

Тема 10в

Биоконверсия биомассы в тепловую энергию и топливо

План лекции

Варианты конверсии биомассы в тепловую энергию и топливо

Биодизель

Биоэтанол

Биобутанол

Биометан

Вопросы в экзаменационных билетах

- 1. Биоконверсия биомассы в топливо. Основные варианты.**
- 2. Особенности биодизеля как биотоплива и методы его получения.**
- 3. Особенности биоэтанола как биотоплива и методы его получения.**
- 4. Особенности биобутанола как биотоплива и методы его получения.**
- 5. Биометан**

Кн. 2, т.1, с. 393-411

Биомасса:

- растительная,
- отходы городского и сельского хозяйства, промышленности: навоз, активный ил, бытовой мусор, багасса, меласса, побочные продукты производства бумаги и целлюлозы, солома, шелуха и др.

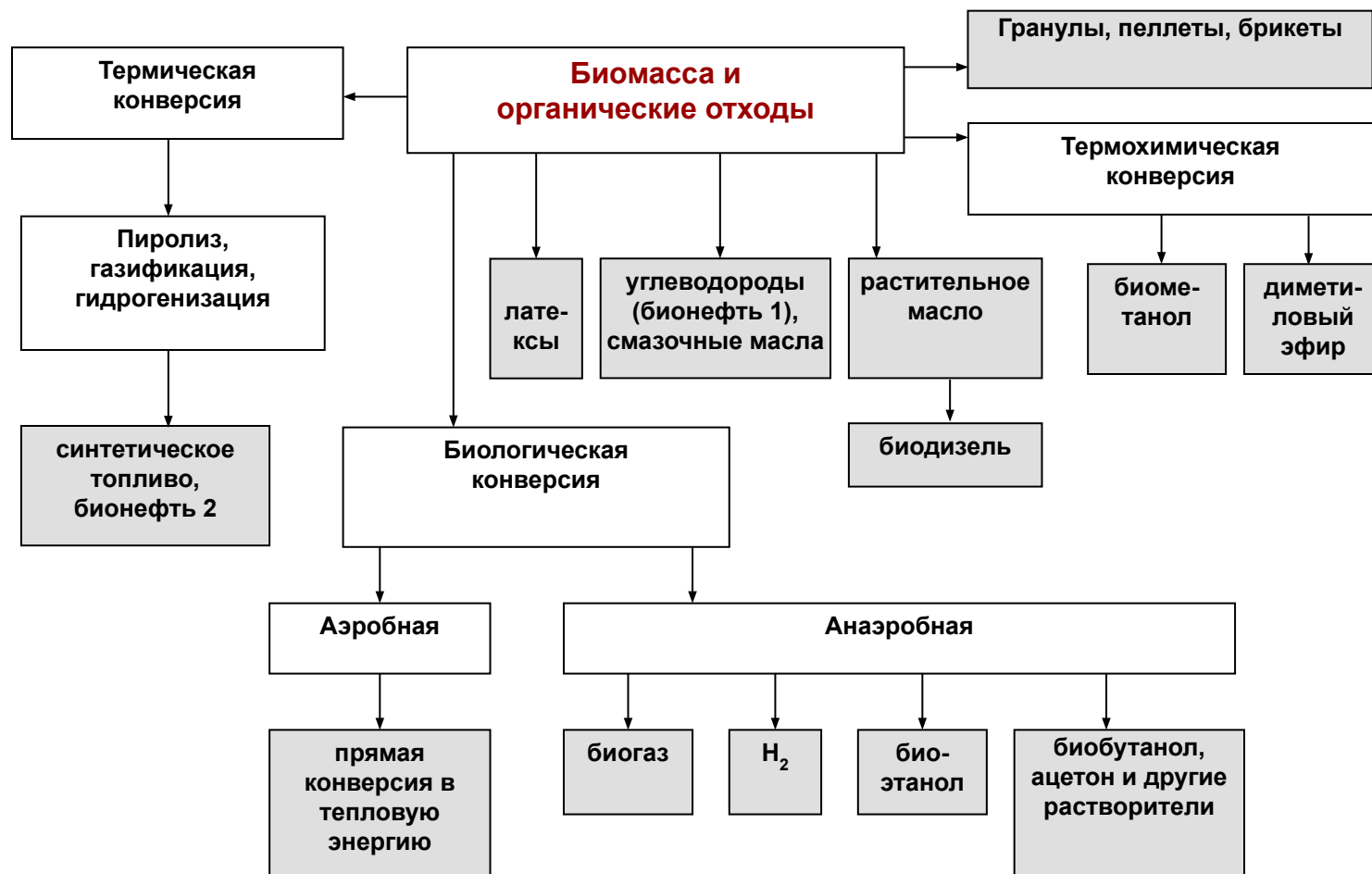
Переработка **аэробными** и **анаэробными** методами биоконверсии.

Прямое сжигание биомассы (растительной и органических отходов).

