
УДК 620.92.002.68

ПРОИЗВОДСТВО БИОТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД КАК АКТУАЛЬНАЯ ПРОБЛЕМА СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

И.Ю. Попова

ОАО «Атоммашэкспорт», г. Волгодонск, Россия

Поступила в редакцию 01.03.2007 г.

В обзорной статье рассматриваются экономические и технологические вопросы производства топлива из возобновляемого сырья и перспективы этой отрасли в России и в мире. Приводятся данные по экономической эффективности применения сверхкритических (СК) сред при производстве биоэтанола и биодизеля. Эти процессы сравниваются с традиционным каталитическим методом получения метиловых эфиров жирных кислот из растительных масел, и оцениваются возможности существенного снижения себестоимости и повышения рентабельности производства биодизельного топлива за счет применения сверхкритических сред.

Ключевые слова: биодизель, биоэтанол, сверхкритические среды.

ВВЕДЕНИЕ

Применение сверхкритических (СК) флюидов в качестве альтернативных растворителей и реакционных сред находит все более широкое применение в современной промышленной химии. На основе их уникальных свойств разрабатываются новейшие технологии, в том числе по получению новых видов моторных топлив. В современных зарубежных публикациях появляются материалы, свидетельствующие о переходе от научно-исследовательских и лабораторных изысканий в область практического промышленного применения при получении двух основных видов жидкких моторных топлив из биологического сырья — биоэтанола и биодизеля.

В данном обзоре рассматривается получение биодизеля как с точки зрения практической целесообразности развития данного направления вообще, так и с точки зрения экологической безопасности и экономической выгоды, которые может принести разработка технологии переэтерификации растительных масел в среде сверхкритических растворителей.

БИОТОПЛИВО: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В последние годы тема производства автомобильного топлива из альтернативных видов сырья, в первую очередь из растительного, приобрела популярность, если не сказать больше — стала модной. Она прочно обосновалась на всех уровнях массового сознания, и актуальность ее больше не вызывает сомнения. Это особенно характерно для тех стран, экономика которых зависит от импорта углеводородов и продуктов их переработки. Именно в этих регионах, а их, как известно, большинство, идея о том, что биоэтанол и/или биодизель могут потеснить традиционные виды топлив, весьма популярна.

Следует отметить, что идея перехода на альтернативные виды топлива возникла в 70-х годах в связи с ухудшением экологической обстановки в крупных городах, равно как и общего состояния окружающей среды. С 1992 г. в Европе начала работать программа по исследованию проблемы биодизеля [1], а в США стали широко финансироваться проекты по получению этанола из растительного сырья. Причем, что характерно, вначале авторы и участники этих программ обосновывали актуальность своих разработок именно экологическими соображениями. И только с начала нынешнего века на первый план вышли аргументы о необходимости уменьшения экономической зависимости от импорта минеральных топлив и сырья для их производства посредством развертывания широкомасштабного производства биотоплив. Соответствующие начинания, в том числе в США и ЕС, получили государственную поддержку, что придало мощный импульс их развитию. На сегодняшний день выработка биодизеля ведется в 28 странах, среди которых Япония, Германия и Франция являются его самыми большими мировыми производителями; источником для производства является, в основном, рапсовое масло. В результате мировое производство семян рапса заняло второе место после соевых бобов и в 2000 г. составило 42,7 млн тонн [2]. Что касается биоэтанола, то его производство в Северной Америке в течение последних 10 лет увеличилось почти в 2 раза [3].

ПРОГРАММА ЕС

Считается, что применение биоэтанола и биодизеля становится целесообразным, когда цены на нефть будут достаточно высокими, а цены на возобновляемое сырье и получаемый продукт (за счет новейших технологий) стablyно низкими. Применение биотоплива улучшает экологическую обстановку за счет снижения вредных выхлопов. Это подтверждается данными Исполнительного органа Европейского союза за 1995—2003 гг. о сокращении выбросов углекислого газа автомобилями на 11,8 % даже при незначительных объемах используемого сейчас биотоплива. В результате были приняты требования стандартов «Евро*», что неизбежно приводит к применению оксигенаторов в качестве топлив или добавок к ним. Наиболее широко сейчас в таком качестве используется биоэтанол и идентичный ему синтетический этанол.

