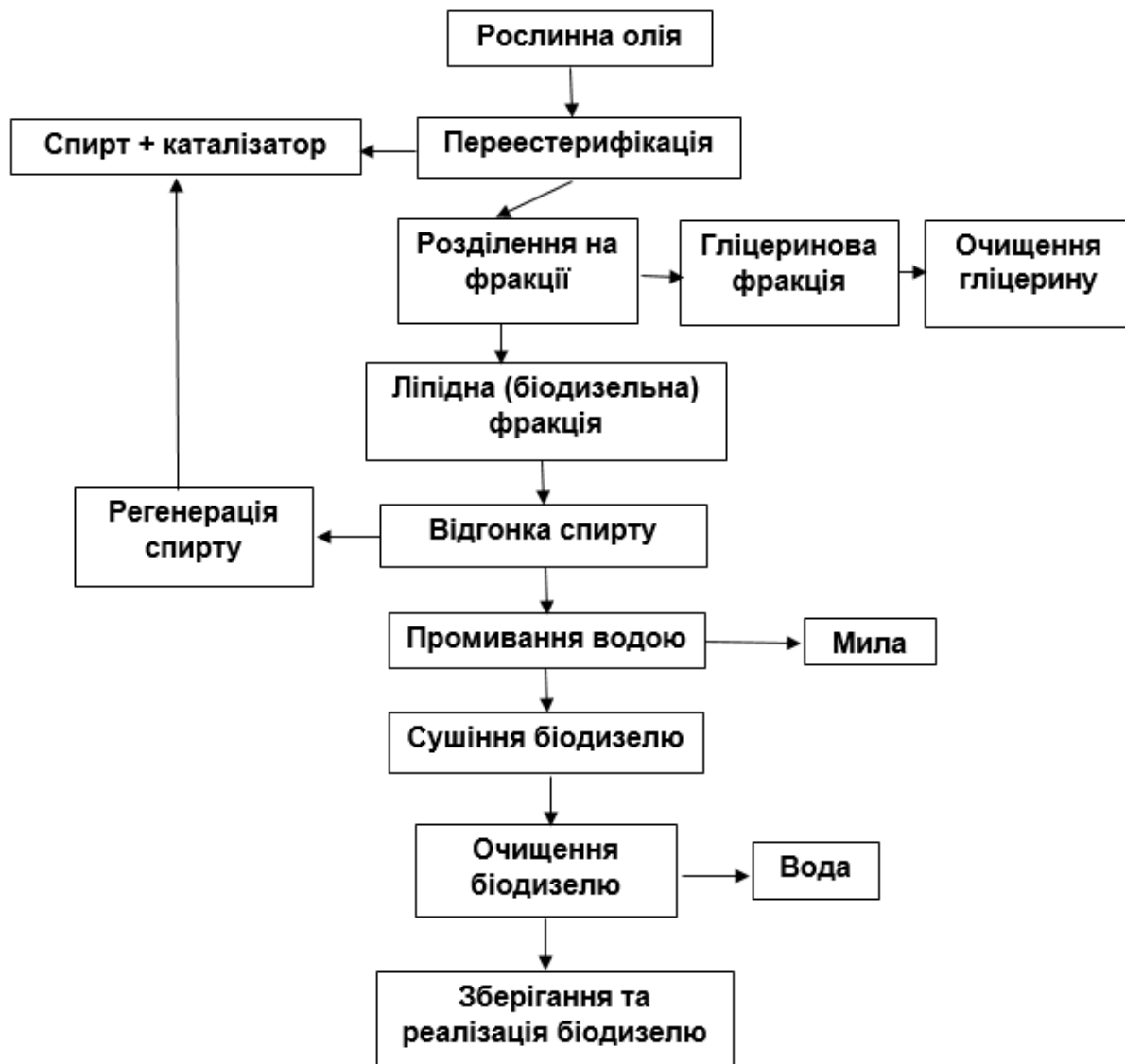


Рис. 2.5. – Технологічна схема виробництва біодизельного палива

Вологість - це найперша якісна характеристика для любого виду насіння.

Особливості вологомірів дозволяють зняти прямі показання вологості у відсотках. Для визначення вологості немає необхідності користуватися перевідною таблицею. Вологомір має широкий діапазон виміру вологості 5÷35%

та відградуйований для виміру вологості зернових та насіння: гречки, соняшника, гірчиці, ячменю, кукурудзи, ріпаку, сої та інших рослин.

У випадках, коли встановлена вологість насіння перевищує допустимі норми проводять обов'язкову стадію сушіння. Для цього використовують жаровні або пропарочно-зволожувальні шнеки.

Найбільш типові значення вологості олійних культур нормальної сухості зведені в табл.2.3.

Табл.2.3 Характеристика насіння олійних культур

Культура	Олійність, %	Вологість насіння нормальної сухості
Соняшник	33-60	8-10
Ріпак	38-45	7-8
Льон	30-47	11-13
Соя	13-26	12-14
Конопля	30-38	11-12
Гірчиця	25-37	10-12
Рицина (касторова олія)	50-55	7-9

Щоб отримати олію з насіння після проведення процесу сушіння, використовуються два основних методи: пресування або екстракції.

Отримана олія, як правило, низької якості і потребує подальшої очистки. На першій стадії проводять механічне очищення за допомогою фільтрів або центрифуг. При цьому видаляються частинки насіння, тверді домішки та осад. Інколи на цій стадії застосовується очистка шляхом відстоювання. Олію, що підлягає фільтрації, заливають в ємність для неочищеної олії. Ємність за допомогою гнучкого трубопроводу сполучена з ресивером, в якому під дією компресора підтримується заданий тиск повітря ($0,2 \div 1,5$ кг/см²). Під впливом тиску олія поступає у фільтр.

Фільтр для очищення рослинної олії складається з встановленого на рамі прямокутного пакету з дерев'яних рамок, що чередуються, і перегородок, що фільтрують, між ними. Перегородки, що фільтрують, виконані з фільтрувальної тканини (бельтинг, лавсан, нейлон і інші). Для ущільнення пакет стискають ручним гвинтовим пристроєм із затискуючою плитою. Через наскрізний отвір в пакеті олія потрапляє у внутрішні порожнини рамок і під тиском просочується через фільтрувальні перегородки у внутрішні порожнини приймальних рамок. Відфільтрована олія з внутрішніх порожнин приймальних рамок через дренажні трубки стікає в піддон.

Інший метод очистки – гідратація – обробка водою при температурі 70°C. Оскільки олія легша за воду і не змішується з нею, то вона спливає, а частинки домішок змиваються разом з водою. Нейтралізація (лужна очистка) проводиться при температурі 80÷95°C. Мета цієї операції – приведення олії до нейтрального значення рН.

Отримана та очищена олія подається в ємності для зберігання та подальшого її використання. Допускається зберігання олії в тарі з низьковуглецевої сталі.

Для отримання біодизеля, а саме для процесу переестерифікації необхідне обладнання, яке наведено на апаратурній схемі виробництва біодизельного палива з рослинної олії рис. 2.6.

Принцип роботи установки полягає в наступному. Рослинна олія подається у реактор переестерифікації (*P*), де відбувається нагрівання до необхідної температури в межах (25 ÷ 60)°C, яка зазначається на термометрі. Паралельно з цим готується розчин спирту та каталізатора у змішувачі (*Зм*). Кількість лугу залежить від кислотного числа олії та концентрації (чистоти) лугу. Дану суміш перемішується за допомогою мішалки до повного розчинення кристалів лугу. До олії в реактор переестерифікації подається готовий розчин спирту з каталізатором, таким чином розпочинаючи процес переестерифікації з утворенням гліцеринової фракції та фракції ефірів жирних кислот.

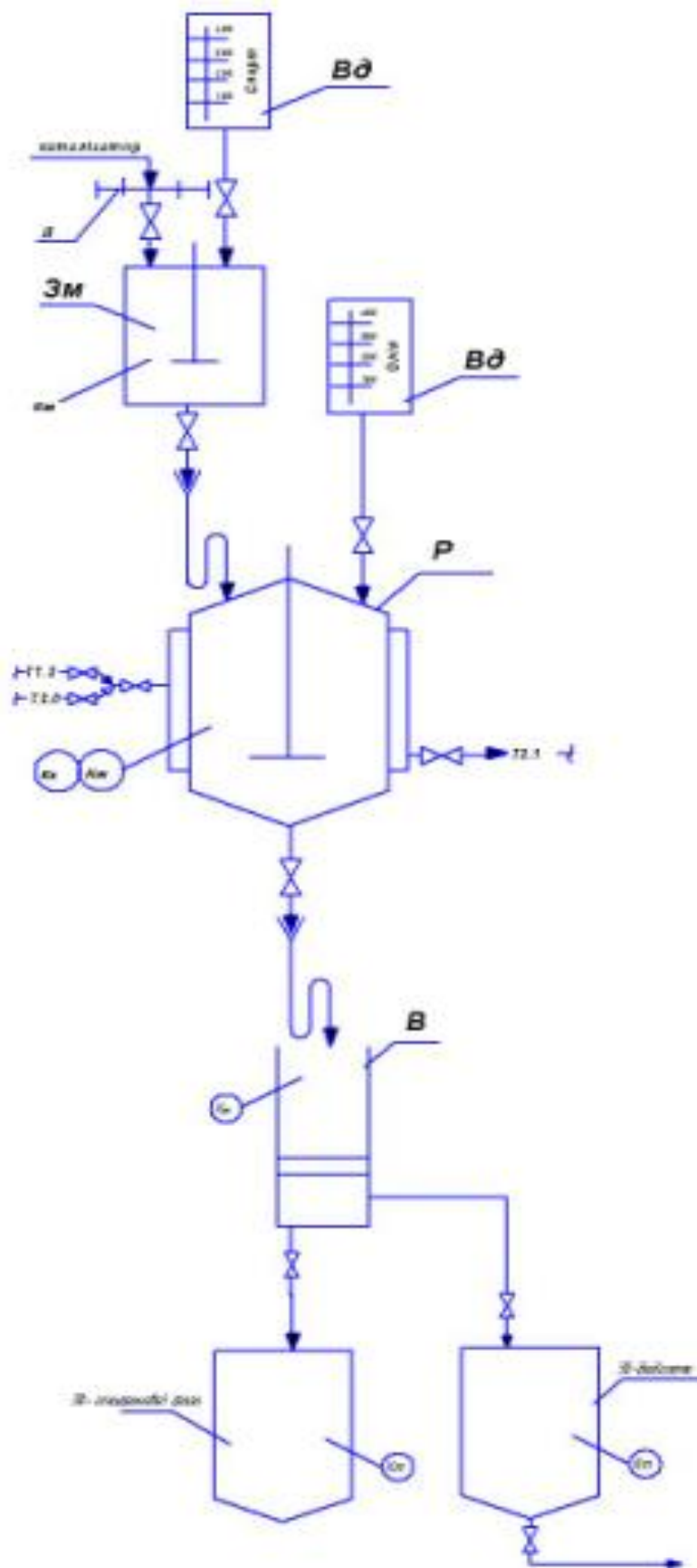


Рис. 2.6 – Апаратурна схема виробництва біодизельного палива

Стадія хімічного перетворення може здійснюватися в хімічних реакторах переестерифікації періодичної і безперервної дії [1].

Реактором переестерифікації називають апарат, в якому здійснюється хіміко-технологічний процес, що поєднує реакцію переестерифікації рослинних олій з теплоперенесенням (всередині реактора та між реактором і зовнішнім середовищем) та масоперенесенням (за рахунок перемішування реакційної суміші). Від правильного вибору конструкції та режимів експлуатації реактора залежить ефективність усього процесу.

За тривалістю технологічного процесу реактори бувають [2]:

- 1) періодичної дії;
- 2) неперервної дії.

У реакторі періодичної дії (рис. 2.7, а) усі окремі стадії процесу здійснюються послідовно, у різний час. Характер зміни концентрацій реагуючих речовин однаковий у всіх точках реакційного об'єму, але різний за часом для однієї і тієї ж точки об'єму, оскільки час реакції і час перебування реагентів у реакційному об'ємі однакові. Параметри технологічного процесу в періодично діючому реакторі змінюються з часом.

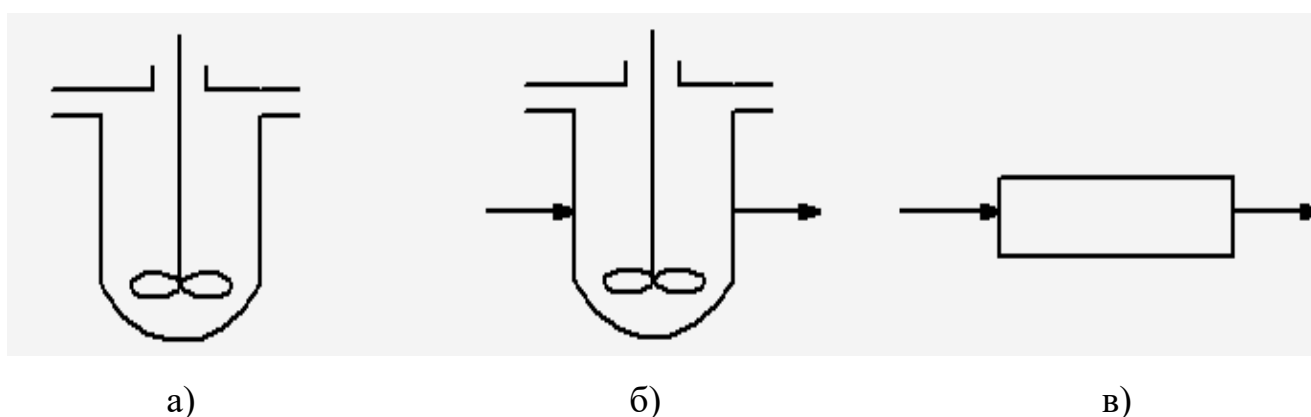


Рис.2.7. Хімічний реактор:

- а) періодичної дії;
- б) і в) безперервної дії.

Основною перевагою хімічних реакторів періодичної дії є те, що ця конструкція реакторів характеризується максимальною середньою концентрацією реагентів в середовищі, тобто максимальною рушійною силою процесу порівняно з реакторами безперервної дії. Коефіцієнт заповнення може мати певні значення в залежності від характеру процесу; деякі з них представлені в табл. 2.4 [3].

Реактори періодичної дії призначені для змінного з часом виробітку цільового продукту, що визначається попитом на нього, тобто при малих об'ємах виробництва застосовують апарати періодичної дії.

У реакторі безперервної дії (рис. 2.7, б, в) всі окремі стадії процесу хімічного перетворення речовини (подача реагуючих речовин, хімічні реакції, виведення кінцевого продукту) здійснюються паралельно, одночасно.

Табл. 2.4. – Значення коефіцієнтів заповнення

Характер процесу в реакторі	Коефіцієнт заповнення, ϕ
Зберігання рідини	0,85 – 0,9
Процеси без перемішування та піноутворення	0,75 – 0,85
Процеси з перемішуванням	0,7 – 0,8
Процеси з піноутворенням, кип'ятіння	0,4 – 0,6
Суспензійна полімеризація	0,65 – 0,75

Характер зміни концентрацій реагуючих речовин в реакційному об'ємі різний в кожний момент часу в різних точках об'єму апарата, але сталий з часом для однієї і тієї ж точки об'єму. У таких апаратах технологічні параметри процесу сталі щодо часу. Однак, тривалість реакції в реакторах безперервної дії не можна виміряти безпосередньо. В апаратах безперервної дії час реакції не може збігатися з часом перебування реагентів, оскільки кожна елементарна частинка речовини перебуває в реакційній суміші впродовж різного часу, і, отже, загальний час перебування залежить від характеру розподілу часу перебування окремих

частинок. У загальному випадку час реакції залежить від інтенсивності перемішування, структури потоків в апараті, і для кожного гідродинамічного типу реактора він різний. Реактори безперервної дії високопродуктивні, легко піддаються механізації при обслуговуванні та автоматичному контролю і регулюванню при управлінні, у тому числі з застосуванням електронно-обчислювальних машин.

Сучасні промислово-хімічні процеси здійснюються в основному в реакторах безперервної дії. Апарати такого типу, як правило, оснащені великою кількістю допоміжного обладнання, що дає змогу надійно управляти якістю цільових продуктів.

Виходячи з того, що на цей час в Україні порівняно з іншими розвиненими країнами Європи дуже повільно відбувається процес переходу транспортних засобів на екологічно чисте рідке моторне паливо, використання великих, потужних установок недоцільне для виробництва біодизеля, що пояснюється відсутністю сталого ринку збуту. У цьому випадку оптимальним варіантом є впровадження стаціонарних біодизельних установок невеликої продуктивності від 300 до 5000 тон в рік табл.2.5 [4].

Табл. 2.5 – Класифікація установок з виробництва біодизеля

Назва типу установки	Річний вихід біодизеля, т	Щорічна потреба у насінні, т
Господарська	300	945
Мала	5000	15750
Велика	20000	63000
Промислова	100000	315000

Ці установки можуть досить ефективно використовуватись власниками великих сільськогосподарських угідь, у результаті чого вони зможуть забезпечувати себе власним і, що найголовніше, більш дешевим паливом для землевпорядкувального транспорту. Менша вартість біодизеля порівняно з

традиційним дизельним паливом пояснюється тим, що ціноутворення визначається собівартістю ріпакової сировини та амортизаційними відрахуваннями на устаткування. Крім біодизеля, власники фермерських установок отримуватимуть висококалорійний шрот, який у власних господарствах можуть використати як кормову добавку для сільськогосподарських тварин.

Недоліком майже всіх малих установок є відсутність блоку обладнання для отримання олії, що збільшує витрати на закупівлю готової олії. В кращих випадках до складу установки входить блок фільтрації або гідратації для її очищення перед реакцією переестерифікації.

На всіх рівнях виробництва біодизеля необхідне застосування спеціальних датчиків контролю, за допомогою яких проводиться моніторинг проходження реакції. Це дозволяє запобігти будь-яким поломкам і помилкам в технологічному процесі, а також дасть можливість більш оперативно визначити причину порушення в технології.

Потім готовий біодизель та побічні продукти проходять остаточну стадію очистки, для якої необхідне таке обладнання:

- ємність для розділення, сепаратор;
- випарник;
- конденсатор;
- блок фільтрів-сорберів.