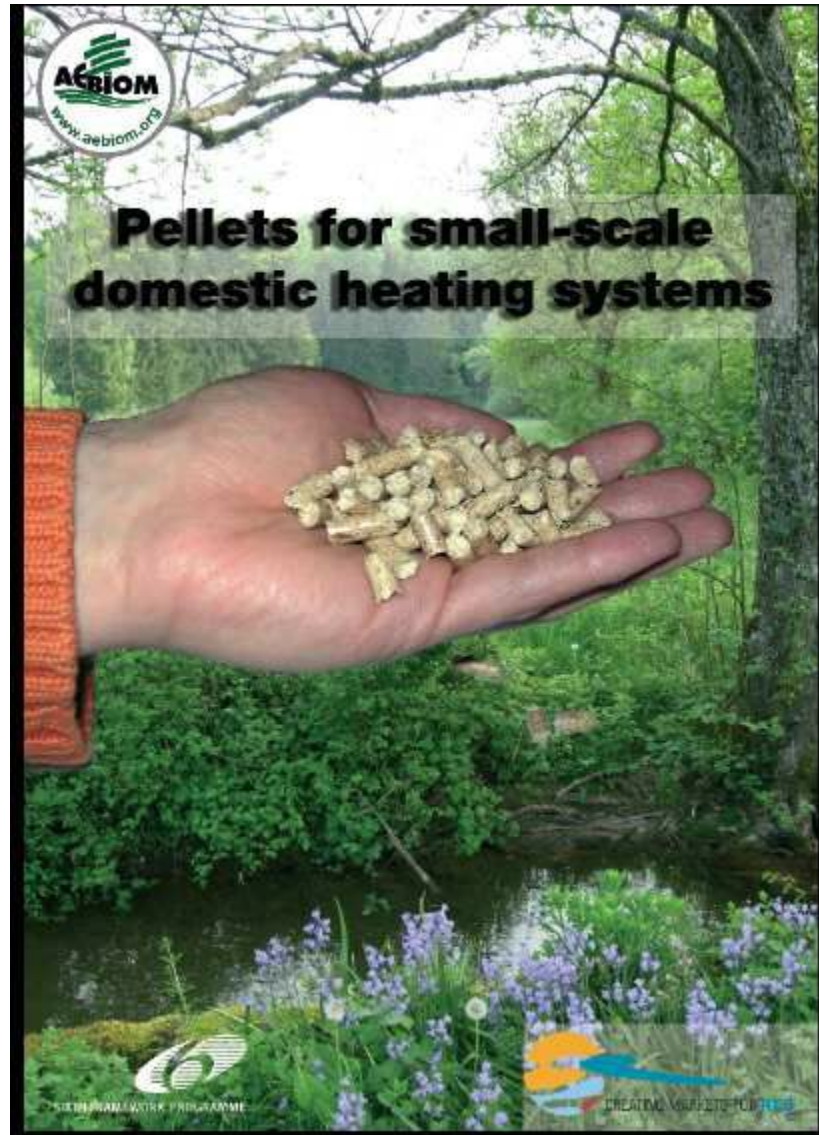
Недостатки:

- низкая теплотворная способность из-за высокого содержания в своем составе кислорода и влаги (теплота сгорания целлюлозы в 2 раза ниже, чем этанола, и в 3,5 раза ниже, чем метана),
- сложности со сбором и вывозом в места переработки,
- часто сезонный характер продукции,
- зависимость от климатических факторов,
- загрязнение воздуха дымом печей,
- интенсивная вырубка леса или специальное возделывание монокультур с целью последующего сжигания нарушает сложившиеся ценозы и затрудняет увеличение доли биомассы в суммарно вырабатываемой энергии.

Энергетическая эффективность и ценность биомассы как источника топлива может быть повышена методами **биологической, термической и термохимической** конверсии.



Варианты конверсии биомассы в тепловую энергию и топливо



Специальное выращивание высокоурожайных сортов древесных растений для получения биотоплива: эвкалипт, ива, тополь, сахарный тростник, кукуруза, рапс, водяной гиацинт.

Плانتации **эвкалипта** – до 10–30 т биомассы в год с 1 га.

Водяной гиацинт (*Eichhornia crassipes*) – культивирование для получения биогаза.

Каучуконосы, латекс-образующие растения семейства молочайных – синтезируют и накапливают в своей массе 10% и более углеводов.

Латекс – 30%-ая эмульсия масла и терпеновых углеводов с молекулярной массой 10–20 тыс.

Каучук – молекулярная масса 1–2 млн.

Из масла путем каталитического крекинга можно получить углеводороды и горючее масло.

Микроводоросли *Botryococcus*, *Isochrysis*, *Nanochloropsis* накапливают до 80% (от сухой массы клеток) углеводов с длиной цепи C_{17} – C_{34} . Эти водоросли могут быть выращены в биореакторе в виде чистой культуры. Их можно также культивировать в составе природных экосистем в озерах, прудах или лагунах.

При выращивании одноклеточных водорослей *Botryococcus braunii* в биопрудах достигнута продуктивность 0,09 г углеводов на 1 л в сутки или 60 т/га.год.

Veracel ten years ago



Veracel Today



В Китае накоплен богатый опыт использования избыточного активного ила предприятий ЦБП для плантационного выращивания древесины.



Китай. Плантация тополя (осины) для переработки в белёную химико-термо-механическую массу. Возраст рубки - 6 лет.

Расположена в пустыне Гоби, в 12 км от завода. В качестве почвы используется осадок очистных сооружений. Для орошения используется очищенный сток с завода.

Водород.

