

BIOETANOL – výroba a súvislosti

Ing. Julius Forsthoffer, PhD.

Združenie výrobcov liehu a liehovín na Slovensku.

Vyraz fosílna palivá používame na označenie všetkých typov uhlia, ropy a zemného plynu ako aj produktov vyrobených ich rafináciou či zušľachtovaním.

Ich objemy v zemskej kôre sa neobnovujú, sú limitované a posledné obdobie tieto zásoby výrazne znížilo najmä rozvojom spotreby energie a dopravy (bez ohľadu na nepresnosť v prieskume a bilancovaní zásob), tiež pokrok v technológii umožňujúci využívať aj iné a neštandardné suroviny, také, ktoré boli v minulosti nespracovateľné.

Palivá obnoviteľné

Tvorí skupina najrôznejších materiálov, ktoré sa v súčasnom prostredí obnovujú (biomasa, fytomasa, všetko z ríše rastlinnej aj živočíšnej a produkty i odpady ich spracovania). Všetky vznikajú ako priame a odvodené produkty fotosyntézy využívajúcej slnečnú energiu, avšak intenzita jej využitia je podmienená vlastnosťami príjemcov energie a geografickými podmienkami.

Fotosyntéza nielen akumuluje slnečnú energiu, formujúc zdroje výživy všetkých organizmov, ale zabezpečuje aj regeneráciu kyslíka do ovzdušia.

Stratégia motorových palív

Po výrobe energie z fosílnych palív je doprava technickými prostriedkami najväčším spotrebiteľom palív. Avšak motory na rozdiel od kotlov nie sú schopné využívať bežné palivá, z ktorých pri horení vzniká popol. Vyžadujú si zušľachtené palivá plynné či kvapalné, najmä uhl'ovodíky bez zlúčenín síry, alebo ich deriváty. A to je cesta k využívaniu biozložiek do motorových palív, ktorých typickými predstaviteľmi sú alkoholy (bioetanol, biometanol, biobutanol), étery (bimetyléter, etylterciálbutyléter) a estery vyšších mastných kyselín (FAME). Ich produkcia a teda aj používanie, závisí od lokálnych podmienok.

Bioprísady prinášajúce kyslík na zlepšenie spaľovania

Motory potrebujú bezpopolné ušľachtilé palivá špecifických vlastností podľa typu a konštrukcie. Podstata maximálneho uvoľnenia energie je v zabezpečení podmienok na dosiahnutie dokonalého zhorenia paliva. Na to je potrebný dostatok až prebytok kyslíka v spaľovacom priestore, ktorý možno saturovať kompresiou vzduchu (turbo-motory), alebo zapracovaním kyslíka do paliva (oxygenáty). A práve biozložky sú tie komponenty s obsahom kyslíka. V predaji sú už palivá E5, E10, E85, E95 (číslica vyznačuje percento bioetanolu v benzíne), ako aj benzín s prídavkom ETBE najviac do 15%.

Bioetanol

Je rozšírenou bioprísadou, ktorá sa vyrába fermentáciou cukorných roztokov. V svojej podstate je to spojovací most medzi alkochémiou a petrochémiou. Pre voľbu variantu výrobnéj technológie je vždy rozhodujúcou ekonómia výroby, ale rozhodujúcou položkou v kalkulácii je cena suroviny a energií. Najviac bio-etanolu sa vyrába v Brazílii a USA.

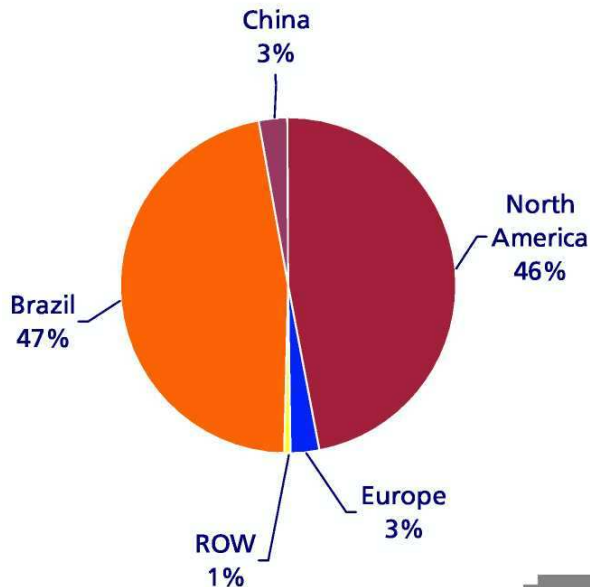
Výrobné technológie a ich závislosť od použitej suroviny