Европейским лидером по производству биодизеля является Германия, которая потребляет его 2 млн тонн, что составляет 7 % всего потребляемого дизельного топлива (275 млн тонн). В 2006 г. эта цифра составит 3 млн тонн, или 10 % потребленного моторного топлива. Уже сейчас Германия планирует сокращение потребления нефти к 2020 г. на 12 %, т.е. до 100 млн тонн [4]. То же самое происходит и в остальных странах Евросоюза. В перспективе это означает сокращение рынка потребления нефти на 90 млн тонн (без учета тех стран, которые еще не вступили в ЕС).

Мировое производство биоэтанола как заменителя бензина в 2005 г. составило 36,3 млрд литров. Что касается Европы, то здесь производится более 1,5 млн тонн биотоплива в год, при этом больше всего приходится на Италию, Францию, Бельгию и Германию [5, 6]. Хотя европейские страны и отстают от Бразилии и США по производству биоэтанола, но уже к 2015 г. планируется довести его долю в общем производстве моторных топлив до 8 %.

Производство и утилизация биомассы для собственного потребления энергии для европейцев выгодны еще по ряду причин. Кроме пресловутой экономической

Производство биотоплива с использованием сверхкритических сред как актуальная проблема современной энергетики

безопасности и экологических преимуществ использования биотоплива, в странах ЕС решается вопрос создания новых рабочих мест, что способствует развитию сельских районов. По оценке МЭА, повышение доли биотоплива в потреблении моторного топлива на 1 % приведет в ЕС к созданию до 75 тыс. новых рабочих мест. Поэтому развитие этой отрасли поддерживается европейскими правительствами очень широко. Хотя себестоимость получения биодизеля вдвое выше себестоимости обычного топлива [6], однако его производство в США и странах ЕС стимулируется льготным налогообложением, субсидируется 80 % затрат на строительство новых заводов, а также законодательно утверждено обязательное включение биотоплива в состав моторного топлива в заданном количестве. Считается, что при цене 80 долл. за баррель биодизель может стать вполне конкурентоспособным. Что касается стоимости синтетического этанола, то он вдвое дешевле биоэтанола из сахарного тростника — самого дешевого сырья из ныне существующих [7].

Производство и потребление биотоплива в странах Евросоюза регламентировано законодательно. Директива 2003/30/ЕС Европейского парламента и Совета ЕС от 8 мая 2003 г. относительно более широкого использования биологического и прочих видов топлива из возобновляемого сырья четко определяет минимальный уровень биотоплива, который должен содержаться в минеральных топливах: к концу 2005 г. — 2 %, а к 2010 г. — 5,75 %. Аналогичные законы приняты в Китае и Индии. Годовые темпы прироста производства биотоплива составляют 25÷35 % [8]. Еврокомиссия предлагает к 2020 г. удвоить долю биотоплива в структуре потребления бензина на территории стран ЕС и довести ее до 10 %, что составляет 1/5 от ежегодно потребляемого углеводородного топлива автотранспортом стран — членов ЕС, получаемого с помощью ненефтяных источников сырья.

По информации Министерства сельского хозяйства США (U.S. Department of Agriculture — USDA) на 2006 г., суммарный объем ежегодного выпуска биодизеля в странах ЕС превысил 4 млн тонн. Для его получения требуется израсходовать треть общеевропейского урожая рапса, собранного с площади 7 млн га [9]. При этом резерв экстенсивного производства рапса за счет новых посевных площадей практически исчерпан. В таблице представлено увеличение объемов производства биодизеля в странах ЕС [9].

Отношение к перспективам внедрения биодизеля и биоэтанола в массовое производство в экспертном сообществе отнюдь не однозначное. Среди основных проблем, связанных с этим, отмечаются:

- высокая себестоимость производства биодизеля и биоэтанола (за исключением Бразилии) по сравнению с топливами из нефти;

Таблица

Производство биодизеля в странах ЕС в 2004 г. и в 2006 г. (тыс. тонн) (по данным Fediol и EBB — Евросоюза по биодизелю)

Страна	2004 г.	Серед. 2006 г.	Страна	2004 г.	Серед. 2006 г.
Германия	1035	1900÷100	Испания	13	70÷80
Франция	348	600÷800	Словакия	15	70÷80
Италия	320	500÷550	Чехия	60	60÷70
Великобритания	—	250	Дания	70	30÷40
Австрия	57	150	Швеция	1	8÷10
Польша	—	100÷120	Ирландия	—	5

