

**Львівський національний університет ветеринарної медицини
та біотехнологій імені С.З. Гжицького**

Факультет харчових технологій та біотехнологій

Кафедра біотехнології та радіології

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня магістра

**на тему: «Біотехнологія одержання біоетанолу та його
ефективність використання як моторного палива »**

Виконав: студент 2_курсу,
групи 1, спеціальності
162 «Біотехнології та біоінженерія»
Сенчук Н.В.

Керівник: д. б. наук, с.н.с., доцентка
кафедри біотехнології та радіології
Штапенко О. В.

Рецензент: к.с.-г. наук, доцент кафедри
екології Кропивка С. Й.

Робота заслухана на засіданні кафедри біотехнології та радіології і
рекомендована до захисту в ЕК, протокол № __ від _____ 2023 р.

Завідувач кафедри біотехнології та радіології,
професор, доктор с.-г. наук

Буцяк В.І.

Львів – 2023

ЗМІСТ

	стор.
АНОТАЦІЯ.....	4
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	8
ВСТУП.....	9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	13
1.1. Технології виробництва біоетанолу	14
1.2. Сучасний стан та динаміка виробництва біоетанолу в Україні та світі.....	17
1.3. Методи отримання біоетанолу	21
1.4. Аналіз доступності та потенціалу різних видів сировини для виробництва біоетанолу	27
1.5. Використання лігніноцелюлозної сировини для виробництва біоетанолу	33
1.6. Використання біоетанолу як моторного палива.....	38
РОЗДІЛ 2. УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	43
2.1. Характеристика вихідної сировини... ..	43
2.2. Методи досліджень	43
2.2.1 Метод лужної низькотемпературної делігніфікації рослинної сировини.....	44
2.2.2. Окисно-органосольвентне варіння в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт»	44
2.3. Дослідження варильних розчинів	45
2.4. Методи визначення волокнистого залишку.....	46
2.4.1 Оцінка сорбційної здатності твердого залишку	46
2.5. Оцінка ефективності делігніфікації процесу	47
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	48
3.1. Вплив лужної екстракції на делігніфікацію рослинної сировини	48

3.2. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної та ріпакової соломи окисно-органосольвентним способом.....	50
3.3. Дослідження відпрацьованих розчинів.....	54
ВИСНОВКИ.....	57
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	58

АНОТАЦІЯ

Робота написана на 57 сторінках комп'ютерного тексту. Складається із переліку умовних позначень, символів, одиниць, скорочень і термінів, вступу, трьох розділів, висновків та списку використаної літератури. Містить 20 рисунків, 4 таблиці, 69 джерел використаної літератури.

Ключові слова: біоетанол, пшенична солома, стебла ріпака, делігніфікація, пероксооцтова кислота, етиловий спирт, залишковий лігнін, целюлоза, температура, вихід.

Актуальність теми. Питання енергетичної безпеки та незалежності України є одним з найважливіших завдань сьогодення. Біоетанол має ключове стратегічне значення в кількох аспектах, що визначають його важливість.

Біоетанол дозволяє світові диверсифікувати джерела енергії, зменшуючи залежність від нестійких та обмежених запасів нафти та природного газу. Це стратегічно важливо для забезпечення сталості енергетичного сектору та зменшення геополітичних ризиків. Біоетанол, вироблений з рослинної біомаси, викидає менше парникових газів порівняно з традиційними видами пального, що сприяє боротьбі з глобальним потеплінням та зменшенню забруднення атмосфери. Виробництво біоетанолу використовує сільськогосподарські культури, такі як кукурудза або цукрову тростину, що сприяє розвитку сільського господарства та створює додаткові робочі місця в сільських регіонах [15].

Біоетанол є одним із резервів для забезпечення енергетичної безпеки, особливо у країнах, які мають обмежені власні природні ресурси. Використання внутрішніх джерел для виробництва біоетанолу дозволяє зменшити залежність від імпорتنих джерел енергії [7]. Біоетанол виготовляється з відновлюваних ресурсів, що зменшує використання невідновлюваних ресурсів та сприяє сталому використанню природних надр [5].

Виробництво біоетанолу також сприяє розвитку інноваційних технологій використання біомаси та конверсії відходів, що має важливе значення для подальшого розвитку виробництва та використання відновлюваних енергетичних джерел [3]. Таким чином, біоетанол визначається не лише як альтернативне паливо, але і як ключовий елемент стратегії для сталого розвитку, зменшення залежності від викопних джерел та забезпечення енергетичної стійкості світу [33].

З огляду на значний аграрний потенціал та перевищення внутрішніх потреб у забезпеченні зерновими та олійними культурами, Україна має великі перспективи вироблення та експорту альтернативних видів палива [17]. Переорієнтація на альтернативні поновлювальні джерела енергії також дозволяє покращити екологічну складову, утилізуючи відходи аграрних, промислових та харчових виробництв, зменшуючи викиди шкідливих речовин у довкілля. Одним з перспективних напрямків є орієнтація на виробництво біоетанолу другого покоління (целюлозний етанол). Наявні значні сировинні джерела, як сільськогосподарські відходи, деревна сировина, менш цінні аграрні культури, відкривають можливості для розвитку біопалива 2-го покоління [51, 59]. Аналіз динаміки світового виробництва біопалива 2-го покоління вказує на перспективність розвитку біоетанольної промисловості. Ефективність виробництва біоетанолу залежить від технології переробки сировини, обґрунтованому використанню інноваційного обладнання, розвиток інфраструктури, а також комплексному використанню отриманих продуктів переробки. Технології виробництва біоетанолу другого покоління має визначальне значення у промисловому виробництві. Тому розробка або вдосконалення способів гідролізу вихідної сировини, методів мікробіологічного синтезу та очистки дозволить збільшити вихід та якість готового продукту, знизити собівартість біоетанолу та підвищити його конкурентоспроможність на ринку енергетичних ресурсів.

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала в аналізі технологій одержання біоетанолу та виокремити екологічно чистих способів одержання альтернативного палива для одержання біоетанолу.

Для досягнення поставленої мети сформульовано наступні завдання:

- проаналізувати різні технології виробництва біоетанолу, дати оцінку різним джерелам сировини та їх регіональну доступність;
- порівняти спосіб низькотемпературної делігніфікації рослинної сировини окисно-органосольвентним варінням у системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт» та метод лужної делігніфікації пшеничної та ріпакової соломи;
- дослідити вплив тривалості технологічного процесу окисно-органосольвентного варіння пшеничної та ріпакової соломи на показники якості волокнистих напівфабрикатів;
- вивчити залежність витрат луку на показники делігніфікації за використання лужної екстракції стебел пшеничної та ріпакової соломи.

Об'єкт дослідження. Процеси одержання целюлози із пшеничної та ріпакової соломи.

Предмет дослідження. Технологічні параметри делігніфікації солом'яної целюлози лужним гідролізом та способом окисно-органосольвентної способом.

Методи дослідження. Визначення хімічного складу рослинної сировини, показників якості пшеничної та ріпакової соломи, біохімічні (кількісний та якісний аналіз).

Наукова новизна одержаних результатів. Показано можливість використання способу низькотемпературної делігніфікації рослинної сировини для одержання біоетанолу другого покоління. Визначено оптимальну тривалість процесу та встановлено залежності між концентрацією пероксооцтової кислоти та ефективністю делігніфікації. Запропоновано використати лужний гідроліз для попередньої обробки целюлозовмісної

сировини та підібрано оптимальні концентрації компонентів реакційного розчину (спирту, лугу). концентрація

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи вказують на доцільність використання низькотемпературних способів делігніфікації рослинних відходів для отримання біоетанолу. Запропоновано використовувати екологічно чисту технологію низькотемпературного окисно-органосольвентної способу делігніфікації недеревної сировини, що дозволяє зменшити використання деревини та сільськогосподарських культур, знизити енергетичні витрати на обробку рослинної сировини, використовуючи подріблення сировини до розмірів 5 мм до стадії варіння, обмежити тривалість варіння, опираючись на якість отриманих волокнистих напівфабрикатів та економічну доцільність процесу.

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

Абс. сух. сировина – абсолютно-суха сировина;

АДЕ – альтернативні джерела енергії;

БМ – біомаса;

ВДЕ – відновлювальні джерела енергії;

ВНФ – волокнистий напівфабрикат;

СД – ступінь делігніфкації;

ЄС – Європейський Союз

СЖВ – смоли, жири, воски

Сл – селективність

ВСТУП

Біоетанол — це вид відновлювального палива, отриманого з біологічних джерел, таких як цукрові буряки, цукрова тростина, кукурудза чи біомаса. Він використовується як альтернатива бензину, що дозволяє зменшити залежність від нафтових ресурсів.

Біоетанол важливий для зменшення викидів парникових газів, оскільки його згоряння видає менше вуглекислого газу, ніж традиційні види палива. Використання біоетанолу сприяє зменшенню парникового ефекту та загальній екологічній стійкості [40].

Біоетанол, одержаний з рослинної сировини, на сьогоднішній день є ключовим компонентом світової стратегії в сфері виробництва енергії. Біоетанол, завдяки своїм унікальним хімічним властивостям, став не лише альтернативою традиційним нафтовим продуктам, а й важливим інструментом для забезпечення енергетичної безпеки та зниження впливу на довкілля.

Біоетанол здатний вирішувати дві важливі проблеми сучасного світу – залежність від обмежених природних ресурсів та погіршення екологічної ситуації. Він виробляється з різноманітної біологічної сировини, від цукрових культур до деревної біомаси, забезпечуючи сталість та мінімізацію деградації природних ресурсів.

Збільшення виробництва біоетанолу має потенціал диверсифікації глобальних ресурсів енергії, зменшуючи залежність від вуглеводнів та створюючи можливості для нових напрямків розвитку відновлювальної енергетики [44]. Також важливим аспектом є географічна рівномірність джерел біопалива, що зменшує ризики для енергетичної безпеки та забезпечує доступність біопалива в різних частинах світу.

Біоетанол є стратегічно важливим ресурсом для сучасного енергетичного порядку. Відмінні технічні характеристики цього біопалива дозволяють

ефективно замінювати традиційні нафтові види палива, сприяючи декарбонізації економіки та зменшенню викидів парникових газів.

Виробництво біоетанолу, розглядане як стратегічний рушій енергетичних змін, має важливе геополітичне значення. Забезпечення сталості та рівномірного розподілу біопаливних ресурсів стає запорукою енергетичної безпеки та зменшення геополітичних ризиків, пов'язаних із залежністю від обмежених регіональних енергетичних джерел.

Збільшення виробництва біоетанолу покладає основи для розвитку нових напрямків енергетичної стратегії, відкриваючи можливості для інновацій, технологічного розвитку та створення стійкого енергетичного майбутнього [43].

Міжнародний досвід показує, що майбутнє розширеного виробництва біоетанолу базуватиметься на використанні матеріалів, що містять лігнін і целюлозу, оскільки вони мають ряд значних переваг. По-перше, ці джерела біопалива розподілені більш рівномірно географічно, ніж родовища нафти та газу, що робить біоносії більш доступними в усіх країнах і забезпечує постійність та сталість поставок. По-друге, використання лігноцелюлозної сировини дозволяє уникнути можливих конфліктів за земельні ресурси між виробництвом харчових продуктів і кормів, та виробництвом енергетичної сировини [47]. Ця сировина є економічнішою у порівнянні зі звичайними кормами і може бути вироблена з низькими витратами добрив, пестицидів та енергії. По-третє, біопаливо з лігніну сприяє зменшенню викидів газів, що має важливе значення для підтримання чистоти навколишнього середовища та запобігання глобальним змінам клімату [56]. По-четверте, розвиток виробництва біопалива сприятиме створенню додаткових робочих місць в сільських районах.

Сучасні виклики, пов'язані з енергетичною безпекою та забрудненням навколишнього середовища, ставлять під сумнів життєздатність традиційних джерел енергії. У цьому контексті, виробництво біоетанолу з матеріалів, що

містять лігнін і целюлозу, набуває великого значення, обіцяючи ряд переваг у плані сталості, відновлюваності та екологічної безпеки.

Лігнін та целюлоза є ключовими складовими частинами клітинних стінок багатьох рослин, і використання цих матеріалів в процесі виробництва біоетанолу може бути важливим кроком у напрямку сталого та високоефективного використання біологічних ресурсів. Враховуючи високу розповсюдженість цих матеріалів у рослинному царстві, такий підхід дозволяє забезпечити стабільні джерела сировини для виробництва біоетанолу на різних географічних територіях.

Однією з перспектив є пошук та застосування ефективних технологій для розщеплення лігніну та целюлози. Розвиток каталітичних методів та використання високопродуктивних біологічних процесів може значно підвищити вихід біоетанолу [54], забезпечуючи при цьому енергоефективний та екологічно чистий процес виробництва. Подальше вивчення та впровадження нових джерел сировини, що містять лігнін і целюлозу, може збільшити стабільність виробництва та знизити вплив коливань ринкових умов на галузь. Аграрні залишки, лісові відходи та інші відновлювані джерела можуть доповнити традиційну сировину.

За останні роки спостерігається значний розвиток технологій виробництва біоетанолу, що дозволяє підвищувати ефективність та конкурентоспроможність цього виду палива [64]. Для України, яка завжди прагне забезпечити свою енергетичну незалежність, біоетанол стає важливим інструментом [59]. Відсутність геополітичних ризиків у сфері постачання біоетанолу робить його стратегічно важливим для національної економіки.

Виробництво біоетанолу базується на використанні сільськогосподарських культур, що стимулює розвиток сільського господарства та створює нові робочі місця. Україна, багата в родючих ґрунтах, може використовувати свій аграрний потенціал для вирощування сировини для біоетанолу.

Отже, біоетанол визначається не лише як джерело енергії, але й як стратегічний інструмент для забезпечення сталого розвитку та забезпечення енергетичної безпеки світу. Україна, розвиваючи свій потенціал у виробництві біоетанолу, може не лише забезпечити власну енергетичну незалежність, але й внести вагомий внесок у глобальні зусилля з боротьби з кліматичними змінами та забрудненням навколишнього середовища.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Біоетанол – етиловий спирт (C_2H_5OH), отриманий у результаті складного біохімічного процесу, в основі якого лежить перетворення біомаси рослинного походження у високоефективне паливо [10, 62]. Цей процес визначається комплексною біохімією, включаючи розкладання целюлози та геміцелюлози, що містяться в різних структурах рослин, і здійснюється за участю ряду ферментів.

Визначальним етапом виробництва біоетанолу є гідроліз, в результаті якого полімерні структури целюлози та геміцелюлози перетворюються на вуглеводневі молекули, зокрема глюкозу. Після цього на етапі ферментації, під дією дріжджів чи бактерій, глюкоза перетворюється в етанол та вуглекислоту.

Зрештою, біоетанол виходить у вигляді чистого, відновлюваного палива, готового внести свій вагомий внесок у галузь енергетики та зменшити нашу залежність від традиційних джерел енергії [61]. Такий процес виробництва біоетанолу є не лише важливим з погляду покращення екологічної стійкості, але і є важливим кроком у напрямку створення енергетично незалежного та сталого майбутнього.