Nasledujúci text je venovaný opisu základných technologických variantov s podrobnejším porovnaním a vysvetlením ich výhod a nevýhod na báze surovín cukorných aj škrobnatých, s poukazom na lignocelulóзовú biomasu (fytomasa) a na rad úskalí ktoré sprevádzajú jej využitie, pretože využívanie obnoviteľných surovín v prvom rade stimuluje agrárnu produkciu v prospech ochrany životného prostredia, obecného zdravia i života na vidieku.

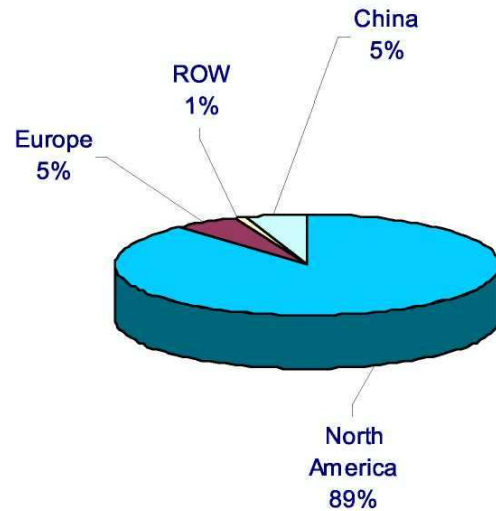
Svetovú situáciu vo výrobe bio-etanolu ukazuje nasledovný obrázok:

**% WORLD ETHANOL PRODUCTION
(FUEL GRADE)**

Total ~8.7 Billion Gallons



**% WORLD ETHANOL PRODUCTION
(FUEL GRADE excl. Brazil)**



Ťažiskové suroviny pre bioetanol

môžeme rozdeliť na sacharidické, škrobnaté a lignocelulóзовé:

Suroviny cukornaté tvoria ich všetky priame jednoduché cukry z cukrovky či cukrovej trstiny. Základom je disacharid sacharóza; jej rozkladom vznikajú monosacharidy glukóza a fruktóza (invertný cukor). Sú to najmä:

- šťava, získaná difúziou, alebo lisovaním
- medziprodukčné sirupy získané zahusťovaním šťavy,
- melasy získané po oddelení vykryštalizovaného cukru,
- surový cukor repný, alebo trstinový,
- zomletá cukrová repa, alebo čakanka

Vlastnosti surovín cukornatých (hodnotenie suroviny – podľa obsahu cukru)

Výhody cukrovky: typická okopanina, má vysokú účinnosť fotosyntézy, dobrú plošnú produktivitu, zavedenú technológiu pestovania a zberu, dobre zavedené priemyselné spracovanie.

Výhody cukrovín: sú priamo skvasovateľné, postačuje vhodné zriedenie, mechanická a mikrobiologická čistota.

Nevýhody cukrovky: nároky na pôdu, pestovanie je regionálne obmedzené, obmedzená skladovateľnosť buliev, vysoké náklady logistiky, vysoký obeh vody, nároky na zužitkovanie a zneškodňovanie odpadov,

Nevýhody cukrovín: v čistej forme vyžadujú priživovanie, odpady z výroby sú problémové najmä pri používaní melasy.

Suroviny škrobnaté tvoria ich hľuzy, alebo zrná obilnín a škrobnatých rastlín. Základom je škrob (polymér glukózy), ktorý je nerozpustný a treba ho vhodne upraviť (želírovať a scukriť). Sú to najmä:

- zemiaky, juka, casava, maniok

pšenica,
žito, tritikale, jačmeň,
kukurica,
proso, cirok, hrach

Vlastnosti surovín škrobnatých (hodnotenie suroviny – podľa obsahu škrobu):

Výhody zemiakov: typická okopanina, má dobrú účinnosť fotosyntézy, primeranú plošnú produktivitu, zavedenú technológiu pestovania a zberu,

Výhody zrnín: tvorba zrna s vysokým obsahom škrobu, majú dobrú plošnú produktivitu, zavedenú technológiu pestovania a zberu, primeranú rajonizáciu, dobrú skladovateľnosť, disponibilitu, logistiku, dobrú spracovateľnosť, menší obeh vody, užitočné odpady z výroby

Nevýhody zemiakov: nároky na pôdu, pestovanie je regionálne obmedzené, obmedzená skladovateľnosť hľúz, vysoké náklady logistiky, vysoká spotreba vody, nároky na zcukrovanie škrobu, zužitkovanie a zneškodňovanie odpadov,

Nevýhody zrnín: nároky na oddelenie neškrobových podielov a na želírovanie i scukrovanie škrobu.