Один из вариантов получения – *использование биосинтетической системы на основе микроскопических водорослей и анаэробных бактерий* (в частности, *p. Clostridium*) с получением кислорода и водорода:

Водоросли:



Бактерии:



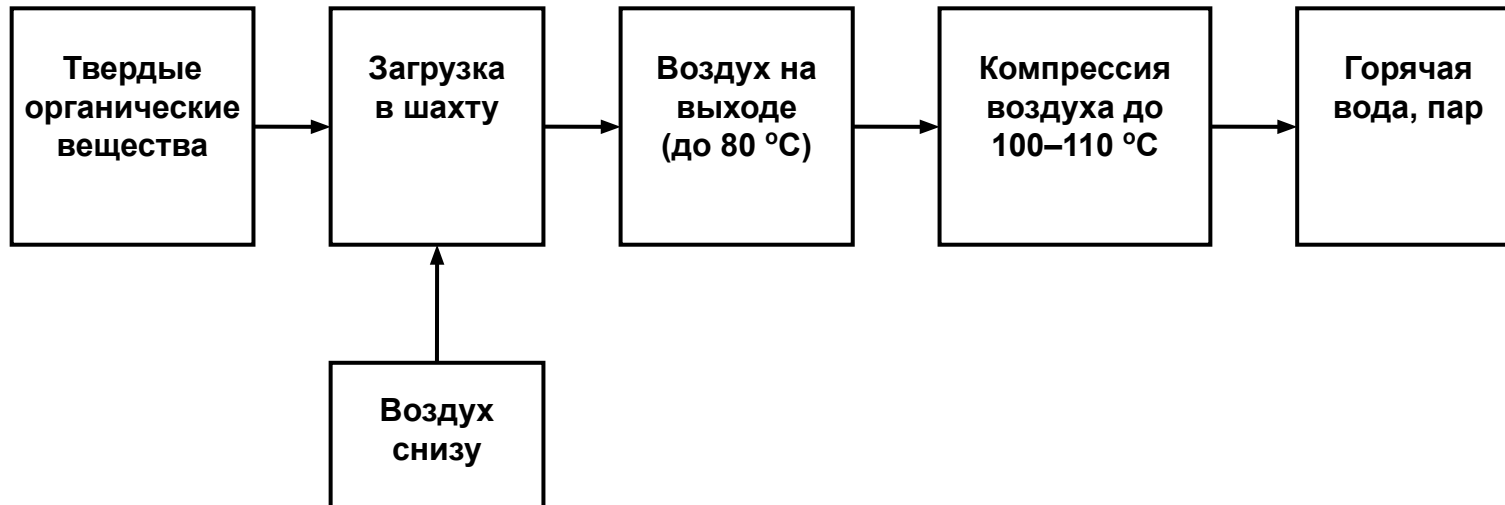
К.п.д. образования H_2 при брожении составляет максимум 33%, что выше к.п.д. электролиза воды (20%), но ниже при конверсии в CH_4 (к.п.д. до 85%).

Прямая микробиологическая или ферментативная конверсия в водород органических веществ.

Фототрофные бактерии, например, пурпурные фототрофные бактерии *Rhodobacter capsulatus*. К.п.д. конверсии энергии света при образовании пурпурными бактериями H_2 достигает 2,0–2,8%.

Цианобактерии могут выделять водород, используя лишь энергию света и воду в качестве донора электронов. Некоторые из них могут выделять H_2 и в аэробных условиях. По расчетам к.п.д. преобразования света в водород может составить 10%.

Прямая конверсия в тепловую энергию – процесс аэробный.
К.п.д. установок по прямой конверсии в тепловую энергию достигает 95%.



Биоконверсия в этанол, биогаз, а также такие органические растворители, как бутанол, ацетон и другие – процессы анаэробные.

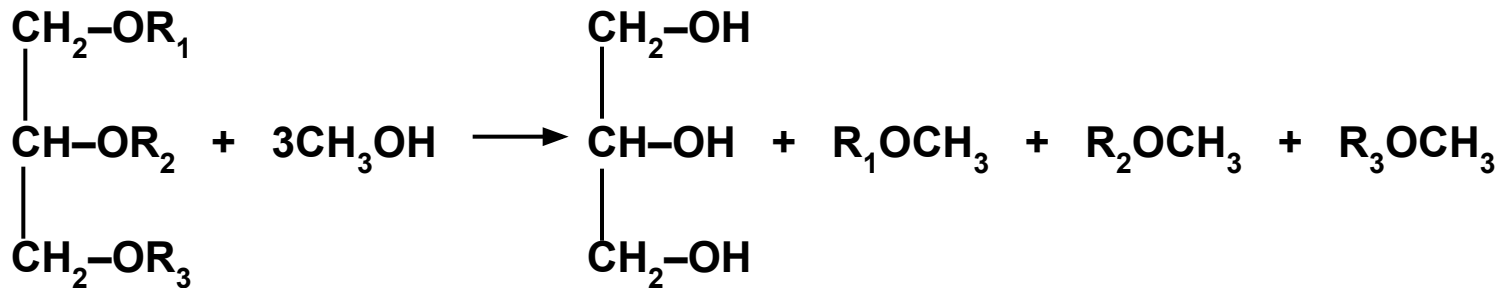
Биоконверсия в жидкое биотопливо

Наибольшее практическое применение:

- метиловые эфиры жирных кислот растительного масла (биодизель),
- биоэтанол,
- биобутанол.

Биодизель

Моторное топливо. Получают, омыляя масло метанолом или этанолом с последующим отделением образующихся метиловых или этиловых эфиров жирных кислот от глицерина (побочный продукт).