Після реактора суміш потрапляє у відстійник або сепаратор, де відбувається її розділення на біодизель (ефірну фракцію) і гліцеринову фракцію. Сепарація здійснюється шляхом осадження щільнішої гліцеринової фракції під дією сили тяжіння в довгій горизонтальній циліндровій ємності для розділення або ж в сепараторі. Розділена гліцеринова фракція та біодизель направляються в випарні апарати для видалення розчиненого надлишкового спирту. Незконденсовані пари спирту остаточно конденсуються у водяному конденсаторі. Видалений спирт регенерують, і знову повертають в технологічний процес. Після випаровування спирту гліцерин відправляється на склад готової продукції, а біодизель піддають

подальшому очищенню (промивання підкисленою водою, зневоднення та очистки від гелеподібного осаду шляхом фільтрації або сорбції). Фільтр-сорбер затримує механічні забруднення, видаляє з біодизеля гелеподібний осад і інші домішки. Відпрацьований сорбент періодично замінюють новим. Використання сорбентів дозволяє гарантувати високу якість очищення біодизеля. Отриманий біодизель, після проходження контролю якості, прямує на склад готової продукції.

Проте застосування біодизеля стає економічно доцільним за умови налагодження комплексної переробки сировини та використання усіх побічних продуктів табл. 2.6 [5].

Табл. 2.6. – Можливі області застосування побічних продуктів переробки ріпакової культури в біодизель

Побічні продукти переробки ріпакової культури в біодизель	Області використання
Солома	На підстилку тваринам; для виробництва енергії (пряме спалювання або біогаз) та будівельних матеріалів; пресування у пелети.
Шрот	Використовується як в якості інгредієнта для виробництва комбікормів, так і в якості основного раціону сільськогосподарських тварин і птиці.
Гліцерин: – неочищений – очищений	Пряме спалювання в котлах; для виробництва біогазу. Побутова хімія; фармація та косметологія; виробництво фосфорних добрив.

Література до теми 2.3.

1. Технологія процесів виробництва неорганічних речовин : [навч. посібник] / І. М. Астрелін, А. К. Запольський, В. І. Супрунчук, Г. М. Прокоф'єва ; за ред. А. К. Запольського. – К.: «Вища школа», 1992. – 397 с.
2. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической промышленности: учебное пособие для вузов / К. Ф. Павлов, Р. Г. Романков, А. А. Носков. – 9-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 560 с.
3. Калетнік Г. М. Розвиток ринку біопалив в Україні: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня док. екон. наук : спец. 08.00.03 „економіка та управління національним господарством” / Г. М. Калетнік. – К., 2009. – 37 с.
4. Денбич К. Г. Теория химических реакторов / К. Г. Денбич. – М.: Наука, 1968. – 191 с.
5. Будько М. О. Використання комплексної переробки ріпаку як один з варіантів зменшення собівартості виробництва біодизелю / М. О. Будько // Сучасні проблеми електроенергетехіки та автоматики: міжнар. конф. листопад 2013 р. : тези доп. – НТУУ „КПІ”, Київ. – С. 425 – 427.

Тема 2.4. Розрахунку об'єму реактора переестерифікації періодичної дії

Лекція 8. Розрахунку об'єму реактора переестерифікації періодичної дії

При проектуванні установок періодичної дії з виробництва біодизеля, потрібно визначити об'єм реактора переестерифікації. Цей об'єм визначається на основі заданого виходу кінцевої продукції, тобто на основі заданої продуктивності установки по біодизелю.

Аналіз існуючих підходів та формул щодо розрахунку об'ємів реакторів [1] дозволив вибрати та рекомендувати для практичного використання наступне рівняння для визначення об'єму реактора переестерифікації рослинних олій періодичної дії:

$$V = \frac{G \cdot q}{\varphi \cdot \rho_{\text{сум}}}, \quad (2.1)$$

де V – об'єм реактора для заданої продуктивності;

G – маса реагентів, які необхідно завантажити в реактор на одиницю цільового продукту;

q – розмір партії продукції – це кількість одиниць продукції, що виробляється за певний проміжок часу;

φ – коефіцієнт заповнення реактора визначається згідно з табл. 2.4 [2];

$\rho_{\text{сум.}}$ – густина реакційної суміші.

Рекомендоване рівняння відрізняється від існуючих тим, що до нього входить тривалість проходження процесу переестерифікації рослинних олій для отримання одиниці продукції (біодизелю).

Маси реагентів, які необхідно завантажити в реактор на одиницю цільового продукту, визначаються за залежністю [3]:

$$G = \frac{m_{\text{вих.}}}{X}, \quad (2.2)$$

де X – одиниця цільового продукту;

$m_{\text{вих.}}$ – загальна маса вихідних речовин, що подається в апарат, яка обчислюється за формулою:

$$m_{\text{вих.}} = \sum_{i=1}^i m_i, \quad (2.3)$$

де m_i – маса i -ої вихідної речовини на одиницю заданої продукції, яка обчислюється, виходячи зі стехіометричного рівняння процесу, за формулою:

$$m_i = \frac{M_i \cdot X}{M_x \cdot \eta}, \quad (2.4)$$

де M_i – молярна маса i -ої вихідної речовини (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів хімічної реакції);

M_x – молярна маса цільового продукту (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів хімічної реакції);

η – відсотковий вихід цільового продукту від теоретичного. Згідно з європейським стандартом на біодизель ступінь перетворення η має становити не менше 96,5% [4].

Маса каталізатора, який використовується в процесі отримання біодизеля, не враховується в розрахунках об'єму. Це пов'язано з тим, що каталізатор попередньо розчиняється в спирті та в подальшому не впливає на об'єм реакційної суміші (олія-спирт).

Густина реакційної суміші обчислюється за формулою [5]:

$$\rho_{\text{сум.}} = \frac{\sum m_i}{\sum \frac{m_i}{\rho_i}}, \quad (2.5)$$

де $\rho_{\text{сум.}}$ – густина реакційної суміші;

ρ_i – густина i -ої вихідної речовини. Інші позначення відповідають раніш прийнятим.

Розмір партії продукції, що входить до формули (2.1), обчислюється за формулою [6]:

$$q = \frac{Q \cdot \tau}{T_{\text{пл.}}}, \quad (2.6)$$

де q – розмір партії продукції;

Q – задана продуктивність хімічного реактора по біодизелю;

τ – час робочого циклу реактора:

$$\tau = \tau_{\text{х.р.}} + \tau_{\text{доп.}}, \quad (2.7)$$

де $\tau_{\text{доп.}}$ – час, необхідний для допоміжних операцій (завантаження реагентів та розвантаження реактора від продуктів реакції);

$\tau_{\text{х.р.}}$ – тривалість проходження процесу переестерифікації або час, необхідний для отримання одиниці продукції. Визначається на основі спеціальних експериментів;

$T_{\text{пл.}}$ – час роботи установки, який знаходимо з рівняння:

$$T_{\text{пл.}} = D \cdot T_{\text{роб.}}, \quad (2.8)$$

де D – кількість робочих днів;

$T_{\text{роб.}}$ – кількість робочих годин протягом доби.

Таким чином, дана методика враховує специфіку процесу отримання біодизельного палива з рослинних олій, а саме тривалість проходження реакції переестерифікації, яка входить до основної формули розрахунку об'єму реактора переестерифікації періодичної дії (2.1).

Література до теми 2.4.

1. Буди́ко М.О. Фізико-хімічні умови процесу перетворення енергії біомаси при переестерифікації рослинних олій у біодизельне паливо : дис... канд. техн. наук : 08.14.08 / Інститут відновлюваної енергетики НАН України. Київ, 2014. 152 с.
2. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры. Справочник / Лащинский А. А., Толчинский А. Р. – М. : Машигиз, 1963. – 468 с.
3. Кутенов А. М. Общая химическая технология / А. М. Кутенов, Т. И. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : Высшая школа, 1985. – 448 с.
4. Automotive fuels. Fatty acid methylesters (FAME) for diesel engines. Requirements and test methods EN 14214:2003. – British-Adopted European Standard, 2004. – 20 p.
5. Schuchardt U., Sercheli R., Vargas R. M. Transesterification of vegetable oils : a review // J / Braz. Chem. Soc. – 1998. – № 1. – P. 199 – 210.
6. Павлов К. Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической промышленности: учеб. пособ. для вузов / [Павлов К. Ф., Романков Р. Г., Носков А. А.]. – 9-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1981. – 560 с.

Тема 2.5. Технологія отримання біодизельного палива з мікрободоростей

Лекція 9. Технологія отримання біодизельного палива з мікрободоростей

Водорості – це універсальні організми, які не мають справжньої кореневої системи або листя. На відміну від рослин, водорості не споживають воду і поживні речовини через коріння, і не вивільняють їх через випаровування листям. У закритій системі водорості потребують на 99 % менше води, ніж будь-які інші культури. Завдяки тому, що водяні рослини не мають міцного стебла та коріння і

накопичують поживні речовини всією своєю поверхнею, водорості здатні набагато швидше нарощувати біомасу, ніж будь-які сільськогосподарські рослини. Ріст і розвиток мікро- і макроводоростей забезпечується енергетично за рахунок фотосинтезу.

Біомаса водоростей у Світовому океані оцінюється в 1,7 млрд. тон, а біомаса тварин – у 32,5 млрд. тон. Таким чином, біомаса тварин майже в 20 разів перевищує рослинну. Виникає питання: як же забезпечується їжею тваринне населення морських вод? Відповідь полягає в надзвичайно високій продуктивності фітопланктону, що становить 550 млрд. тон на рік. Безперервне розмноження водоростей створює кормову базу для численних морських тварин.

У табл.2.7 показано порівняння мікроводоростей з іншими видами сировини для виробництва біодизелю, а саме порівняння вмісту олії, врожайність олії на рік/гектар та ефективність виробництва біодизелю [1].

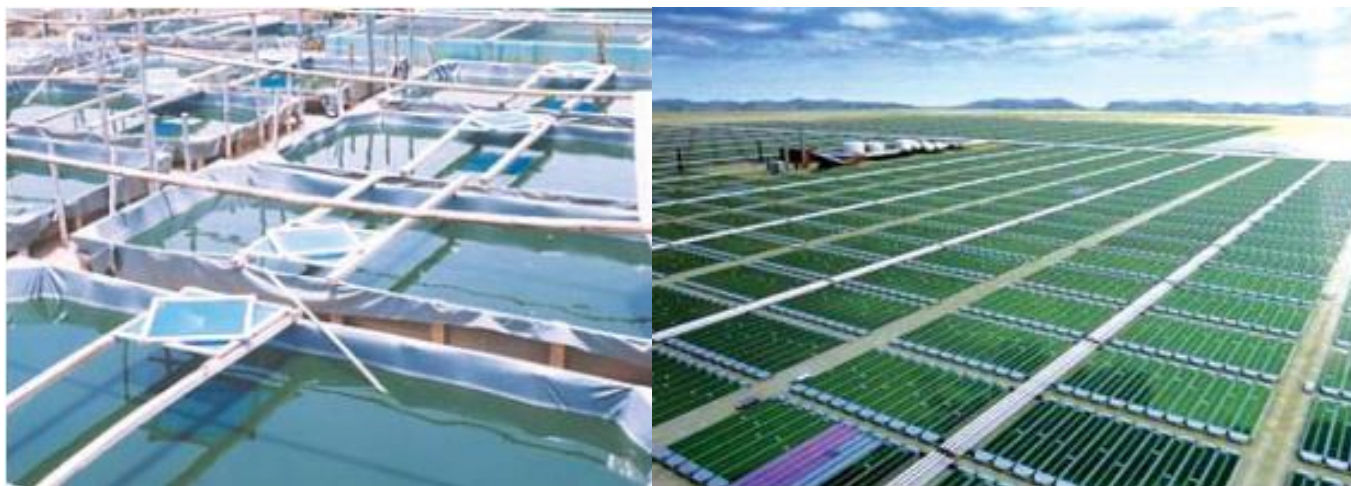
Наведені вище дані демонструють перевагу мікроводоростей як найбільш перспективну альтернативу в порівнянні з іншими сировинними ресурсами. Водорості мають найвищий темп росту, що робить їх життєздатним джерелом біомаси, що здебільшого містить ліпідну олію, яка дає в 10-30 вищий разів вихід біодизельного палива у порівнянні з іншими видами олійних культур при вирощуванні їх на однаковій площі.

Табл. 2.7. Порівняльна таблиця сировини для отримання біодизелю

Показник	Рослинна сировина	Водорості
1	2	3
Джерело росту:	-сонячне світло; - CO ₂ ; - вода; - добрива.	-сонячне світло; - CO ₂ ; - вода.
Отримання олії, %	ріпак – 38-45 соя – 13-26 соняшник – 33-60	80-95
Збір врожаю	через 10-11 міс.	маса збільшується вдвічі через 40 год.

1	2	3
Обсяг врожаю, т/га в рік	насіння ріпаку 1, 5-4,0 соя – 1,8-2,3 соняшник – 1,1 -2,7	80-120
Продуктивність біодизелю, кг/рік	з ріпаку – 860 з сої – 560 з соняшнику – 950	121.000

Мікроодорості можна вирощувати як у звичайних відкритих водоймах (ставках) рис. 2.8.а, так і в спеціальних фітобіореакторах (ФБР) рис. 2.8.б. Необхідне обладнання для вирощування мікробіодоростей досить просте в технічному оформленні та експлуатації. Установки для вирощування біомаси водоростей являє собою повністю автоматизовану замкнуту систему фотобіореакторів, де контролюються всі параметри росту культури мікробіодоростей.



а)

б)

Рис. 2.8. Зовнішній вигляд устаткування для виробництва біодизельного палива з мікробіодоростей:

- а) відкритий ставок для промислового вирощування мікробіодоростей;
- б) промисловий ФБР періодичної дії закритого типу (США).

Основні проблеми, які можуть виникнути при вирощуванні водоростей у відкритих водоймищах, ставках:

- це низька продуктивність штаму водоростей;
- вразливість до коливань температури;
- високі втрати води при випаровуванні.

Слід зауважити, що географічне положення України, а саме розташування у помірному кліматичному поясі, що спричиняє значні сезонні амплітуди температури повітря, особливо на півдні й сході країни. Зими на заході України помітно м'якші, ніж на сході. Ці дані унеможливають процес культивування мікроводоростей у відкритих водоймах у межах України, адже культивування в такому випадку буде не рентабельним.

Перехід до фотобіореакторів може відразу вирішити більшу частину проблем, з якими стикаються у відкритих водоймищах. Але з іншого боку, біореактори потребують і більших капіталовкладень.

Загальна технологічна схема перетворення водоростевої біомаси в біодизельне паливо шляхом переестерифікації представлена на рис. 2.9.

На першому етапі технології виробництва біодизельного палива є процес культивування та вирощування водоростевої біомаси. На наступному етапі настає процес збору та зневоднення з метою відокремлення біомаси від її загальної маси. Значний внесок до загальних витрат на виробництво біодизеля, близько 20-30% становить збір та підготовка біомаси для подальшої обробки. А отже, необхідно встановити рентабельну технологію збирання водоростевої біомаси для масового виробництва біодизельного палива з мікроводоростей.

Найбільш популярними методами збору є: фільтрація, центрифугування, седиментація, флокуляція та флотація. Вибір методу залежить від розмірів клітини, їх щільності, собівартості готового продукту та від об'ємів біомаси.

Наступним етапом виробництва біодизельного палива є екстракція ліпідів з мікроводоростей. Цей етап технології є одним з найдорожчих, тому ефективні й недорогі способи вилучення ліпідної фракції з клітин мікроводоростей значною

мірою визначають рентабельність виробництва. Порівняно з насінням олійних культур, біомаса мікроводоростей містить набагато більше води, що потребує додаткових енергетичних затрат при підготовці сировини до екстракції. Ефективність видалення олій зі зневодненої біомаси мікроводоростей становить 90%.

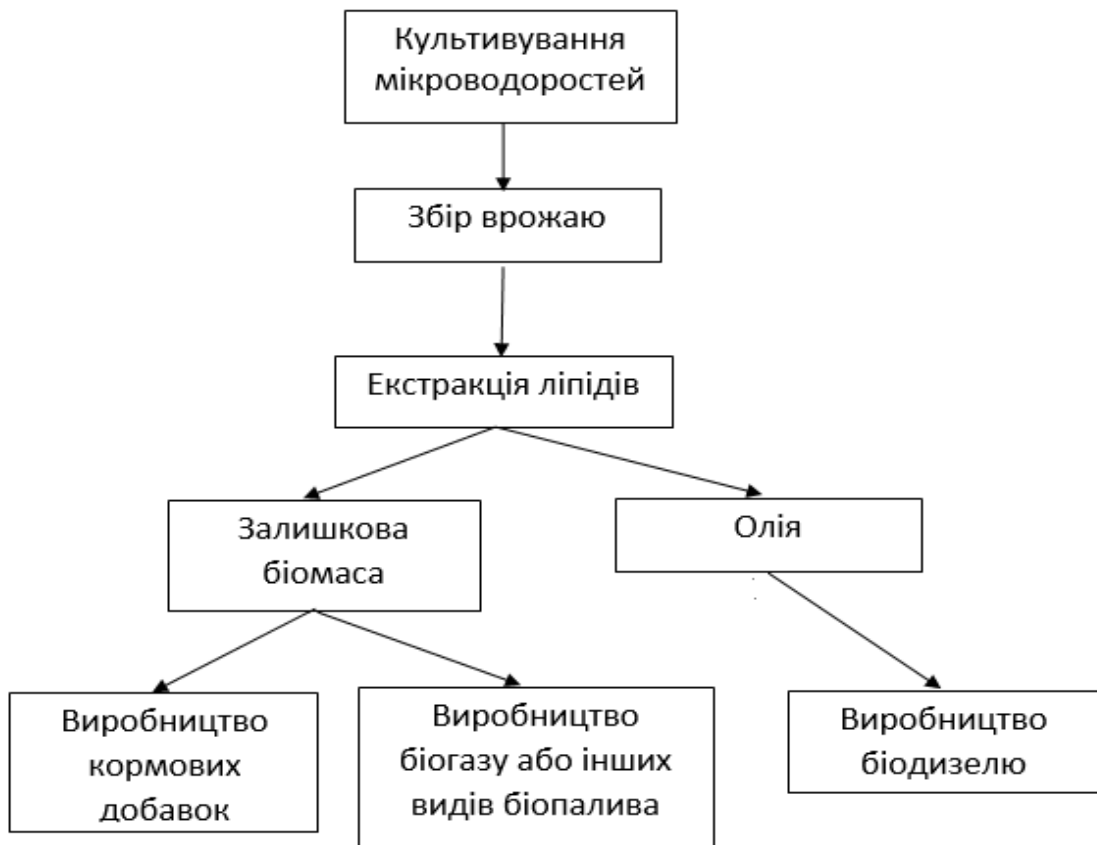


Рис. 2.9. – Технологічна схема виробництва біодизельного палива з мікроводоростей

Існують три широко відомі методи вилучення ліпідної фракції з біомаси водоростей:

1. Пресування;
2. Екстракція органічними розчинниками (найчастіше гексаном);
3. Екстракція рідиною у надкритичному стані (зазвичай CO_2).