— переориентирование автомобильной промышленности на выпуск автомобилей, работающих на биотопливе; по этому поводу в сенате США рассматривается законопроект, обязывающий производителей к 2020 г. увеличить на 40 % выпуск автомобилей, адаптированных к биотопливу, с последующим ежегодным его приростом на 4 % [10, 11];

— уязвимость ресурсной базы: зависимость от погодных и климатических условий, соблюдение севооборота, различного вида эпифитии и иные непредсказуемые природные факторы; так, неблагоприятные погодные условия 2006 г. привели к возрастанию цен на кукурузу на 85 %;

— использование генномодифицированного сырья и связанные с этим проблемы, в том числе отдаленного будущего;

— исчерпание ресурса возделываемых земель и изменение статуса сельского хозяйства (превращение его из крупного потребителя топливных ресурсов в их производителя); так, в некоторых странах Европы посевные площади, резервированные под рапс — источник биодизеля, составляют до 20 % пахотных земель [2].

Для полного удовлетворения нужд в биотопливе требуется передача от 40 до 50 % сельскохозяйственных площадей, что и наблюдается в настоящее время в Европе, странах Северной и Латинской Америки. Согласно заявлению министра сельского хозяйства США Майкла Йоханнса, в 2005 г. доля урожая кукурузы, идущая на производство этанола, составила около 25 %, но даже если направить весь урожай кукурузы на производство биоэтанола, то это сократит потребление бензина только на 12 %.

Таким образом, переход на потребление биотоплива закономерно приводит к сокращению импорта нефти и увеличению импорта зерновых и масличных культур [12]. В этой связи сильную озабоченность по итогам встречи Джорджа Буша с президентом Бразилии Лула да Сильвой в конце 2006 г. высказал Фидель Кастро в марте 2007 г., предупреждая о неизбежном подорожании продуктов питания во всем мире и особенно в и без того бедных странах и называя эти планы «интернационализацией геноцида» [13].

Однако, несмотря на очевидные проблемы и сложности, связанные с выходом биотоплива на рынок, идея, овладевшая умами, начинает активно материализоваться. Международное энергетическое агентство (МЭА), Всемирная продовольственная и сельскохозяйственная организация при ООН (ФАО), а также многочисленные частные и государственные организации активно финансируют и пропагандируют разработку новых видов энергии. Более того, согласно анализу современных тенденций, проводимому этими организациями, через 15–20 лет до 25 % всей потребляемой энергии будут получать за счет использования биотоплива.

Но вместе с тем, по долгосрочным прогнозам того же МЭА, к 2030 г. энергобаланс планеты особо не изменится. Нефть, газ, уголь, гидро- и атомная энергетика как и сейчас будут удовлетворять основные потребности человечества. На все остальное, в том числе на энергию ветра, приливов, солнца, биоэнергетику, в лучшем случае придется около 10 %. Кроме того, открываемые новые континентальные месторождения нефти и перспективные месторождения шельфов северных морей могут еще дальше отодвинуть время наступления реального кризиса нехватки нефтяного сырья.

Тяготение тех или иных стран к производству того или иного вида жидкого биотоплива напрямую связано с наличием дешевой сырьевой базы. Это хорошо иллюстрируется примером Бразилии, на долю которой приходится 45 % мирового

производства биоэтанола, который здесь получают из сахарного тростника. Тёплый климат, возможности расширения площадей возделываемых земель и простота переработки стали причиной того, что 30 % горючего получают из этого сырья, а стоимость его в 2 раза ниже, чем бензина [14, 15]. На втором месте в производстве биоэтанола (44,7 %), который получают преимущественно из кукурузы и сорго, стоят США; почти 80 % производимого в этой стране этанола используется в качестве горючего [1].

Кстати сказать, дешевый бразильский этанол — это счастливое исключение из правил. В среднем выход этанола из сахарного тростника составляет 9 : 1. В 2006—2007 гг. это соотношение было 11-12 : 1. В то же время выход этанола из кукурузного крахмала составляет 1-1,5 : 1. Это одна из причин, почему этанол из сахарного тростника гораздо дешевле, чем производство бензина. Именно поэтому его производство очень хорошо идет в Бразилии, чего и близко не происходит в США [16].