Химическое омыление

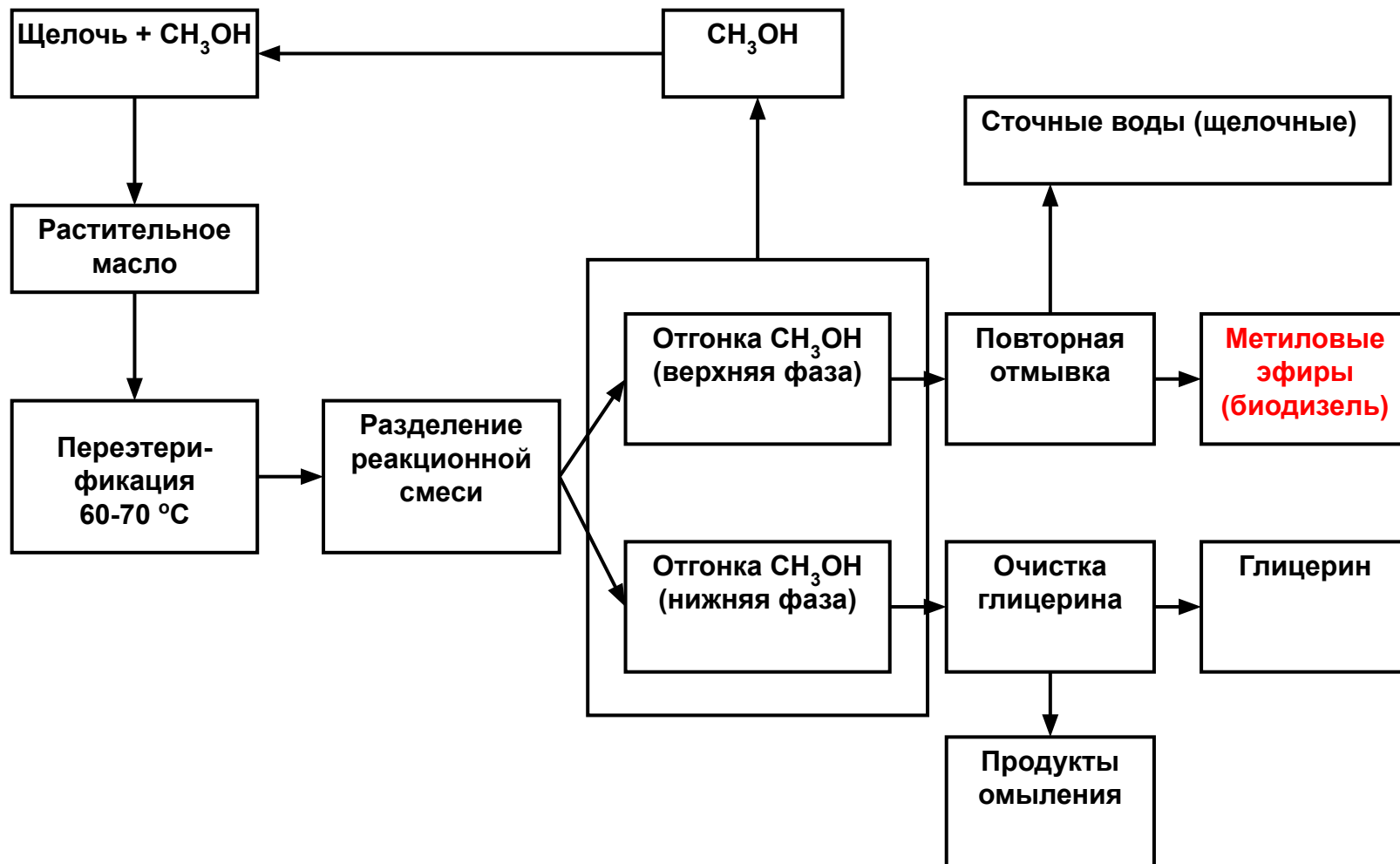


Схема щелочного способа получения биодизельного топлива с омылением метанолом

Ферментативное омыление

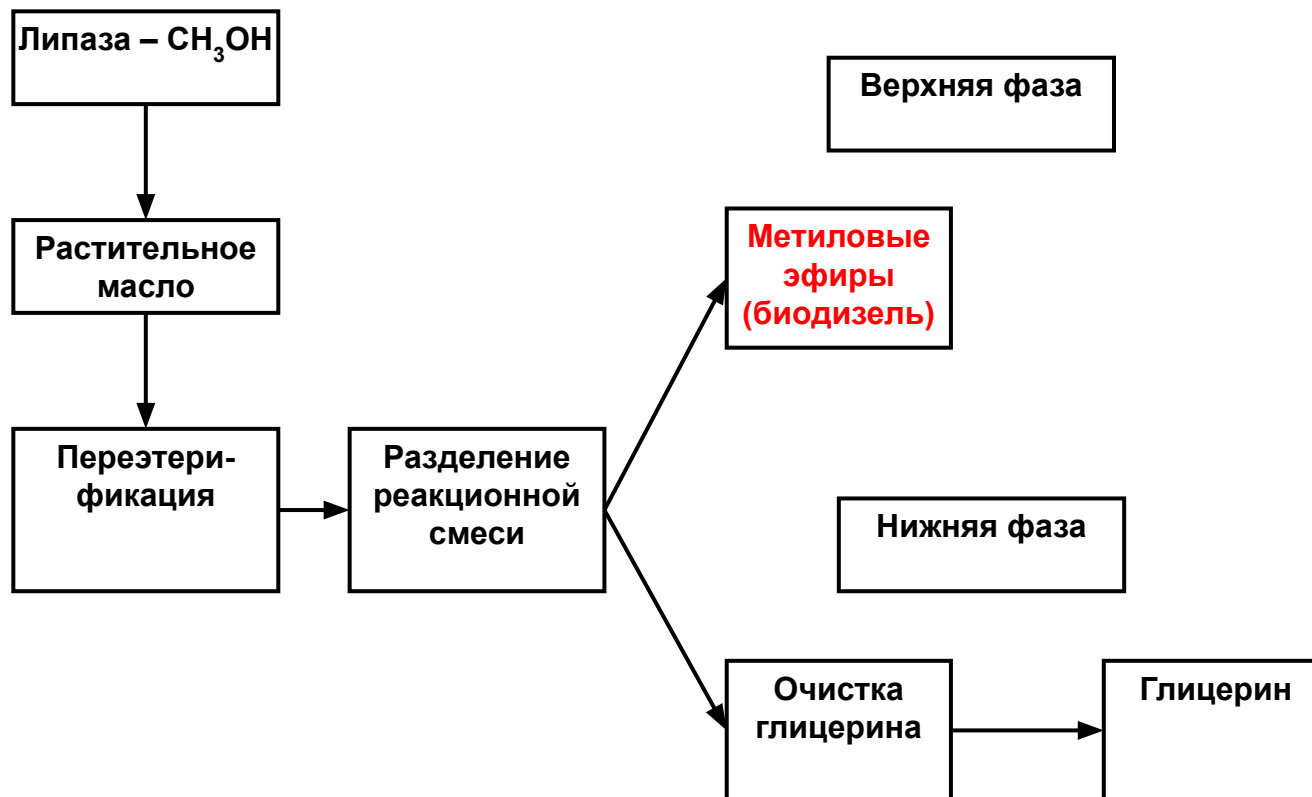


Схема ферментативного способа получения биодизельного топлива

Ферментативное омыление:

Преимущества:

- меньше потребляется энергии,
- легче получить очищенные продукты (эфиры жирных кислот и глицерин),
- меньше образуется сточных вод.

Недостатки:

- стоимость процесса более высокая из-за высокой стоимости фермента.

Основной путь усовершенствования ферментативной технологии – удешевление и оптимизация условий проведения ферментативного катализа, в частности, повышение стабильности липаз, их устойчивости к метанолу и скорости ферментативной переэтерификации.

Основные культуры для производства биодизеля:

- технические сорта **рапса** с высоким (более 25–30%) содержанием мононенасыщенной эруковой кислоты (C22 : 1), повышающей устойчивость топлива к окислению; урожайность до 30 ц/га, 1300 л биодизеля на 1 га;
- сурепица, подсолнечник, кукуруза, индау, крамбе и другие маслосодержащие культуры.





Сурепица



Индау



Крамбе (абиссинская горчица, катран)

Преимущества биодизеля:

- высокое цетановое число,
- хорошая воспламеняемость,
- хорошие смазочные показатели,
- наиболее низкая стоимость среди всех видов биотоплива, сопоставимая со стоимостью обычного дизельного топлива (в пределах 1 €).
- безвредность для природной биоты,
- биоразлагаемость,
- низкое содержание серы, меньшие выбросы сажи, несгоревших углеводородов, оксидов азота, монооксида и диоксида углерода.

Недостатки биодизеля:

- несколько уступает дизельному топливу по расходу топлива, мощности двигателя, коррозионной активности, химической стабильности,
- возможно образование и отложение продуктов полимеризации и взвесей в системе подачи топлива автомобиля,
- необходимо добавлять депрессанты в биотопливо в условиях температур ниже -15°C для понижения температуры застывания топлива,
- использование растительного масла в топливных целях конкурирует с его потреблением на пищевые и технологические цели и зависит от урожайности масличных культур.

Топливный этанол (биоэтанол)

Производят в наибольшем количестве по сравнению с другими видами жидкого биотоплива.