Часто використовують комбінацію механічного пресування і хімічних розчинників для отримання олії.

При використанні потужних пресів з біомаси мікроводоростей можна вилучити не більше 70 % ліпідної фракції.

Більш ефективним способом є вилучення мембранних ліпідів за допомогою органічних розчинників. Використовують бензол, ефір або відносно недорогі розчинники, як гексан або харчові бензини [2]. Екстракцію ліпідів з мікроводоростей органічними розчинниками можна провести шляхом багаторазових промивань біомаси розчинником при температурі його кипіння. Цей спосіб є набагато дорожчим, ніж проста гексанова екстракція. Після вилучення основної кількості ліпідів, їх залишок може бути екстрагований за допомогою обробки циклогексаном. За рахунок такої двостадійної екстракції з біомаси можна видобути до 95 % ліпідів.

Із отриманої сировини біодизель отримують за традиційною технологією, схема якої представлена на рис. 2.5.

Технологія отримання біодизелю з мікроводоростей не може бути реалізована повною мірою за таких причин:

- відсутність ефективних систем культивування і збору:
 1. вибір технологічних видів водоростей, які здатні до швидкого росту і мають великий вміст жирних кислот;
 2. пошук конструкцій біореакторів, які були б пристосовані до обраного виду і забезпечили рентабельність продукування сировини.
- не розвинена інфраструктура з переробки мікроводоростей.

До основних переваг використання мікроводоростей для виробництва рідкого біопалива відносять:

- Мікрорості – нехарчова біомаса, її використання для виробництва палив не становлять загрози продовольчій безпеці.

- Ростуть в 20...30 разів швидше наземних рослин (деякі види можуть подвоювати свою масу кілька разів на добу).
- Проводять в 15...100 разів більше олії з гектара, ніж альтернативні олійні культури (ріпак, соя або соняшник).
- Відсутність твердої оболонки і, практична відсутність лігніну, робить їх переробку в рідкі біопалива більш простою та ефективною.
- Виробництво і використання біопалива не вимагає зміни законодавства, як у випадку з етанолом.
- Ростуть в прісній, солоній воді, воді непридатної для використання людиною або промислових стоках, де використовуються для їх очищення.
- Мікроодорості вирощують як у звичайних відкритих водоймах (ставках), так і в спеціальних фітобіореакторах, які навіть можуть бути вмонтовані в технологічні лінії вже існуючих промислових підприємств (ТЕЦ, нафтохімічні виробництва, цементні заводи) для додаткового надходження вуглекислого газу, як джерела їх живлення.
- Зменшують емісію вуглекислого газу (поглинають до 90% CO₂ з виділенням кисню). [3].

Література до теми 2.5.

1. Wayne Hicks News Release: Renewable Fuels from Algae Boosted by NREL Refinery Process [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://www.nrel.gov/news/press/2016/21641.html>
2. Mata Teresa M. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review/ Teresa M. Mata, Antonio A. Martins, Nidia. S. Caetano // Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 14(1), 2010. - P.217-232.
3. Скорук О. П., Токарчук Д. М., Всемирнова В. М. Перспективи виробництва біопалива третього покоління. Збірник наукових праць Вінницького національного аграрного університету. Серія: Економічні науки. 2011. №1 (48). С. 171–176.

Тема 2.6. Переваги та недоліки використання біодизельного палива

Лекція 10. Переваги та недоліки використання біодизельного палива

Порівняно з традиційним мінеральним викопним дизелем (нафтовим) для автомобільного транспорту, біодизельне паливо рослинного походження відзначається суттєвими перевагами.

Основні переваги:

Екологічний ефект від використання біодизеля:

- майже не містить сірки (трохи більше 15 ppm – мільйона доля, яка дорівнює $1 \cdot 10^{-6}$ від базового показника), тому його використання зменшує викиди в атмосферу сірчаного ангідриду (SO_3) і не міститься ароматичних сполук;
- при спалюванні біодизелю не підсилюється парниковий ефект, оскільки енергетичні рослини, як і вся біомаса, є CO_2 – нейтральними (замкнутий цикл CO_2);
- високий ступінь біологічного розкладу за відносно короткий період (за 21 день біологічний розклад біодизелю складає 90%);
- викиди вуглеводнів порівняно з нафтовим аналогом скорочуються на 56 %, твердих частинок – на 55 %, оксидів вуглецю – на 43%, оксидів азоту – на 5...10 %, сажі – на 60 %. Як продукт переробки рослинної сировини, біодизель не містить канцерогенних речовин, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні і особливо бензапірен;
- ріпакова олія відзначається більшим, порівняно з дизельним паливом, вмістом кисню (11 % та 0,4 % відповідно). Тому для повного згорання 1 кг ріпакової олії потрібно менше, ніж для дизельного пального, повітря (12,9 та 14,45 кг відповідно).

Практично-технічні переваги біодизеля:

- ефіри рослинних олій добре змішуються з нафтовим дизельним паливом і не розшаровуються навіть за наявності розчиненої води;
- добрі змащувальні властивості, які традиційне паливо втрачає в разі видалення з нього сполук, що містять сірку. Біодизель, попри значно менший

вміст сірки, завдяки своєму хімічному складові (зокрема, наявності кисню) має кращі змащувальні властивості, що збільшує строк роботи двигуна;

- вище цетанове число (щонайменше 51), а для мінерального дизельного палива – 42-45;

- висока температура спалаху (120-150 °С), що робить біопаливо порівняно безпечним;

- значне (до 60 %) збільшення ресурсу двигуна. Так, до Книги рекордів Гіннеса 2005 р. занесено вантажівку, що проїхала на біодизелі В100 без ремонту оригінального двигуна понад 1,25 млн км;

- жмих, отриманий в ході виробництва біодизеля використовують в якості корму для тварин, що дозволяє найбільш повно використовувати сировинну базу;

- побічний продукт гліцерин має широке застосування в промисловості. При додаванні фосфорної кислоти до гліцерину можна отримати фосфорні добрива.

Основні недоліки:

- має меншу енергоємність, а також більшу секундну й питому ефективну витрату порівняно з нафтовим паливом. Оскільки теплота згоряння біодизеля нижче, ніж у звичайного (37,8 і 42,7 МДж/кг відповідно), його потрібно на 9 % більше за об'ємом чи на 15 % за масою. У середньому 1 л біодизеля є еквівалентним 0,9 л звичайного дизельного палива;

- зберігати біодизель понад три місяці не рекомендується, оскільки він розкладається;

- температура за якої чистий (В100) біодизель починає загусати значно коливається і залежить від суміші ефірів, та від сировини, що використовувалась для виробництва біодизеля, тому для пониження температури загусання застосовують присадки;

- підвищена в'язкість і агресивність до гумових і пластикових деталей.

РОЗДІЛ 3. ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА БІОСПИРТІВ

Тема 3.1. Методи та технології отримання спиртового біопалива.

Технологія отримання метанолу

Лекція 11 Методи та технології отримання спиртового біопалива.

Технологія отримання метанолу

До альтернативних моторних палив відносяться спиртові палива: біометанол, біоетанол та біобутанол.

Метанол (біометанол) – перший представник гомологічного ряду одноатомних спиртів, який використовується як паливо. Це легкорухлива безбарвна рідина з характерним спиртовим запахом. Метанол – сильна отрута. Разом з тим метанол за зовнішнім виглядом, смаком і запахом подібний до етанолу, їх легко сплутати. Широко використовується як розчинник, а також для отримання різних органічних сполук, наприклад мурашиного альдегіду (формальдегіду). Метанол широко застосовують як біокомпонент до традиційного бензину. При цьому бензино-метанольну суміш позначають літерою «**М**», наприклад:

М15 – 15 % метанолу і 85 % бензину.

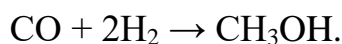
Крім метанолу використовують і продукти його переробки (диметиловий ефір (ДМЕ) та метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ)) [1].

В Україні з 2016 року діє стандарт Євро 5. Відповідно до нового стандарту ДСТУ 7687:2015 автомобільний бензин марок А-95 та А-98 може містити до 3 % метанолу та до 15 % естерів, які можуть бути отримані з метанолу. Потреба в цих компонентах моторних палив сьогодні в Україні дуже значна і задовольняється шляхом імпортування їх з Росії, Білорусі, Литви, Румунії та інших країн. З цього можна зробити висновок, що метанол є не тільки компонентом сучасних моторних палив, а й основною сировиною для отримання кисневмісних

органічних добавок до моторних палив, що найбільш широко застосовуються в світі.

Вперше метанол був виявлений в 1661 році Робертом Бойлем при вивченні продуктів перегонки дерева, проте в чистому вигляді метиловий спирт, або деревний був виділений тільки в 1834 році Думасом і Пеліготом. У цей же час була встановлена його хімічна формула і вперше вдалося очистити його від домішок супутніх речовин, перш за все оцтової кислоти і ацетону. Процес сухої перегонки деревини довгий час залишався, мабуть, єдиним способом виробництва метанолу. Зараз він повністю витиснений каталітичним синтезом з оксиду вуглецю і водню.

Промисловий метод. Сучасна технологічна схема виробництва метанолу побудована на одержанні синтез-газу шляхом парової конверсії метану, яка відбувається при температурі ~ 1120 К і тиску 4 МПа. В подальшому відбувається каталітичний синтез з оксиду вуглецю (II) і водню (температура 300-400°C, тиск 300-500 атм, каталізатор суміш оксиду цинку і купрум (міді) (II)) [2]. Отримання метанолу з синтез-газу вперше було здійснено в Німеччині в 1923 році:

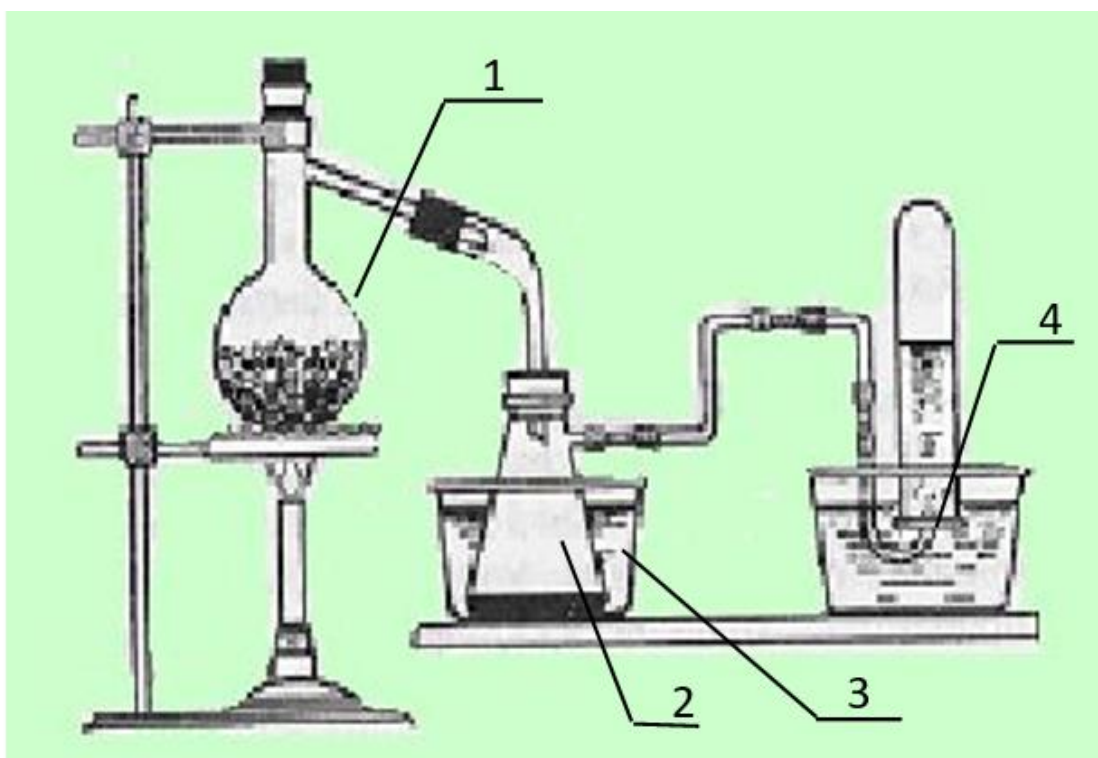


Стадія отримання синтез-газу є найбільш енерговитратною у виробництві метанолу й багато в чому визначає його собівартість. Постійне зростання вартості вуглеводневої сировини й у першу чергу природнього газу, призводить до того, що це виробництво стає нерентабельним. Огляд сучасних робіт з синтезу метанолу вказує на те, що дослідники намагаються винайти спосіб синтезу метанолу, оминаючи стадію конверсії метану в синтез-газ.

Піроліз деревини (суха перегонка деревини) - розкладання деревини при нагріванні до 450°C без доступу повітря з утворенням газоподібних та рідких продуктів, а також твердого залишку (деревного вугілля). При піролізі деревини (450—500 °C) утворюється багато різних речовин, найбільші концентрації в газоподібних продуктах піролізу мають: метиловий спирт, (тому метанол носить

застарівшу назву "деревний спирт"), оцтова кислота, ацетон, бензол, фуран та інші. Нелеткі продукти неповного піролізу – рідкі і пастоподібні смоли. Кінцевим продуктом повного піролізу деревени є майже чистий вуглець – деревне вугілля. Даний процес відбувається в піролізних котлах.

А *лабораторний метод* сухої перегонки деревини з метою отримання дьогтьової води з подальшим вилученням метилового спирту полягає в наступному рис. 3.1: в колбу поміщають суху деревну стружку і нагрівають поступово до більш високих температур до тих пір, поки не почнеться обвуглювання деревини та утворення рідких та газоподібних продуктів.



- 1 – колба з сухими деревними стружками;
- 2 – приймач дьогтьової води;
- 3 – посудина з льодяною водою;
- 4 – пробірка для газів, що відділяються.

Рис. 3.1. – Лабораторний метод отримання метилового спирту

Приймач для дьогтю і дьогтьової води ставлять в крижану воду, а гази, що виділяються, збирають шляхом витіснення води з пробірки. Коли буде отримано достатню для демонстрації кількість рідини, дослід припиняють. При цьому звертають увагу на розшарування рідин (внизу - водний шар, зверху - дьоготь). За допомогою ділильної воронки відокремлюють водний шар і лакмусовим папірцем виявляють присутність оцтової кислоти 10-12 %. Крім того, в ньому міститься метанол - від 2 до 4 %, невелика кількість ацетону та інші речовини. Склад деревної смоли дуже складний. Вона знаходить різноманітне застосування, наприклад, нею смолять човни і просочують деревину (залізничні шпали, дерев'яні бруски для покриття проїзної частини мостів і т. д.) з метою захисту від загнивання.

Для подальшої переробки деревний оцет наливають в колбу і з'єднують її з дефлегматором.

Дія дефлегматорів полягає в тому, що в них при неповному охолодженні пари киплячого розчину відбувається часткова конденсація пари більш висококиплячої рідини. Проміжний конденсат, що утворився називають флегмою. Флегма стікає назад в колбу 6 рис. 3.2, а пар збагачується компонентом з більш низькою температурою кипіння і потрапляє в холодильник 3, де піддається вже повній конденсації.

У верхній отвір дефлегматора вставляється термометр для вимірювання температури парів, а відвідну трубку з'єднують з холодильником, необхідним для конденсації пари. Обережно нагрівають колбу на водяній бані. При температурі 80-85°C повільно відганяється кілька крапель прозорої рідини. Вона складається переважно з отруйного метанолу, який кипить вже при 64,7°C, малої кількості ацетону та інших речовин. Оцтову кислоту нейтралізують надлишком гідроксиду кальцію (вапно), до тих пір поки не перестане забарвлюватись лакмусовий папірець в червоний колір. При цьому вапно реагує з оцтовою кислотою з

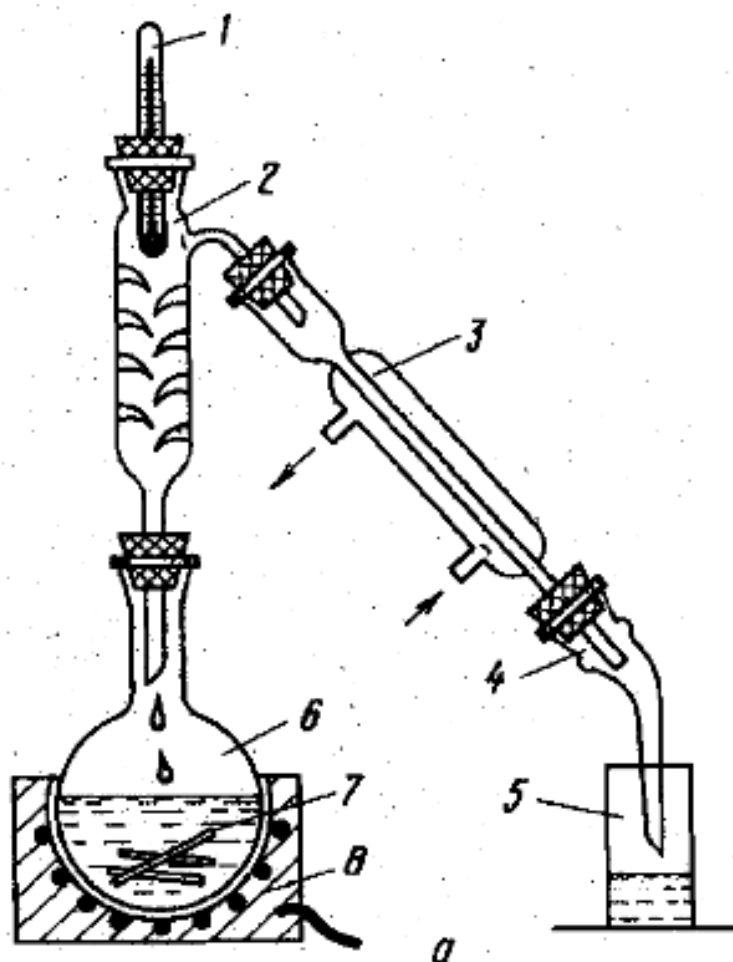


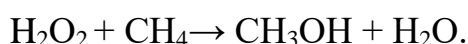
Рис. 3.2 – Дефлегматор:

1 - термометр; 2 – дефлегматор ялинковий; 3 - холодильник; 4 – алонж (скляна вигнута трубка); 5 - приймач; 6 - колба; 7- капіляри; 8 – колбонагрівач.