Чтобы обойти проблему использования в качестве сырья для биоэтанола пищевых продуктов, было предложено использовать целлюлозу. Американское правительство поставило цель в течение шести лет разработать эффективные технологии получения целлюлозного этанола из отходов сельского и лесного хозяйства. Для этого необходимо решить ряд существенных проблем: подобрать оптимальные энзимы для сбраживания сырья, решить проблему с быстрорастущим возобновляемым сырьем (генетически модифицированные виды растений), кардинально решить проблему с абсолютизированием спирта (это одна из наиболее дорогих и энергозатратных стадий). Технологическими промышленными разработками в этой области в плотную занимаются ряд фирм: Novozymes Inc. (США) [14], Iogen Corp. (Канада) [15], а также фирма Du' Pont (США), которая обещает наладить промышленное производство биоэтанола из целлюлозы к 2009 г. по 2 долл. за галлон. Производимый из целлюлозы по ныне существующей технологии этанол стоит 3—5 долл., в то время как стоимость этанола из кукурузного крахмала составляет 1,07 долл. [17], что в свою очередь выше цены синтетического этанола в 2 раза [5, 6].

В связи с вышесказанным, оправданным представляется рассмотрение вопроса о роли и месте России в этом процессе. Сразу же следует оговориться, что вне зависимости от уровня понимания этой проблемы правительством страны, вне зависимости от того, насколько богата она углеводородными ресурсами, остаться в стороне уже не удастся. Это видно на примере соседей — Украины и Прибалтийских стран. Эксперты «Евросоюза по биодизелю» (EBB) уже сейчас констатируют дефицит сырья для производства этого вида топлива. Большинство европейских стран, ограниченных земельными ресурсами, не в состоянии полностью удовлетворить собственную потребность в биотопливе, они готовы импортировать его по цене, значительно превышающей традиционное дизельное топливо [4]. Решение этой проблемы они видят в активизации участия новых членов ЕС в мероприятиях по внедрению биотоплива в экономику Европы, а также в расширении импорта рапса из соседних стран, лояльных к Евросоюзу и стремящихся к членству в нем. В первую очередь, европейцы рассчитывают на потенциал Прибалтийских государств и, в особенности, Украины. Также растут объемы импорта растительных масел в страны ЕС — от 7,8 млн тонн в 2004 г. до 8,75 млн тонн в 2006 г. Крупные объемы будут также импортироваться из Украины, России, Китая и других стран.

В этой связи примечательно, что 28 декабря 2005 г. в Украине решением Правительства № 576-р принятая концепция Программы по производству биодизеля

до 2010 г. в соответствии с Директивой ЕС по биотопливу. Во исполнение этой программы планируется увеличить посевные площади под рапс до 10 %, чтобы обеспечить выработку и потребление биодизеля в 2010 г. свыше 520 тыс. тонн согласно требованиям Евросоюза относительно использования биотоплива в структуре потребления странами — членами ЕС. Глава Министерства аграрной политики Украины Александр Баранивский заявил, что Украина планирует начать строительство двух заводов по производству биодизеля. В результате выполнения этой программы Украина планирует сократить импорт нефти и полностью обеспечить отечественный АПК энергоресурсами собственного производства [18].

Что касается России, то уже сейчас на территории Прибалтики находятся заводы и заправки ЛУКОЙЛа, использующие биодизель, полученный традиционным щелочным методом. Уже сегодня рассматриваются планы строительства в Краснодарском крае и Ростовской области биодизельных заводов опять же по традиционной технологии, строятся заводы по производству биоэтанола на крахмалодержащем сырье в Алтайском крае [19], в Омске, Липецке, Волгограде и Татарстане [20]. Уже сегодня страна активно продает сырье для производства жидкого биотоплива за рубеж. Выходит, мы рискуем стать обыкновенным сырьевым придатком или, в лучшем случае, тянутся в хвосте мирового прогресса.

В случае выбора активной позиции мы должны незамедлительно осваивать технологии производства всех видов биотоплива, ориентируясь на самые современные разработки, а не повторять весь путь, пройденный другими. Одними из самых передовых являются сверхкритические флюидные технологии, которые находят свое применение как при производстве биодизеля, так и при получении биоэтанола.