Как горючее для двигателей внутреннего сгорания используют в чистом виде или в смеси с бензином (используется обезвоженный, абсолютированный этанол во избежание проблем с водяным конденсатом и расслоением смеси). Смесь 10–20% этанола и 80–90% бензина – **газохол**.

Добавки этанола в бензин:

- увеличивают октановое число топлива,
- обеспечивают более полное сгорание топлива,
- снижают суммарное количество вредных выбросов в окружающую среду.

Недостатки этанола как топлива:

- меньшая энергоемкость и больший расход по сравнению с бензином,
- высокая гигроскопичность, грозящая расслоением топлива, коррозией и образованием льда,
- повышенный выброс альдегидов в окружающую среду при сгорании в двигателе.

Смеси биоэтанол с бензином можно использовать на автомобилях с бензиновым инжекторным двигателем после небольшой модернизации.

Сырье для производства биоэтанол: кукуруза, сахарный тростник, маниок и другие тропические культуры, пшеница.

Отпускная цена биоэтанол в Бразилии в 2006 г составляла 27 центов/л, в США – 2,25 \$/л. В России цена 1 л этанола при его получении из фуражного зерна составляла 18 руб.

В России технический этанол производят из **гидролизатов древесины**.

Гидролизаты древесины получают в результате **перколяционного гидролиза** растительного сырья (древесных опилок, щепы, отходов сельского хозяйства: рисовой шелухи, подсолнечной лузги, обмолоченных стержней початков кукурузы) в условиях высокой температуры (160–200 °С) при давлении 2–4 атм в присутствии разбавленной серной кислоты.

Преимущество этого способа получения этанола – не используется пищевое сырье (зерно).

Из 1 т древесины хвойных пород можно получить до 170–180 л этанола при выходе спирта 48% от сбраживаемых сахаров, содержащихся в гидролизатах. Из 1 т древесины лиственных пород – меньше, поскольку содержание сбраживаемых сахаров в ней ниже.

Используются дрожжи ***Schizosaccharomyces pombe***.

Оптимальная температура для их роста и спиртового брожения – 25–33 °С, pH 4–5; при этом значении pH уменьшается опасность бактериальной контаминации, отрицательно влияющей на спиртовое брожение.

На предприятиях ферментацию ведут в непрерывных условиях, а продуктивность реактора увеличивают путем возврата на ферментацию дрожжевой биомассы, сгущенной с помощью сепаратора.