утворенням розчинного ацетату кальцію. Оцтову кислоту перетворюють в сіль з тією метою, щоб вона не випаровувалася з метанолом і не заважала розпізнаванню його за характером полум'я. Коли кислота буде зв'язана, нагрівають рідину до кипіння в пробірці з відповідною трубкою. При підпалюванні пари метанолу горять голубим полум'ям. Фільтрують розчин і фільтрат (метанол) поміщають в колбу для перегону, закривають колбу пробкою з термометром, приєднують прямий водяний холодильник і відганяють на водяній бані фракцію до $70\div 75^{\circ}\text{C}$. Метанол виходить при цьому з домішками води і ацетону. Ацетон

неминуче летить із спиртом, так як точки кипіння їх близькі (у метанолу 65 °С, у ацетону 56 °С).

Отримання біометанолу шляхом метанового бродіння біомаси (мікробіодоростей, фітопланктону). Фітопланктон, який вирощений в спеціально створених водоймах на морському узбережжі піддають бродінню. Утворюється метан CH_4 і після гідроксилування (атоми кисню при окисненні вбудовуються у зв'язки $\text{C} - \text{H}$ з утворенням $\text{C} - \text{OH}$):



Лекція 12. Основні сфери застосування метанолу та продуктів його переробки.

Метанол досить широко застосовується для:

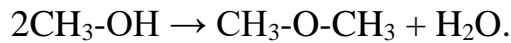
- виробництва формальдегіду (широко застосовується у промисловості, зокрема для виробництва полімерних матеріалів, багатоатомних спиртів та інших продуктів. У медицині використовується як дезінфікуючий, консервуючий та дубильний засіб для анатомічних препаратів);
- для отримання високооктанових добавок –метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) – антидетонатор;
- для отримання лікарських засобів;
- як денатурант – добавка до етилового спирту для промислового використання;
- як промисловий розчинник;
- входить до складу ряду антифризів;
- вводиться до складу природного газу для запобігання закупорки в газових магістралях і сховищах;
- як основний реагент для виробництва біодизельного палива;

– широко використовується як паливо для високофорсованих двигунів внутрішнього згорання, що беруть участь в змаганнях на швидкість і стартовий розгін (драг рейсінг), а також для авіамодельних двигунів часто в суміші з нітрометаном (5-30%). Хоча метанол має в 1,9 рази меншу теплотворність, ніж бензин, зате в тій же кількості повітря можна спалити у 2,3 рази більшу кількість метанолу, ніж бензину. Це дає 20% вигравш в енергії заряду, отже і в потужності двигуна. Враховуючи високе октанове число метанолу можна збільшити ступінь стиску в циліндрах двигуна до 16-20, що додасть ще потужності двигуну і зробить його економічнішим.

Сучасні бензини та дизельне пальне отримують з нафтової сировини на традиційних нафтопереробних заводах [3]. Однак, для отримання товарних бензинів та дизельного пального використовується дуже великий асортимент добавок (присадок), що мають, як правило, синтетичне походження. Так для отримання сучасного бензину використовують понад двадцять добавок. Причому кисневмісні добавки отримують із метанолу. Основне призначення цих присадок – довести основні показники якості моторних палив до необхідних значень: октанове/цитанове число, температуру та швидкість згорання, екологічні показники відпрацьованих газів. Україна має шість потужних нафтопереробних заводів і лише одного виробника метанолу. Це ПрАТ «Севєродонецьке об'єднання «АЗОТ». Технологія виробництва метанолу на цьому заводі є застарілою, що не дає можливості вітчизняному виробнику при суттєвому удорожчанні природнього газу забезпечити конкурентоспроможну ціну. Крім того підприємство з 2014 року не працює, а Україна стала повністю залежною від закордонних постачальників метанолу. Ця ситуація призводить до посилення енергетичної залежності нашої країни.

Диметилловий ефір (ДМЕ)

Отримують диметилловий ефір (C_2H_6O) дегідратацією метанолу при температурі 300-400°C і тиску 2-3 МПа в присутності гетерогенних каталізаторів – алюмосилікатів, ступінь перетворення метанолу в диметилловий ефір - 60%:



Оскільки диметиловий ефір являє собою газ, який зріджується при невисокому тиску, то на транспортний засіб потрібно вмонтувати газобалонну апаратуру. Також може використовуватись і в бензинових двигунах.

Переваги диметилового ефіру:

- він являє собою екологічно чисте паливо без вмісту сірки, вміст оксидів азоту у вихлопних газах на 90% менше, ніж у бензині;
- двигуни, що працюють на цьому виді палива, легко запускаються навіть при дуже низьких температурах;

До основного недоліку ДМЕ можна віднести:

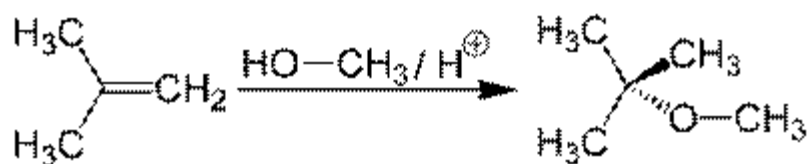
- менша теплота згоряння (24,8 МДж/кг та 42,5 МДж/кг в нафтового дизельного палива), що призводить до істотного збільшення об'ємної витрати ДМЕ і зниження потужності двигуна;
- має малу кінематичну в'язкість (на порядок менший, ніж у дизельного палива) і пов'язана з цим знижена змащуюча здатність. Згідно закордонних даних, в даному випадку застосовують присадки, які збільшують кінематичну в'язкість ДМЕ до рівня дизельного палива[4].

В теперішній час найбільшими виробниками диметилового ефіру є Китай, Японія, Південна Корея і Бразилія. Випуск ДМЕ у світі за останні роки різко зріс і в даний час складає десятки мільйонів тон. У таких країнах, як Швеція і Данія, громадський транспорт повністю переведений на цей вид палива. Згідно прогнозам аналітиків, через 15-20 років весь важкий і середній транспорт у світі буде переведений на ДМЕ. Автомобільні двигуни, які працюють на диметиловому ефірі розробляють КАМАЗ, Volvo, Nissan та інші.

Метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ)

Метил-трет-бутиловий ефір ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) – безбарвна рідина. Отруйний. Практично не розчинний у воді. Густина – 740,4 кг/м³. Температура кипіння – 55,2°C, температура спалаху – (-28)°C, температура самозаймання – 374°C,

отримують при взаємодії метанолу з ізобутиленом в присутності кислих каталізаторів (наприклад, іонообмінних смол):



Метил-трет-бутиловий ефір не гігроскопічний, що усуває по'язані з цим проблеми для спиртів. Оскільки октанове число МТБЕ становить 105, його використовують як добавку до низькооктанових бензинів (до 15%) для поліпшення їх якості (збільшення октанового числа). Ефір являється антидетонатором – спеціальна добавка для зменшення детонації. **Детонація** – гідродинамічний хвильовий процес поширення по речовині зони хімічної реакції з надзвуковою швидкістю. Найчастіше в звичайному житті детонація зустрічається в автомобільних моторах. Двигуни внутрішнього згорання, що реалізують цикл Отто, при детонації швидко руйнуються, тому що розраховані на повільне горіння горючої суміші. Швидке детонаційне згорання різко підвищує тиск у камері згорання, що призводить до швидкого виходу двигуна з ладу. При сильній детонації – менше ніж за хвилину двигун виходить з ладу. Паливо з більш високим октановим числом краще протистоїть детонації.

Як чисте паливо МТБЕ не застосовують, оскільки його точка плавлення становить 25,5°C, тобто при низьких температурах він перетворюється в гель [5].

Максимальний вміст МТБЕ в бензинах, що законодавчо підтримано Європейським союзом - 15%, у Польщі - 5%. У Росії в середньому складі бензинів вміст МТБЕ становить до 12% для А-92 і до 15% для А-95, А-98.

Додавання 7-15% метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ) у бензини, призводить до збільшення октанового числа приблизно на 6-12 одиниць. Тобто з А-92 можна зробити бензин А-95. Атоми кисню в МТБЕ й у його суміші покращують процес згорання палива, підвищуючи економічність двигуна.

Недоліки МТБЕ – висока летючість, так як в спекотну погоду може випаровуватися з бензину. По дії на організм людини МТБЕ відноситься до

малонебезпечних речовин. Однак при згоранні він утворює продукти, які забруднюють навколишнє середовище. З 2003 р. використання МТБЕ було заборонене в штаті Каліфорнія, а з 2007 р. – і на території інших штатів США.

Недоліки застосування метанолу та його сумішей:

1. Метанол вбирає воду, що є причиною засмічення систем подачі палива у вигляді желеподібних отруйних відкладень, крім того призводить до підвищеної витрати палива, поганого його згорання, а при великому відсотку води в зимовий період можуть виникнути крижані заглушки.

2. Метанол підвищує пропускну спроможність пластмасових випарів для деяких пластмас (наприклад щільного поліетилену). Ця особливість метанолу підвищує ризик збільшення емісії летючих органічних речовин, що може призвести до зменшення концентрації озону і посилення сонячної радіації.

3. Зменшена летючість при холодній погоді: мотори, що працюють на метанолі, можуть мати проблеми із запуском і відрізнитися підвищеною витратою палива до досягнення робочої температури.

4. Метанол може порівняно швидко потрапити в джерела питної води і отруїти її [6].

Література до теми 3.1.

1. *Bechtold R. L. Status of Alcohol Fuels Utilization Technology for Highway Transportation: A 1986 Perspective Compression Ignition Engines / R. L. Bechtold. Mueller Associates for the Oak Ridge National Laboratory. – Report ORNL/Sub/85-22007/3. – January 1988. – Volume II.*

2. *Motor fuel: cavitation method for improving its quality / A. A. Ijagbuji, M. G. Loriya, R. I. Afanasivski, A. B. Tselishev / Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія 2015» 17 – 18 квітня 2015 р. – м. Сєвєродонецьк: Вид-во СХУ ім. В.Даля. – Ч. I. – С. 46–49.*

3. *Olah G. Hydrocarbon Chemistry, 2nd edn. / G. Olah, A. Molnar // John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey. – 2003. 20. Weissermel K. Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe // 4th edn. Wiley-VCH. – Weinheim, Germany. – 2003.*

4. *Альтернативна енергетика: [навч. посібник для студ. вищ. навч. закл.] / [М.Д. Мельничук, В.О. Дубровін, В.Г. Мироненко та ін.]. – К: Аграр Медіа Груп, 2011. – 612 с.*

5. Поліщук В.М. Способи застосування біопалив в народному господарстві / В.М. Поліщук // Науковий вісник Національного аграрного університету. - Київ, 2008. - № 125. - С. 257-267.

6. Вплив добавок аліфатичних спиртів на властивості бензинів: аналітичний огляд. В. Бойченко, д-р техн. наук, проф.; М. С. Бойченко, О. Г. Личманенко, С. М. Кабан Наукоємні технології № 1 (25), 2015, 86-92.

Тема 3.2. Сировинна база для отримання біоетанолу. Характеристика культур для його виробництва. Високотехнологічні культури.

Лекція 13. Сировинна база для отримання біоетанолу. Характеристика культур для його виробництва. Високотехнологічні культури.

Історія рідкого біопалива бере свої витоки ще з дев'ятнадцятого століття. Етанол, синтезований з біомаси, вважається паливом для автомобіля з тих пір, як була започаткована автомобільна промисловість. Одним з перших дослідників, який запропонував використовувати біопаливо, був Семюель Морі, який в 1826 році розробив модель двигуна, що міг працювати на спирті і скипидарі. Наступний крок в цьому напрямку був зроблений лише через півстоліття, в 1876 році німецьким винахідником Ніколасом Отто. Він створив перший у світі чотирьохтактний двигун внутрішнього згоряння, який працював на біоетанолі. Біопаливо намагався використовувати і знаменитий американський винахідник Генрі Форд. У 1896 році він створив свій перший автомобіль «Квадрицикл» із спиртовим двигуном. Форд вважав використання спирту вигідним не тільки з технічної, але і з економічної точки зору.

На початку двадцятого століття виявляються значні запаси нафти, обсяги видобутку збільшуються, бензин дешевшає, і це визначає втрату інтересу до біопалива. Незабаром спирт подешевшав, оскільки його почали виготовляти з відходів цукрової промисловості. Етанол активно використовувався багатьма країнами світу під час Першої Світової війни. Вже після закінчення війни, в

двадцятих роках, в Сполучених Штатах і багатьох європейських країнах набувають поширення суміші бензину і спирту.

Протягом багатьох наступних років етанол наполегливо намагався витіснити бензин з домінуючих позицій, але майже завжди програвав, зникнувши з ринку, після Другої Світової війни. Лише на початку вісімдесятих років розвитком біоенергетики активно зайнялися в США. Потреба в альтернативному паливі з кожним роком підвищується, і в кінці ХХ-го століття (1997 рік) починається масове виробництво автомобілів призначених для роботи на бензино-етанольній суміші Е85.

Етанол – одноатомний насичений спирт, який виробляється шляхом збродження (ферментування) цукрів (глюкози, сахарози) у безкисневому середовищі спиртовими дріжджами *Saccharomyces*. Етанол отриманий з біомаси, що застосовується як паливо, називають «паливним етанолом», або біоетанолом. По суті він являє собою абсолютизований етиловий спирт. Абсолютизований спирт – це безводний спирт, що добувають з ректифікату хімічним зв'язуванням води; ректифікат – це 96 % спирт.

Раніше майже весь етанол використовувався для виробництва алкогольних напоїв, і лише невеликі обсяги, отримані хімічними методами, застосовувалися у промисловості. За останні 25 років ситуація докорінно змінилася. Зараз більше половини виробленого у світі етанолу використовується як добавка до пального для двигунів внутрішнього згорання і лише 15% - для виготовлення алкогольних напоїв. У Канаді, Бразилії та США діють державні програми з виробництва пального етанолу. Світовими лідерами у цій галузі є Бразилія та США. Основними культурами для виробництва біоетанолу є: кукурудза – 55 %; цукрова тростина – 34 %; меляса – 6 %; пшениця – 3,5 %.

Сировиною для виробництва біоетанолу є цукро-, крохмале- та целюлозвмісна сировина. До цукровмісної сировини для виробництва біоетанолу відносяться цукровий буряк та тростина, патока, меляса, вичавки плодів та ягід. Крохмаловмісною сировиною для виробництва етанолу слугують зернові та деякі

зернобобові культури, картопля, топінамбур тощо. До целюлозовмісної сировини відноситься перш за все деревину, а також біомаса та відходи сільськогосподарського виробництва (солома, кукурудзяні качани, соняшникове лушпиння), відходи лісопереробної та деревообробної промисловості (гілки, тирса, кора дерев тощо).

Одним із потенційних сировинних джерел постачання цукристих речовин може стати сорго цукрове, оскільки сік стебел має вміст вуглеводів у межах 16–20 %. Виробництво біопалива з сорго цукрового мають економічні перспективи для розвитку цукрової, харчової промисловості та агропромислового виробництва України, оскільки природно-кліматичні умови відкривають можливості для сорго цукрового в посушливих південних районах, де вирощування буряку цукрового є економічно недоцільним, що забезпечує розширення географії розміщення підприємств цукрової галузі, сприятиме створенню нових робочих місць та розвитку сільських регіонів [1].

Цінною сільськогосподарською культурою є цикорій, коренеплоди якого містять полісахарид інулін у кількості 18–20 %, до 2–3 % фруктози, і є перспективним для виробництва біоетанолу. Вихід спирту з одного центнера коренеплодів становить десять літрів. При забезпеченні врожайності коренеплодів на рівні 30–40 т/га, цикорій стає в один ряд з такими високопродуктивними енергетичними культурами як сорго, буряк цукровий, кукурудза. Окрім того, процес оцукрювання інуліну іде повніше і швидше, аніж крохмалю, що дає можливість у 1,5 рази здешевити виробництво продукції. Основними факторами, які стримують розширення вирощування даної культури, є відсутність високопродуктивних сортів стійких до несприятливих чинників навколишнього середовища [2].

Топінамбур - багаторічна трав'яниста рослина висотою близько 1,5 м (іноді до 4 м) з прямим опушеним стеблом, яйцеподібним листям і жовтими китицями діаметром 6-10 см. На його підземних пагонах утворюється багато бульб циліндричної, грушоподібної або округлої форми; м'якоть ніжна, соковита, з

приємним солодкуватим смаком, їстівна. За хімічним складом бульби топінамбура схожі на картоплю і містять до 3 % білка, мінеральні солі, розчинний полісахарид інулін ($C_6H_{10}O_5$)_n (від 16-18 %), фруктозу, мікроелементи, 2-4 % азотистих речовин, каротин, вітаміни В1 та С. Вміст цукрів у бульбах зростає, залежно від терміну їх збирання, за рахунок відтоку поживних речовин зі стебел і листя. Проморожені бульби набувають солодкого смаку, оскільки при гідролітичному розпаді інуліну утворюється фруктоза. Слід зазначити, що гідроліз інуліну відбувається без участі ферментів солоду, для цього достатньо лише знизити температуру.

Маніок – рід рослин родини Молочайних, важлива харчова рослина тропіків, що нараховує понад 160 видів. Батьківщина – тропічна Америка. Маніок – чагарник, що швидко росте (заввишки до 3 м). Вирощують його заради бульбоподібного роздутого коріння (довжина до 1 м) вагою до 15 кг, яке містить 20-40 % крохмалю і незначну кількість білка (1,2 %). Врожайність маніока – 50-200 ц/га.

Станом на 2019 рік Сполучені Штати були країною з найбільшою часткою виробництва етанолу в світі – близько 54 відсотків рис. 3.3 [3].

Європейський Союз зайняв третє місце по виробництву етанолу в світі. Незважаючи на це, європейські виробники етанолу побоюються притоку імпорту з США і Бразилії.

Виробничі потужності з виробництва етанолу та біопалива в Бразилії, Європейському союзі і США скоротили обсяги виробництва в результаті млявого місцевого та міжнародного попиту. Виробництво етанолу в США скоротилося майже на 50% в період з кінця лютого по початок квітня 2020 року, оскільки численні заводи призупинили виробництво або скоротили випуск.

Оскільки попит впав, запаси біопалива вирости на багатьох ринках, що знизило ціни на біопаливо і поставило під загрозу рентабельність виробництва.