З економічного погляду однією з найвагоміших переваг етанолу є його висока енергетична продуктивність. Додавання 2-3% етанолу до змішаного з бензином палива фактично сприяє зниженню вартості останнього. Це особливо актуально у зв'язку із зростанням цін на нафту, що знову піднімає питання щодо виробництва етанолу в Україні.

Виготовлення етанолу базується на використанні різних сировинних матеріалів, таких як деревина, цукрова тростина, меляса, кукурудза, ячмінь, багас та інші продукти сільськогосподарського комплексу.

1.1. Технологія виробництва біоетанолу

Виробництво біоетанолу включає кілька технологічних етапів, які залежать від вибраної сировини [55]. Однак, базові технології виробництва біоетанолу складаються з наступних етапів:

Вибір сировини. Сировиною для виробництва біоетанолу найчастіше використовують: пшеницю, жито, кукурудзу, цукрову тростину, коренеплоди, бурякову мелясу, відходи деревини, соломі, багас, молочну сироватку, гранули та інше.

Біоетанол поділяють на **продукт першого покоління**, який виготовляють з продовольчих культур (зернові культури, бурякова меляса, цукрова тростина). Вуглеводова сировина (цукор або крохмаль), яка є основою сировини, перетворюється на етанол за шляхом дріжджового бродіння [52].

Біопаливо другого покоління виробляють з нехарчових культур, лігноцелюлозної сировини – відходів деревообробної та целюлозно-паперової промисловості, аграрного та лісового виробництва (солома, гілки, кора дерев, деревна тирса, макуха, багаторічні трави). До переваг біопалива другого покоління відноситься:

- ✓ різноманітність біомаси для придатної виробництва;
- ✓ висока ефективність виробництва (на 30-40% вища)
- ✓ значне скорочення викидів парникових газів за використання біопалива другого покоління – до 90% порівняно з біопаливом першого покоління – 50%. До недоліків біопалива належить недосконалість технології отримання, висока собівартість, економічна ефективність великих виробництв.

Біопаливо третього покоління отримують з водоростей. Мікродорості вважаються перспективною альтернативою, оскільки володіють високим потенціалом росту, не потребують придатних земельних угідь, містять ліпідну олію, яка дає більший вихід палива порівняно з іншими

видами сировини. Таке пальне розкладається швидше, ніж інші види біопалива, має підвищену в'язкість за низьких температур.

Подрібнення сировини та попередня обробка (екстракція або гідроліз). Сировину переробляють шляхом екстракції цукру (для цукровмісної сировини) або гідролізом (оцукрювання для крохмалевмісної та целюлозовмісної сировини) з метою отримання моноцукрів, які придатні для подальшого зброджування мікроорганізмами (Рис.1.1).

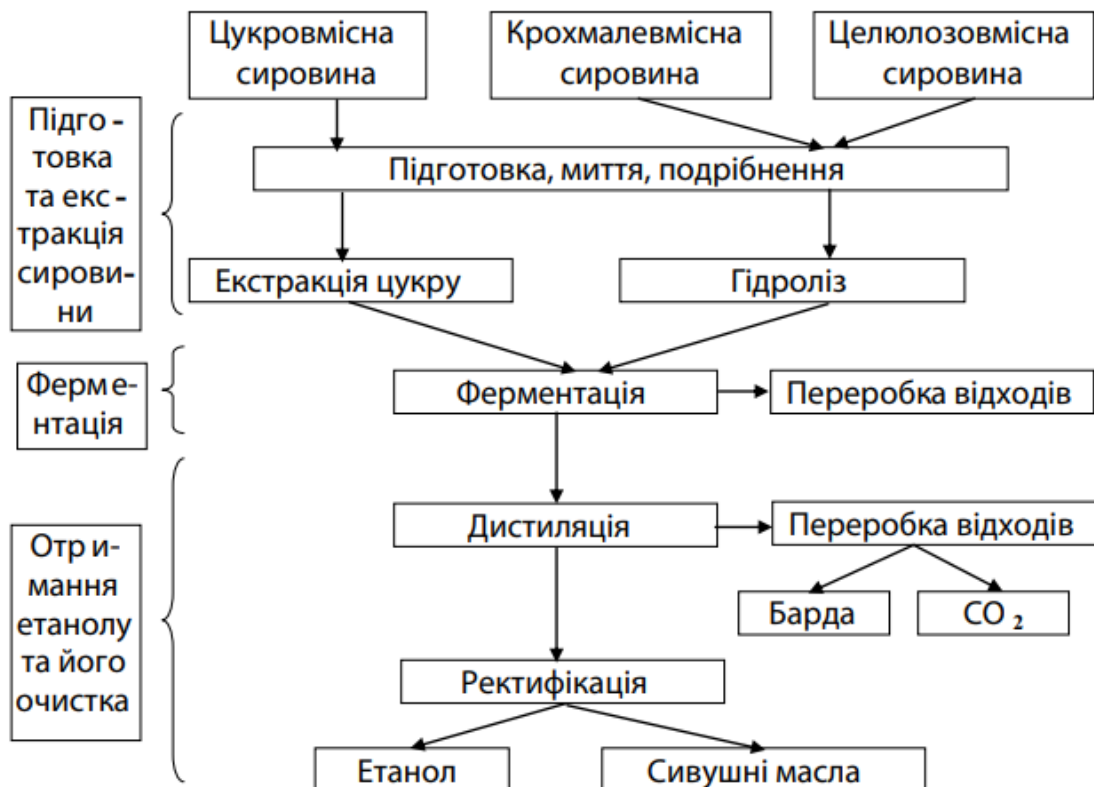


Рис. 1.1. Схема виробництва етанолу [25].

Ферментація (зброджування) - процес конвертації цукрів за допомогою спеціальних мікроорганізмів до етанолу та вуглекислоту.

Дистиляція: Після завершення ферментації бродильний продукт переганяють для вилучення етанолу з леткими речовинами (отримують спирт-сирець).

Очищення (ректифікація). Додаткове очищення спирту-сирцю від залишкових домішок багатократним випарювання етанолу і конденсацією парів з отриманням спирту-ректифікату.

Дегідратація - отримання абсолютного (англ. absolute) або абсолютного анігдрогенного (англ. anhydrous) етанолу, шляхом вилучення води з розчину етанолу.

Додавання денатурантів. Для уникнення споживання етанолу призначеного для технічних або промислових цілей, додають денатуранти (речовини, які роблять етанол непридатним для споживання).

Зберігання та транспортування. Біоетанол зберігається та транспортується у спеціальних контейнерах. Загальна схема отримання біоетанолу представлена на рис. 1.2.

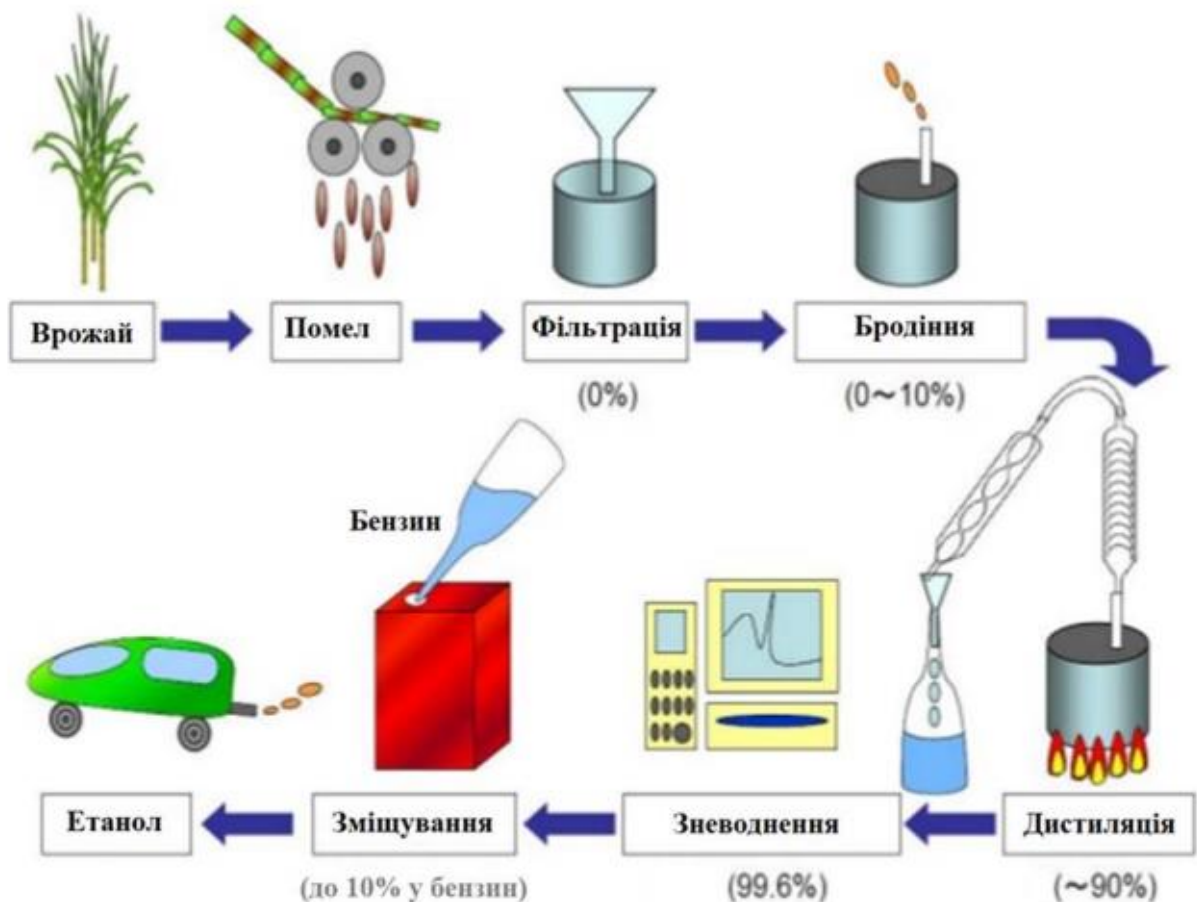
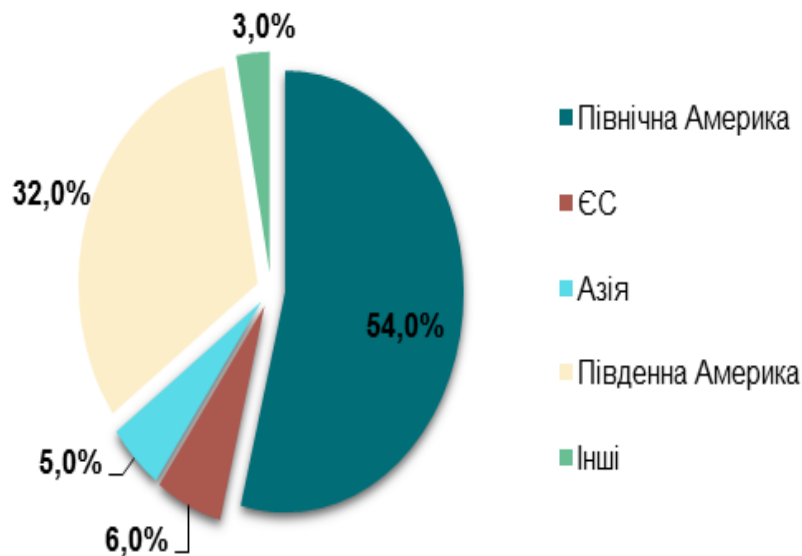


Рис. 1.2. Загальний процес виробництва біоетанолу [4]

Технології виробництва постійно вдосконалюються для поліпшення ефективності та зменшення впливу на навколишнє середовище.

1.2. Сучасний стан та динаміка виробництва біоетанолу в Україні та світі

Аналіз ринку біоетанолу згідно даних компанії Pro-Consulting показав, що найбільшими світовими лідерами його виробниками залишаються США (основна сировина – зерна кукурудзи) та Бразилія (сировина - цукрова тростина) (Рис.1.3.). За даними 2020 р. сегмент їх виробництва становить 54% та 32% від світового ринку [9, 11]. Значну частку ринку також займають Китай, Індія та Канада. Їх частка виробництва етанолу становить 3%, 2% та 2%, відповідно.



Джерело: Inter-American Institute For Cooperation On Agriculture (IICA), оцінка Pro-Consulting

Рис. 1.3. Розподіл світового ринку біоетанолу за регіонами світу у 2020 році, виробництво, %

Щодо європейського ринку, то найбільшими виробниками в ЄС є Франція, Німеччина та Угорщина [8, 12]. Загалом, Європейський Союз займає третє місце по виробництву етанолу в світі. Його виробництво складає понад 5 млрд. л біоетанолу на рік, хоча встановлені потужності дозволяють вдвічі збільшити обсяг виробництва (Рис. 1.4.).

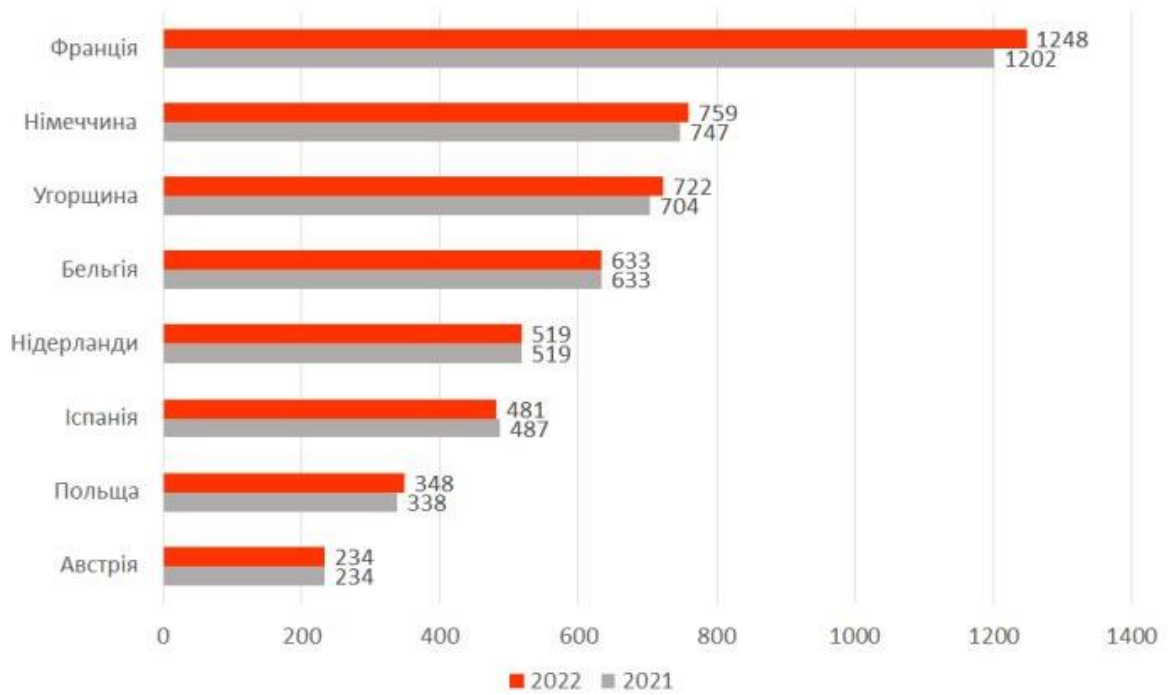


Рис. 1.4. Основні виробники біоетанолу у Європі, млрд. л на рік

Основною сировиною, яка використовується для виробництва біоетанолу у світі є кукурудза, зернові, цукрова тростина (Рис.1.5). На біопаливо першого покоління припадає більше 90% виробництва біоетанолу у світі. За прогнозами така тенденція буде зберігатися до 2030 року [13]. У Європі близько 50% загального обсягу біопалива припадає на використання зерна кукурудзи та 18,5% - на пшеницю. Частка передового біоетанолу (з лігноцелюлозної та подібних видів сировини) становить лише біля 8%.