Недостатки получения этанола из гидролизатов древесины, получаемых высокотемпературным перколяционным гидролизом:

- **недоброкачественность** субстрата, высокое содержание веществ, образующихся при высокой температуре и угнетающих развитие микроорганизмов,
- в технологическом процессе не удастся перерабатывать гидролизаты с высоким содержанием сахаров (не более 3–4% сахаров), поэтому сброженное сусло содержит не более 1,5–2% этанола и **затраты на его отгонку и ректификацию велики** (при отгонке 10%-го раствора этанола расход пара на перегонку составляет 2,25 кг на 1 л 96%-го спирта, а при отгонке 2%-го – увеличивается уже до 10 кг),
- **высокая капиталоемкость** гидролизных заводов – для проведения гидролиза растительного сырья требуются дорогостоящие гидролизно-перколяционные аппараты, системы очистки гидролизатов, подготовки их для ферментации,
- **производство экологически грязное**, поскольку при получении гидролизатов в качестве твердого отхода образуется большое количество гидролизного **лигнина**, проблема утилизации которого до сих пор не решена,
- тратятся **большие объемы технологической воды**.

Зерно и картофель, в меньшей степени **меласса** – используются для производства пищевого этанола.

Из 1 т картофеля можно получить до 100 л этанола, а из 1 т ржи – 270 л этанола. При этих вариантах в сброженном сусле содержание этанола составляет 7–8% и затраты на отгонку относительно небольшие. Но пищевое сырье дорогое, доля его в себестоимости продукции достигает 60–70%. Кроме того, в зерно-спиртовом и картофеле-спиртовом производствах образуется большое количество **барды** – жидкого отхода, остающегося после отгонки спирта.

Используются дрожжи *Saccharomyces cerevisiae*, иногда *S. uvarum* (*carlsbergensis*) и *S. diastaticus*.

Недостатки штаммов-сахаромицетов и шизосахаромицетов:

- относятся к факультативным анаэробам, у которых наблюдается конкуренция между брожением и дыханием в микроаэрофильных и аэробных условиях, поэтому необходимо вести процесс в анаэробных условиях или использовать мутанты, утратившие митохондрии и не способные к дыханию;
- чувствительны к этанолу в концентрации 8–10% и выше. Устойчивые мутанты характеризуются измененным строением клеточных мембран;
- отсутствие ферментов, катализирующих расщепление крахмала, целлюлозы, ксилана, поэтому необходим предгидролиз субстрата или смешанная культура;
- не сбраживают C_5 -сахара и не утилизируют уроновые кислоты и фенольные соединения, которые есть в гидролизатах.

Проблемы, которые надо решить для широкого использования топливного этанола:

- обеспечить производство сырьем, содержащим нужное количество сбраживаемых углеводов, получаемого дешевым способом и при малых энергозатратах;
- необходимо повысить концентрацию спирта в продукте ферментации для уменьшения затрат на отгонку спирта;
- использование сырья непищевого и некормового назначения;
- производство биоэтанола должно быть экологически чистым; важно, чтобы выброс загрязнений в окружающую среду при получении биоэтанола не перекрывал положительный экологический эффект при его использовании в качестве топлива;
- энергетические затраты на получение спирта должны быть существенно ниже энергии, содержащейся в самом спирте (коэффициент EROEI – Energy Returned on Energy Invested должен быть существенно выше 1).

Пути снижения себестоимости топливного этанола

- Повышение скорости спиртового брожения и выхода спирта с помощью:
 - бактерий,
 - термофильных микроорганизмов.
- Использование микроорганизмов, способных одновременно гидролизовать растительные полимеры и сбраживать сахара.
- Использование микроорганизмов, устойчивых к высоким концентрациям этанола.
- Использование микроорганизмов, сбраживающих пентозы.

Бактерия *Zymomonas mobilis* более эффективно сбраживает сахара и более устойчива к этанолу, обладает большей скоростью роста и образования этанола, чем дрожжи *S. cerevisiae*, сохраняет жизнеспособность при объемной доле этанола в среде 14%. Выход этанола при использовании ее на 5% выше, чем при использовании дрожжей из-за того, что количество синтезируемой АТФ у бактерий в два раза меньше и поэтому бактерии на 1 моль превращенной глюкозы синтезируют вдвое меньше биомассы, чем дрожжи; выход этанола при этом увеличивается.

Недостаток бактерий *Z. mobilis* – узкий спектр утилизируемых субстратов, ограничивающийся глюкозой, фруктозой и сахарозой. Наличие у *Z. mobilis* множественной резистентности к антибиотикам создает определенные трудности при генетическом конструировании штаммов для расширения спектра утилизируемых субстратов.

Термофильные бактерии *Clostridium thermocellum* способны одновременно осуществлять и гидролиз растительных полимеров, и ферментацию до этанола. У термофилов наблюдается высокая скорость роста и метаболизма, стабильные ферменты.

Культивирование этих микроорганизмов проводится при повышенных температурах, в результате чего растворимость кислорода и других газов уменьшается, и в среде создаются более анаэробные условия, способствующие брожению. С увеличением температуры уменьшается вязкость среды, повышается летучесть этанола, что приводит к уменьшению затрат энергии при его дальнейшем выделении.

Термофильные бактерии синтезируют меньше биомассы, чем дрожжи, что обусловлено увеличением метаболических затрат на поддержание жизнедеятельности термофилов при повышении температуры и, как следствие, приводит к увеличению выхода спирта. Однако термофилы чувствительны к этанолу (ингибирующие концентрации 0,5% и выше).