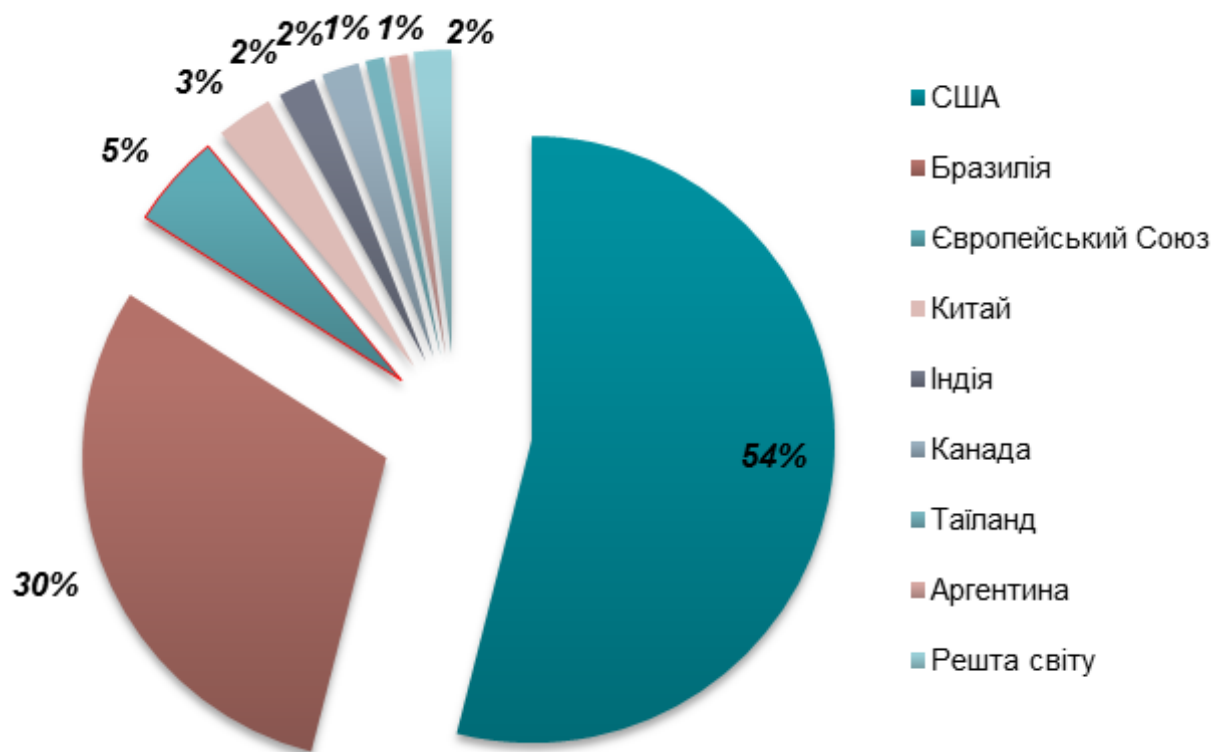


Рис. 3.3. – Розподіл виробництва біоетанолу в світі за 2019 р.

Аналіз ринку біоетанолу показав, що європейські виробники продовжують постачати необхідні обсяги паливного етанолу для задоволення потреб ЄС в галузі відновлюваної енергії та клімату, заводи збільшили виробництво етилового спирту для використання в якості дезінфікуючих засобів для рук. Тиск на рівень споживання біопалива, в тому числі біоетанолу, триватиме, оскільки в другому кварталі 2020 року транспортна діяльність в європейських країнах скоротилася навіть більше, ніж в першому кварталі. Якщо пандемія буде під контролем, у другій половині року попит на послуги транспорту може відновитися, що дозволить частково відновити виробництво біопалива. Проте, споживання біопалива протягом всього року, ймовірно, буде нижче, ніж в 2019 році.

Основні фактори впливу на розвиток ринку спирту і біоетанолу наступні:

1. Ліцензування діяльності - діяльність з виробництва спирту і спиртовмісних продуктів, а також здійснення зовнішньоекономічних операцій зі спиртом, потребують ліцензії, яка видається державою.

2. Збут продукції - ефективність збуту передбачає укладання ланцюжків поставок від виробництва до кінцевого споживача.

3. Державне регулювання - дотримання відповідних стандартів і нормативів є обов'язковим, що ускладнює процес виробництва і реалізації продукції на ринку. У багатьох країнах етанол є підакцизним товаром.

4. Вартість сировини - ринок етанолу в ЄС як основну сировину використовує сільськогосподарські культури. Відсутність врожаю та інші проблеми на ринку агропромислової продукції можуть призвести до зростання вартості сировини, а також нестабільності цін на ринку [4].

Україна має великий потенціал біомаси, придатний до енергетичного використання, зокрема відходи сільського господарства (солома, качани кукурудзи, лузга соняшника), тверді побутові відходи, що переважно складаються з целюлози. Сировиною для паливного етанолу може бути також меляса (її обсяги становлять близько 2 млн. т/рік), зернові культури, картопля, фрукти, спеціальні технічні культури. Вихід біоетанолу з деяких сільськогосподарських культур наведено в табл. 3.1. У розрахунку на 1 га площі рослинної культури виробництво біоетанолу різнитиметься не тільки виходом з одиниці сировини, а й за урожайністю культури [5].

Річний технічно-досяжний енергетичний потенціал біоетанолу в Україні є еквівалентним 606 тис. т н. е. Найбільший його потенціал зосереджений у Вінницькій, Сумській, Чернігівській, Полтавській областях, де він становить понад 250 тис. т н. е./рік рис. 2.4.

Табл. 3.1. – Вихід біоетанолу з сировини високопродуктивних культур

Культура	Об'єм виробництва біоетанолу, т/га
Цукровий буряк	2,5 – 6,0
Кукурудза	2,5 – 3,5
Пшениця	1,5 – 2,8
Жито	1,0 – 2,1
Картопля	1,6 – 3,6

Але, на жаль, аналіз ринку спирту і біоетанолу в Україні також показав, що протягом періоду 2015-2019 років відбулося суттєве скорочення обсягів виробництва етилового спирту в Україні. Основними причинами спаду виробництва етилового спирту в 2015-2019 роках були: низький рівень рентабельності спиртової галузі в зв'язку з неповною завантаженістю виробничих потужностей спиртових підприємств, велика кількість яких працює з неповним завантаженням або взагалі простоює; зміни в податковій політиці; наявність проблем у постачанні сировини на підприємства.

В перспективі потужності спиртових підприємств можна спрямувати на виробництво паливного етанолу з лігноцелюлози, але цей процес має бути рентабельним. Очевидно, що ціна біоетанолу залежатиме як від податкової політики держави, так і від його собівартості, на що, в свою чергу, впливатиме технологія виробництва.

Виробництво паливного біоетанолу можна здійснювати переважно на реконструйованих спиртзаводах. В Україні побудовані нові заводи з виробництва біоетанолу, які на жаль не експлуатуються.

Концепція виробництва біоетанолу в Україні включає кілька напрямків:

1. Реконструкція існуючих спиртових заводів дозволить отримувати паливний етанол.
2. Дооснащення існуючих цукрових заводів технологічними лініями.
3. Спорудження нових технологічних ліній малої потужності (до 5 т на добу).

Економіка виробництва етилового спирту залежить від багатьох факторів:

- вартості та доступності сировини для його одержання;
- способів обробки сировини;
- фізіологічної здібності та продуктивності дріжджів;
- конструкції біореакторів, ферментерів;
- способів виділення етанолу з браги;

- способів зневоднення;
- способів утилізації та використання побічних продуктів та відходів виробництва.

На сьогодні Україна в значній мірі готова до виробництва паливного біоетанолу, так як існує виробнича база, необхідна сировина і попит [1]. Більш того, виробництво біоетанолу вже здійснювалось спирто заводами у відповідності до програми «Етанол», затвердженої постановою КМУ від 4.07.2000 р. № 1044, розрахованої до 2010 р. Відповідно до основних напрямів програми на 22 спиртових заводах концерну «Укрспирт» планувалось освоєння виробництва високооктанової кисневмісної добавки до бензинів, яка мала би реалізовуватися нафтопереробними підприємствам України для виробництва моторних сумішевих бензинів. Так, вже в 2000 р. було вироблено 4623 тони цих добавок. Проте згодом виробництво було призупинено, так як аргументи нафтового лобі виявились більш переконливими.

Вже впродовж багатьох років в Україні, крім згаданої програми, існує ряд інших програм, законів України по стимулюванню розвитку ринку біопалив, в тому числі біоетанолу, проте реального виробництва цієї продукції в необхідних обсягах на сьогодні немає. Великі надії покладались на прийнятий закон України «Про внесення змін в деякі закони України відносно стимулювання виробництва бензинів моторних сумішевих» № 3502-IV від 23.02.2006 року. Для контролю за сплатою зменшеного акцизу в механізмі впровадження закону була передбачена квота в 500 тис. тон бензинів з біоетанолом. Чи не вперше появилась можливість розпочати виробництво бензинів з вмістом біоетанолу, проте і цей закон не запрацював.

Черговою спробою вирішити важливу для держави проблему було прийняття закону України «Про внесення змін в деякі закони України про виробництво і використання моторних палив з вмістом біокомпонентів» № 4966-VI від 19.06.2012 року. Відповідно до цього закону вміст біоетанолу в бензинах моторних в 2013 році рекомендувався не менше 5% (об'ємних), але вже з 2014-

2015 рр. обов'язковий вміст мав бути не менше ніж 5% (об'ємних), а з 2016 року обов'язковий вміст мав досягти не менше 7% (об'ємних). Це дало б можливість розпочати перехід на використання найбільш розповсюджених в світі бензинових сумішей з низьким вмістом етанолу – Е-5, Е-7 та Е-10. Така концентрація біоетанолу в бензинах, як відомо, не потребує переобладнання паливних систем автомобілів.

Введення норми про обов'язкове додавання біоетанолу стає додатковим поштовхом для розвитку цього виду ринку. Слід при цьому зауважити, що передбачені законом темпи підвищення вмісту біоетанолу в бензинах досить великі. Так, в Німеччині норма вмісту біоетанолу до 5% в бензинах діяла більше 5 років і лише згодом обговорювалось питання про збільшення рівня до 7%. В Україні перехід з 5% до 7% мав би здійснитися за 2 роки. Тому і появилися пропозиції про відтермінування вказаних норм на більш пізній період.

Література до теми 3.2.

1. Курило В. Л., Кулик М. І. *Енергетичні культури для виробництва біопалива : довідник.* Полтава, 2017. 74 с.
2. Гелетуха Г. Г., Железна Т. А., Трибой О. В. *Перспективи вирощування та використання енергетичних культур в Україні.* 2014. 33 с.
3. www.statista.com
4. <https://pro-consulting.ua/ua/issledovanie-rynka/analiz-rynka-spirta-i-bioetanola-v-ukraine-i-es-2020-god>
5. Станісевиц С.А. *Цукрові буряки: цукор і біоетанол (Поєднання вирішення продовольчої та енергетичної проблем).* Науковий вісник Національного університету біоресурсів і природокористування України. – 2009. - Вип. 141.

Тема 3.3. Технологія отримання біоетанолу

Лекція 14. Технологічне та апаратурне оформлення установок для отримання біоетанолу.

Фізико-хімічні властивості спиртів дозволяють застосовувати їх в чистому вигляді (самостійно) або в суміші із звичайним бензином табл. 3.2.

Табл. 3.2. – Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості рідких спиртових біопалив в порівнянні з традиційним бензином

Показники	Бензин	Біоетанол	Біометанол
1. Густина кг/м ³ при 20°C	710...760	790	795
2. Температура, °C			
- кипіння	35...195	78	64,7
- застигання	-60...-80	-114,6	-97,8
- згоряння, К	2336	2235	2185
3. Теплота згоряння, МДж/кг	43...45	26,9...27,2	19,98
4. Октанове число			
- за моторним методом	66...85	92	88...94
- за дослідним методом	75...95	108	102...111
5. Цетанове число	8...14	8	3
6. Хімічний склад палива, %			
- вуглець, С	85	52,12	37,5
- водень, Н	15	13,14	12,5
- кисень, О ₂	-	34,47	50
- сірка, S	-	-	-

Використання чистого спирту в двигунах внутрішнього згоряння можливе, якщо двигун та паливна система автомобіля розроблені або модифіковані для цього. Використання бензину з вмістом етанолу до 15 % не потребує зміни конструкції сучасних двигунів внутрішнього згоряння і допоміжних приборів до нього. Згідно європейського маркування для позначення палива, що містить біоетанол застосовується літера «Е» і цифрою, що відповідає процентному вмісту етанолу в суміші, наприклад:

- **E100** – формально 100% етанол, однак через те, що етанол гігроскопічний, отримання і використання етанолу без залишкової концентрації води не вигідно. Тому в більшості випадків під E100 мають на увазі стандартну азеотропну суміш етанолу (96% C₂H₅OH і 4% води, (по масі); 96,5% і 3,5% (по об'єму).
- **E85** – паливо «Flex Fuel» згідно американського стандарту ASTM D 5798, що відповідає 70-79 % біоетанолу і решта бензин та присадки.

Суміші E5, E7, E10 — з низьким вмістом етанолу отримали назву «газохоли» [1].

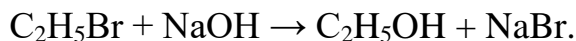
Більш популярним стає паливо E85. Це обумовлено державною підтримкою в різних країнах біопаливних технологій, унаслідок чого паливо E85 у середньому на 15-20 % дешевше від звичайного бензину. Основним недоліком палива E85 є недостатня розгалуженість мереж АЗС. У зарубіжних стандартах до палива E85 запропоновано стандарти якості табл. 3.3.

Табл. 3.3. – Стандарти якості до палива E85

Показник	Значення	
	США ASTM D5798	Бразилія ANP Act 36/2005
Етанол, min (в суміші)	70-79 % об'єм	–
Сірка, max	300 мг/кг	30 мг/кг
Метанол, max	0,5 % об'ємні	–
Вищі спирти (C ₃ – C ₅), max	2 % об'ємні	3,0 % об'ємні
Кислотність, max	0,005 % мас.	–
pH	6,5 – 9,0	–
Вміст етилового спирту в етанолі, min	–	99,6 %
Густина при 20° C, min	–	791,5 кг/м ³

Способи одержання етанолу:

1. В лабораторії (інколи і в промисловості) етанол отримують взаємодією галогенопохідних вуглеводів з водним розчином лугу при нагріванні:



2. Гідратація етилену (приєднання води до етилену в присутності металевих каталізаторів):



3. Зброджуванням (ферментацією) – це анаеробний метаболічний розпад молекул природних вуглеводів рис. 3.4 за допомогою мікроорганізмів. **Спиртове бродіння** (тип ферментації) – біохімічний процес ферментації, при якому цукри, такі як глюкоза і фруктоза, розкладаються під дією ферментів з виділенням енергії і утворенням етилового спирту та вуглекислого газу:



Фермент (ензим) – білок, який прискорює перебіг біохімічних реакцій, проте сам при цьому не бере участі в цих реакціях (діє як каталізатор).

Моносахариди — прості вуглеводи, вони не піддаються гідролізу — не розщеплюються водою на простіші вуглеводи. Найпростіші моносахариди — гексози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ і пентози $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Дисахариди — вуглеводи, які при нагріванні з водою в присутності мінеральних кислот чи під дією ферментів піддаються гідролізу, розкладаються на дві молекули моносахаридів.

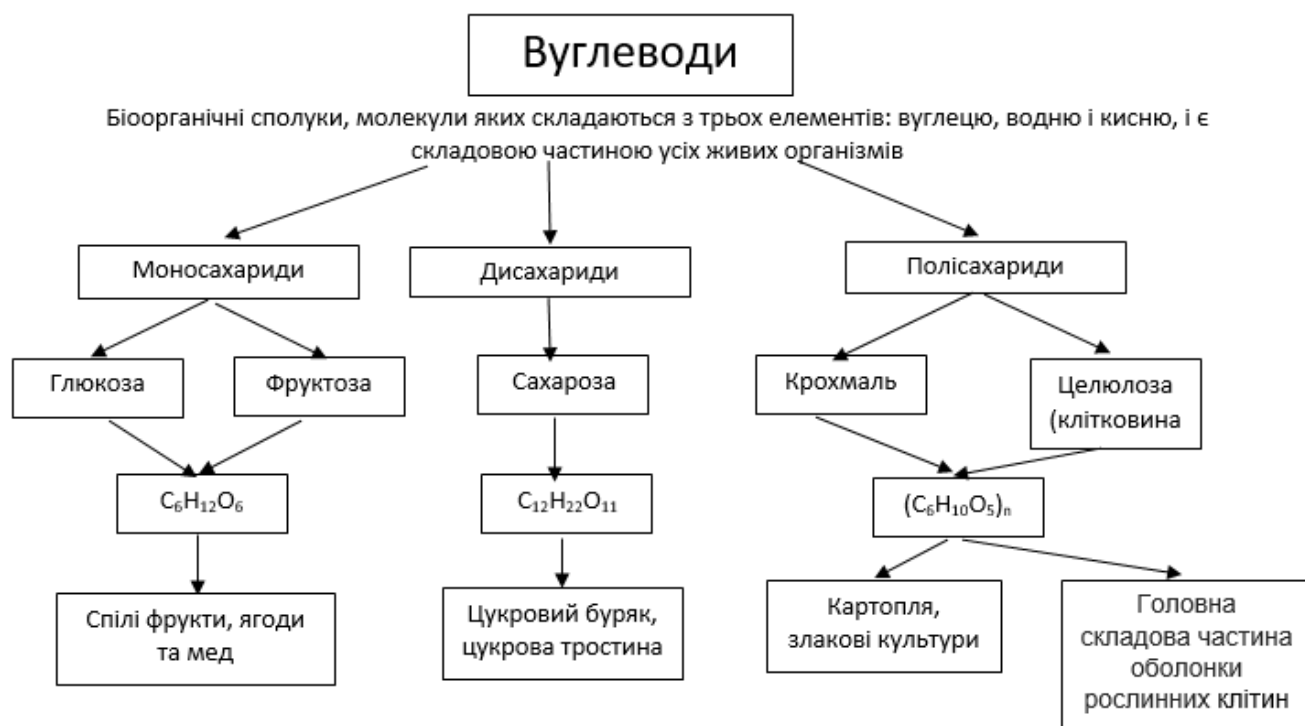


Рис. 3.4. – Класифікація вуглеводів

Полісахариди — це вуглеводи, які багато в чому відрізняються від моносахаридів і дисахаридів і не мають солодкого смаку, і майже не розчинні в воді. Вони представляють собою складні високомолекулярні сполуки, які під каталітичним впливом кислот чи ферментів піддаються гідролізу з утворенням простіших поліцукридів, потім дицукридів, і, зрештою, багато (сотні і тисячі) молекул моноцукридів. Представником полісахаридів є крохмаль, що у результаті фотосинтезу синтезується різними рослинами, має деякі відмінності за складом та структурою зерен, а також за однорідністю і розміром молекул. Крохмаль, будучи одним з продуктів фотосинтезу, широко поширений в природі. Для рослин він є коморою поживних речовин і міститься переважно в плодах, насінні та бульбах. Найвищий вміст крохмалю в зерні злакових рослин: рисі (до 86 %), пшениці (до 75 %), кукурудзі (до 72 %), а також бульбах картоплі (до 24 %).