Suroviny lignocelulóзовé tvoria ich všetky rastlinné materiály (biomasa – fytomasa), i materiály odpadové (drevina, papierovina). V týchto sú prítomné základné zložky:

hemicelulózy: tvoria ich lineárne a rozvetvené, nepravidelné polyméry zväčša pentózových cukrov, vo vode sú nerozpustné a bez depolymerizácie sú neskladateľné.

celulóza: tvoria ju lineárne, pravidelné polyméry hexózy glukózy, vo vode sú nerozpustné a bez depolymerizácie je neskladateľná.

lignín: tvoria ho rozvetvené polyméry heterocyklických organických zlúčenín, vo vode je nerozpustný a neskladateľný pred aj po depolymerizácii.

Pripomeňme si, že technologicky sú najzaujímavejšie cukornaté suroviny, pretože okrem zriadenia na vhodnú koncentráciu cukru nepotrebujú žiadne úpravy pred skvasovaním. Škrobnaté aj lignocelulóзовé suroviny treba najprv premeniť na skvasovateľné cukry a to je podstata technologických odlišností.

Ako hodnotiť výťažnosť liehu?

Obecne platná je rovnica, ktorú overil Gay-Lussac a podľa nej sa hodnotí bilancia pre biochemickú konverziu glukózy na etanol v teoretickej rovine a 100% výťažok (v praxi sa tento výťažok nikdy nedosiahne):

Pre cukor platí **100 kg glukózy** sa rozloží za vzniku = **51,0 kg** etanolu a 49 kg CO₂, teda pri prepočte na objem 51 kg (pri 15°C x 0,794) = **64,4 litrov** 100% etanolu.

Pre škrob platí **100 kg 100 % škrobu** = 111 kg glukózy a následne = **56,6 kg etanolu**
= **71,5 litrov** 100% etanolu.

V praxi sa vzhľadom na straty a na rozmnoženie mikroorganizmov (kvasiniek, či baktérií) sa aj zo škrobu vyrobí menej 100% liehu oproti 100% teoretickému výťažku; sú to významne menšie hodnoty a závisia od zariadení a systému práce v liehovare:

v najlepšom liehovare	67 lit t.j.	93,7 %
vo veľmi dobrom liehovare	64	89,8 %
v dobrom liehovare	62	86,7 %
v uspokojivom liehovare	60	83,9 %

Z toho je odvodené pravidlo suroviny: **nenakupujú sa tony zrna (pšenice, kukurice), ale tony škrobu v zrne; rovnako to platí pre tony cukru v repe či cukorných produktoch.**

Výroba bioetanolu

Výrobu charakterizuje:

Kapacita výrobnej jednotky / závodu,

Ceny základnej suroviny a spôsobom jej prípravy / predúpravy,

Špecifická rýchlosť fermentácie / kvasného procesu,

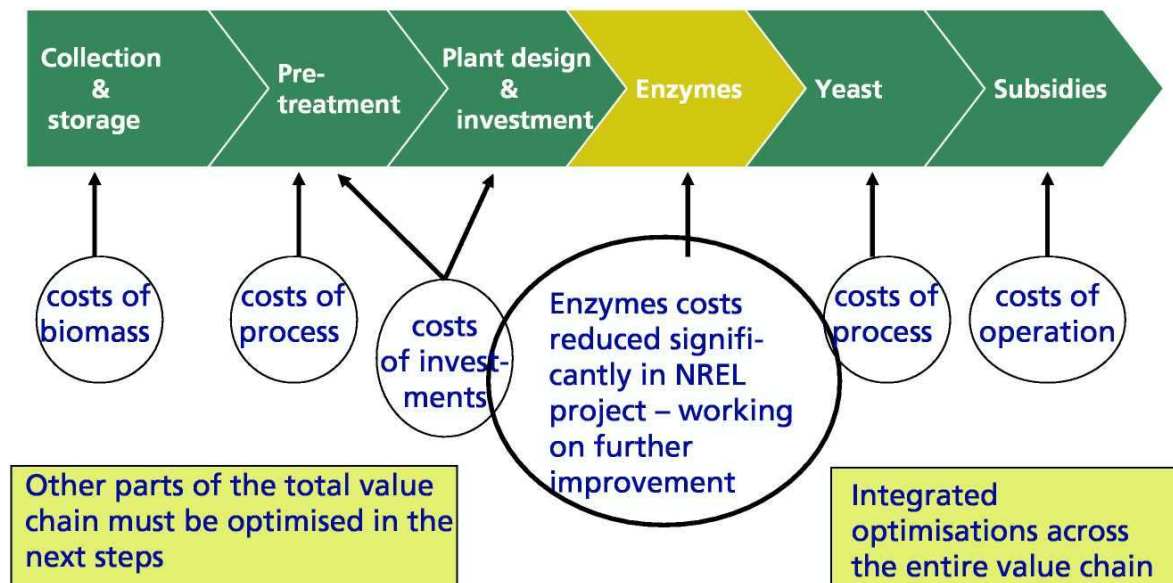
Celkový výťažok etanolu

Merná spotreba vody a energie (elektrina, teplo, chlad)

Forma a možnosť zužitkovať vedľajšie produkty a odpady

Ťažiskové náklady pre výrobu bioetanolu

Ukazuje ich obrázok so sledom nákladov, ktoré vyplývajú zo zvolenej suroviny a technológie:



Výrobné technológie a voľba technologického variantu

Existuje viac technologických variantov, podľa zvolenej suroviny, ktoré sa líšia predovšetkým prípravnými fázami pred fermentáciou a destiláciou.

Spracovanie cukorných surovín si vyžaduje zriedenie, prípadne oddelenie hrubých nečistôt a zohrev na zníženie nebezpečenstva infekcie neželanými mikroorganizmami.

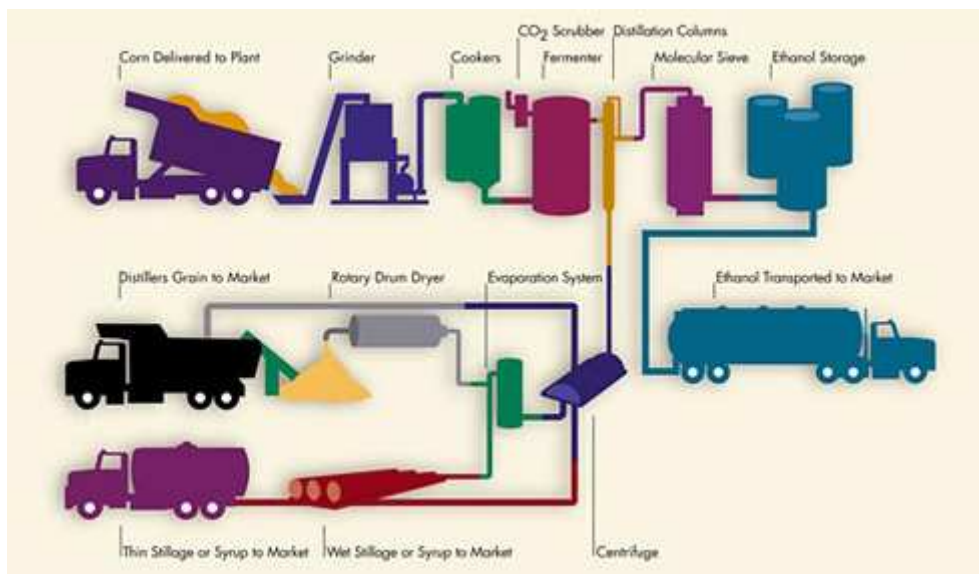
Spracovanie škrobnatých surovín si vyžaduje zložitejšiu prípravu, pretože zrno obsahuje okrem škrobu aj zložky necukorné aj bielkovinové. Dôležité je či ich oddelíme na začiatku za sucha, alebo prejdú celým procesom v mokrom stave, takže voľba technologického postupu je ľubovoľná, umožňuje rôzne kombinácie, ktoré sa odrážajú v spracovaní zrna, želírovaní a scukrení škrobu, vo fermentácii, destilácii aj spracovaní výpalkov. Pre každý variant ale platí skúsenosť, že zjednodušené operácie na začiatku procesu prinášajú zložitejšie operácie, na jeho konci.