Рис. 1.5. Структура сировини для виробництва біоетанолу в Європі

У ЄС виробляють біоетанол першого покоління на 55 підприємствах і лише 4 заводи одержують біоетанол з лігноцелюлозної сировини. Їх продуктивність складала 400 млн л нв рік та 70 млн.л, відповідно. У 2022 році завантаження цих виробництв становило 83 % та 52 %, відповідно.

В Україні станом на 2022 рік виробництво біоетанолу становило 381 тис. тонн на рік. В Україні функціонують 22 невеликі біоетанолові агропідприємства, які можуть виробляти близько 500 млн. л на рік. Однак, тільки половина з них працює на повну потужність. Згідно з опитуванням Української асоціації виробників біоетанолу у 2019-му році виробництво біопалива становило близько 80 тис. т, у 2020 — 73 тис. т, у 2021 — 77 тис. т. Нинішня ситуація у державі внесла певні корективи і в цій галузі. Так, 2022 рік показав, що в Україні формується ефективна індустрія виробництва біопалива як основа енергонезалежності держави [16, 43]. Блокада українських портів і проблеми з експортом зерна сприяла переорієнтації на переробку аграрної продукції всередині держави. Одним з напрямків є виробництво біоетанолу з зерна. Так, у 2022-2023 рр. розпочато проектування щонайменше чотирьох

заводів з переробки агросировини задля отримання паливного біоетанолу у різних регіонах України.

Україна має великий потенціал сировини, яка придатна для виробництва біопалива [45]. Зокрема, зернові культури, коренеплоди, спеціальні технічні культури, відходи сільського господарства (солома, качани кукурудзи), тверді побутові відходи та відходи деревини (Рис.1.6.). Тому перспективи України крім забезпечення внутрішнього ринку, також поширюються на експорт біопалива до ЄС. До військової агресії загальна безмитна квота на експорт біоетанолу до ЄС для України становила 100 тис. тонн. Однак експорт до 2022 року становив близько 60 тис. тонн. За оцінками 2021 року виробництво біоетанолу складало 0,86 млн. т н. е. на рік, а прогнозовані розрахунки на той період показували можливість до 2050 року збільшити виробництво до 1,29 млн. т н. е.



Рис. 1.6. Прогностичний сценарій розвитку виробництва рідких моторних біопалив в Україні до 2050 року, тис. т н. е.

Використання біоетанолу для власних потреб у нашій державі також зростає, що підтверджено результатами оцінки галузі Українською асоціацією виробників біоетанолу [43].

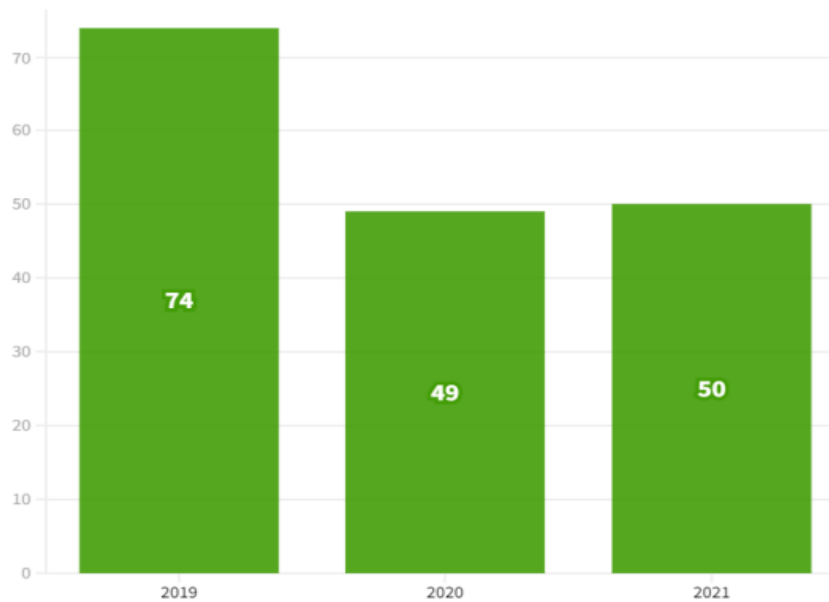


Рис. 1.7. Внутрішнє використання біоетанолу в Україні, тис. т

Внутрішнє споживання біоетанолу у 2022 році зросло, зокрема, завдяки використанню етанолу хімічними та нафтовими компаніями.

1.3. Методи отримання біоетанолу

У залежності від виду сировини розрізняють технології отримання біоетанолу із крохмале-, цукро- та целюлозовмісної сировини. Названі види сировини — це альтернативні джерела енергії, які відновлюються та є екологічно чистими.

Цукровмісна сировина довший час переважала для отримання біоетанолу, однак вона може бути успішно використана для виробництва інших цінних продуктів біотехнології, як органічні кислоти, амінокислоти, ферменти та інші. Тому її використання для виробництва біопалива недоцільно.

Майбутнє виробництво біоетанолу у значних масштабах базуватиметься на використанні лігноцелюлозних матеріалів, які мають значні переваги [42]. Ці джерела біопалива географічно більш рівномірно розподілені, ніж родовища нафти та газу, і тому біоносії будуть більш доступними в кожній країні, що забезпечить безпеку поставок. Крім того, лігноцелюлозна сировина мінімізує потенційний конфлікт між використанням землі для виробництва харчових продуктів і кормів і для виробництва енергетичної сировини. Така сировина дешевша порівняно зі звичайними кормами і може бути вироблена з низькими витратами добрив, пестицидів та енергії. Біопаливо з лігнінцелюлози також зменшує накопичення вихлопних газів в атмосфері, що важливо для забезпечення чистоти навколишнього середовища та запобігання глобальним змінам клімату [50]. Виробництво біопалива також створить додаткові робочі місця в сільській місцевості. У світі все ще переважає виробництво біоетанолу з крохмалевмісної сировини над лігноцелюлозою на промисловому рівні і сьогодні є більш вигідним.

Проте переробка крохмалевмісної сировини набагато простіша і дешевша порівняно з лігноцелюлозною сировиною, хоча лігноцелюлозна сировина і вважається більш пріоритетною.

Технологія виробництва біоетанолу з крохмалевмісної сировини (на прикладі кукурудзи)

Етап 1: Підготовка кукурудзи. Зерно кукурудзяне очищають та переробляють для виділення кукурудзяного крохмалю.

Етап 2: Екстракція крохмалю. Кукурудзяний крохмал екстрагується з зерна за допомогою води або інших розчинників. Загалом, використовують два основні методи екстракції крохмалю:

Мокрий метод

- Змішування крохмалевмісної сировини з водою для отримання суспензії.

- Гідроліз. Отримана суспензія піддається гідролізу, що дозволяє розщепити крохмаль на декстрини та мальтодекстрини.

- Відділення крохмалю. Суміш центрифугують для видалення рідини та концентрування крохмалю.

Сухий метод

- Мелювання: сировину подрібнюють або мелють до порошкоподібної маси.

- Гідроліз: розщеплення крохмалю на декстрини та мальтодекстрини.

- Відділення крохмалю: використовуючи різні методи відділення, такі як сита, центрифуги відділяють крохмаль від інших компонентів сировини.

Обидва методи мають свої переваги та недоліки, і вибір конкретного методу може залежати від типу сировини, наявності обладнання та технологічних вимог виробництва. Після етапу екстракції крохмалю отримується концентрований крохмалевий екстракт, який використовується для подальшої обробки на етапі гідролізу та виробництва біоетанолу.

Етап 3: Гідроліз крохмалю. На етапі гідролізу крохмаль за дією ферменту (амілази) розщеплюється на простіше цукри, такі як декстрини та мальтодекстрини. Гідроліз може відбуватися при підвищених температурах та оптимальному рН для ферменту. Процес гідролізу може тривати протягом певного часу, після чого його зупиняють, наприклад, за допомогою підвищення температури або додавання хімічних засобів для зупинення ферментативної активності. Отримана суміш, яка містить розщеплені цукри, може піддаватися додатковому очищенню для видалення непотрібних домішок, залишків ферментів та інших компонентів. Цей етап є ключовим у виробництві біоетанолу, оскільки отримані цукри в подальшому використовуються для ферментації та отримання етанолу.

Етап 4: Ферментація. Мальтоза, отримана з гідролізу крохмалю, ферментується за допомогою дріжджів (найчастіше *Saccharomyces cerevisiae*) на етанол та вуглекислоту. Процес ферментації може тривати від кількох годин до кількох днів залежно від умов та типу дріжджів, які використовуються.

Контроль умов: ● Важливо контролювати умови ферментації, такі як температура, рН та концентрація кисню, для оптимальної активності дріжджів та максимального виходу етанолу.

Зупинення ферментації: ● Ферментацію зупиняють, коли досягається бажана концентрація етанолу або коли вона вже не ефективна. Зазвичай це відбувається при високій концентрації етанолу, що може бути токсичним для дріжджів.

Отримання ферментаційного продукту: ● Після завершення ферментації отримується ферментаційний продукт, що містить етанол та інші складові. Цей етап ферментації конвертує цукри від крохмалю в етанол та вуглекислоту, і отриманий ферментаційний продукт може слугувати основою для подальшої очистки та виробництва біоетанолу.

Етап 5: Дистиляція. Отриманий розчин етанолу та води піддається дистиляції для відокремлення етанолу від інших компонентів ферментаційного продукту, таких як вода та інші домішки. Дистиляція проводиться за допомогою спеціального обладнання і технологічного процесу.

Нагрівання ферментаційного продукту: ● Ферментаційний продукт нагрівається, оскільки етанол має нижчу точку кипіння, ніж вода. Під час нагрівання етанол переходить у газоподібний стан.

Дистиляція: ● Ферментаційний продукт подається до колони дистиляції, яка може мати різні роздільні елементи для відокремлення компонентів за їхніми температурами кипіння.

● Під час дистиляції відбувається випаровування етанолу з рідкого ферментаційного продукту. Після цього пари етанолу піддають конденсації для повернення в рідку форму.

Отримання конденсованого етанолу: ● Конденсований етанол, який відокремився від інших компонентів, стає продуктом дистиляції. Цей етап дозволяє отримати високоякісний етанол, який може бути використаний для різних цілей, включаючи виробництво біоетанолу як палива.

Обробка отриманого етанолу (за потреби): ● Отриманий етанол може піддаватися додатковій обробці, такій як очищення від залишкових домішок чи денатурація, в залежності від призначення кінцевого продукту. Цей етап дистиляції дозволяє отримати високоякісний етанол, готовий до використання в різних промислових та комерційних застосуваннях, включаючи як паливо біоетанол.

Етап 6: Очищення та денатурація (за потреби): Очищення проводиться для видалення залишкових домішок та води з отриманого етанолу. Якщо біоетанол призначений для технічних цілей, може бути додано денатуранти для уникнення використання його для потреб споживачів.

Очищення: ● Очищення може включати фільтрацію та інші методи для видалення цих домішок та отримання більш чистого продукту.

Денатурація: ● Додавання денатуранта (наприклад, бензин, бензол, ацетон або інших хімічних речовин) до етанолу.

Контроль якості: ● Проводження аналізу для підтвердження відповідності продукту стандартам та визначення його якості перед використанням у конкретних галузях промисловості або енергетики.

Етап 7: Зберігання та транспортування: Готовий біоетанол зберігається у спеціальних контейнерах та транспортується на місце використання.

Технологія виробництва біоетанолу з цукровмісної сировини

Технологія виробництва біоетанолу з цукровмісної сировини базується на використанні цукрових компонентів, які можна легко ферментувати для отримання етанолу. Однією з основних цукровмісних сировин є цукрова тростина та цукровий буряк, які є основними джерелами сахарози.

Етап 1. *Збір і транспортування сировини.* Цукрова тростина збирається та відразу транспортується на завод для подальшої обробки.

Етап 2. Для отримання цукрового соку цукрова тростина чи цукровий буряк перетинається або подрібнюється. Для очищення від твердих частинок та інших домішок, отриманий цукровий сік фільтрують.

Охолодження або обробка антиоксидантами (опціонально). Залежно від технології, сік може бути охолоджений або оброблений антиоксидантами, щоб уникнути його окислення та зберегти якість цукрового соку. Цей видобутковий процес створює концентрований цукровий сік, який потім використовується на наступних етапах виробництва біостанолу, таких як гідроліз і ферментація, де цукрові компоненти перетворюються в етанол за допомогою мікроорганізмів.

Етап 3. Очищення та концентрування цукрового соку. Сік очищують від домішок та концентрують шляхом видалення води.

Етап 4. Гідроліз сахарози. Сахароза у цукровому соку гідролізується до глюкози та фруктози за допомогою ферменту інвертази або іншого методу гідролізу. Процес гідролізу може бути проведений за допомогою ферментів чи кислот.

Основні етапи гідролізу:

1. *Підготовка цукрового соку.* ● Цукровий сік охолоджують або проводять попередню обробку для оптимізації умов гідролізу.

2. *Вибір ферменту або кислоти.* ● Вибір методу гідролізу залежить від конкретних технічних параметрів та умов виробництва. Два основні методи включають використання ферментів (зазвичай інвертази) або кислот (наприклад, сірчаної кислоти).

3. *Гідроліз.* Гідроліз ферментами: ● У випадку використання ферментів, наприклад, інвертази, до цукрового соку додається ферментативна речовина, яка розщеплює сахарозу на глюкозу та фруктозу. Реакція відбувається під оптимальними умовами температури та рН для ферменту.

Гідроліз кислотами: ● При використанні кислот, до цукрового соку додається розчин кислоти (наприклад, сірчаної кислоти), яка розщеплює сахарозу на глюкозу та фруктозу. Реакція також відбувається при оптимальних умовах температури та рН для гідролізу кислотою.

Зупинення реакції: ● Після досягнення бажаного ступеня гідролізу реакцію зупиняють. У випадку використання ферментів, це може бути здійснено за допомогою підняття температури або додавання хімічних засобів.

4. *Очищення гідролізату (за потреби):* ● Гідролізат, що містить глюкозу та фруктозу, може бути очищений від залишкових домішок та ферментативних залишків. Після етапу гідролізу отримується глюкоза та фруктоза, які можна використовувати на наступних етапах ферментації для отримання біоетанолу.

Етап 5. Фільтрація та очищення. Отриманий сахарозовий розчин проходить через фільтри та інші системи очищення для видалення залишкових твердих частинок та інших домішок.