Інулін є полісахаридом, що міститься в корінні і бульбах деяких рослин (у кореневищі цикорію - до 10 %, в жоржинах, топінамбурі тощо). Він легко

піддається гідролізу, в результаті якого утворює фруктозу. На вигляд інулін - безбарвний порошок, добре розчинний в гарячій воді.

Целюлоза (те ж саме, що клітковина) – полісахарид, головна складова частина клітинних оболонок усіх вищих рослин (40-50 % їх маси). Найчистіша природна целюлоза - бавовняне волокно - містить 85-90 % целюлози. Целюлоза – стійка речовина, оскільки не руйнується при нагріванні до 200° С, нерозчинна у воді і слабких кислотах; вона міцна, проте еластична.

Технологічний процес виробництва біоетанолу залежить від вибраної сировини. Відповідно до виду сировини розрізняють технології отримання біоетанолу із крохмалев-, цукро- та целюлозовмісної сировини. Однак всі вони, як правило, включають наступні етапи рис. 3.5:

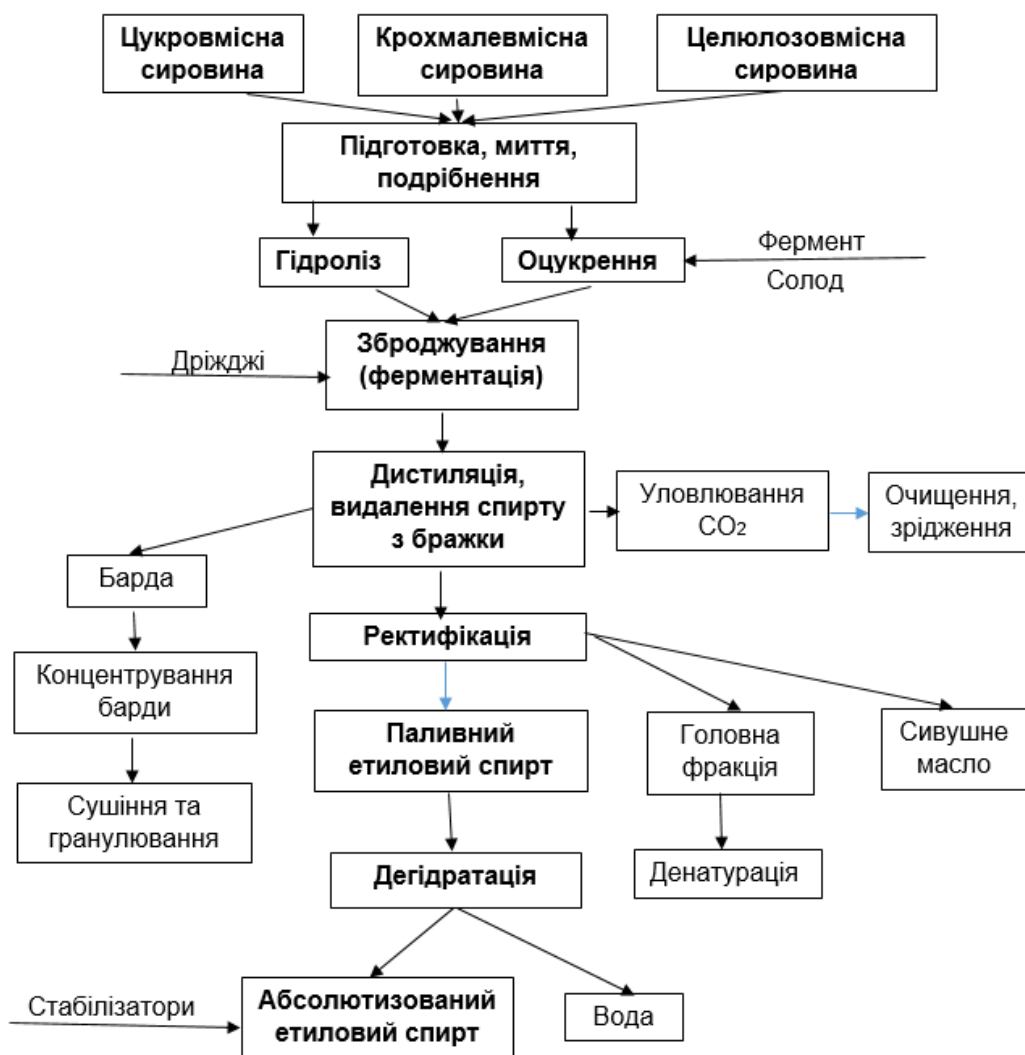


Рис. 3.5. – Загальна технологічна схема виробництва біоетанолу

1. Підготовка сировини та екстракція цукру або гідроліз (оцукрювання) сировини.
2. Ферментація (зброджування) оцукреної маси.
3. Отримання етанолу шляхом дистиляції (перегонки) браги.
4. Очищення (ректифікація) спирту.

Детально розглянемо технологію виробництва біоетанолу із крохмалевмісної сировини, оскільки вона включає основні етапи виробництва етилового спирту й з інших видів сировини.

Лекція 15. Промислове виробництво спирту з крохмалевмісної сировини

Першим етапом виробництва біоетанолу із крохмалевмісної сировини є зберігання і підготовка самої сировини.

1. Підготовка і подрібнення біологічної сировини – зерна (пшениці, кукурудзи і т.д.) та картоплі. Підготовка крохмалевмісної сировини (зерна) до переробки полягає в відділенні від зерна домішок органічного і мінерального походження, видаленні квіткових, плодових і частково насінних оболонок шляхом луцення зерна, та подальший помел зерна.

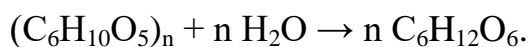
Підготовка картоплі до розварювання полягає в очищенні її від сторонніх домішок та бруду шляхом миття.

2. Підготовка та перетворення біосировини в субстракт, придатний для ферментації:

Якщо біоенанол отримують з дисахаридів або полісахаридів, їх спочатку гідролізують (оцукрюють) до моносахаридів, які придатні для зброджування дріжджами. **Оцукрювання** – це процес розщеплення крохмалевмісної сировини (борошна, крупи, картоплі і т. д.) до простих цукрів під впливом природних (із солоду) або штучних (синтетичних) ферментів. В силу температурних

особливостей технології перший метод називається гарячим оцукрюванням, другий – холодним.

Процес оцукрювання крохмалю відбувається за наступною схемою:



Муку злаків або подрібнену картоплю, що містять крохмаль, заварюють гарячою водою, і після охолодження додають солод (розтерті з водою пророслі при певній температурі та вологості зерна ячменю або інших злаків). В солоді міститься фермент діастаз, який діє на процес оцукрювання крохмалю – класичний метод, що використовується століттями. Перевага оцукрювання солодом в тому, що для отримання цукру потрібні лічені години, в результаті брага відіграє швидше (через 2-6 днів), ніж при додаванні штучних ферментів (10-20 днів). Досить довгий час для гідролізу крохмалю в спиртовій промисловості - застосовувався саме солод, але останнім часом замість солоду застосовуються спеціальні ферментні препарати, отримані із міцеліальних мікроміцетів, дріжджоподібних грибів і бактерій. Застосовуються також рекомбінантні препарати (продукт рекомбінації – комбінація нових сполучень фрагментів нуклеотидних послідовностей): альфа-амілази, глюкамілази, амилосубтілін. В результаті розварювання і зцукрювання крохмалевмісної сировини отримується водний розчин цукрів, який називається суслом [2]. Технологія холодного оцукрювання значно простіше і дешевше солодового варіння. Ферменти разом з водою просто додаються в сировину на етапі приготування браги. Перетворення крохмалю в цукор і бродіння йдуть майже одночасно.

Оцукрювання крохмалю відбувається шляхом кипіння його впродовж декількох годин із додаванням сірчаної кислоти (каталітичний вплив сірчаної кислоти на оцукрювання крохмалю було винайдено в 1811 р. російським вченим К. С. Кірхгофом). Щоб з утвореного розчину вилучити сірчану кислоту до нього добавляють крейду, утворюючи з сірчаної кислоти нерозчинний сульфат кальцію. Останній відфільтровують і речовину упарюють, потім розчин згущають поки з нього не почнуть випадати кристали глюкози.

3. Ферментація. Процес спиртового бродіння грибів з перетворенням однієї молекули глюкози на дві молекули етанолу і дві молекули вуглекислого газу в анаеробних умовах, при температурі 23 – 28 °С, в якому приймають участь дріжджі, які є еукаріотами (домен (надцарство) живих організмів, клітини яких містять ядра) і відносяться до одноклітинних. В результаті спиртового бродіння із суслу утворюється спиртовмісний розчин, який називається брагою, що містить до 10% етанолу. Цукрова або фруктово-ягідна брага бродить приблизно 7-14 днів. Брага на крохмальній сировині визріває швидше – за 2-10 днів.

4. Дистиляція браги. Під дистиляцією (перегонкою) в спиртовому виробництві розуміють процес виділення із браги етанолу разом з усіма леткими речовинами, що в ній містяться. При кипінні браги етиловий спирт, що входить до її складу випаровується інтенсивніше, ніж вода, так як його температура кипіння значно нижча (приблизно 78 °С). Тому в паровій фазі вміст спирту вище, ніж в бразі. Якщо, наприклад, брага мала міцність 12-14 об. %, то пара, а відповідно і конденсат, будуть містити вже близько 50 % спирту. При цьому в результаті перегонки отримують спирт-сирець. Залишок (брага без етанолу) називається бардою.

5. Ректифікація дистиляту. Подальше очищення відбувається в ректифікаційній колоні, де спирт максимально звільняється від води і склад пари наближаються до азеотропної точки, а сам процес називається ректифікацією. Ректифікація – розділення рідких сумішей, що містять два або декілька компонентів різної питомої ваги, багаторазовим випаровуванням суміші й конденсацією пари, в цьому основна відмінність даного процесу від дистиляції, при якій в результаті однократного циклу випарювання-конденсація досягається лише грубе розділення суміші. Ректифікаційна колона - це пристрій, за допомогою якого вихідна суміш, що складається з великої кількості речовин, розділяється на компоненти з різною температурою кипіння. Ректифікаційна колона являє собою трубу, заповнену тепло-масообмінною насадкою, яка закінчується вертикальним холодильником (дефлегматором), який охолоджується

проточною водою. Насадка може являти собою окремі дрібні елементи, виготовлені з кераміки, скла, металу і т. д., засипані в колону або блокові елементи. Так чи інакше, насадка повинна, з одного боку, досить щільно, без пустот, заповнювати простір усередині труби і змушувати пар проходити по звивистому "лабіринту". З іншого боку, вона не повинна створювати занадто великого опору. Правильна насадка грає в ректифікації дуже важливу роль. В результаті ректифікації отримують спирт-ректифікат і має максимально досягну при перегонці міцність в 96,5-97%, а загальний вміст домішок у ньому становить не більше декількох десятків міліграмів на літр.

6. Зневоднення біоетанолу. Одержання паливного біоетанолу вимагає додаткового зневоднення продукту. Оскільки внаслідок присутності 4 % води в відбуватиметься розшарування спирто-бензинової суміші.

Тому отримання зневодненого етанолу або з вмістом води 0,02 % необхідно провести дегідратацію. Існує декілька методів абсолютування етилового спирту:

- азеотропна ректифікація;
- адсорбція на молекулярних ситах;
- скріплення води твердими або рідкими водопоглинаючими речовинами;
- соляна ректифікація;
- ректифікація під вакуумом;
- мембранне зневоднення.

Азеотропна ректифікація. Перегонку ведуть у присутності третього компонента, що створює з водою та етанолом потрібну неокремо киплячу суміш (азеотропна), багату водою. Азеотропна суміш — суміш рідин, яка кипить при сталій температурі і не змінює складу при перегонці. Утворення азеотропних сумішей робить неможливим одержання деяких 100%-вих кислот (азотної, соляної) та абсолютного спирту перегонкою їхніх водних розчинів [3]. Як третій компонент використовують бензол, оцтово-етиловий ефір або циклогексану, які

значно відрізняються леткістю від основних компонентів суміші. Під час ректифікації безводний етиловий спирт відбирають у вигляді кубового залишку (менш летючий компонент у рідкому вигляді, що виходить з нижньої частини колони), а азеотропну суміш, в яку переходить практично вся вода відбираються як дистилат. Недоліком цього способу є:

- великі витрати енергії на проведення процесу;
- необхідність застосування додаткового обладнання для відділення бензолу чи циклогексану;
- додаткові заходи щодо безпеки виробництва, оскільки бензол дуже небезпечний, навіть мінімальна концентрація його в повітрі робочої зони може викликати сильне отруєння;
- перехід частини бензолу в кінцевий продукт (етанол). У зв'язку з цим останнім часом широкого поширення набули прості та економічні методи зневоднення етанолу на молекулярних ситах і за допомогою цеолітових мембран [4].

Адсорбція (поглинання) води на молекулярних ситах або мембранне зневоднення парової фази. Молекулярні сита – мікропористі тіла, що вибірково поглинають речовини, молекули яких менші, ніж розміри мікропор. Процес зневоднення на молекулярних ситах відбувається таким чином: парова фаза (що складається з етанолу і води) надходить в міжтрубний простір апарата зневоднення; водяна пара (молекули якої менше пір селективної мембрани) проходить крізь керамічну трубку з цеолітовим наповненням і захоплюється вакуумним насосом, а пара етанолу (молекули якого більше, ніж пори сита) виходить з апарата і прямує до конденсатора зневодненого етанолу.

Недоліком цього способу є:

- висока вартість обладнання, виробництво якого відсутнє в Україні;

- необхідність періодичної високотемпературної регенерації апаратів, що мають значні габарити (до 9 м заввишки);
- використання цеолітів (молекулярні сита) – велика група мінералів, водні алюмосилікати кальцію і натрію, вартість яких дуже висока і в Україні відсутнє їх серійне виробництво [5].

Ректифікація під вакуумом з метою пониження температури кипіння речовин. Однак створення глибокого вакууму (залишковий тиск 0,05 атм) в промислових установках є настільки складним, що даний спосіб не отримав промислового застосування [6].

Мембранне зневоднення. Випаровування крізь мембрану.

Література до теми 3.3.

1. Huang S., Lin T., Lee M. On gasohol production by extracting alcohol with gasoline. *Advances in Engineering Research: proceedings of the 2016 2nd International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering (AEECE)*. 2016.
2. Етиловий спирт / В.М. Стабников, П.М. Мальцев, І.М. Ройтер, Б.Д. Метьюшов; за ред. В.М. Стабникова. - К.: Державне видавництво технічної літератури УРСР, 1959. - 336 с.
3. Енергобіотехнологія: [курс лекцій для студ. сільськогосп. вузів] / В.Г. Мироненко, В.О. Дубровін, В.М. Поліщук, С.В. Драгнєв, І.В. Свистунова. - К.: Холтех, 2010. - 248 с.
4. Новітні технології біоенергоконверсії: Монографія / Я.Б. Блюм, Г.Г. Гелетуха, І.П. Григорюк, В.О. Дубровін, А.І. Ємець, Г.М. Забарний, Г.М. Калетнік, М.Д. Мельничук, В.Г. Мироненко, Д.Б. Рахметов, С.П. Циганков – К: "Аграр Медіа Груп", 2010. – 360 с.
5. Спосіб дегідратації етилового спирту: пат.12591Україна: МПК С07С07/13. № и 20042978; заявл. 12.04.2002; опубл. 15.11.2002, Бюл. №4.
6. Спосіб получения спирта этилового абсолютированного: пат. 2449979 РФ: МПК С 07С 31/08, С 07 С 29/74; заявл. 06.04.2010; опубл. 10.05.2012, Бюл. №15.

Тема 3.4. Підходи повного використання виробничих відходів і побічних продуктів спиртового виробництва

Лекція 16. Використання виробничих відходів і побічних продуктів спиртового виробництва. Переваги та недоліків використання етанолу, як палива або компонента палива.

При виробництві спирту утворюються такі технологічні відходи, як післяспиртова барда, вуглекислий газ, відпрацьовані дріжджі-цукроміцети. До

побічних продуктів виробництва належать: головна фракція етилового спирту і сивушне масло. Всі відходи та побічні продукти спиртової галузі можна віднести до вторинних сировинних ресурсів (ВСР). За агрегатним станом більшість ВСР і побічних продуктів спиртового виробництва є рідкими, до твердих належать відпрацьовані дріжджі-цукроміцети, до газоподібних – вуглекислий газ.

За ступенем використання ВСР поділяють на ті, які повністю використовуються і на ті, які використовуються частково. До перших належать післяспиртова барда, дріжджі-цукроміцети; частково використовується головна фракція етилового спирту, сивушне масло, діоксид вуглецю.

Післяспиртова барда.

Післяспиртова барда – це складна полідисперсна система, сухі речовини якої знаходяться у вигляді зависів і у розчиненому стані.

При відгонці спирту у барді залишаються: невикористана при бродінні частина органічної крохмалевмісної речовини зерна, картоплі, мінеральні речовини, накопичена біомаса дріжджових грибів та продуктів їх життєдіяльності (гліцерин, органічні кислоти та інші) та частина подрібненого солоду. Свіжа крохмалевмісна барда має кислу реакцію ($\text{pH} = 4,2 \div 4,4$) і характеризується такими показниками: сухі речовини – 5%; цукри – $0,2 \div 0,45\%$; гліцерин – $0,4 \div 0,6\%$; крохмаль – $0,1 \div 0,2\%$; геміцелюлози – $1,4 \div 2,3\%$; целюлози – $0,3 \div 0,9\%$, а також присутні білки, амінокислоти, органічні кислоти та мінеральні сполуки.

У зв'язку зі значним вмістом води барда належить до об'ємних водянистих малотраспортабельних кормів. Барду використовують на корм тваринам у натуральному або висушеному стані. Проблема забезпечення тваринництва і птахівництва білком – одна з найважливіших задач. Дефіцит білка значною мірою поповнюється в результаті збільшення виробництва кормів, які збагачені повноцінними в біологічному відношенні добавками, зокрема дріжджами. Саме на барді засновано виробництво сухих кормових дріжджів, а також кормового концентрату вітаміну B_{12} .