Таким образом, на европейском рынке биотоплива сложилась ситуация, позволяющая России существенно усилить свое влияние на этот перспективный сектор экономики Евросоюза. Роль России может заключаться не только в обеспечении потребностей ЕС в сырье, но и в налаживании собственного производства биоэтанола и биодизеля по новейшим технологиям. Она может стать крупнейшим потребителем и экспортёром готового продукта в регионе.

ЭКОНОМИКА И ПОТРЕБНОСТИ В БИОДИЗЕЛЕ

Традиционная технология производства биодизеля основана на обработке растительных масел (рапсового, соевого, подсолнечного и др.) спиртами в присутствии щелочных катализаторов. Основными продуктами реакции в данном случае являются эфиры жирных кислот (собственно биодизель) и глицерин. В качестве катализаторов могут также использоваться кислоты и ферменты [21—24].

Весьма перспективна технология переэтерификации в отсутствии щелочных и кислотных катализаторов в сверхкритических условиях. В данном случае значительно улучшается кинетика реакции и упрощается технологический процесс (сокращается число технологических стадий), что, несомненно, должно сказаться на себестоимости продукции.

Годовая потребность России в дизельном топливе составляет около 2,3—2,6 млн тонн. Для обеспечения потребности в рапсе для производства биодизеля необходимы посевные площади около 4 млн га. В настоящее время в России под рапс занято около 2 млн га (в основном, Ростовская и Волгоградская области, Ставропольский и Краснодарский края и Татарстан). Учитывая, что средняя производительность работающих в Европе заводов составляет около 200 тонн в год, для удовлетворения потребностей России в биодизеле необходимо строительство 10

заводов, работающих по традиционной катализитической технологии. Стоимость такого завода составляет около 33 млн долларов.

Кабардино-Балкарской сельскохозяйственной академией были проведены расчеты производства и использования рапсового масла для фермерского хозяйства с общей посевной площадью 100 га [25]. Хозяйство может полностью обеспечить себя топливом, если возделывать озимый рапс на посевной площади около 20 га. При урожайности в 25 центнеров с гектара с этой площади можно собрать примерно 50 т семян, а из них получить около 16 т масла.

По расчетам экономистов Украины [26], производство биодизеля по себестоимости может быть очень выгодным для сельхозпроизводителей. Кооператив фермеров, имея в своем распоряжении от 1000 до 10 000 га пашни, может быстро и с выгодой купить установку по производству и переэтерификации рапсового масла по традиционной технологии. Для обработки 5000 га земли в течение года требуется около 325 000 л (65 л/га) метиловых эфиров рапсового масла (МЭРМ). При переэтерификации из 1 т рапсового масла и 110 л метанола получается 1 т биодизеля и 100 кг глицерина. При средней урожайности рапса 18 центнеров с гектара и получении из 1 т семян около 340 кг масла с 1 га можно получить 600 кг биодизеля, что позволит обработать 10 га пашни.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

Традиционные способы получения биодизеля с использованием щелочных (1,5 % гидроксида натрия или калия) или кислотных (3 % серная кислота) катализаторов [27, 28] имеют существенные недостатки — необходимость отделения продукта реакции от катализатора и побочных продуктов, а также большую длительность процесса. Процесс является многостадийным и предъявляет высокие требования к исходному сырью: масло должно быть полностью обезвожено (содержание влаги не более 0,06 %) и содержать не более 0,1 % свободных жирных кислот (СЖК), особенно если применяется щелочной катализатор. При использовании щелочных катализаторов возможно образование эмульсии, в результате чего повышается вязкость реакционной массы, что приводит к снижению выхода целевого продукта [29, 30]. Все это снижает рентабельность производства биодизеля в сравнении с дизельным топливом на основе нефти.

Несмотря на определенные сложности реализации процесса получения биодизеля в СК средах (высокие температура и давление и, соответственно, значительные начальные капитальные затраты на организацию производства [31]), применение СК технологий имеет большое будущее. Широкие исследования в этой области были проведены японскими и российскими учеными [32–35]. Авторами показано, что в среде СК-спиртов (этанола и метанола и др.) реакции этерификации и переэтерификации происходят достаточно быстро и практически не зависят от качества сырья и наличия в нем влаги. Оптимальными условиями для переэтерификации рапсового масла СК-метанолом в биодизельное топливо являются температура 350 °C, давление 30 МПа и время реакции 240 с при мольном соотношении метанола к маслу 42 : 1 [33, 34].

