

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ АБСОЛЮТИЗАЦІЇ БІОЕТАНОЛУ: АЗЕОТРОПНОЇ РЕКТИФІКАЦІЇ ТА ЗНЕВОДНЕННЯ БІОЕТАНОЛУ НА МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТАХ

Спаська В.В., Колтишева Д.С.

КПІ ім. Ігоря Сікорського, spaska.veronika@iit.kpi.ua

Abstract

These theses are devoted to a comparison of the most well-known methods of bioethanol absolutization: alcohol rectification and the method of alcohol reduction on molecular sieves. As a result of a review of their positive and negative characteristics, conclusions are drawn about the feasibility of using each technology.

Keywords: *bioethanol, absolutization, rectification, molecular sieves*

Вступ. На цей час енергетичне питання турбує широке коло багатьох соціальних груп. Постійно зростаюча конкуренція держав (Італія, Німеччина, Фінляндія та ін.) за традиційні паливні ресурси, змушує вчених шукати альтернативні джерела енергії, що дають змогу підвищити енергетичну незалежність країн [1].

Досить перспективним для цієї цілі вважається біоетанол – двовуглецева сполука, що синтезується мікроорганізмами у результаті біотрансформації органічної біомаси (крохмалевмісна або цукровмісна сировина) [2]. Дана речовина може бути використана як самостійний вид біопалива, так і як добавка до бензину (6-12%), що дає змогу підвищити октанове число моторного палива та знизити вуглецевий слід в біосфері [3]. Разом із тим, біотехнологічний спосіб отримання біоетанолу має деякі труднощі, пов'язані з підбором методу економічно доцільного методу зневоднення отриманого етилового спирту .

Стадія зневоднення спирту є найбільш енерговитратною операцією технології. Ця стадія є обов'язковою, оскільки вміст води у біоетанолі нормується ДСТУ 7166:2010 Біоетанол. Технічні умови. До переліку речовин, концентрацію яких контролюють у біоетанолі за ДСТУ, входять: метанол, циклогексан, масова частка кислот (у перерахунку на оцтову кислоту), масові концентрації сірки, фосфору, міді, неорганічних хлоридів [4]. Наявність домішок погіршує експлуатаційні властивості палива, спричиняючи корозію металів та знижуючи ефективність його згорання. Об'ємна частка води у біоетанолі має бути мінімальною, оскільки її високий відсоток у біоетанолі може призводити до розшарування суміші, корозії металу, пошкоджуючи таким чином труби, форсунки та інші металічні деталі автомобіля. Також вода заважає повному згорянню моторного палива, через те, що сама не є горючою частиною суміші. Отже, метою дослідження є теоретичне порівняння методів зневоднення спирту для вибору раціонального для застосування.

Матеріали та методи. Проведення порівняльного аналізу існуючих методів зневоднення біоетанолу за наявними даними в наукових джерелах.

Результати та обговорення. Порівнюємо основні промислові технології зневоднення біоетанолу, що знайшли своє застосування в промисловості (табл. 1).

Таблиця 1. Порівняльна характеристика методів зневоднення біоетанолу [5,6].

Критерій	Азеотропна ректифікація	Адсорбція на молекулярних ситах
Принцип роботи	Формування потрібного азеотропу «етанол-вода-циклогексан» та подальша ректифікація	Абсорбція води на молекулярних ситах, пропускання біоетанолу
Основні апарати	Дегідратаційна колона, декантатор, спиртова колона, регенераційна колона	Бражна колона, концентраційна колона, регенераційна колона, адсорбери
Допоміжні речовини	Циклогексан (додається до суміші)	Адсорбенти
Якість біоетанолу	Біоетанол класу А з концентрацією 97,8 % об.	Біоетанол класу Б з концентрацією 98,3 % об.
Енерговитрати	Високі (стандартна ректифікація з підігрівом). Відновлення циклогексану та його повернення в процес	Високі (необхідна витрата тепла на брагоректифікаційну установку і на адсорбцію)
Регенерація системи	Циклогексан потрібно відновлювати і повертати в процес	Потрібна періодична регенерація адсорбентів
Промислове застосування	Часто використовується на великих виробництвах	Використовується для отримання етанолу преміум-якості