Двоокис вуглецю.

В газі, що виділяється при спиртовому бродінні, міститься до 98-99,8% CO₂, 0,3÷1,0% повітря, 0,5÷0,9% вологи, 0,4÷0,8% спирту, 0,05÷0,1% летких кислот, 0,01÷0,05% ефірів і до 0,02% альдегідів. Теоретичний вихід двоокису вуглецю складає 95,5% по відношенню до маси спирту, або 7,53 кг на 1 дал (декалітр 1 дал = 10 літрів) виробленого спирту.

Гази з бродильних чанів поступають в спиртоуловлювач, а потім викидаються в атмосферу або направляються в діоксид вуглецевий цех, де CO₂ після очищення та стиснення розливається під високим тиском в балони (рідкий CO₂) або переробляється в твердий CO₂ (сухий лід). Рідкий діоксид вуглецю використовується в харчовій промисловості (при виробництві безалкогольних напоїв, мінеральних і газованих вод), застосовується при електрозварці в якості інертного газу, при механічній обробці металів, для вибухових робіт, вогнегасників та для інших технічних цілей. Твердий діоксид вуглецю (сухий лід) володіє більшою, ніж звичайний лід, охолоджуваною здатністю, застосовується як холодоагент для охолодження різних продуктів.

Головна фракція етилового спирту.

Міцність цієї фракції до 92 об % етилового спирту і близько 2–6% домішок (переважно ефіри і альдегіди, кислоти, метанол). Являє собою жовто-зелену рідину з різким задушливим запахом. Використовують для отримання технічного та денатурованого спиртів, етилацетату. **Денатурований спирт** — прозорий забарвлений водно-спиртовий розчин міцністю 82 % з неприємним запахом, що готується із спиртових відходів виробництва з доданням денатурантів і барвника. **Денатурант** — інгредієнт (хімічна речовина) для надання властивостей продукту, непридатного для споживання як напою. В Україні метанол й до сьогодні використовується для «денатурації» етанолу.

Сивушна олія є цінним продуктом, до складу якої входить у основному вищі спирти (аміловий, ізоаміловий, ізобутиловий, пропіловий і ароматичні спирти). Сивушну олію розганяють на складові компоненти і далі

використовують для синтезу запашних речовин і медичних препаратів, в лакофарбовій, фармацевтичній промисловостях та ін.

Біоетанол як альтернативне паливо, безумовно, має багато переваг порівняно з традиційним паливом.

E5, E7, E10 – суміші з невеликим вмістом етанолу. Їх застосовують, переважно, для зменшення токсичності вихлопу, економії бензину шляхом його заміщення й заміни токсичного метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ), який донедавна використовували як основну кисневу антидетонаційну добавку. При цьому найбільшого поширення набула суміш E10, яку використовують у США, Данії, Таїланді тощо. За океаном паливо E10 стало популярним після набуття чинності обмежень на застосування МТБЕ. Нині до 10 % етанолу містить майже третина палива, що реалізують у США. Здається, що 10 % замало, але вони відіграють велику роль у збереженні навколишнього середовища і не потребує переробляти паливну систему автомобіля. Якщо це відсоткове співвідношення збільшується у бік біоетанолу, тоді потрібно змінювати всю систему автомобіля або використовувати гібриди.

E20, E25 – суміші, що пропонують виключно бразильські автозаправні станції (оскільки етанол у цій країні є набагато дешевшим, ніж нафтопродукти, його вміст у паливі E20 нерідко сягає 40 %).

E85 – стандартне паливо для автомобілів із двигунами у виконанні FFV (Flexible-fuel vehicle – автомобіль, який може їздити як на бензині, так і на суміші бензину з етанолом, причому в гнучких пропорціях від 5% до 95%), поширених, переважно, у США й Бразилії.

Переваги використання біоетанолу:

– головною екологічною перевагою використання біоетанолу в складі сумішевих бензинів є можливість виключення застосування високотоксичних металовмісних антидетонаційних присадок та метил-трет-бутилового ефіру (МТБЕ). Детонаційна стійкість палив характеризує здатність палива протистояти самозайманню під час стиснення у камері згорання. Дана характеристика

виражається октановим числом (ОЧ). Біоетанол має високі антидетонаційні властивості (октанове число становить 99) [1].

– значення ККД спиртового двигуна вище бензинового в усьому діапазоні робочих сумішей, завдяки чому питома витрата енергії на одиницю потужності знижується;

– загальна ефективність палива поступово зростає зі збільшенням відсоткового вмісту етанолу в паливі [2].

– Біоетанол, порівняно з традиційним бензином, більш екологічно чисте паливо. Він містить багато кисню, який сприяє повнішому згоранню палива. В результаті зменшуються викиди в атмосферу чадного газу, а паливна система не засмічується, на двигуні не утворюється нагар та сажа.

Недоліки використання біоетанолу:

– ***корозійна активність.*** Біоетанол агресивно впливає на цинк, латунь, свинець, алюміній, сталь, вкриту сплавом свинцю та олова. Корозійний вплив етанольно-бензинових сумішей призводить не лише до швидкого зношування трубопроводів, резервуарів, паливних баків, але й до забруднення палива продуктами корозії у вигляді механічних домішок. Корозія може бути уповільнена або практично зупинена за рахунок введення у середовище інгібіторів. Захисні інгібуючі плівки можуть утворюватися при введенні в етанольно-бензинову суміш амінів, аміноспиртів, деяких кислот та нітросполук.

– ***фазова нестабільність.*** Етанол змішуються з водою у будь-яких співвідношеннях, але присутність останньої в спиртовмісному бензині є причиною фазового розділення. Проблема фазового розділення бензино-спиртових сумішей не знімається і при використанні абсолютованих етилових спиртів. В реальних умовах зберігання та транспортування бензино-спиртового палива неминуче його обводнення за рахунок потрапляння води в паливо в процесі зберігання, транспортування та експлуатації. В якості стабілізаторів бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати аліфатичні спирти

C₃-C₁₂ нормальної та ізобудови, алкілацетати, етери та естери та їх алкілкарбонати, карбонові кислоти та суміші наведених сполук. Ще одним варіантом вирішення проблеми дестабілізації бензино-спиртових сумішей є використання 2-фурилкарбінолу в якості стабілізатору. Перевагами даної речовини є те, що вона виробляється з фурфуролу, який, у свою чергу, одержується з рослинної сировини - стрижнів качанів кукурудзи або відходів переробки цукрової тростини [3].

– **низька теплота згорання.** Нижча теплота згорання (26 МДж/кг проти 44 МДж/кг для бензину). Тому зменшується потужність двигуна, а витрата палива збільшується;

– **більш висока теплота випаровування.** Висока теплота випаровування створює великі складнощі при запуску двигуна. Для етанолу нижня межа випаровуваності становить мінус 15 °С. Нижче цієї температури парів палива недостатньо для утворення суміші, яка легко спалахує. Бензини, на відміну від спиртів, мають достатню випаровуваність, що забезпечує можливість запуску двигуна за досить низьких температур (мінус 22 °С). Покращення холодного пуску можливе за рахунок внесення конструкційних змін встановлення "блоку нагрівання", а також застосування палив відповідної якості і спеціальних пускових речовин. Найбільш простим і економічно вигідним для покращення холодного пуску вважається введення в паливо легколетючих компонентів: бутану, ізопентану, газового бензину. Однак з екологічної точки зору такий спосіб небажаний навіть взимку, адже в будь-який час це може призвести до утворення парових пробок в паливній системі. Практичну користь для швидкого пуску двигуна можуть дати пускові суміші, які вприскуються в лінію подачі палива за допомогою спеціальних приладів, чи з аерозольних балончиків на повітряний фільтр.

Певні недоліки, що спостерігаються під час використання біоетанолу можна усунути додаванням стабілізаторів або удосконаленням конструкцій двигунів.

Література до теми 3.4.

1. Баннов П. Г. *Основы анализа и стандартные методы контроля качества нефтепродуктов.* Москва: КИНЕФ, 2005. 230 с.
2. *Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів /* Е. В. Полункин, Т. М. Каменева, В. С. Пилявский [та ін.] // *Каталіз и нефтехимия.* — 2012. — № 20. — С. 70–74.
3. *Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів /* В. С. Пилявський, О. О. Гайдай, К. О. Курнач [та ін.] // *Каталіз и нефтехимия.* — 2012. — № 21. — С. 162–166.

Тема 3.5. Технологія отримання біобутанолу

Лекція 17. Технологія отримання біобутанолу. Переваги біобутанолу в порівнянні з іншими біоспиртами.

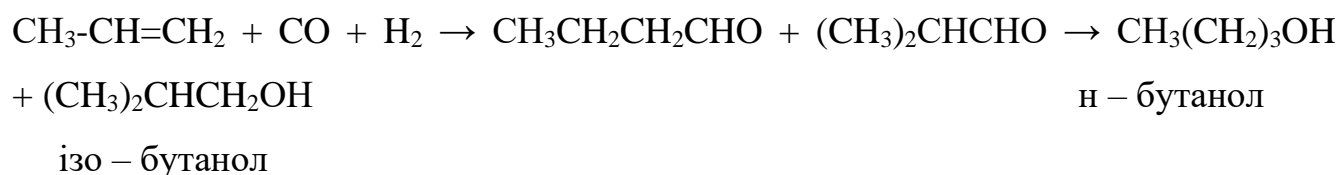
Біобутанол (бутиловий спирт) C_4H_9OH) — безбарвна рідина з характерним запахом сивушного масла. Температура кипіння $117,4\text{ }^\circ\text{C}$, температура спалаху $34\text{ }^\circ\text{C}$, температура займання $345\text{ }^\circ\text{C}$, густина $0,81\text{ г/см}^3$, Під терміном «біобутанол» розуміється бутиловий спирт (бутанол), отриманий із рослинної сировини.

Застосування бутанолу. Бутанол застосовують як розчинник у лакофарбовій промисловості, у виробництві смол і пластифікаторів, в синтезі багатьох органічних сполук. Може застосовуватися в якості компонента до традиційних палив або як самостійне паливо для транспортних засобів. В 2007 році у Великобританії розпочався продаж біобутанолу в якості добавки до бензину.

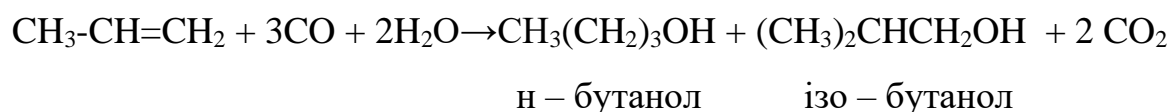
Використання маслянокислого (ацетоно-бутилового) бродіння у промислових масштабах почалось під час Першої світової війни. Британці потребували великої кількості органічних розчинників бутанолу (для виробництва штучної гуми) та ацетону (як розчинник нітроцелюлози у процесі виготовлення бездимного вибухового пороху). Ці речовини добували методом піролізу деревини, при чому на виготовлення однієї тони ацетону потрібно було витрати 80—100 т берези, буку або клену. У 1915 році молодий вчений Хаїм Вейцман

розробив метод бродіння (ацетон-бутанол-етанольна ферментація) вуглеводної сировини (кукурудзяне борошно) за допомогою бактерій *Clostridium acetobutylicum*, який дозволяв перетворювати 100 т меляси у 12 т ацетону та 24 т бутанолу. Пізніше він вдосконалив цей метод, знайшовши штам бактерій, що виділяв особливо багато потрібних розчинників. Але збільшення попиту на біобутанол і різке зростання нафтохімічного виробництва призвели до того, що біотехнологічний процес отримання біобутанолу виявився економічно не вигідним і був заміщений більш ефективним хімічним синтезом:

1. Оксосинтез із пропілену в присутності каталізатору при температурі 120-160°C та тиску 20-35 МПа:



2. З пропілена з використанням синтезу Реппе під тиском 1,0-1,5 МПа:



Крім того, з 1 т зерна в результаті АБЕ бродіння виходило лише 171 л бутанолу, 86 л ацетону, 43 л етанолу і 9 кг водню та інші побічні продукти - ізопропанол, оцтова, молочна, пропіонова і масляна кислоти, діоксид вуглецю і ліпіди, від яких необхідно було його очищати. У результаті цього собівартість виробництва біобутанолу I покоління перевищувала вартість природного газу в три рази. Тому після падіння цін на нафту в середині 50-х років ХХ ст. виробництво біобутанолу I покоління почало скорочуватись.

Бутиловий спирт (бутанол) може бути отриманий:

– шляхом переробки цукру або крохмалю сільськогосподарських рослинних культур з використанням бактерій *Clostridia acetobutylicum* (біобутанол I покоління); Ацетоно-бутанол-етанольне бродіння рослинної сировини, співвідношення продуктів – ацетон : н-бутанол : етанол = 3:6:1;

– шляхом переробки целюлози рослин (біобутанол II покоління)

Переваги біобутанолу в порівнянні з іншими біоспиртами:

- містить на 25% більше енергії, ніж етанол. Енергія бутанолу близька до енергії бензину.
- безпечніше у використанні, оскільки в шість разів менше випаровується, ніж етанол і в 13,5 разів менш леткий, ніж бензин. Це робить бутанол більш безпечним при використанні в якості оксигенату (кисневмісна органічна сполука, яке може бути використана як паливо або добавка до палива) і не потребує особливих змін пропорцій суміші при використанні взимку і влітку. Зараз він використовується в якості оксигенату в штатах Арізона, Каліфорнія і ін;
- бутанол – набагато менш агресивна речовина, ніж етанол, тому може транспортуватися по існуючим паливним трубопроводах, тоді як етанол повинен транспортуватися залізно-дорожнім або водним транспортом;
- бутанол може повністю замінювати бензин, тоді як етанол може використовуватися тільки як добавка до бензину з максимальним вмістом в суміші не більше 85% і тільки після істотного переоснащення двигуна;
- при згорянні бутанол не виділяє окислів сірки чи азоту, що дає істотну додаткову вигоду з точки зору екології.

Таким чином, біобутанол більш економічний, ніж суміш етанолу з бензином, він покращує паливну ефективність автомобіля і збільшує пробіг на одиницю палива, що витрачається. Біобутанол виробляють з тієї ж самої сировини, що і біоетанол – кукурудзи, цукрових буряків, сорго (рослина поширена переважно у тропічних і субтропічних країнах, нагадує кукурудзу), маніоки – африканська назва (Південа Америка – назва рослини юка, коріння схожі на картоплю), цукрової тростини, кукурудзяних стебел і іншої біомаси, що і етанол, але може замінювати бензин в рівному обсязі.

Тема 3.6. Використання спиртових сумішей в двигунах внутрішнього згорання

Лекція 18. Особливості використання спиртових сумішей в двигунах внутрішнього згорання.

Підвищення цін на бензин, можливість практичного вичерпання нафтових джерел, а також екологічний аспект при використанні автомобільних бензинів змушує задуматися про пошук інших джерел енергії для транспортних засобів. Непогана альтернатива традиційному автомобільному пальному є спирт. Не дивлячись на новітні розробки світових автомобільних компаній, в даний момент замало автомобілів, адаптованих до використання формально 100 % спирту. Насправді на чистому спирті (біоетанолі) їздять практично тільки в Бразилії. Це власники автомобілів Flexible Fuel (тобто з можливістю вибору палива). На сьогоднішній день у Бразилії таких машин продається вже до 90%. В інших країнах спирт змішують з бензином в різних пропорціях. Використання етилового спирту в якості палива не є новиною. Як відомо з історії, перший автомобіль, здатний їздити на етанолі сконструював у 1920 році Генрі Форд (Ford Model T) [1]. Проте, пізніше інтерес до таких сумішей згас. Частково тому, що спирт ректифікат містить приблизно 5% води, яка в бензині не розчиняється, а веде до розшарування складових рідин, при низьких температурах замерзає, утворюючи крижані «пробки» в трубопроводах і каналах карбюратора. Отримання безводного (абсолютизованого) спирту в ті часи було дуже дорогим. Тільки в 70-х роках ХХ сторіччя, у зв'язку з суттєвим погіршенням екологічного стану та через нафтову кризу почалося відродження інтересу до спиртів і, особливо, до етанолу. З 1980 року почалося масове виробництво зневодненого спирту та його використання в США, Канаді, Швеції, Франції і Колумбії. На сьогодні Бразилія та США є домінуючими індустріальними країнами у виробництві таких біопалив. У Бразилії етанол отримують з цукрової тростини, в США - переважно з кукурудзи. Займаються його виробництвом Іспанія, Франція, Швеція, Німеччина, а також

Англія. Основною сировиною виробництва є пшениця та цукрові буряки. У кожній країні є власні законодавчі акти та економічні можливості, що регулюють виробництво та реалізацію біоетанольного палива.

В Україні велика частина рухомого складу автомобільного транспорту в якості палива використовує автомобільний бензин. Співвідношення споживання різних видів палива в Україні: автомобільний бензин становить 70%, дизельне паливо - 29%, газ - 1%. Сучасні автомобільні бензини, як правило, представляють собою суміш компонентів, що виробляються за рахунок різних технологічних процесів. У бензинах в залежності від вуглеводневого складу сировини і технології отримання може міститися більше 200 індивідуальних вуглеводнів різної будови, склад яких, а також їх взаємодію між собою і визначають властивості бензину [2]. Автомобільний транспорт дає негативний вплив на навколишнє середовище. В результаті експлуатації автомобілів відбувається:

- надмірне споживання природних ресурсів;
- забруднення атмосферного повітря;
- утворення виробничих відходів;
- акустичне забруднення;
- забруднення водного басейну та прилеглих до автомагістралей територій

Викиди відпрацьованих газів автомобілів складають дуже значні обсяги. Велика частина викидів відбувається в безпосередній зоні життя людей і на дуже низькій висоті.

Серед основних тенденцій розвитку сучасної паливної промисловості можна виділити такі, як посилення екологічних вимог до палива та, як наслідок цього, необхідність у виробництві високооктанових автомобільних бензинів з поліпшеними екологічними характеристиками. Одним із шляхів вирішення цих питань стало широке використання оксигенатів, як добавок до сумішевих автомобільних бензинів. Найбільш поширеним оксигенатом, який використовується для цього є біоетанол чи етиловий спирт біологічного походження [3].