Етап 6. Ферментація. Глюкоза та фруктоза, отримані на попередньому етапі гідролізу, піддаються ферментації за допомогою дріжджів (найчастіше *Saccharomyces cerevisiae*) з утворенням етанолу та вуглекислоти у процесі аеробного або анаеробного дихання. Важливо контролювати умови ферментації, такі як температура, рН та концентрація кисню, що сприяє сприяють максимальному виходу етанолу. Ферментацію зупиняють, коли досягається бажана концентрація етанолу або коли вона вже не ефективна. Зазвичай це відбувається при високій концентрації етанолу, яка може бути токсичною для дріжджів. Після завершення ферментації отримується ферментаційний продукт, який містить етанол та інші складові.

Етап 7. Дистиляція. Отриманий розчин етанолу та води піддається дистиляції для відокремлення етанолу від інших компонентів.

Етап 8. Очищення та денатурація (за потреби). Проводиться додаткове очищення отриманого етанолу для видалення залишкових домішок.

1.4. Аналіз доступності та потенціалу різних видів сировини для виробництва біоетанолу

Оцінка економічної ефективності різних методів виробництва біоетанолу може залежить від багатьох факторів, таких як ціни на сировину, урожайність культур, вмістом цукру чи крохмалю, технологією виробництва [46], що характеризується енергозатратами для трансформації культур у біопаливо та

інші. Однак можна розглянути деякі основні аспекти економічної ефективності кожного методу.

1. Виробництво біоетанолу з крохмалевмісної сировини.

Переваги:

- Крохмалевмісна сировина (зерно пшениці, кукурудза, маніок, картопля) часто доступна та дешевша за інші види сировини.
- Технологія виробництва біоетанолу з крохмалевмісної сировини може бути добре розробленою та вже широко використовується в промисловості.

Недоліки:

- Конкуренція з харчовою промисловістю за сировину може вплинути на ціни та економічну ефективність.
- Залежність від цін на крохмалевмісні культури, які можуть коливатися в залежності від погодних умов та інших факторів.

2. Виробництво біоетанолу з цукровмісної сировини.

Переваги:

- Цукровмісна сировина (цукровий тростник, цукрова буряк) містить вже готовий цукор, що може полегшити процес гідролізу та ферментації.
- Висока концентрація цукру може вплинути на вищий вихід етанолу.

Недоліки:

- Вартість цукровмісної сировини може бути вищою порівняно з крохмалевмісною.
- Обмежена географічна доступність цукровмісної сировини.

3. Виробництво біоетанолу з лігнінцелюлозної сировини.

Переваги:

- Використання лігнінцелюлозної сировини може знизити конкуренцію за сировину з харчовою промисловістю.
- Можливість використання біомаси та відходів.

Недоліки:

- Технології виробництва біоетанолу з лігнінцелюлозної сировини можуть бути більш складними та вимагати більших інвестицій.
- Ефективність процесу може залежати від доступності та вартості лігнінцелюлозної сировини.

В Україні сировиною для виробництва біоетанолу можуть бути сільськогосподарські культури, залишки рослин, а також відходи промисловості та аграрного сектора (Рис. 1.8.).



Рис.1.8. Сировина для біопалива

Таблиця 1.1

Потенціал виробництва біоетанолу з різних видів сировини

Сировина	Характеристика сировини	Витрати сировини, т/т Et	Вартість сировини, (без ПДВ), євро/т	Собівартість Et (без ПДВ), євро/т
Суха кукурудза	Крохмаль — 65%	3	120	0,45
Сира кукурудза	Крохмаль — 65%	3	100	0,4
Бій зерна	Крохмаль — 60%	3	80	0,35
Пшениця	Крохмаль — 50%	3,4	150	0,6
Меляса	Цукор — 46%	3,8	59,3	0,32

Розглядаються різні шляхи отримання біопалива. Першість належить зерновим культурам, оскільки середні врожаї кукурудзи, пшениці і тритикале переважають 8,0 т/га, на другому місці – отримання біетанол із цукрового буряка (табл.1.1).

В Україні річне виробництво цукру сягає 2 млн т, що у свою чергу продукує біля 500 тис т меляси, з яких 100 тис. т витрачається на виробництво дріжджів, решта – на спирт та етанол. Тоді як залишки меляси (третій продукт переробки) можна використати на виробництво 100 тис. т біоетанолу (рис.1.9). Така технологічна схема традиційно використовується у ЄС для біоетанольних виробництв.

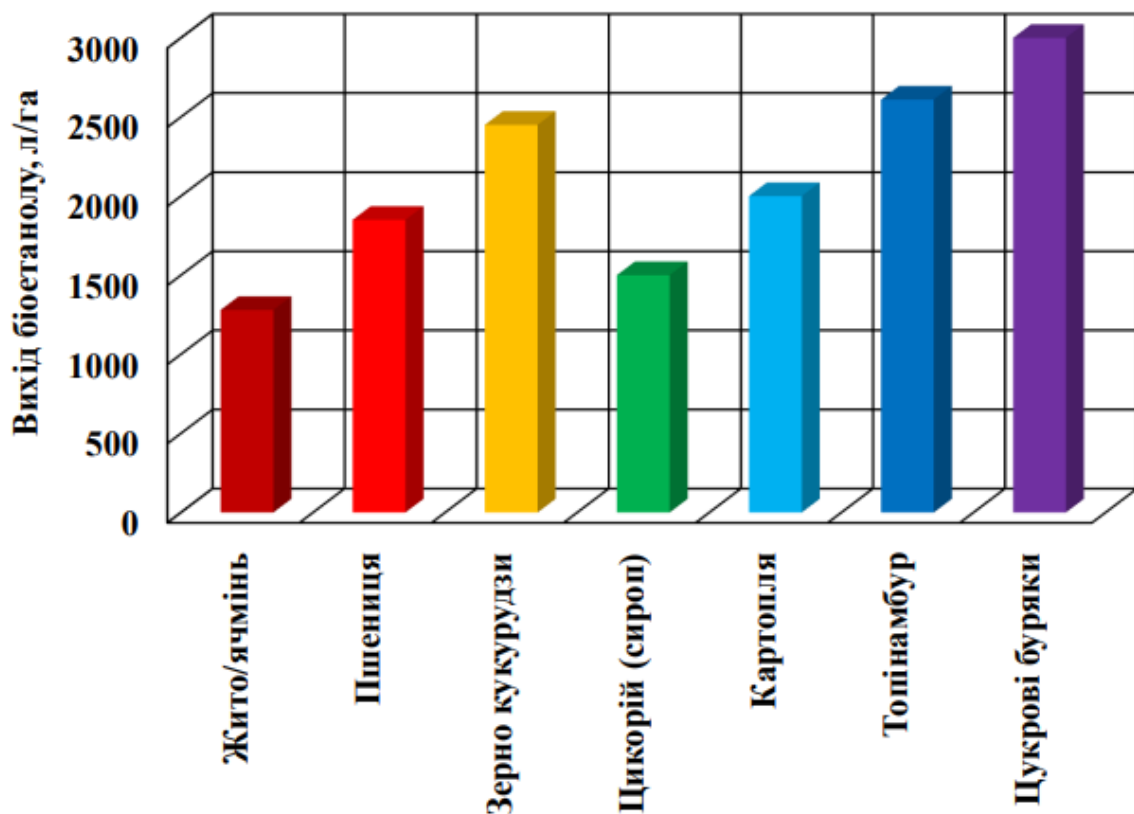


Рис. 1.9. Вихід біоетанолу із сільськогосподарських культур (джерело uk.wikipedia.org)

В Україні реальним конкурентом м'ясяних біоетанольних заводів можуть бути біоетанольні заводи, які переробляють зернові відходи. Відомо, що собівартість біоетанолу на 75% складається із вартості сировини і на 20% — енергетики. Враховуючи, що Україна посідає шосте місце у виробництві зерна кукурудзи у світі, переробка кукурудзи для виробництва біоетанолу, зокрема, і біопалива 2-го покоління (з лігноцелюлозної сировини) є доцільним та економічно вихідним [48]. Кукурудза містить менше клітковини, більше крохмалю, крім того урожайність культури у 2-3 рази вище, ніж інших зернових культур (Рис.1.10).

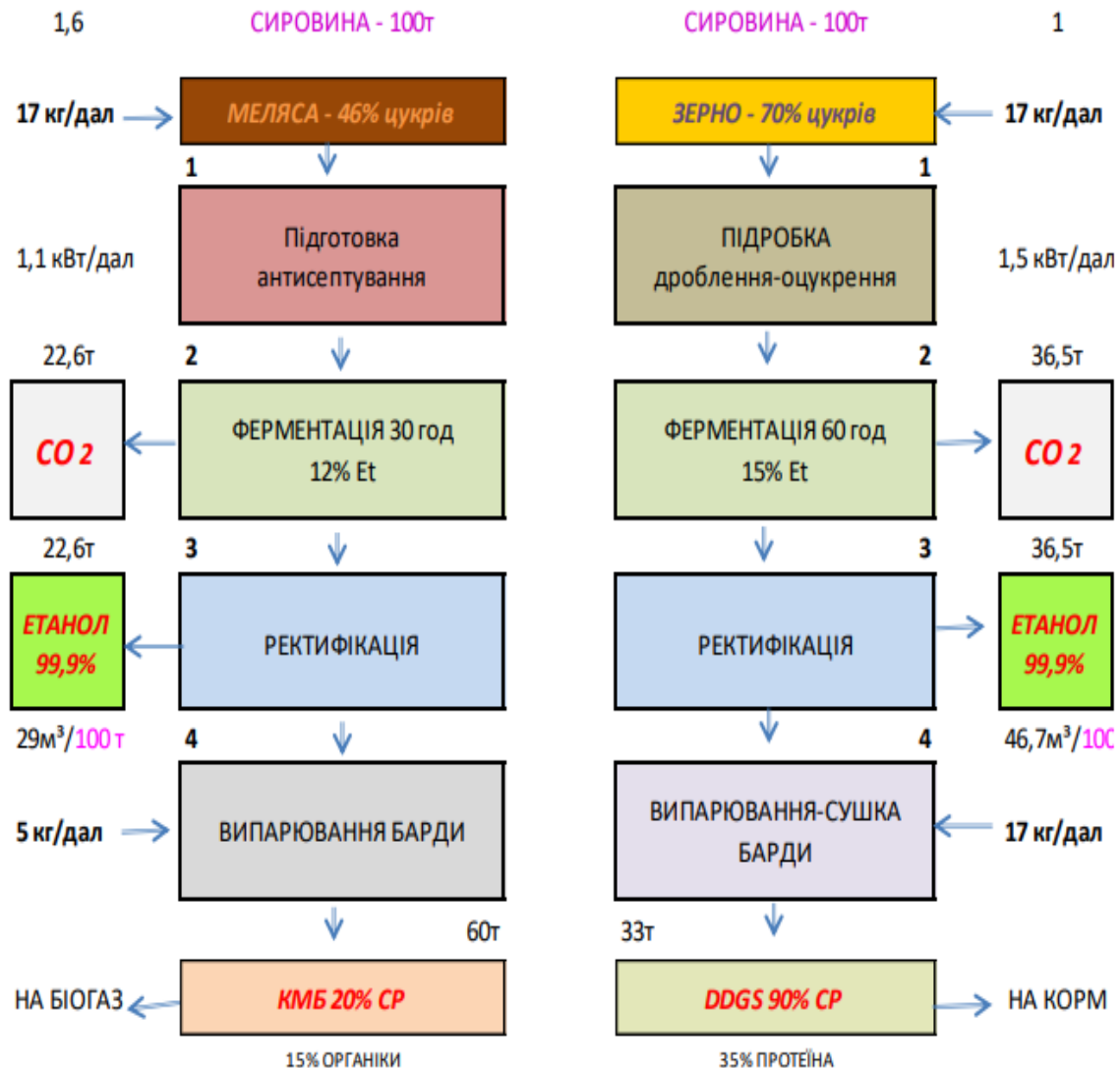


Рис. 1.10. Порівняння ефективності переробки м'яси і зерна на біоетанол

При порівнянні переробки меляси та зерна встановлено, що з мелясної барди утворюється сировина для виробництва біогазу та біодобрива з рентабельністю у 20%. Натомість при використанні зернових рентабельність становить 150%. Цей показник отримано за рахунок виробництва високопротеїнових кормів з врахуванням вищої вартості вихідної сировини [51]. Обидві балансові схеми передбачають перетворення вторинних матеріальних ресурсів і не допускають утворення відходів, що потрапляють у навколишнє середовище [56].

В Україні виробництво біопалива має значний потенціал до розвитку. Адже сировиною для світового виробництва біопалива є сільськогосподарські культури (кукурудза, олійні культури), які складають основну частку аграрного експорту України (зернові – 48 %, олійні культури – 23 %). Враховуючи особливості клімату, високу родючість ґрунтів більшість регіонів нашої держави сприятливі для вирощування культур пріоритетних для виробництва біопалива.

Надзвичайно важливим фактором у підвищенні ефективності виробництва біопалива є селекція рослин із метою збільшення придатності (за вмістом корисних речовин) для виготовлення біоетанолу та біодизеля [41]. При вирішенні цієї задачі провідну роль будуть відігравати сучасні методи біотехнології [67].

Важливим чинником у підвищенні економічної ефективності виробництва біопалива є удосконалення технології виробництва з енергетичних культур та максимального використання залишків сільськогосподарських рослин (солома, кукурудзяний качан тощо), деревообробної промисловості, твердих побутових відходів. Тут визначна роль належить використанню ефективних способів гідролізу лігноцелюлози (сухої рослинної біомаси) до цукрів та спирту, удосконаленню технологій спиртової ферментації гідролікатів лігнінцелюлози до етанолу.

1.5. Використання лігніноцелюлозної сировини для виготовлення біоетанолу

Лігнінцелюлозна сировина може бути отримана зі стержнів, багасу, багато інших відходів сільськогосподарської та лісової промисловості, які містять велику кількість лігніну та целюлози.

Основні етапи технології виробництва біоетанолу з лігнінцелюлозної сировини. **Приготування сировини.** Лігнінцелюлозну сировину піддають попередній обробці для руйнування структурних зв'язків лігніну з целюлозою та її гідролізом [65]. Це може включати подрібнення, розчинення чи інші фізичні та хімічні способи обробки.

Процес попередньої обробки з делігніфікацією. Етап попередньої обробки виробництва біоетанолу з лігнінцелюлозної сировини дозволяє розширити можливості застосування сировини, оскільки спрямований на розщеплення та підготовку сировини для подальших етапів, таких як гідроліз та ферментація. Деструкція целюлозовмісної сировини включає механічний спосіб (подрібнення, розмелювання), фізичний (гамма-опромінення), хімічний (гідроліз), фізико-хімічний (паровий вибух), біологічний (ферментативний гідроліз), а також комбінації цих способів. Попередня обробка дозволяє частково зруйнувати мікрофібрили целюлозу, зменшити ступінь кристалізації та полімеризації, збільшити загальну площу поверхні та доступність для подальшого гідролізу [69].

Механічний спосіб (подрібнення, розмелювання) сировини полегшує подальші процеси, зменшуючи розмір частинок і збільшуючи поверхню для подальшої обробки.