Создание генетически измененных штаммов спиртообразующих дрожжей и бактерий:

- создание штаммов, способных сбраживать несвойственные им сахара,
- создание штаммов спиртообразующих дрожжей, обладающих амилолитической активностью, необходимой для расщепления крахмала.

Найдены виды дрожжей, способные осуществлять **ферментацию пентоз**, но они чувствительны к спирту. Порог этой чувствительности может быть изменен генетическими методами.

Путем клонирования гена ксилозоизомеразы дрожжам *Saccharomyces* может быть передана способность **потреблять ксилозу**. Это позволит им осуществлять конверсию ксилозы (субстрата, на котором они не растут) в ксилулозу (субстрат, который они сбраживают).

Амилолитические ферменты, продуцируемые спиртовыми штаммами дрожжей, должны удовлетворять следующим технологическим требованиям:

- белки секретироваться в культуральную среду, а не оставаться связанными с клеточной стенкой дрожжей;
- pH оптимум ферментов – находиться в пределах 3,5–5,5;
- температурный оптимум – в интервале от 35 °C до 45 °C;
- ферменты – обладать высокой удельной активностью.

Возможно также использование **ацидофильных** (оптимум pH 1,5) и **галофильных** продуцентов спирта, а также **смешанных культур микроорганизмов**, способных осуществлять прямую биоконверсию крахмалсодержащих отходов в этанол.

Иммобилизация клеток микроорганизмов-продуцентов.

При иммобилизации активность клеток стабилизируется, а субстрат не тратится на накопление биомассы, поэтому выход спирта повышается.

Для промышленных процессов на основе свободных клеток дрожжей продуктивность реактора по этанолу составляет 10 г/л.ч и время полного сбраживания около 5–6 ч при исходной концентрации сахаров 5–10%.

При иммобилизации клеток дрожжей эти показатели повышаются соответственно до 50 г/л.ч и 15–30%.

При иммобилизации бактерий продуктивность увеличивается до 100 г/л.ч, хотя концентрация сахаров не превышает 15%.

Недостаток способов иммобилизации – необходимость регенерации носителя, обусловленная **наличием смолистых и красящих веществ** в перерабатываемом сырье, что затрудняет процесс ферментации в промышленных условиях.

Удаление этанола из ферментационной среды непосредственно во время ферментации (режим *in situ*): жидкостная экстракция, отвод бесклеточной среды через полупроницаемую мембрану (мембранный биореактор), рециркуляция биомассы дрожжей сепарацией.

Предобработка сырья различными методами.

- «паровой взрыв»
- размол лигноцеллюлозы
- обработка большими дозами радиации
- ферментативный гидролиз.

Ферментативный гидролиз проводят в проточных колонных реакторах, в которые загружают целлюлозосодержащее сырье и ферменты или культуральные жидкости главным образом целлюлолитических грибов (пр. *Trichoderma*, *Aspergillus* и др.). Полученные ферментоллизаты содержат значительное количество глюкозы, которая может быть сброжена в этанол.

Недостатки ферментативного гидролиза

- пока еще дороже химического,
- для проведения ферментативного гидролиза по разработанным на сегодня технологиям **необходимо очищенное сырье**, содержащее, в основном целлюлозу, свободное от гемицеллюлоз и лигнина (например, газетная бумага, рисовая и пшеничная солома); требуется **делигнификация**, однако эффективная промышленная технология делигнификации древесины пока еще не разработана. Кроме того, делигнифицированное сырье предпочтительнее использовать для производства бумаги, а не биоэтанола.

Комплексная переработка сырья.

Например, при переработке зерносырья наряду с этанолом из части сырья можно получать крахмал (цена крахмала выше, чем спирта), крахмальные и белковые продукты для пищевых целей, одновременно утилизировать жидкую углекислоту, получать упаренную или обогащенную микробным кормовым белком барду, другие кормопродукты. По оценкам, такая комплексная технология может повысить рентабельность производства более чем в 2 раза.

Более тщательное моделирование процессов и оптимизация условий брожения.

Биобутанол (н-бутанол)

Получают ацетоно-бутиловым брожением, осуществляемым бактериями *Clostridium acetobutylicum*.

Сырье: сахарный тростник, свекла, кукуруза, пшеница, рожь, маниок, картофель, растительные гидролизаты, отходы, такие как молочная сыворотка.

Доля н-бутанола в ацетон-бутанольной смеси – около 60%

Преимущества н-бутанола, как автомобильного топлива, по сравнению с этанолом:

- более высокое октановое число;
- более высокая энергия сгорания, близкая к таковой для бензина;
- может добавляться в более высоких концентрациях к бензину;
- обладает меньшей летучестью;
- смешивается с бензином и дизельным топливом в любых соотношениях;
- негигроскопичен, его смеси с бензином в присутствии воды в меньшей степени склонны к расслоению и поэтому для использования бутанол-бензиновых смесей не требуется переоснащения существующей сети хранилищ, установок для смешивания, транспортировки и автозаправочных станций.

Недостатки н-бутанола, как автомобильного топлива, по сравнению с этанолом:

- более сложная биотехнология получения биобутанола (требуются строго анаэробные и асептические условия, сложно осуществить более производительный непрерывный процесс культивирования);
- образуемый в ходе брожения н-бутанол уже в концентрации 1,5% подавляет жизнедеятельность бактерий и брожение, поэтому в процессе не используются среды с большим количеством сбраживаемых субстратов;
- выход из сырья ниже (15–20%, максимум 25% при потреблении глюкозы);
- выше затраты на отгонку;
- себестоимость н-бутанола существенно выше.

Как и при производстве этанола особой является **проблема утилизации барды**, остающейся после отгонки н-бутанола.