Variant A. -suchý- spracovanie zrnín šrotovaním

Je to najjednoduchší postup, ale vnáša do procesu

- a) necukornú sušinu (nárok 4kg vody /1kg otrúb na rozsuspendovanie do záparty)
- b) bielkoviny (termokoagulácia)
- c) vytvára suspenzné médium s necukornými zložkami
- d) suspenzia prechádza celým procesom scukrenia, kvasenia a destilácie
- e) finálne výpalky treba separovať a odvodňovať

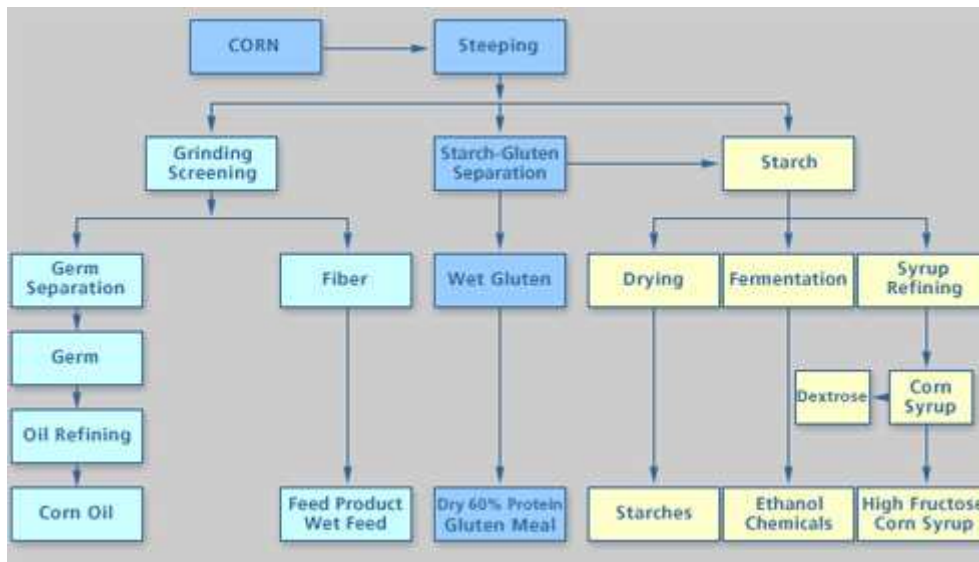
V tomto variante môže byť použitá technológia scukrenia „za horúca“, alebo „za chladu“, ktorá sa prejaví rozdielom v spotrebe / úspore tepla a chladiacej vody.



Variant B. -mokrý- spracovanie zrnín vypieraním z múky po suchom oddelení otrúb

Je to postup zložitejší, ale zabezpečuje

- a) oddelenie suchých otrúb (znižuje spotrebu vody a umožňuje ich samostatné využitie)
- b) oddelenie bielkovín (samostatné zžitkovanie)
- c) škrobové mlieko na želírovanie a scukrenie bez suspendovaných necukrov
- d) finálne výpalky možno recyklovať bez separácie



Želírovanie a scukrovanie: za horúca, za studena.

Voľba procesu je podmienená dostupnosťou a cenou enzýmov určených pre špeciálne technologické podmienky aplikovateľných voľne bez možnosti regenerácie, alebo upútaných s možnosťou opakovaného nasadenia.

Po suchej úprave zrnín:

- príprava suspenzie šrotu a jej zahriatie,
- stekutenie škrobu voľnou alfa-amylázou
- scukrenie škrobu voľnou glukoamylázou