Сировину можуть піддавати термічним методам, зокрема, паровій обробці чи термічному відновленні, для розкладання лігніну та полімерних структур целюлози.

Використання хімічних реагентів, таких як кислоти або луки, для розщеплення лігніну та розриву внутрішньомолекулярних зв'язків у целюлозі,

допомагає вилучити целюлозу та лігнін. До найбільш перспективних способів належить поєднання парокрекінгу з ферментативним гідролізом, коли сировина обробляється паром при високій температурі та високому тиску (Рис.1.11). Це спричиняє вибух кристалічних структур та відділення лігніну від целюлози з подальшим гідролізом клітковини целюлозолітичними ферментами [66].

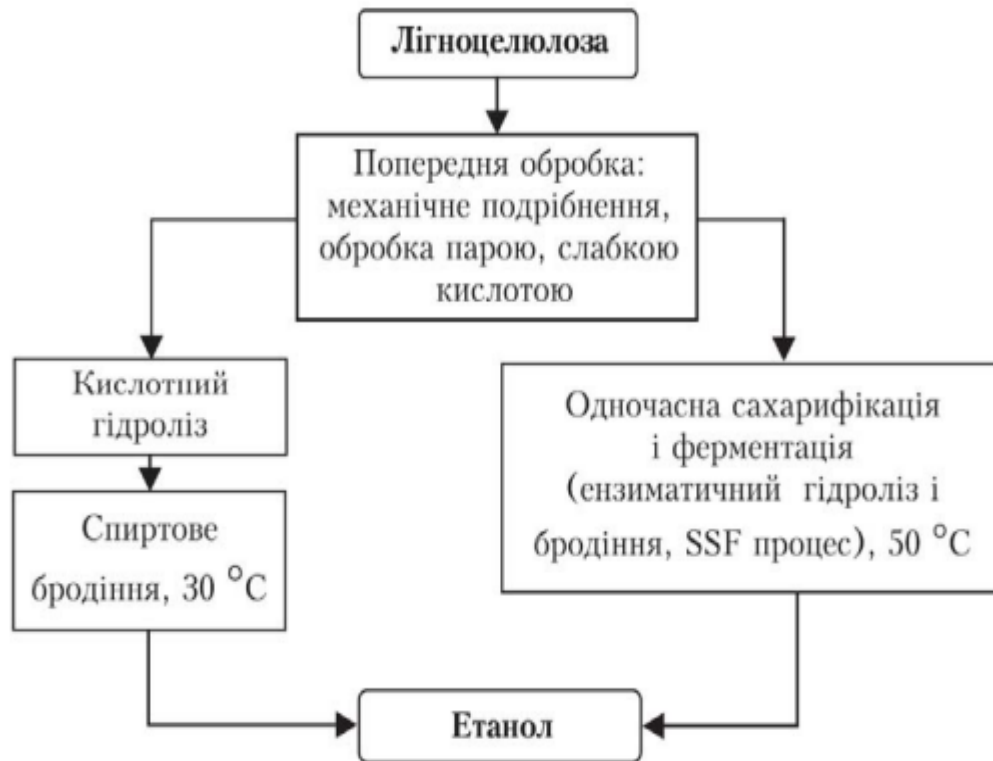


Рис. 1.11. Технологічні етапи перетворення лігноцелюлози в етанол

Гідроліз целюлози і геміцелюлози до моносахаридів. Цей процес може використовувати хімічні реакції або біологічні методи. Кислотний гідроліз є одним з методів хімічного гідролізу при якому використовують кислоти, як розведена чи концентрована сірчана кислота, соляна кислота або гідроксид натрію [1]. Кислотний гідроліз найпоширеніший та дешевим способом, проте до недоліків слід віднести утворення значної кількості побічних токсичних продуктів (фурфурол, метил фурфурол, феноли), які пригнічують життєдіяльність мікроорганізмів [21].

Ферментний гідроліз менше деструктивний і може дати високоякісні лігнінні фракції. Ферментний метод проходить за участі целюлозо- і геміцелюлазо-проеукаріотичних мікроорганізмів – деякими грибами і бактеріями. Процес гідролізу проходить за температури від 40 до 60°C та рН4 до рН7. Одним з найефективнішим способом є ензиматичний метод. Після попередньої обробки розчином кадоксену (5-7% оксиду кадмію та 28% етилендіаміну) та розчином аміаку під тиском та руйнування лігнінової оболонки, гідроліз проводять за допомогою ензимів, зокрема, *Trichoderma viride*. У результаті отримують цілковину переробку целюлози.

Ферментація. Ферментація – є ключовим процесом у виробництві біоетанолу, де глюкоза (або інші цукри) перетворюються в етанол та додаткові продукти за допомогою мікроорганізмів, зазвичай дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*, метилотрофні термотолерантні дріжджі *Hansenula polymorpha*, гриби роду *Trichoderma* та інші [35, 54].

Тривалість ферментації може коливатися, залежно від умов, таких як температура, концентрація глюкози та вид дріжджів. Ферментація триває до моменту, коли більшість глюкози перетворюється на етанол.

Після завершення ферментації етанол може бути відокремлено від решти реакційної суміші шляхом дистиляції та іншими методами очищення.

Очищення та денатурація. Етанол може бути очищений та, за необхідності, денатурований для відповідності регулюванням або стандартами виробництва. Отриманий ферментаційний продукт, який містить етанол, воду та інші компоненти, піддається дистиляції для відокремлення етанолу від інших речовин.

Очищення та денатурація. Етанол, отриманий на попередньому етапі, може піддаватися очищенню (ректифікації) для видалення залишкових домішок.

Важливим етапом виробництва біоетанолу є його зневоднення, що дозволяє запобігти розшарування біоетанолу при змішуванні з бензином.

Для зневоднення використовують молекулярні сита (адсорбенти) з цеоліту – це найсучасніша технологія зневоднювання. При цій низькоенергетичній технології суміш парів етанолу і води проходить через шар цеоліту з малим розміром пор: більші за розміром молекули етанолу затримуються, а молекули води проходять крізь пори. У результаті отримують безводний етанол. Для зневоднення також застосовують метод дифузного випарювання та азеотропну перегонку.

Цей опис представляє загальний хід технології виробництва біоетанолу з лігнінцелюлозної сировини, проте, конкретні процеси можуть варіюватися в залежності від конкретної технології та устаткування, яке використовується на конкретному виробництві.

Удосконалення технологій отримання біопалива з лігноцелюлозних залишків має важливе економічне та стратегічне значення. Лігноцелюлозні залишки сільського господарства та деревообробної промисловостей, які є дешевою поновлювальною сировиною, можуть бути використана як субстрат для отримання біоетанолу другого покоління [18, 32].

Одним з перспективним способом лігніфікації целюлози із залишків рослинної сировини, зокрема, пшеничної соломи, стебел кукурудзи, є окисно-органосольвентні технології – використання суміші органічного розчинника та води як варильного розчину [22, 26, 38]. Спосіб сольволізної делігніфікації в органічних розчинниках дозволяє гідролізувати геміцелюлозу та отримати реакційноздатний лігнін, а можливість рециркулювання органічних розчинників знижує технологічні витрати виробництва, а також дозволяє віднести дану технологію до екологічно чистої. Класифікацію органосольвентних методів варіння наведено на рис. 1.12.



Рис. 1.12. Класифікація органосольвентних методів делігніфікації рослинної сировини

Здебільшого як органічні розчинники використовують спирти, такі як етанол або метанол, аміни, карбонові кислоти, сульфоксиди чи ефіри [29, 32]. Кожен розчинник різняється своїми властивостями та характером взаємодії і має свої недоліки та переваги. У таблиці 1.2. представлено деякі органічні розчинники та подана їх характеристика.

Пероксикислоти вважаються ефективними реагентами делігніфікації рослинної сировини. Такі методи дозволяють отримати продукт з низьким вмістом залишкового лігніну та високим вмістом холоцелюлозного комплексу [30].

Таблиця 1.2

Використання органічних сполук у складі делігніфікуючого розчину

Розчинник	Відсоток розчинника, %	Тип сировини	Температура варіння, оС	Вихід, % від абс. сух. сир.
Етанол	30 – 50	Хвойна	125 – 195	48 – 56
		Листяна	125 – 185	53 – 70
Метанол	40 – 50	Обидві	190 – 220	50 – 76
			160 – 220	54 – 76
Оцтова кислота	70 – 93	Обидві	110 – 165	48 – 61
			110 – 165	46 – 55
Мурашина кислота	80	Хвойна	100	59
Пероксокислоти	80 – 100	Обидві	70 – 90	42 – 62
			70 – 90	56 – 62

Оскільки лігноцелюлозна сировина відрізняється структурою та складом, то виникає необхідність модифікації способів делігніфікації, підбору органічних та неорганічних компонентів варильного середовища, їх співвідношення, умов та тривалості перебігу процесу, що дозволить одержати високий ступінь біоконверсії.

1.6. Використання біоетанолу як моторного палива

Біоетанол (європейська назва) чи паливний етанол (fuel ethanol, США) – зневоднений етиловий спирт. Світовий ринок біоетанолу як моторного палива активно розвивається [57]. Використання біоетанолу як палива для автомобілів збільшується щороку і деякі країни активно використовують цей вид біопалива. Найбільшими виробниками біоетанолу є США (56% світового виробництва), Бразилія (28%), ЄС (5%), Китай (4%) і Канада (2%). Бразилія є однією з провідних країн у виробництві та використанні біоетанолу. Більшість

бразильських автомобілів можуть використовувати гнучкі пальні, такі як E20 до E25 (20-25% етанолу в бензині), а також 100% етанол (E100). Бразильський етанол зазвичай виготовляється з цукрового тростини або кукурудзи. У Бразилії до 60% моторного палива для автомобілів замінюють біоетанолом власного виробництвом. Згідно закону до бензину обов'язково необхідно додавати не менше 20% етанолу.

У США біоетанол виготовляється в основному з кукурудзи та інших сировин, і використовується як домішка для бензину. Різні змішування біоетанолу, такі як E10 (10% етанолу), E15, та E85, є поширеними на американському ринку. Згідно Директиви ЄС норма біоетанолу в автомобільному паливі повинна складати не менше 10%, що зумовлене зниженням до 50% викидів шкідливих аерозольних часток, а вуглекислого газу - на 30% [8, 9].

До основних переваги використання біоетанолу належать:

- використання біоетанолу дозволяє зменшити загальні викиди парникових газів;
- споживання внутрішніх ресурсів: біоетанол може бути вироблений з відновлювальної сировини, таких як відходи аграрної промисловості. Це дозволяє використовувати внутрішні ресурси та зменшити залежність від імпортованих нафтових продуктів;
- технічні можливості;
- безпечність біопалива. Біоетанол виробляє менше токсичних викидів у порівнянні з традиційними видами пального
- сприяння сталому використанню землі. Вирощування біомаси для виробництва біоетанолу може стимулювати стале використання земель та відновлення екосистем.

В якості моторного палива біоетанол застосовують

- як добавку до бензину у кількості від 5 до 15% (E5, E10, E15) у звичайних бензинових двигунах;

- як суміш зі вмістом етанолу до 85% (E20, E30, E85) для двигунів з універсальним споживанням палива. Чисте (100%) біоетанолове паливо, як моторне, використовується тільки у Бразилії, тоді як інші держави змішують біоетанол з бензином у різних співвідношеннях;

- для синтезу етилтретбутилового ефіру (ЕТБЕ), високооктанового компоненту бензину, може бути використано більшу половину біоетанолу. У країнах ЄС виробництво ЕТБЕ широко використовується.

Недоліки та виклики біоетанолу:

Конкуренція з продуктами харчування: Вирощування біомаси для виробництва біоетанолу може конкурувати з продуктами харчування, особливо якщо використовуються ті самі сировини.

Витрати на виробництво: Виробництво біоетанолу може вимагати значних енергетичних та ресурсних витрат.

Неоднорідність у виробництві: Використання різних видів сировини або методів виробництва може призвести до різної якості та сталості біоетанолу.

Етанол як домішка до бензину або як альтернативне паливо, може впливати на двигун у деяких аспектах [15, 19]. Нижче розглянуто деякі ключові впливи:

1. Октанове число. Етанол має високе октанове число, що означає його здатність запалюватися без спалаху під час стискування в двигуні. Це може покращити якість палива та ефективність двигуна, особливо у висококомпресійних двигунах.

2. Збільшення витрати пального. Якщо етанол використовується у великих кількостях, це може призвести до збільшення витрати пального. Етанол має меншу енергетичну щільність в порівнянні з бензином, тому для досягнення аналогічної потужності може потрібна більша кількість пального.

3. Зменшення викидів CO₂. Використання етанолу може сприяти зменшенню викидів діоксиду вуглецю, оскільки він виробляється з біомаси, яка поглиблює CO₂ під час свого зростання.

4. Охолодження двигуна. Етанол має властивість поглиблювати більше тепла під час випалювання, що може сприяти охолодженню двигуна. Це може впливати на термодинамічні характеристики двигуна і його роботу в різних умовах.

5. Корозія та матеріали. Деякі матеріали, які використовуються у системах пального, можуть взаємодіяти з етанолом, сприяючи корозії або пошкодженню. Тому деякі двигуни вимагають спеціального обладнання або модифікацій для використання етанолу вище певного відсотку у паливній суміші.

6. Ефекти на систему пального впрыскування. Високий вміст етанолу може вимагати або призвести до модифікацій системи впрыскування пального для оптимальної роботи двигуна. Загальний вплив етанолу на двигун залежить від його концентрації у паливі, типу двигуна, налаштувань системи впрыскування, а також відповідності автомобільного виробника використанню певного відсотку етанолу у паливі. Різні країни можуть мати свої вимоги до етанольного палива, і деякі автомобілі можуть бути призначені для використання різних типів біопалив.

В багатьох сучасних автомобілях можна використовувати біоетанол (E85) без значних модифікацій двигуна. Але є деякі аспекти, які важливо враховувати.

Сумісність автомобіля. Деякі автомобілі спеціально виготовлені або адаптовані для використання біоетанолу. Такі авто часто мають двигуни, які можуть працювати на більших відсотках етанолу у паливній суміші.

Модифікації двигуна. Деякі автомобілі можуть вимагати деяких модифікацій, таких як зміни програмного забезпечення, або можуть потребувати спеціальних компонентів, щоб оптимально використовувати біоетанол.

Вміст етанолу в паливі. Важливо звертати увагу на вміст етанолу в паливі. Наприклад, E85 містить 85% етанолу, і не всі автомобілі здатні працювати з таким високим відсотком.

Вплив на споживання пального. Використання біоетанолу може призвести до збільшення витрат пального, оскільки етанол має меншу енергетичну щільність порівняно з бензином. Мережа заправних станцій. Не всі заправні станції мають у наявності біоетанол або можуть постачати його великими обсягами. Багато виробників автомобілів розробляють та виробляють транспортні засоби, які можуть використовувати біоетанол без спеціальних модифікацій. Проте перед тим, як використовувати біоетанол, важливо перевірити рекомендації виробника автомобіля та вимоги щодо використання певного відсотка етанолу у паливі.