В результате процесса в СК среде не происходит образования продуктов омыления, характерных для катализитических методов, что позволяет из технологического цикла исключить стадии отмычки и повторной этерификации, а непрореагировавший метанол возвращается в технологический цикл.

Получаемый в качестве побочного продукта глицерин содержит минимальное количество примесей, что исключает стадию его дополнительной очистки и делает возможным дальнейшее применение его в фармацевтической, лакокрасочной и других отраслях промышленности, тем самым повышая рентабельность данного способа производства биодизеля. В целом, за счет сокращения потребления энергоресурсов (весь процесс требует в 4 раза меньше энергии по сравнению с традиционными методами), уменьшения числа технологических операций до 1–2 и удешевления исходных химических реагентов себестоимость биодизеля, получаемого из рапсового масла по СК технологии, снижается по сравнению с традиционным способом на 15÷20 % (с 0,63 до 0,59 долларов за литр). При этом выход метиловых эфиров при стабильно высоком качестве составляет не менее 97÷99 % для любого типа сырья [32].

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СК ФЛЮИДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БИОЭТАНОЛА

Анализ экономики производства показывает, что даже самый дешевый биоэтанол — из сахарного тростника — все равно дороже синтетического этанола, т.е. его производство будет выгодным только при государственной поддержке. Простота получения продукта из сахар- или крахмалсодержащего сырья ограничена самой его природой — это продукты питания, и перевод их в техническую область использования может взорвать продуктовый рынок.

Из альтернативных возобновляемых источников остаются опилки, солома, шелуха и т.п., из которых получают целлюлозный этанол. По сути, спирт из буряка. Идея красива сама по себе, но чревата непростыми проблемами, как то:

— сырье должно быть быстрорастущим, а содержание лигнина пониженным; это требует создания новых видов растительного сырья с использованием методов генной инженерии;

— перевод целлюлозы в моносахариды сам по себе процесс дорогостоящий; пока не разработана достаточно экономически оправданная технология осахаривания лигноцеллюлозы [36]; хорошим источником сахаров могут быть отсортированные бытовые отходы и отходы бумажных производств; если же имеется в виду растительное сырье (солома, опилки), то для эффективного сбраживания при производстве спирта необходимо создание методом генной инженерии дрожжей, которые осуществляют брожение при высоких температурах; недостатком процесса является невысокая продуктивность;

— извлечение целевого продукта из ферментативной бражки; имеющиеся технологические подходы (вакуумирование, дистилляция, молекулярные сита) или очень энергоемки, или экологически небезопасны, или сложны в исполнении.

В биотехнологии большинство процессов проводятся в водной среде, и на выходе имеет место раствор ценных продуктов. Спирт выделяют и обезвоживают при помощи многостадийного и энергоемкого процесса дистилляции. К тому же необходимость разрушения водно-спиртового азеотропа дополнительно увеличивает стоимость процесса. Применение нового метода СК сепарации водно-спиртовых сред экономически более выгодно и эффективно, поскольку не связано с разрушением азеотропов.

Согласно экономическим расчетам [37], хотя начальные капитальные вложения по осуществлению СК экстракции на 40 % выше, чем в случае дистилляции, эксплуатационные расходы в 6 раз ниже, чем при нагревании воды и пара. По

данным Setta et al. [38], энергозатраты на получение этанола методами традиционной двухколонной дистилляции, азеотропной перегонки с добавлением пентана азеотропа и СК флюидной экстракции диоксидом углерода составляют 4730 кДж/л, 8100 кДж/л и 2500 кДж/л соответственно. Это показывает, что с точки зрения энергопотребления процесс сверхкритической флюидной экстракции гораздо более выгоден, чем различные методы дистилляции.

В рамках VI рамочной программы (Германия) «Устойчивые энергетические системы» [39] разработан процесс улавливания этанола из ферментативной бражки в сверхкритических условиях (СК-СО₂ экстракция). По данным турецких исследователей (A. Güvenç и др. [40]), оптимальными условиями экстракции для водно-спиртового раствора в течение 30 минут являются 40 °C и 133 атм. Выход этанола из ферментативной бражки составил при одноступенчатой экстракции 5,8 %, а при трехступенчатой экстракции — 19,2 %. Фиксированные параметры процесса (температура, давление и скорость протока), а также оптимизированные условия отделения этанола от растворителя позволяют извлекать этанол из ферментативной бражки, не влияя на жизнеспособность колоний дрожжей [41].