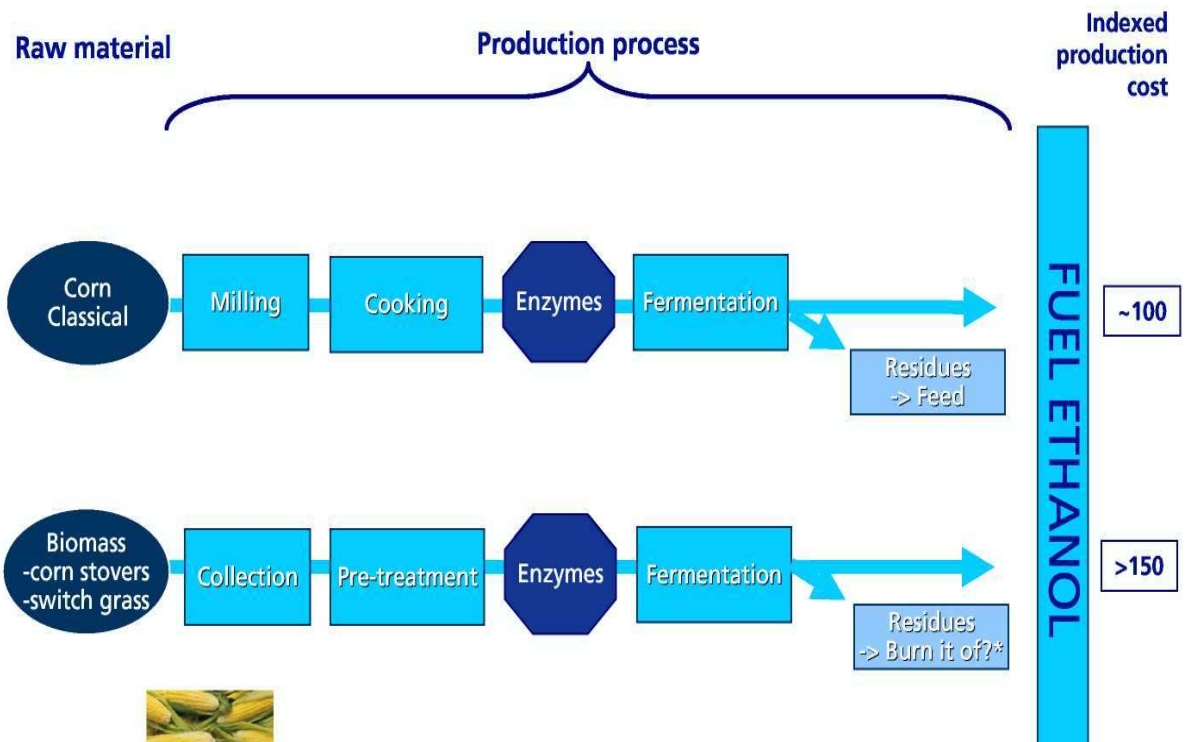
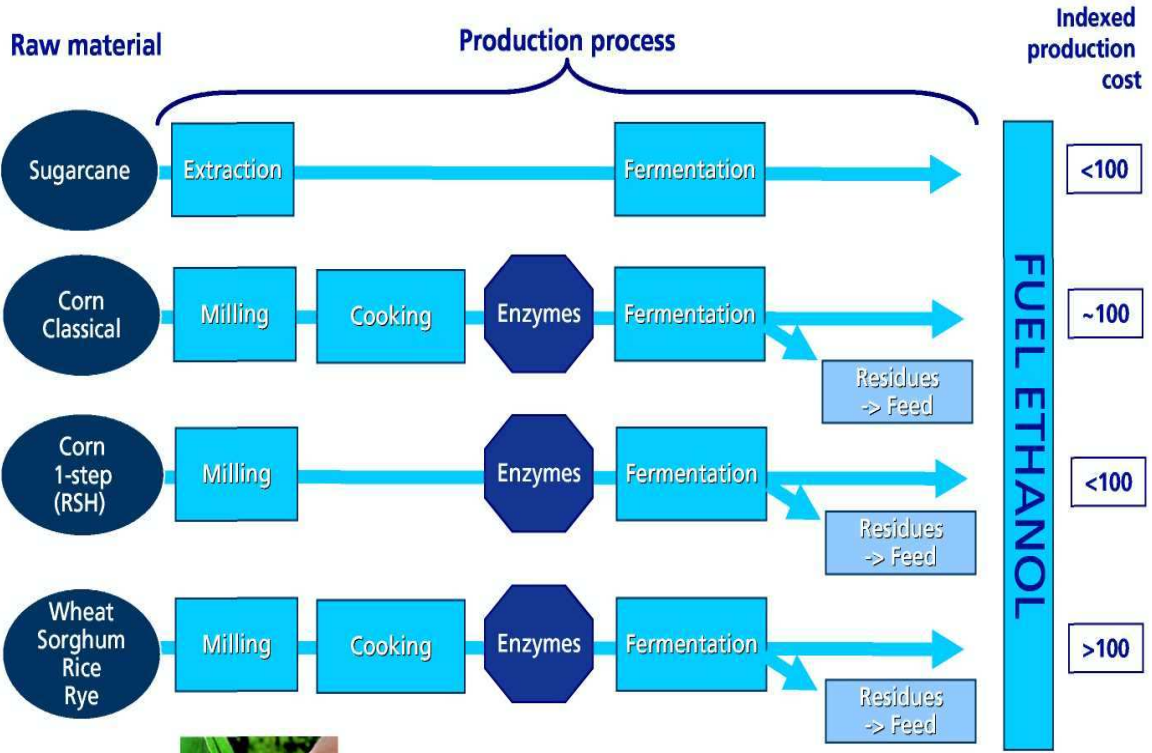
Po mokrej úprave zrnín:

- príprava suspenzie škrobu a jej zahriatie,
- stekutenie škrobu voľnou alfa-amylázou
- scukrenie škrobu upútanou glukoamylázou

Nasledujúce dva obrázky, prevzaté z firemnej literatúry spoločnosti Novozymes (ktorá je dodavateľom enzýmov pre výrobu liehu) nám ukazujú rámcový vzťah medzi jednotlivými technologickými variantmi a výrobnými nákladmi.

Na prvom obrázku vidieť najnižšie náklady pre cukorné suroviny pretože nepotrebujú enzýmy a rozdielnosť nákladov pre „horúce“ (corn clasic) a „chladné“ (corn 1-step) želírovanie a scukrovanie škrobnatých surovín s tým, že kukurica má medzi zrnami privilegované postavenie aj voči pšenici (vyšší obsah škrobu, kukuričný glutén nemá lepive vlastnosti ako pšeničný lepok).

Na druhom obrázku je povšimnutia hodné porovnanie nákladov medzi spracovaním škrobnatých a lignocelulóзовých surovín.



Skvasovanie cukorných roztokov: voľnými, alebo upútanými mikroorganizmami

- Kvasinkami: voľné bunky, 36-48 hodín, suspenzné kvasné médium
pri kvasení vzniká CO₂ a príbúdlna
- Baktériami: upútané bunky, 6-8 hodín, bezsuspenzné kvasné médium
pri kvasení vzniká CO₂ nie príbúdlna

Destilácia, rektifikácia a odvodnenie liehu

Tento proces je identický pre všetky technologické varianty; zariadenia sú riešené na základe poznatkov chemického inžinierstva s cieľom minimalizovať spotrebu energií a chladu pri dodržaní požadovaných parametrov čistoty produkovaného liehu.

Spracovanie výpalkov

- Bezsuspenzné výpalky, relatívne čisté, sa recyklujú do vypierania škrobu
- Suspenzné výpalky sa separujú a získané podiely zužitkujú samostatne:

Hustý podiel (vláknina, vyvarené bunky) možno využiť na kŕmenie, na spálenie, na výrobu kompostu a hnojenie

Riedky podiel (rozpuštné neskvasiteľné zložky, peptidy, kyseliny) možno využiť na výrobu bioplynu, na kŕmenie (po zahustení na koncentrát), alebo na zúrodňovanie kontaminovaných a jalových terénov.

Záver:

Výroba etanolu je automatizovaná a sama netvorí veľký počet pracovných miest. Dáva ale veľa príležitostí pre vidiek, tiež pre priemysel a služby podporou tvorby nových pracovných miest pre mužov aj pre ženy a je schopná využívať viacdruhovú surovinovú základňu. Je charakteristická aj tým, že umožňuje účinné využívanie kogenerácie energií tým, že spotrebúva nielen elektrinu a teplo, ale aj chlad vyrobený z nízkopotenciálneho tepla pre dosiahnutie výrazných úspor v chladení a obehu vody.

Napriek tomu, že

- ukazuje sa prechodný nedostatok primárnych surovín potrebných na výrobu bioetanolu a sú nejasné cenové relácie

- je nedostatok závodov na výrobu etanolu

- nové liehovary sú založené na konzervatívnej technológii

- chýba skutočný záujem pridávať biopalivá do motorových palív

budú pre ďalší rozvoj výroby etanolu rozhodujúce

tri najdôležitejšie faktory slovenskej národnej ekonomie biopalív

- Princíp výroby bio-palív pri najnižšej cene široko využiteľných vstupných surovín s najvyššou produktivitou a najnižšími výrobnými nákladmi
- Redistribúcia výrobných nákladov v rade surovina-výroba-použitie
- Uznanie etanolu za biogénnu látku a za významný zdroj energie (obnoviteľné palivo)