До числа переваг біоетанолу в порівнянні з бензином належать такі властивості:

1. Пари етанолу розсіюються швидше, ніж пари бензину;
2. Біоетанол менш токсичний, ніж бензин, і не містить канцерогенних компонентів;
3. Пари етанолу менш вогнебезпечні, ніж пари бензину, через більш високу температуру самозаймання;
4. В'язкість етанолу вища за в'язкість бензину, завдяки чому немає проблем при роботі двигунів в спекотну погоду;
5. Електропровідність етанолу значно вище, ніж у бензину, що знижує можливість накопичення статичної електрики при русі палива, в тому числі і в паливній системі;
6. Октанове число у етанолу істотно вище, ніж у бензину [4].

Якщо розглядати біоетанол з позиції вимог, що пред'являються до автомобільного палива, то можна констатувати його придатність для цього, зокрема етиловий спирт є:

- легкою рідиною;
- однорідним;
- має постійну температуру кипіння;
- має високу антидетонаційну стійкість;
- має досить високу теплоту згорання.

Проте існує також низка негативних властивостей етанолу в сумішевих бензинах:

1. Спирт як гігроскопічна полярна структура адсорбує воду накопичену в паливному баку автомобіля чи в резервуарі зберігання. При цьому ймовірність поділу рідини на фази стає дуже високою, особливо при низьких температурах. Як наслідок, паливо розшаровується на водно-етанольний шар знизу і бензин зверху. При цьому розшарування палива призводить до перебоїв в роботі двигуна та його зупинки.

2. За рахунок неоднорідності змішування палива знижується його теплота згорання та з'являються проблеми в електронному управлінні паливною апаратурою інжектора чи карбюратора.

3. Водний розчин етанолу має значну електропровідність і тому може провокувати гальванічну корозію металу двигуна та паливної апаратури.

4. Етанол та його водний розчин мають негативний вплив на гуми та пластмаси.

5. Погіршуються змащуючі та протизносні властивості палива.

Тому в наш час існують певні проблеми при експлуатації автомобілів на паливі з домішками спирту.

Але найголовнішим негативним фактом є те, що у спирті необмежено розчиняється вода. В реальних умовах зберігання і транспортування і використання бензино-етанольного палива неминуче його обводнення за рахунок потрапляння води в паливо різними шляхами.

Основними джерелами потрапляння води до палив може бути:

- волога у транспортних лініях;
- волога, яка просочується в сховище палив за рахунок конденсації з повітря при температурних коливаннях;
- вода, яка вноситься обводненим етиловим спиртом.

Вода може потрапити в бензин під час розділення в ректифікаційних колонах на нафтопереробних заводах, які працюють з введенням водяної пари. Кількість води в цьому разі є невеликою і відповідає розчинності води у вуглеводнях при температурі певного технологічного процесу. Розчинність води в бензинових фракціях залежить від їх вуглеводневого складу, особливо від вмісту в них ароматичних вуглеводнів, причому, чим легшою є вуглеводнева фракція і чим вища температура, тим вищою є розчинність води у вуглеводнях (рис. 3.6).

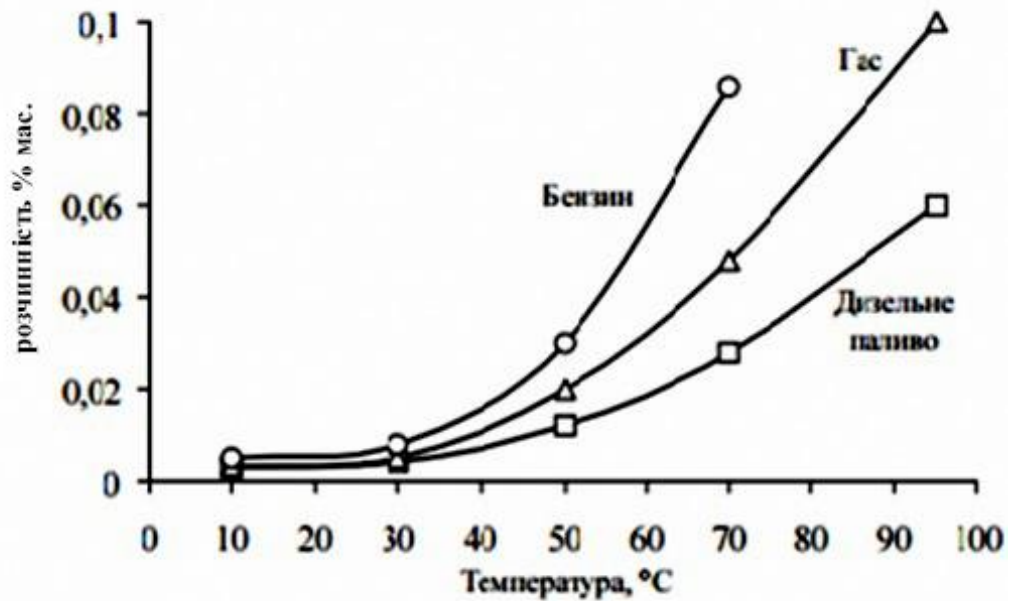


Рис. 3.6. Розчинність води в різних нафтових дистилатах в залежності від температури

Наявність води в автомобільних бензинах є причиною цілої низки негативних явищ, які погіршують їх експлуатаційні властивості. У разі охолодження бензинів, що містять воду, утворюється водяна дисперсія і бензин мутніє. Подальше зниження температури призводить до утворення кристаликів льоду, що осідають на фільтрі і перешкоджають нормальному рухові бензину по паливній системі двигуна. Ця проблема не настільки актуальна для бензинів, що містять спирти або етери, оскільки вони, розчиняючись у воді, значно знижують температуру помутніння бензинів. Вода, що знаходиться у вигляді краплинок, може стати причиною корозії металів, внаслідок чого руйнуються металічні поверхні, а паливо забруднюється продуктами корозії. Вода також може стати причиною розвитку мікроорганізмів в паливі, що спричиняє біокорозію, утворення осадів та шламів, руйнування присадок до бензинів. Отже, наявність у бензинах оксигенатів, особливо спиртів, є причиною загострення проблеми обводнення палива. Додавання до бензинів 5% етанолу спричиняє зростання розчинності води до 3000-3500 ppm. При зниженні температури сумішевого бензину зменшується взаємна розчинність компонентів, що зумовлює утворення

двох фаз (шарів). Верхня фаза складається з бензину та невеликої кількості етанолу, а нижня - з води, в якій розчинено до 75% етанолу, та незначною кількістю вуглеводнів (в основному ароматичних). Це явище є результатом обмеженої розчинності етанолу в бензині та необмеженою розчинністю у воді [5, 6].

Здатність спиртобензинових сумішей до розшарування залежить від складу бензину, вмісту спирту і води в паливній композиції. З підвищенням концентрації ароматичних сполук в бензині і збільшенням вмісту в паливі спирту температура помутніння знижується. Однак кількість води в системі є значно важливішим фактором.

Бензинова фаза, що знаходиться в рівновазі з водно-спиртовою фазою, характеризується пониженим октановим числом, що спричиняє детонацію під час її спалювання у двигунах. Потрапляння водно-спиртової фази у камеру згоряння може стати причиною припинення роботи двигуна. Отже, основним недоліком бензино-етанольних палив є їх фазовий поділ, обумовлений наявністю в них певної кількості води, і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів. Це є причиною недостатньо швидкого впровадження сумішевих палив на ринок нафтопродуктів і повної заміни традиційних класичних бензинів на більш екологічні та дешеві палива.

Дана робота присвячена розробці та дослідженню одного з шляхів підвищення фазової стабільності сумішевих автомобільних палив.

В наш час дуже актуальними є роботи по пошуку і впровадженню нових ефективних способів підвищення фазової стабільності водопаливних систем. На даний момент така задача вирішується за допомогою наступних способів:

1. Кавітаційна обробка водопаливних емульсій дає змогу на деякий час за допомогою потужної гідродинамічної дії гомогенізувати систему і привести її до стану, коли водопаливна емульсія не розшарується і може нормально згоряти у двигуні автомобіля. Але стабільність обробленої таким чином емульсії у часі дуже невелика і через деякий проміжок система знову повертається до

попереднього стану. Але складність апаратури і великі енергетичні затрати такого роду обробки палива не дають можливості використовувати цей спосіб у широких масштабах. Також на даний час немає надійних дешевих і малогабаритних кавітаційних пристроїв, які можна було б використовувати у паливній системі бензинового двигуна.

2. Введення в водопаливні емульсії стабілізаторів [7]. Як стабілізатори спиртобензинових сумішей можна використовувати аліфатичні спирти C_2-C_3 , нормальної і розгалуженої будови, феноли, алкілацетати, етери і естери та їх металоорганічні похідні, кетони, аміни, ПАР, а також гликоли та їх ефіри, альдегіди, кеталі, карбонові кислоти і суміші зазначених речовин. Дієвими і при цьому дешевими стабілізаторами є сивушні масла, що забезпечують гомогенність палива при температурі вище $-25^{\circ}C$.

3. Солюбілізація - процес отримання стійкого ізотропного розчину субстрату - солюбілізату, який в даному розчиннику не розчиняється або розчиняється незначно.

Для проведення дослідження впливу поверхнево-активних речовин на стабільність обводнених сумішевих автомобільних бензинів були обрано в якості досліджуваного бензину (сумішеве паливо) бензин марки А-95Е, в склад якого входить 10% біоетанолу.

Результати попередньо проведеного дослідження дозволили нам сформулювати таку концепцію: найбільш ефективним шляхом поліпшення якості моторних палив з точки зору забезпечення фазової стабільності сумішевих обводнених бензинів є введення у паливо присадки-стабілізатора поліфункціонального призначення.

Така присадка повинна відповідати вимогам:

1) вона повинна ефективно підвищувати фазову стійкість сумішевих обводнених автомобільних бензинів при низьких і мінусових температурах, забезпечуючи солюбілізацію водно-спиртової частини у вуглеводневій основі бензину;

2) присадка повинна мати високу поверхневу активність для покращення сумішоутворення;

3) присадка не повинна бути корозійно-безпечною.

4) присадка мати миючі властивості. Це повинно забезпечити чистоту паливної апаратури та камер згоряння двигуна автомобіля.

5) присадка повинна знижувати нагароутворення в двигунах, та знижувати вимоги щодо октанового числа бензину;

6) присадка повинна сприяти зниженню обсягів продуктів неповного згоряння вуглеводнів палива, а також викидів оксидів нітрогену і карбону;

7) присадка повинна мати абсолютну розчинність в паливах у будь-яких температурних умовах застосування ;

8) присадка повинна вироблятися з доступної сировини і не збільшувати суттєво вартість палива.

Авторами були проведені попередні дослідження щодо розробки багатофункціональної присадки-стабілізатора на основі ПАР.

В зв'язку з відсутністю універсальних стандартних методик для вивчення і дослідження впливу ПАР на стабілізацію обводнених бензинів була розроблена методика експериментального дослідження.

В якості контрольної проби була суміш бензину з певною кількістю дистильованої води (попередньо зафарбована водорозчинним барвником), а інші зразки – розшаровані проби обводненого бензину і присадки – стабілізатору в кількості (0,1-1,0) % об. В роботі був обраний спеціальний склад присадки, яка включала в себе, як неіонгенний ПАР, так і іоногенний аніоноактивний. Також у її склад були введені допоміжні та активуючі компоненти, розчинник та регулятор рН. Отже при розшаруванні контрольної проби наглядно та контрастно видно обидва шари. Синій шар, зафарбований знизу, - спиртоводний та безбарвний бензиновий – зверху рис. 3.7 а. Експеримент повторювали, додаючи більшу кількість присадки до тих пір, поки в мірному циліндрі не з'являлась прозора не

розшарована в часі рідина синього кольору стабілізованого обводненого бензину
рис.3.7 б.

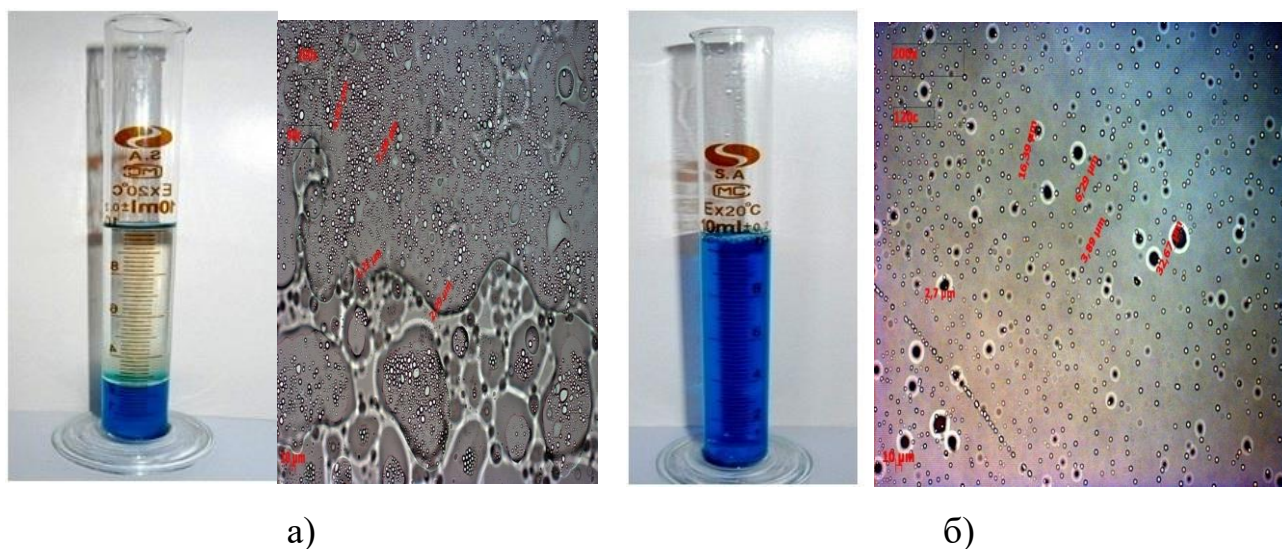


Рис. 3.7. Вигляд зразків та зображення цих станів сумішей рідин під мікроскопом:

- а) розшарований вихідний обводнений бензин (контроль);
- б) застабілізований обводнений бензин після введення достатньої кількості присадки-стабілізатору.

Присадка-стабілізатор достатньо розчинна в бензинах та в її склад не входять токсичні та заборонені речовини. Її компоненти представляють собою однорідні прозорі рідини з різним кольоровим відтінком і розчиняються в великій кількості, як у полярних так і в неполярних рідинах. ПАР, які були обрані при розробці присадки широко використовуються в різних рецептурах технічних миючих та технологічних засобах у промисловості.

Після визначення необхідної кількості присадки-стабілізатора, була проведена робота по дослідженню її впливу на різні фізико-хімічні показники сумішевих спиртовмісних обводнених бензинів. Роботи проводились у спеціалізованих установах, які займаються випробовуванням та сертифікацією нових видів паливо-мастильних матеріалів.

В таблиці 3.4 подані основні фізико-хімічні показники вихідного бензину А95Е та бензину А95Е обводненого з додаванням присадки стабілізатора.

Аналізуючи дані таблиці 3.4 можна зазначити, що за перевіреними показниками зразки бензинів, як вихідний так і обводнений з додаванням присадки-стабілізатора відповідають вимогам ДСТУ 4839-2007 «Бензин автомобільний підвищеної якості. Технічні умови».

Таблиця 3.4 Результати аналізів фізико-хімічних показників вихідного сумішевого палива та обводненого з додаванням присадки-стабілізатора

Назва фізико-хімічного показника	Значення згідно ДСТУ	Вихідний бензин А95Е	Вихідний А95Е+10% Н ₂ О+ 0,5% присадки	Метод контролю
1	2	3	4	5
Детонаційна стійкість: - октанове число за дослідним методом, не менше - октанове число за моторним методом, не менше	95,0 85,0	95,0 85,0	98,0 88,0	EN ISO 5164 EN ISO 5163
Концентрація свинцю, мг/дм ³ , не більше	5	2,5	2,5	EN 237
Густина за температури 15 °С, кг/м ³	720-775	740	749	ДСТУ ГОСТ 31072
Вміст сірки, мг/кг, не більше: - Євро5 /вид І	10	9,8	9,8	ДСТУ ISO 7536
Стійкість до окиснення(індукційний період), не менше	360	вище 360	вище 360	EN ISO 7536
Концентрація фактичних смол, мг/100 см ³ , не більше	5	2	2	ДСТУ ГОСТ 1567

1	2	3	4	5
Зовнішній вигляд	Прозорий та світлий, без мех. дом.	Прозорий та світлий, без мех. дом.	Прозорий та світлий, без мех. дом.	Візуально, згідно з п.9.3 ДСТУ
Об'ємна частка вуглеводнів, %, не більше: - олефінових - ароматичних	18 35	13,8 24,3	13,8 26,0	EN 14517 ГОСТ 29040
Тиск насиченої пари, кПа, (ТНП)	60,0-90,0	83,4	72,5	ДСТУ 4160
Фракційний склад: За температури 70°С випаровується, % об., В70	22,0-50,0	43,5	36,0	ГОСТ 2177
За температури 100°С випаровується, % об., В100	46,0-71,0	60,0	71,0	
За температури 150°С випаровується, % об., В150, не менше	75,0	82,0	89,0	
Кінець кипіння, °С, не вище Залишок у колбі, % об., не більше	210 2	188 0,8	191 1,2	

Показники зразка обводненого бензину з додаванням присадки не виходять за рамки нормуючих документів і за даними аналізів такий бензин можна використовувати в двигунах внутрішнього згорання. Слід також зазначити, що деякі показники такого бензину кращі ніж вихідного. Так аналіз детонаційної стійкості показав підвищення октанового числа, як за дослідним методом, так і за моторним методом на 3 одиниці.

Література на темі 3.6

1. *Двигуни внутрішнього згорання. Екологізація ДВЗ. Марченко А. П., Парсаданов І. В., Товажнянський Л. Л., Шеховцов А. Ф. – 2007.*

2. [Електронний ресурс]. - Режим доступу до джерела: <http://www.benzina.com.ua/laboratory>.
3. Капустин В.М. Биоэтанол и его применение в качестве кислородсодержащей добавки в моторное топливо // Первый Международный Конгресс по биоэтанолу 26 апреля 2006г. – М.
4. Степаненко О.М. Загальна та неорганічна хімія Ч.1./ Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. - К.: Педагогічна преса, 2000 – 776 с.
5. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Часть третья: очистка нефтепродуктов и производство специальных продуктов. - М.: Химия, 1967. – 360 с.
6. Сайдахмедов С.И., Карпов С.А., Коханов С.И., Капустин В.М. Повышение фазовой стабильности бензино-спиртовых смесей. Сб. материалов 6-го Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России». С.-Петербург, 11-13 апреля 2006 г., с. 160-161.
7. Эмульсии/ Под ред. А.А. Абрамзона: Пер. с англ. -Л.: Химия, 1972. -448с.