Таким образом, существует возможность удешевить производство биоэтанола за счет применения сверхкритической сепарации углекислым газом на стадии извлечения спирта из водного ферментативного раствора, а затем и при абсолютировании спирта, который именно в таком виде представляет собой топливо для двигателей внутреннего сгорания. Преимущество производства биоэтанола — это его возможная компактность и независимость от стратегических поставщиков. Но и при этом, по сравнению с синтетическим процессом, это производство будет дороже. Синтез — это одностадийный процесс! В любом случае брожение таковым быть не сможет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение доли использования возобновляемых видов сырья при производстве топлива — одна из характерных тенденций нашего времени. Применение биотоплив в качестве добавок к основному топливу улучшает экологическую ситуацию благодаря уменьшению вредных выхлопов в атмосферу. Несмотря на достаточно богатые запасы углеводородов в РФ, оставаться в стороне от этого процесса не представляется возможным. Причиной ограниченного распространения биотоплива является высокая себестоимость его получения по традиционной технологии. В связи с этим можно сделать вывод, что спрос в мире на биотопливо будет возрастать с уменьшением его себестоимости. Такая ситуация станет возможной при разработке новых, прорывных технологических процессов. Особенно перспективным направлением является получение биоэтанола и биодизеля с использованием сверхкритических сред.

Перспективы широкого использования СК сред для производства биодизеля обусловлены отсутствием жестких требований к исходному сырью. Меньшую энергоемкость процесса обеспечивают утилизация побочных продуктов (глицерина) и простота выделения целевых продуктов из реакционной среды, а также меньшее число стадий. Его привлекательность с точки зрения экологии связана с отсутствием большого количества отходов и сточных вод.