Отже, використання біоетанолу як альтернативного палива для автомобілів є важливим етапом у переході до більш сталого та екологічно чистого транспорту. Розглядати його в контексті різних країн світу дозволяє визначити різні підходи до використання біоетанолу та виявити як його переваги, так і виклики.

У країнах, таких як Бразилія та Сполучені Штати, використання біоетанолу в автомобільному транспорті є поширеним і реалізується через використання різних пропорцій змішування з бензином (E10, E15, E85). За позитивні аспекти використання біоетанолу можна визначити зменшення викидів парникових газів, споживання внутрішніх ресурсів та розширення використання відновлювальних джерел енергії. Проте, також існують виклики, такі як конкуренція із продуктами харчування, витрати на виробництво та неоднорідність у виробництві. Ефективність використання біоетанолу залежить від технологічного рівня виробництва, цін на нафту та сировини, а також від готовності інфраструктури та автопарку впроваджувати та підтримувати це паливо [14].

У загальному, використання біоетанолу як палива для автомобілів є однією із перспективних альтернатив для зменшення залежності від нафтових продуктів та зменшення негативного впливу на навколишнє середовище. Однак його широке впровадження вимагає системної підтримки на рівні держав та готовності громадськості до переходу на більш сталі форми транспорту.

РОЗДІЛ 2. УМОВИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика вихідної сировини

У роботі використовували наступні види рослинної сировини: висушена солома пшениці та стебла ріпаку. Досліджувану сировину кожного виду подрібнювали на млинку, фракціонували до розмірів 5 мм та зберігали в ексікаторах для підтримання постійної вологості та хімічного складу.

Хімічний склад вихідної сировини, визначений згідно зі стандартними методиками [2], наведено у таблиці 2.1.

Таблиця. 2.1

Хімічний аналіз вихідної рослинної сировини, % [2, 18, 24]

Сировина	Целю- лоза	Лігнін	Пенто- зани	Розчин- ність у воді	Розчин- ність у NaOH	СЖВ	Вміст золи
Пшенична солома	46,6	18,6	26,5 %	6,4%	37,1	4,7	4,3
Стебла ріпаку	36,4	26,1	26	9,8	25,1	3,4	6,5

2.2. Методи досліджень

При виконанні роботи проведено дослідження ефективності низькотемпературних способів делігніфікації рослинної сировини: окисно-органосольвентного варіння оцтово-пероксидно-спиртовим способом та методом лужної делігніфікації.

2.2.1. Метод лужної низькотемпературної делігніфікації рослинної сировини

Наважки сировини кожного виду подрібненої до розміру 5 мм (10%) поміщали у термостійкі колби зі зворотній холодильником, додавали розчин води, етанолу та NaOH, що містив 40 об'ємних % етанолу та лугу концентрацією розчинів NaOH 20 та 40 г/л. Отриману суміш нагрівали до температура 65°C та витримували при постійному перемішуванні впродовж 6 годин.

Після завершення гідролізу тверду частину відокремлювали від варильного розчину, промивали водою до нейтрального значення рН фільтрату, висушували та визначали показники якості згідно стандартних методик [2, 20, 24].

2.2.2. Окисно-органосольвентне варіння в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт»

Процес делігніфікації проводили розчином, що містив льодову оцтову кислоту та воду у співвідношенні 75:25 об'ємних % з додаванням пероксиду водню 30% від маси абс. сух. сировини, концентрація H_2O_2 – 60%. Отриманий розчин витримували у темному місці при кімнатній температурі впродовж 72 годин з додаванням 1,5% лимонної кислоти як каталізатора. Тривалість першого етапу окисно-органосольвентного варіння вихідної сировини проводили впродовж 60, 90 та 180 хв за температури 80°C, гідромодуль варіння – 10:1.

На другому етапі відбирали 45 % розчину і додавали еквіваленту кількість етилового спирту (C_2H_5OH). Термічний процес продовжували ще 60 хв за температури 80–100 °C [22].

Процес варіння вихідної рослинної сировини обох досліджуваних способів проводили у термостійких колбах зі зворотній холодильником, ємністю 750 мл на водяній бані.

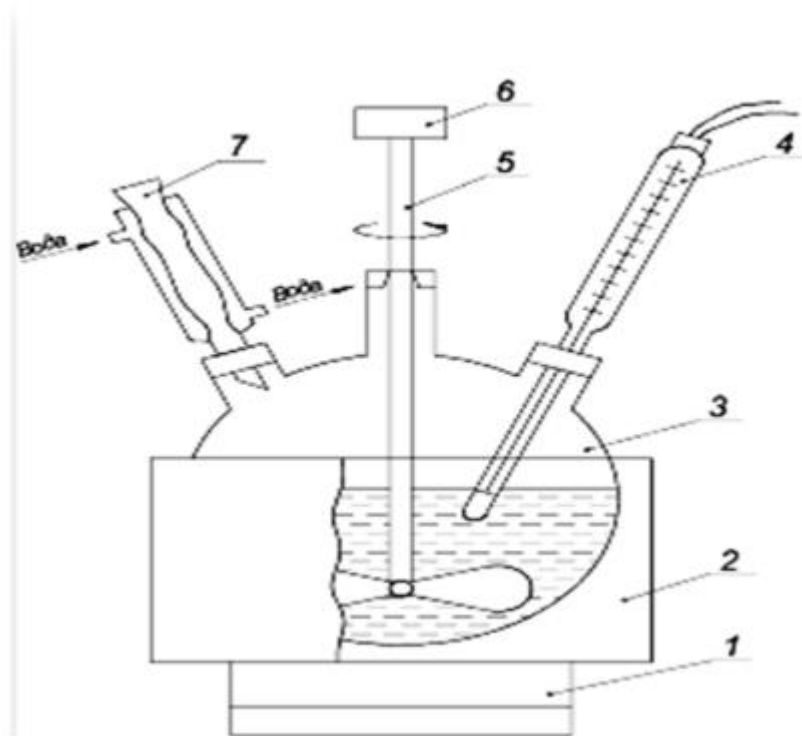


Рис. 2.1. Установа для отримання целюлози окисноорганосольвентним способом: 1 – плитка; 2 – водяна баня; 3 – тригорлова колба; 4 – контактний термометр; 5 – мішалка; 6 – мотор мішалки; 7 – зворотній холодильник

Після завершення процесу тверду речовину відокремлювали від варильного розчину, промивали проточною водою до нейтрального значення рН, висушували до вологості 7-10 % й визначали вихід твердої речовини, вміст залишкового лігніну і целюлози, а також вміст лігніну і сахаридів (ксилози, загальної кількості цукрів) у варильному розчині.

2.3. Дослідження варильних розчинів

У отриманому після дегіліфікації варильному розчині визначали рН відпрацьованого розчину, вміст залишкового пероксиду водню (%) та відсотковий вміст пероксооцтввої кислоти згідно стандартних методик [24, 53] .

Визначення рН середовища проводили на йономері універсальному ЕВ – 74.

Для отримання твердого залишку, одержаний після завершення процесу дегіліфікації розчин залишали у темному місці за кімнатної температури на 24 години. Осад фільтрували та висушували на повітрі до вологості 7%.

2.4. Методи визначення волокнистого залишку

Для характеристики отриманого після дегіліфікації волокнистого напівфабрикату (ВНФ) проводили визначення наступних показників:

- визначення вологості за ГОСТ 143634 – 79;
- визначення вмісту залишкового лігніну за ГОСТ 11960 – 79;
- визначення вмісту пентозанів за ГОСТ 10820 – 75.

Вихід сорбенту розраховували як відношення маси одержаного продукту до маси вихідної сировини. Вміст целюлози та лігніну в одержаних сорбційних матеріалах визначали відповідно до методик [24, 28]

2.4.1. Оцінка сорбційної здатності твердого залишку

Визначення сорбційної здатності окисно-органосольвентного твердого залишку проводили з використанням метиленового синього [28, 37]

Сорбцію метиленового синього проводили в статичних умовах за температури 25 °С. Розчин барвника готували на фосфатному буфері з рН 6.0. Наважка досліджуваного матеріалу при поглинанні метиленового синього складала 0.20 г, об'єм розчину – 50 мл, концентрація барвника - 100 мг/л. Вихідну та рівноважну концентрації речовин визначали спектрофотометричним методом при довжина хвилі 664 нм. При з'ясуванні впливу тривалості сорбції на її ефективність через фіксовані проміжки часу відбирали 5 мл розчину барвника для визначення концентрації, після чого його знову повертали на сорбцію. Кінетику досліджували протягом 8 годин. Сорбційну ємність (мг/г) розраховували як [24]

Ефективність поглинання сполук з водних розчинів визначали за формулою:

$$EP = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100,$$

де C_0 – концентрація речовини у вихідному розчині, мг/л,

C_p – рівноважна концентрації речовини, мг/л.

2.5. Оцінка ефективності делігніфкації процесу

Ефективність перебігу процесу делігніфкації аналізували за наступними показниками:

Показник селективності C_{π}

$$C_{\pi} = \frac{B}{100 - \left(\frac{A \cdot CD}{100} \right)} \cdot 100\%,$$

Ступінь видалення вуглеводів СВВ

$$СВВ = 100 - B \cdot \left(\frac{100 - C}{100 - A} \right) \%,$$

Ступінь делігніфкації СДЛ

$$CD = 100 - \frac{B \cdot C}{A} \%,$$

де A – вміст лігніну в біомасі, %;

B - вихід целюлозного продукту, %;

C - вміст залишкового лігніну у целюлозному продукті, %.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Вплив лужної екстракції на делігніфікацію рослинної сировини

Лужний гідроліз недеревної рослинної сировини є одним з способів передньої обробки сировини, що забезпечує збільшення пористості рослинної сировини, ослабленням лігніноцелюлозного комплексу та сприяє максимальній делігніфікації. З даних літератури для обробки сировини використовують високі концентрації луку (10 до 60 %), а процес делігніфікації протікає за високих температур та досить тривалий період час [27, 36]. Недоліком технологічного процесу є інтенсивне гідролітичне розкладання вуглеводів при високих температурах та високій лужності середовища. Модифікація складових середовища, дозволяє запобігти цим недолікам. Зокрема, використання спирту сприяє стабілізації целюлози у системі луг-спирт, а також дозволяє знизити високе відсоткове використання луку та температурний режим перебігу технологічного процесу. У даному дослідженні використано низькотемпературний спосіб делігніфікації у суміші вода-етанол-луг.

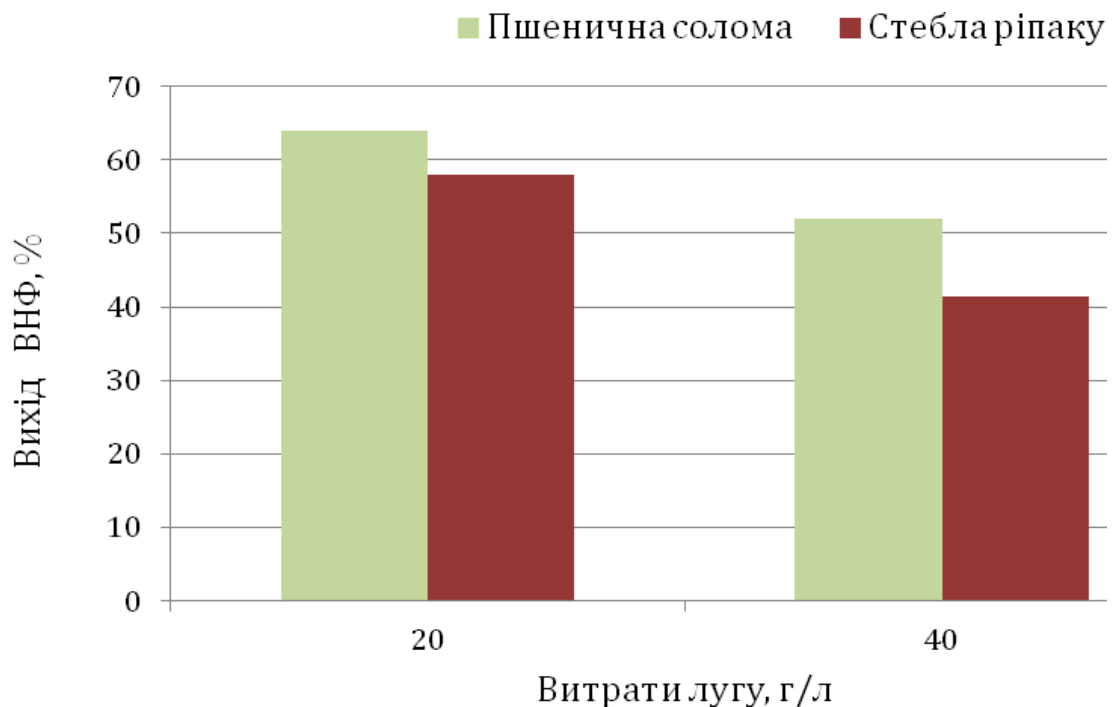


Рис. 3.1. Залежність виходу ВНД після лужної екстракції рослинної сировини

Результати досліджень процесу лужної екстракції пшеничної соломи та ріпаку за різних витрат луку показали, що вищий вміст луку призводить до зниження виходу ВНД. Такі зміни показників отримано щодо обох досліджуваних рослинних культур.

Оцінка впливу кількості луку на вилучення лігніну з пшеничної соломи та ріпаку після лужної екстракції рослинної сировини показала, що вища втрата луку знижує кількість лігніну, особливо ця відмінність значуща при використанні соломи ріпаку. Так, вміст залишкового лігніну був у 2,04 рази нижчим при витраті вищої кількості луку, ніж за використання 20 г/л луку.

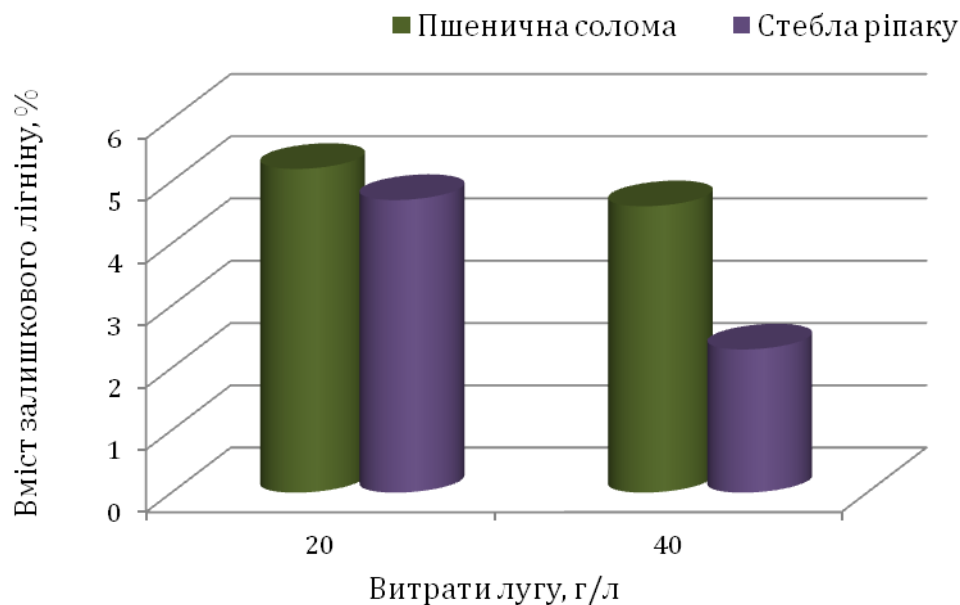


Рис. 3.2. Вміст залишкового лігніну після лужної екстракції рослинної сировини

Процес лужної екстракції досліджуваної рослинної сировини за використання спирту у складі делігніфікуючого розчину дозволяє проводити

технологічний процес за низьких температур, знизити витрати лугу при цьому забезпечити достатній вихід ВНФ продукту з низьким вмістом залишкового лігніну.