Пути совершенствования процесса и снижения себестоимости н-бутанола.

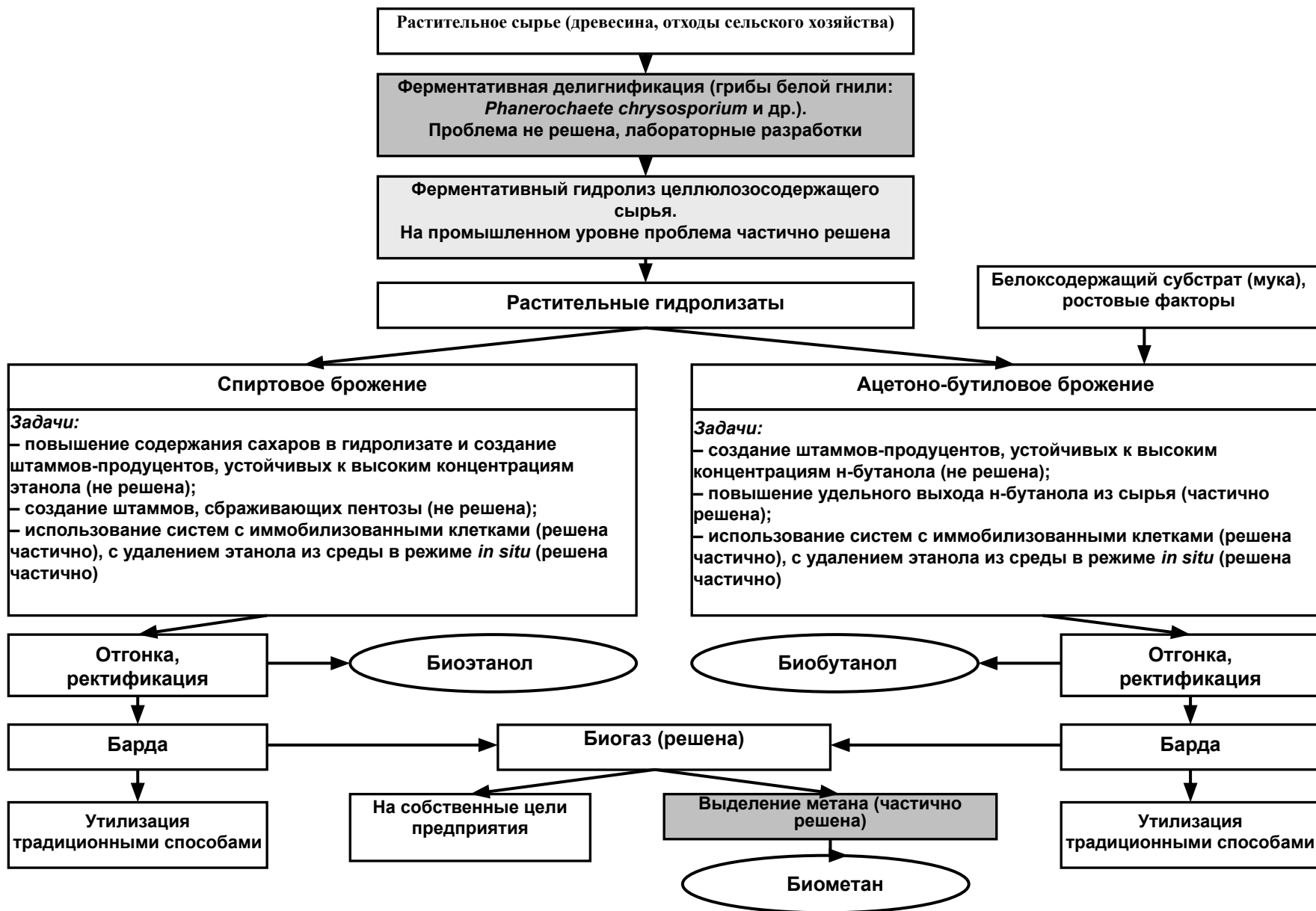
- частичная замена сырья на растительные гидролизаты;
- увеличение содержания н-бутанола в ферментационной среде;
- использование методов ферментации, повышающих степень конверсии субстрата в н-бутанол (за счет снижения доли ацетона и других побочных продуктов);
- повышение продуктивности процесса;
- создание штаммов, устойчивых к высоким концентрациям н-бутанола, в том числе штаммов с измененным жирнокислотным составом мембран;
- использование ферментативных процессов с одновременным извлечением н-бутанола из среды (первапорацией через селективную мембрану, экстракцией несмешивающимися растворителями и другими способами);
- применение высокотемпературных анаэробных процессов при участии бактерии *Clostridium thermocellum*, когда одновременно осуществляются и гидролиз субстрата, и ферментация;
- целенаправленное конструирование методами метаболической инженерии штаммов, образующих в качестве основного продукта только н-бутанол;
- реализация попутно получаемых продуктов: ацетона, кормовых дрожжей (при утилизации барды), водорода, углекислоты.

Использование биогаза для получения биометана.

Использование биогаза, как автомобильного топлива, возможно, но для этого необходимы рациональные технологии удаления из биогаза CO_2 и примесных газов, в частности, сероводорода.

Наиболее перспективным вариантом фракционирования биогаза на CH_4 и CO_2 считается мембранное сепарирование с использованием селективных газопроницаемых мембран и/или жидкостной экстракции.

Несмотря на дешевый источник происхождения (отходы), биогаз как ресурс для получения автомобильного биотоплива, пока еще не может конкурировать с природным газом.



Вариант высокотехнологичного экологически чистого предприятия по производству биотоплива.