Сверхкритическая сепарация углекислым газом осуществима и при производстве биоэтанола на стадии извлечения спирта из ферментативной бражки. Замена дистилляции на СК экстракцию приводит к заметному удешевлению производства, что незамедлительно должно сказаться на стоимости конечного продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pahl G.* Biodisel: Growing a new energy economy. Chelsea Green Publishing Company, 2005. 282 p.
2. *Bockey D.* Biodisel production and marketing in Germany // UFOOP, EU-Commission, 2002. Сайт http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/20020710_biod_in_germany.pdf
3. *Пекоус Л.В.* Производство топливного и питьевого алкоголя в США // Сайт http://www.sergey-osetrov.narod.ru/Production_alcohol_in_USA.htm
4. *Давыдова Е., Хартен Б., Пасхин Н.* Масложировая промышленность. 2005. № 4. С. 2–4.
5. Synthetic ethanol — 2006 // Сайт <http://betalabservices.com/BioethanolSynthetic.html>
6. Сайт Ethanol Market (2006–2007 гг.): <http://www.ethanolmarket.com/industrialethanol.html>
7. Рапсовая лихорадка // Журнал «Экология производства». Лента новостей от 20.03.2006. Сайт <http://www.ecoindustry.ru>
8. Biodiesel research progress 1992–1997 / Ed. by K.S. Tyson. 1998 // Сайт <http://www.tpub.com/content/altfuels05/3815/38150025.htm>
9. ЕС: мощности по производству биодизеля к середине 2006 г. могут превысить 4 млн т // Сайт от 14.05.2005: <http://www.product.ru/>
10. Сенаторы США требуют снизить потребление бензина в ДВС // Сайт http://top.rbc.ru/index.shtml?/news/policy/2007/05/05/05030635_bod.shtml
11. Дж. Буш: Необходимо сокращать использование бензина // Сайт <http://top.rbc.ru/index.shtml?/news/policy/2007/03/23>
12. Сайт <http://subscribe.ru/archive/culture.news.altenergynews/200611/08010510>
13. Фидель Кастро. Интернационализация геноцида // Сайт <http://left.ru/2007/8/castro.160.phtml>
14. Сайт Novozymes, Inc., U.S.: <http://novosyme.net/default.aspx>
15. *Chepeka M.* What is the main factor holding back cellulose ethanol from becoming a reality? What can be done to overcome this obstacle? // Журнал «Ethanol producer magazine». March–April 2007. Сайт http://www.ethanolproducer.com/expert-details.jsp?expert_id=6
16. An Ethanol Refresher and the 60-minute Question // Сайт (май 2007): <http://www.thewatt.com/modules.php?name>
17. *Service R.F. Science.* 2007 (March). Vol. 315. P. 1488–1491.
18. Правительство Украины одобрило концепцию программы по производству биодизеля до 2010 г. // Сайт АПК-информ от 28.12.05.
19. В Лондон на биотопливе // Сайт РБК daily от 23.01.07: http://agrotorg.com/modules.php?name=Articles&file=view&articles_id=23
20. Биоэтанол как биохимический кластер века // Сайт РБК daily от 25.10.06: <http://www.e-vid.ru/index-m-192-p-63-article-15600-print-1.htm>
21. *Van Gerpen J.* University of Idaho. 2003. P. 1–8.
22. US Patent No. 5,399,731. — 1995.
23. *Watanabe G., Shimada Y. et al.* JAOCS. 2000. Vol. 77. No. 4. P. 355–360.
24. *Foglia T.A.* Conversion of natural glycerides to higher valued products // 2004. Сайт <http://www.tpub.com/content/altfuels05/3815/>
25. Солярка с собственного поля // 2005. Сайт <http://apk-expo.ru>
26. *Витоняк В.* Аналитика: Украинская рапсодия // Агроперспектива. 2000.
27. *Haas M.J., Michalsky P.J., Ruyon S., Nunez A., Scott K.M.* JAOCS. 2003. Vol. 80. No. 1. P. 97–102.
28. US Patent No. 6,399,800. — 2002.
29. *Crabble E., Nolasco-Hipito C. et al.* Process Biochem. 2001. No. 37. P. 65–71.
30. *Kusdiana D., Saka S.* Bioresource Technology. 2004. Vol. 91. No. 3. P. 289–295.
31. *Kusdiana D., Saka S.* Biodiesel fuel for diesel fuel substitute prepared by a catalyst-free supercritical methanol // Сайт www.biodieslegear.com/documentation/Methanol_Super_Critical_Method
32. *Saka S., Kusdiana D.* Fuel. 2001. Vol. 80. P. 225.
33. *Kusdiana D., Saka S.* Fuel. 2001. Vol. 80. P. 693–698.
34. *Kusdiana D., Saka S.* Chem. Ing. Jpn. 2001. Vol. 34. P. 383–387.

35. Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Газизов Р.А. и др. Сверхкритические флюидные технологии: инновационный потенциал России: Тезисы докладов. Ростов-на-Дону, 2004. С. 35—41.
 36. Сайт <http://www.greenchemistry.ru/popularization/gordon.htm>
 37. Wilson R.C. Upstream and Downstream Processing. New York, 1986.
 38. Serra A., Poch A.M., Solà K. Process Biochemistry. 1987 (October). P. 154.
 39. Evaluation and Optimization of the Product Removal during Fermentation of Bioethanol by Gas-Stripping Project-Nr.H-761/2005—2006 // Сайт <http://www.process-simulation.at/content/select/selection?sel=project>
 40. Güvenç A., Mehmetoglu Ü., Çalimli A. Turk. J. Chem. 1999. Vol. 23. P. 285—291.
 41. Ezeji T.C., Qureshi N., Blaschek H.P. Сайт <http://www.springerlink.com/content/w0763t1057014t27/>
-

BIOFUEL PRODUCTION USING SUPERCRITICAL MEDIA AS A TOPICAL PROBLEM OF PRESENT-DAY ENERGETICS

I.Yu. Popova

OAO «Atommasheksport», Volgodonsk, Russia

Economical and technical aspects of liquid motor fuel production from renewable raw materials and its prospects for such technologies in Russia and worldwide are reviewed. The data on economical efficiency of bioethanol and biodiesel production in supercritical (SC) media are analyzed. Trans-esterification of vegetable and seed oils using SC methanol (ethanol) is compared with «conventional» catalytic process, and possible ways of cutting the production costs and rising the profitability of the process in SC media are discussed.

Key words: biodiesel, bioethanol, supercritical media.