Для соломи характерна висока гідрофобність поверхні, тому виникає потреба використовувати високі концентрації кислоти чи лугу, високі температури обробки, тиск чи тривалість процесу [39, 49]. Використання спиртів сприяє гідролізу сировини та проникненню реакційного розчину, прискорює екстракцію продуктів розщеплення [63]. Крім цього додаткове введення спирту зменшує розчинність геміцелюлози. Зважаючи на ці властивості спирту, підбір оптимальних концентрацій компонентів реакційного розчину (спирту, лугу), а також параметрів реакції, температури, тривалості процесу, можна отримати максимальний ступінь делігніфікації рослинної сировини відповідно до наявного вихідного матеріалу та технологічних потреб.

3.2. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної та ріпакової соломи окисно-органосольвентним способом

Процес обробки пшеничної соломи та стебел ріпаку проводили окисно-органосольвентним способом у системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт. Розчин готували змішуванням льодяної оцтової кислоти (CH_3COOH) з водою (H_2O) за їх співвідношенням 75 : 25 об'ємних %, з додаванням 30 % пероксиду водню (H_2O_2) від маси абс. сух. сировини у присутності лимонної кислоти як каталізатора [27]. Вибір цього методу обумовлений доступністю основних хімічних реагентів, їх не токсичність та головне ефективністю даної технології при використанні дешевої недеревної рослинної сировини – пшеничної соломи та ріпаку для отримання біоетанолу.

Для підвищення ефективності делігніфікації рослинної сировини проведено модифікацію складових технологічного процесу делігніфікації - тривалості обробки. Результати проведених досліджень показали, що збільшення тривалості процесу делігніфікації вихідної рослинної сировини у

середовищі «оцтова кислота – пероксид водню» з 60 до 180 хв зменшує вихід лігноцелюлозного продукту у обох досліджуваних типах рослинної сировини (Рис. 3.3). Це зумовлено швидкою деструкцією лігніну, зокрема, розщепленням α -етерних зв'язків лігніну, які мають безпосереднє відношення до деструкції лігніну. Разом з тим, peroцтова делігніфікація пшеничної та ріпакової соломи сприяє частковому окисленню полісахаридів, переходом у розчинний стан продуктів окислення, частини мінеральних речовин, що також зменшує вихід продукту та збільшенню в ньому вмісту целюлози (Рис. 3.3, 3.4).

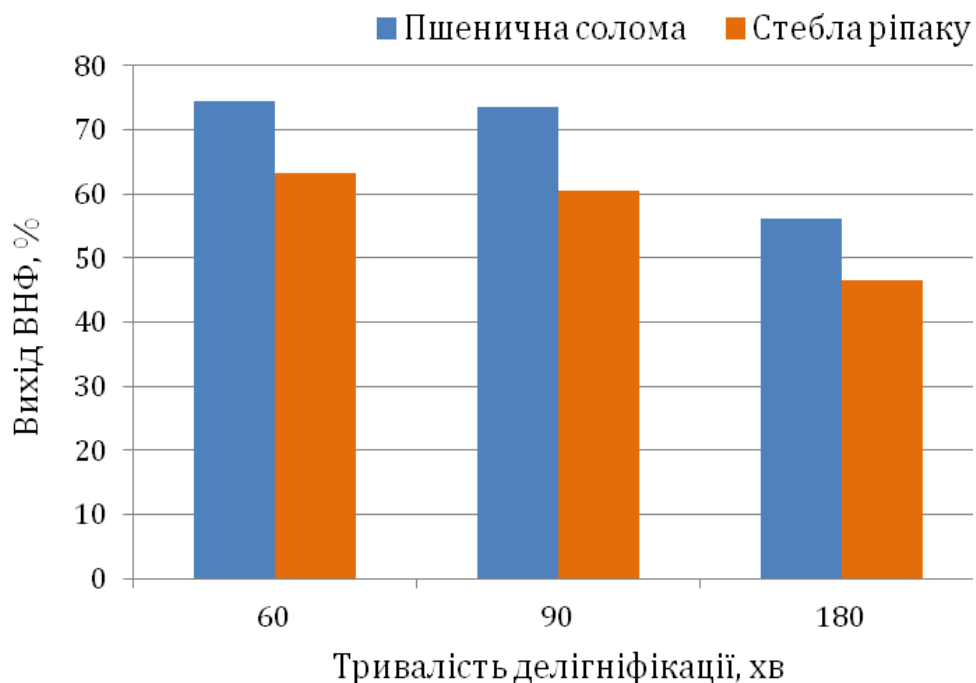


Рис. 3.3. Залежність виходу ВНФ із пшеничної соломи від тривалості процесу делігніфікації

Подібна залежність також спостерігалась щодо вмісту залишкового лігніну. Так, більша тривалість процесу підвищує окисні перетворення лігніну, сприяючи делігніфікації рослинної сировини.

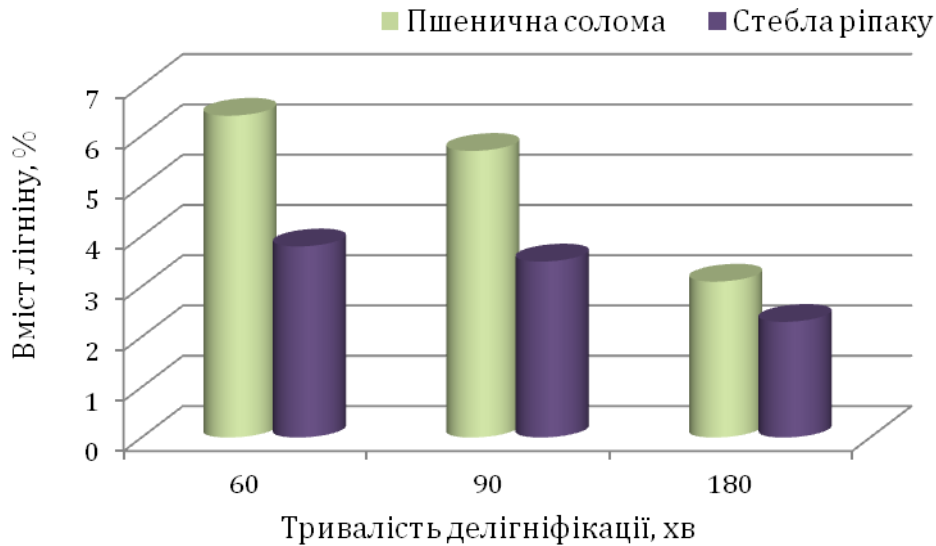


Рис. 3.4. Залежність вмісту лігніну від тривалості процесу делігніфікації

Перебіг процесу делігніфікації має деякі відмінності у залежності від типу рослинної сировини, що пов'язано зі анатомічною структурою рослин та визначає ступінь насичення делігніфікуючими розчинами, швидкістю їх дифузії, а також хімічним складом тканини рослин [30, 34]. При порівнянні ефективності делігніфікації соломи пшениці та ріпаку, краще піддається делігніфікації солома пшениці. Так, вміст залишкового лігніну у пшеничній соломі після першого етапу окисно-органосольвентного варіння вихідної сировини впродовж 60, 90 та 180 хв, був меншим, порівняно до ріпакової.

Результати показали, що найвищий вміст лігніну спостерігався при делігніфікації соломи пшениці та ріпаку у системі оцтова кислота – пероксид водню – вода впродовж 90 хв. Подальша тривалість процесу варіння дещо знижує вміст целюлози, що вказує на недоцільність продовження технологічного процесу більше 90 хв. Ця тенденція відмічена щодо обох досліджуваних культур. Вміст целюлози після делігніфікації соломи зростає за рахунок окислення лігніну у присутності перексиду водню, що сприяє переходу у розчин вуглеводної частини, і як наслідок, отримання продукту зі високим вмістом целюлози та геміцелюлоз.

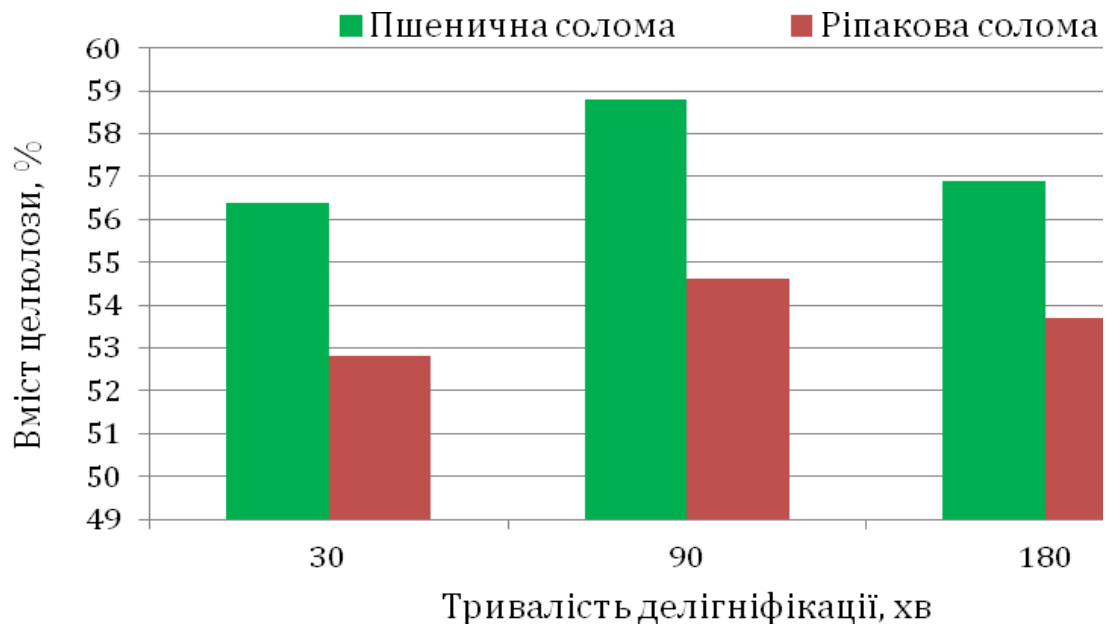


Рис. 3.5. Залежність вмісту целюлози від тривалості процесу делігніфікації

Порівняння показників ефективності окисно-органосольвентної делігніфікації досліджуваних зразків рослинної сировини показало залежність тривалості процесу делігніфікації на ступінь делігніфікації та зростання ступеня видалення вуглеводів.

Таблиця 3.1

Показники якості пшеничної та ріпакової соломоїної целюлози, одержаної в процесі окисно-органосольвентної делігніфікації в системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт»

Сировина	Тривалість делігніфікації, хв	Ступінь делігніфікації, %	Ступінь видалення вуглеводів, %	Селективність, %
Солома пшениці	60	57,7	5,6	94,9
	90	90,6	22,2	78,2
	180	94,6	39,8	60,6
Стебла ріпаку	60	65	10	99,6
	90	92,2	25,1	75,6
	180	95,1	36,1	64,4

Збільшення тривалості обробки призводить до підвищення втрат вуглеводневої частини рослинної сировини, що зумовлено інтенсифікацією процесів гідролітичної деструкції полісахаридів разом з делігніфікацією (табл. 3.1). Так, ступінь делігніфікації соломи пшениці на 90 хв обробки становить 90,6% та 94,6% у випадку тривалості процесу варіння 180 хв, тоді як показник, що характеризує ступінь видалення вуглеводів складає 22,2 та 39,8% відповідно. Ця тенденція характерна як для пшеничної, так і для ріпакової соломи. Ступінь делігніфікації соломи ріпаку найвищий на 180 хв обробки, порівняно з тривалістю процесу 30 та 60 хв – 92,2% проти 65 та 95,1%, однак ступінь видалення вуглеводів також є найвищим на 180 хв процесу варіння – 36,1%.

3.3. Дослідження відпрацьованих розчинів

Для встановлення оптимальної тривалості процесу делігніфікації, проведено аналіз компонентів варильного середовища. Одержані дані порівнювалися з результатами аналізу відпрацьованих розчинів процесу делігніфікації пшеничної та ріпакової соломи.

Важливішим фактором щодо впровадження окисно – органосольвентних способів делігніфікації є можливість використання відпрацьованих варильних розчинів. Ця властивість, окрім отримання продукту з високим виходом целюлози, сприяє комплексному використанню варильних розчинів, що мають у складі значну кількість редукуючи речовин, порівняно зі звичайним сульфатним способом делігніфікації [60, 68]. Однією з переваг даного способу усунення проблеми регенерації хімікатів, що обумовлене кислим рН варильного середовища і відповідно утриманням мінеральних компонентів у складі целюлози, а не виходом до розчину.

Виробництво цінних побічних продуктів з відпрацьованих середовищ сприяє покращенню екологічної складової та підвищує економічну ефективність органічних кислот [23].