Застосування конкретної технології абсолютизації спирту обумовлене метою виробництва та матеріальними витратами, які підприємство готове виділити для реалізації проєкту. Технологія молекулярних сит дає змогу видобути найбільш якісний продукт з більш високою концентрацією біоетанолу. Перепоною цьому методу абсолютизації може стати висока початкова вартість обладнання. Азеотропна ректифікація підходить для тих підприємств, де важлива більш низька вартість та висока швидкість отримання продукту. Концентрація біоетанолу в цільовому продукті є достатньо високою, однак цей метод потребує додаткової перевірки на забрудненість кінцевого продукту третього компоненту суміші (циклогексану), вміст яких встановлено ДСТУ.

Молекулярні сита, що використовують для зневоднення спирту, підбирають з урахуванням діаметру молекул речовин, що розділяють. Молекулярний діаметр етанолу $4,2 \pm 0,2$ Å, води $2,65 \pm 0,15$ Å [7]. Тому серед молекулярних сит для розділення етанолу і води поширені ті, що мають діаметр пор 3-4 Å. Завдяки такому розміру пор молекулярні сита здатні адсорбувати воду, але не молекули етанолу. Найбільш поширеними у промисловому використанні є цеоліти: діаметр 3-4 Å, пористі кристалічні структури алюмосилікатів [8, 9].

Застосування азеотропної ректифікації включає використання циклогексану. Циклогексан за даними Європейського агентства хімічних речовин (European Chemicals Agency) та PubChem є H400 – дуже токсичний для водних організмів, H410 – дуже токсичний для водних організмів з довготривалими наслідками, має подразнювальну дію на організм людини, шкідливий для довкілля [10, 11].

Впровадження технології, що має один з етапів очищення біоетанолу – зневоднення на молекулярних ситах, дало змогу знизити витрати водної пари на процес очищення високооктанової кисневмісної добавки (біоетанолу) [12].

Технологію виробництва біоетанолу, що включає метод азеотропної ректифікації в Україні, було розроблено УкрНДІспиртбіопрод, технологію, що включає молекулярні сита – УкрНДІспиртбіопрод та НВ ТОВ «Інтермаш». Вперше було впроваджено технологію отримання біоетанолу азеотропною ректифікацією на Барському, а за використання молекулярних сит для зневоднення – на Лохвицькому спирткомбінаті [6, 13]. ТОВ «Біопаливно-енергетична компанія» виробляє біоетанол марки Б, тобто за використання молекулярних сит [14].

У випадку, якщо переробляють цукро- або крохмалевмісну сировину (цукрову тростину або цукровий буряк, зерно злакових або кукурудзу), то варто застосовувати азеотропну ректифікацію, оскільки технологія вважається досить конкурентною для масштабного виробництва. Крім того, традиційна сировина на виході дає продукт з добре передбачуваним складом, що спрощує контроль за операцією ректифікації. У разі використання як сировини альтернативних джерел (мікроводорості, лігноцелюозна біомаса, біовідходи), то варто надати перевагу технології зневоднення біоетанолу на молекулярних ситах, оскільки з такої сировини отримується напівпродукт з високим вмістом сторонніх домішок. Використання токсичного циклогексану у процесі ректифікації чинить згубний вплив на навколишнє середовище, до того ж існує ризик отруєння персоналу парами цієї легкої сполуки. На противагу, застосування більш досконалої і сучасної технології зневоднення на молекулярних ситах дає змогу проводити процес без використання розподільного агенту і втричі зменшує витрати нагрівної пари. До того ж, молекулярні сита є стабільними регенованими матеріалами, що зменшує витрати виробництва та негативний вплив на довкілля. В Україні на цей час діє 8 підприємств загальною потужністю 128 тис. т/рік (зареєстровано 20). Потенціал отримання біоетанолу 590 тис. т н.е./рік [15]. На цей час існують і інші методи, такі як первапораційне розділення, вакуумна ферментація та інші, втім саме азеотропна ректифікація та зневоднення біоетанолу на молекулярних ситах передбачені в ДСТУ.

Висновки. На основі літературних даних було проведено порівняння двох найбільш поширених технологій зневоднення спирту. Кожна з них вже знайшла своє застосування на біотехнологічних підприємствах, зважаючи на початкову сировину, з якої синтезують цільову сполуку. Розробка та вдосконалення нових технологій отримання біоетанолу має комплексно оцінювати вибір методу

зневоднення біоетанолу, зважаючи на капіталовкладення, витрати на обслуговування, безпеку для довкілля, якість, марку продукту.

Список використаної літератури:

1. Global statistics on addictive behaviours: 2014 status report / L. R. Gowing et al. *Addiction*. 2015. Vol. 110, no. 6. P. 904–919. <https://doi.org/10.1111/add.12899>
2. Bioethanol Production from Renewable Raw Materials and its Separation and Purification: a Review / A. Basic et al. *Food Technology and Biotechnology*. 2018. Vol. 56, no. 3. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.03.18.5546>
3. Голуб Н. І. //Переробка біомаси. Київ 2019. 106 с.
4. ДСТУ 7166:2010 Біоетанол. Технічні умови.
5. Overview of Alternative Ethanol Removal Techniques for Enhancing Bioethanol Recovery from Fermentation Broth / H. Zentou et al. *Processes*. 2019. Vol. 7, no. 7. P. 458. <https://doi.org/10.3390/pr7070458>
6. Шиян, П. Л. Інноваційні технології спиртової промисловості: теорія і практика : монографія / П. Л. Шиян, В. В. Сосницький, С. Т. Олійнічук. – Київ : Асканія, 2009. – 424 с.
7. Adsorption method using zeolite to produce fuel grade bioethanol / H. Hargono et al. *International Journal of Renewable Energy Development*. 2023. Vol. 12, no. 4. P. 808–815. <https://doi.org/10.14710/ijred.2023.50936>
8. Systematic design of separation process for bioethanol production from corn stover / S. Amornraksa et al. *BMC Chemical Engineering*. 2020. Vol. 2, no. 1. <https://doi.org/10.1186/s42480-020-00033-1>
9. Pinterich Y.M., Wolf Maciel M.R., 2023, Evaluation of Adsorption Process in a Molecular Sieve for Anhydrous Ethanol Production Using Facilities of Aspen Adsor, *Chemical Engineering Transactions*, 100, 217-222. <https://doi.org/10.3303/CET23100037>
10. Cyclohexane. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8078>.
11. Cyclohexane. - ECHA. URL: <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/37570>
12. Ресурсо-енергозбереження при виробництві технічного і паливного біоетанолу / В. А. Домарецький, П. Л. Шиян, А. М. Куц, Р. Г. Кириленко // Сучасні технології, матеріали і конструкції в будівництві : науково-технічний збірник. – Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2007. – № 4. – С. 201–205. <https://dspace.nuft.edu.ua/handle/123456789/6873>
13. Розробка та впровадження технології обезводнення спирту етилового [Текст] : автореф. дис... канд. техн. наук: 05.18.07 / Кизюн Григорій Олександрович ; Український держ. ун-т харчових технологій. - К., 1999. - 20 с.
14. БІОЕТАНОЛ. *БІО ПЕК*. URL: <https://bio-pek.com>
15. Рідкі біопалива: біоетанол та біодизель. URL: <https://uabio.org/liquid-biofuels/>
16. Володько О.І., Іванова Т.С., Лукашевич К.М., Лантух Г.В., Блюм Р.Я., Кулічкова Г.І., Циганков С.П., Блюм Я.Б. Патент України на винахід №124547 «Спосіб одержання біоетанолу при ферментуванні соку цукрового сорго при вакуумуванні». Опубл. 05.10.2021, Бюл. № 40. Заявка № а 2019 08503 від 17.07.2019, опубл. 26.12.2019, Бюл. № 24. Патентовласник: ДУ «ІХБГ НАН України». МПК С12Р 7/06 (2006.01), С12G 3/021 (2019.01), С10L 1/182 (2006.01), С07С 31/08 (2006.01).
17. Патент на корисну модель 33299 Україна, С10L 1/18 Біоетанол / Яковець, І. І., Сосницький, В. В., Шиян, П. Л., Олійнічук, С. Т., Кизюн, Г. О., Українець, А. І., Сизько, В. Б. ; власник НУХТ. - № 200803621 ; заявл. 21.03.2008 ; опубл. 10.06.2008, Бюл. № 11.