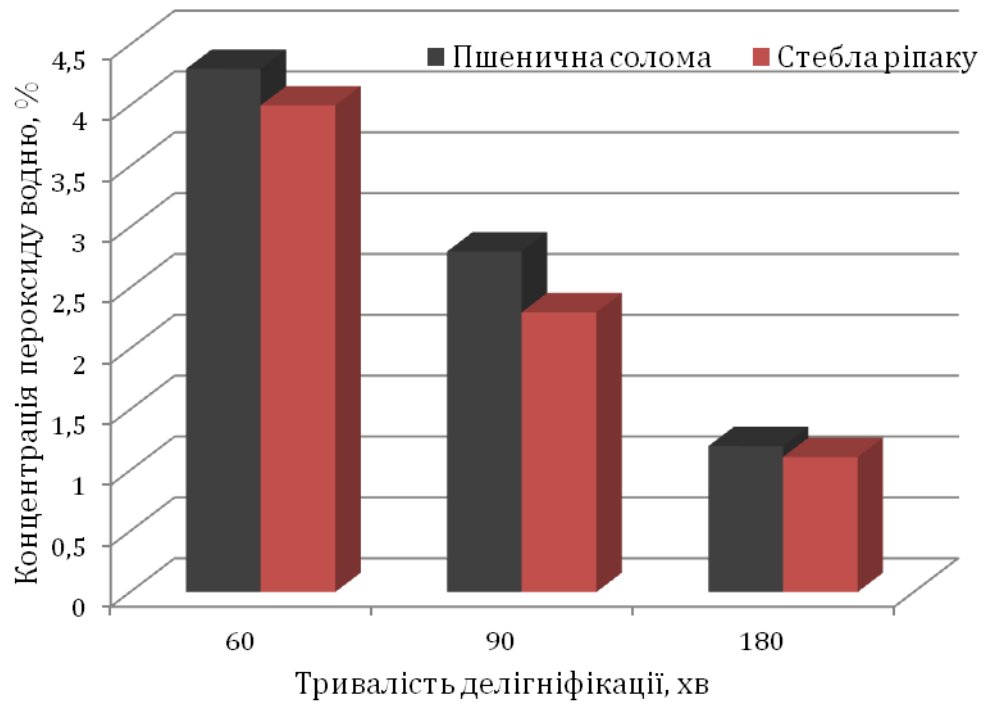


Рис. 3.6. Зміна концентрації пероксиду водню у варильному середовищі у залежності від тривалості процесу

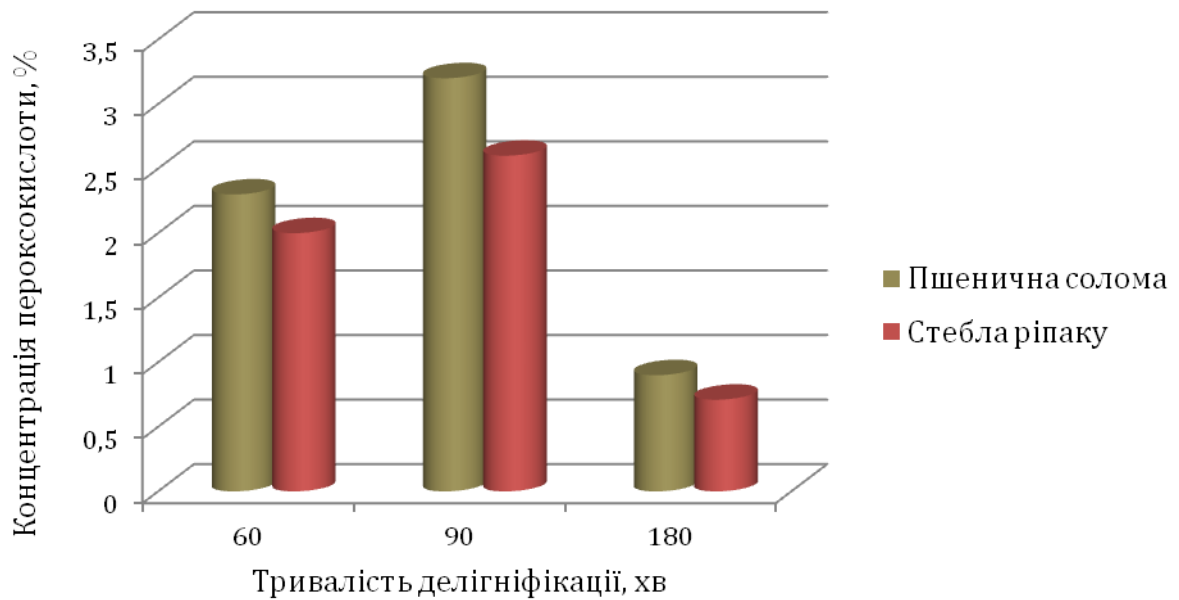


Рис. 3.7. Залежність зміни концентрації перокси кислоти від тривалості процесу

З отриманих даних видно, що найвища концентрація пероксооцтової кислоти спостерігається на 90 хв тривалості процесу, тоді як продовження процесу призводить до зниження концентрації, що пов'язане з розпаданням кислоти. Ці зміни стосуються обох досліджуваних культур. Отримані результати узгоджуються з даними інших авторів [1, 6, 39]. Саме за тривалості процесу 90 хв і було одержано соломяну целюлозу з високим виходом і низьким вмістом залишкового лігніну [26].

Отже, результати досліджень вказують, що оптимальною тривалістю процесу делігніфікації, яка б забезпечувала високий ступінь делігніфікації рослинної біомаси, але при цьому мінімізувала втрати вуглеводної частини, становить 90 хвилин.

ВИСНОВКИ

1. Обґрунтовано доцільність використання пшеничної соломи та стебла ріпаку як альтернативної сировини для отримання біоетанолу за використання низькотемпературних способів делігніфікації.

2. Порівняно ефективність способів делігніфікації недеревної рослинної сировини лужною екстракцією та окисно-органосольвентним методом у системі «оцтова кислота – вода – пероксид водню – етиловий спирт».

3. Проаналізовано зміни концентрації компонентів делігніфікуючого розчину лужної екстракції рослинної сировини. Встановлено, що вміст луку у кількості 20 г/л у розчині зі вмістом 40 об'ємних % етанолу забезпечує оптимальний вихід ВНФ продукту з низьким вмістом залишкового лігніну.

4. Найвищий ступінь делігніфікації та вміст лігніну при пероцтовій делігніфікації соломи пшениці та ріпаку спостерігався впродовж 90 хв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Барбаш В. А., Дейкун І. М. Оптимізація процесу одержання целюлози для хімічної переробки натронним способом з попереднім гідролізом. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2003. № 1. С. 74-78.
2. Барбаш В.А., Антоненко Л.П., Дейкун І.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт «З хімії рослинної сировини і целюлози». Київ 2003: 72 с.
3. Біоетанол – альтернативна енергетика і технології майбутнього [Електронний ресурс] Гнідаський цукровий завод. 2018. doi: https://gnidava.lt.ua/2018/01/30/bioetanol-alternatyvna-energetyka_tehnologiyi-majbutnogo/.
4. Високоєфективні засоби приготування біопалива /О.Є. Колосов та ін. Київ: Січка, 2010. 152 с.
5. Гуцаленко О., Корпанюк Т. Еколого-економічні аспекти виробництва біопалива в контексті енергозберігаючої політики держави. Наукові праці Інституту біоенергетичних культур і цукрових буряків: зб. на-ук. праць. 2014. №20. С.174-181.
6. Дейкун І. М., Пойда В. В., Барбаш В. А. Одержання целюлози із соломи ріпаку окисно-органосольвентним способом делігніфікації. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2010. № 2. С. 143-148.
7. Державне агентство з енергоефективності та енергозбереження України. doi: saee.gov.ua/uk/news/489.
8. Директива 2009/28/ЄС. doi: eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0028&from=EN
9. Директива 2009/28/ЄС. doi: eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0028&from=EN
10. Про затвердження плану заходів з імплементації Директиви ЄС 2009/28/ЄС /Розпорядження Кабінетом Міністрів України №791-р (від 3 вересня 2014 р.)
11. ДСТУ 7166:2010. Біоетанол. Технічні умови.
11. Дубровін В. О., Голуб Г. А. Біодизель та біоетанол. Київ, 2015. 54 с.

12. Калетнік Г. М., Гончарук Г. С., Довгань Ю. В. Інвестиційно-інноваційне забезпечення вирощування біоенергетичних культур та виробництва біопалив. Економіка. Фінанси. Менеджмент: актуальні питання науки і практики. № 1 (17). 2017. С. 7-18.

13. Зелена книга. Регулювання виробництва рідких моторних палив [Електронний ресурс]. 2019. doi: <https://saf.org.ua/wp-content/uploads/2019/06/regulation-of-production-of-liquid-motor-biofuels-2019.pdf>.

14. Організація і економіка використання біоресурсів: підручник: 2-ге видання, перероблене і доповнене. Вінниця: ТОВ «Друк», 2020. 372 с.

15. Пришляк Н. В., Паламаренко Я. В., Березюк С. В. Стратегічне управління інноваційним розвитком взаємопов'язаних галузей з виробництва біопалива. Вінниця: ТОВ «Друк», 2020. 404 с.

16. Про Національний план дій з відновлюваної енергетики на період до 2020 року / Розпорядження КМУ №902-р від 01.10.2014 р. doi: <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/902-2014-%D1%80/page>

17. Роїк М. В., Курило В.Л., Гументик М.Я., Ганженко О.М. Біоенергетика в Україні: стан та перспективи розвитку. Біоенергетика. 2013. №1. С. 5-10.

18. Семірненко С. Л., Семірненко Ю. І. Використання в енергетичних цілях соломи озимої пшениці. Вісник Сумського національного аграрного університету. 2016. №10. С. 101–104.

19. Сибірний А. Біопаливний етанол з лігноцелюлози (рослинної біомаси): досягнення, проблеми, перспективи. 2006. Вісн. НАН України. № 3. С. 32-48.

20. Склярєнко Є. В., Воробйов Л. Й. Калориметричний аналіз композитних палив з біомаси на основі соломи пшениці. The scientific heritage. 2019. №32. С.38–43.

21. Скроцька О. І., Пирог Т. П., Скроцький С. О. Лігноцелюлозні відходи як сировина для синтезу бутанолу клостридіями. Наукові праці Національного університету харчових технологій. 2019. Т. 25, № 1. С. 16-32.

22. Соколовська Н. В, Трембус І. В. Делігніфікація пшеничної соломи в

системі $\text{CH}_3\text{COOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$. *Wshodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal*. 2018. 20(30, t. 2). С. 61-66.

23. Соколовська Н. В., Конотопчик А. В., Трембус І. В. Низькотемпературна делігніфікація пшеничної соломи пероксидом водню в середовищі оцтової кислоти. *Молодий вчений*. 2019. 1(65). С. 282-286.

24. Технологія гідролізного виробництва. Лабораторний практикум з навчальної дисципліни [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Хімічні технології технології переробки деревини та рослинної сировини»/ КПП ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Р.І. Черьопкіна. – Електронні текстові дані (1 файл: 813 КБ). – Київ : КПП ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 46 с.

25. Трембус І. В., Савченко С. С., Сиротюк С. В. Одержання солом'яної целюлози для хімічної переробки. «*Young Scientist*». 2017. Т. 3 (43). С. 753-756.

26. Трембус І. В, Соколовська Н. В. Делігніфікація пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$. *Wshodnioeuropejskie Czasopismo Naukowe East European Scientific Journal*. 2018. Т. 2. С. 61-66.

27. Трембус І., Семененко Н., Тіницька Е. Лимонна кислота, як каталізатор делігніфікації пшеничної соломи в системі $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$. VI international science conference on basic sciences, arts, business and education, internet technologies and society «Trends and directions of development of scientific approaches and prospects of integration of internet technologies into society», 23-26 february, 2021, Stockholm, Sweden.

28. Черьопкіна Р. І., Трембус І. В., Дейкун І. М. Напівфабрикати із недеревної сировини для виготовлення паперу. *Вісник КНУТД*. 2020. №4 (148). С. 140-148.

29. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J Colloid Interf Sci*. 2004. Vol. 276(1). P. 47-52.

30. Barbash V., Trembus I., Sokolovska N. Performic pulp from wheat straw. *Cellulose chemistry and technology*. 2018. Vol. 52(7-8). P. 673-680.

31. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Opolsky V. O. Effect of Hydrolysis

Conditions of Organosolv Pulp from Kenaf Fibers on the Physicochemical Properties of the Obtained Nanocellulose. *Theor Exp Chem*. 2018. Vol. 54. No. 3. P. 193- 198.

32. Chen Q., Li S. Technological Advances in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Bioethanol Production. *Biotechnology Advances*. 2020. Vol. 45. P. 107627.

33. Chen X., Yan X. Sustainability Assessment of Different Bioethanol Production Pathways: A Case Study in a Developing Economy. *Journal of Cleaner Production*. 2020. Vol. 262. P. 121274.

34. Cybulska I., Brudecki G. P., Zembruska J. Organosolv delignification of agricultural residues (date palm fronds, *Phoenix dactylifera* L.) of the United Arab Emirates. *Applied Energy*. 2017. Vol.185. P. 1040-1050.

35. Kapsokalyvas D., Wilbers A., Ilco A.L.A. Boogers, et. al. Biomass Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis Dynamics Analysis Based on Particle Size Imaging. *Microscopy and Microanalysis*. 2018. №24. C. 517–525.

36. Dussan K., Girisuta B., Haverty D., Leahy J.J., Hayes M.H.B. The effect of hydrogen peroxide concentration and solid loading on the fractionation of biomass in formic acid. *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 111. P. 374-384.

37. Durmaz E., Ates S. Characterization of microfibrillar cellulose (MFC) obtained from corn stalk, sunflower stalk, reed and sesame husk. *Wood Reseachers*. 2018. № 63 (4). P. 713 – 736.

38. El-Ghany N. Organosolv pulping of cotton linters. *Cellulose Chemistry and Technology*. 2009. Vol. 43. P. 419-426.

39. Grabber J. H. How do lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability. A review of cell wall model studies. *Crop. Science*. 2005. № 45(3). P. 820 - 831.

40. Garcia M. R., Patel K. Sustainable Feedstocks for Bioethanol Production: A Comparative Analysis. *Journal of Renewable Resources*. 2019. Vol. 38(4). P. 215–230.

41. Gupta A., Sharma S. Biorefinery Approaches for the Production of High-Value Biochemicals along with Bioethanol from Biomass. *Bioresource Technology*

Reports. 2019. Vol. 29. P. 100902.

42. Harmsen P.F.H., Huijgen W.J.J., Bermúdez López L.M., Bakker R.R.C. Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass. Netherlands: Wageningen university and research center, 2010. P. 49.

43. Honcharuk T. Strategic potential of biomass in Ukraine – guarantee of the stat’s economic development. Економіка. Фінанси. Менеджмент: актуальні питання науки і практики. 2017. № 8 (24). С. 36-44.

44. Honcharuk I. Use of wastes of the livestock industry as a possibility for increasing the efficiency of aic and replenishing the energy balance. Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development. 2020. Vol. 9, No. 1. P. 9–14.

45. Kaletnik G., Honcharuk I., Okhota Yu. The Waste-Free Production Development for the Energy Autonomy Formation of Ukrainian Agricultural Enterprises. Journal of Environmental Management and Tourism. 2020. Vol. XI, Summer, 3(43). P.513-522.

46. Kim D., Choi Y. Utilization of Agricultural Residues for Bioethanol Production: Advances and Challenges. Bioresource Technology. 2016. Vol. 215. P. 29–39.

47. Kim J., Lee S. Integration of Bioethanol Production into Conventional Agriculture: A Case Study in Sustainable Farming. Journal of Sustainable Agriculture. 2018. Vol. 41(1). P. 45–62.

48. Kumar S., Tiwari A. Emerging Technologies for Second-Generation Bioethanol Production: Current Status and Future Prospects. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. Vol. 40. P. 876–901.

49. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Sudakova I.G., Garyntseva N.V. et. al. Green catalytic processing of native and organosolv lignins. Catalysis Today. 2018. Vol. 309. P. 18-30.

50. Kuznetsov B., Sudakova I., Garyntseva N., Ivanchenko N. Abies Wood delignification by hydrogen peroxide at mild condition in the presence of sulfuric acid catalyst. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2013. Vol. 4(6). P.

361-371.

51. Li H., Wang G. Techno-Economic Analysis of Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass: A Case Study on Switchgrass. *Bioenergy Research*. 2018. Vol. 11(2). P. 305–317.

52. Machado G., Leon S., Santos F., Lourega R. Et. al. Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resource*. 2016. № 7. P. 115 - 129.

53. Malik S., Rana V., Joshi G., Gupta P.K., Sharma A. Valorization of Wheat Straw for the Paper Industry: Pre-extraction of Reducing Sugars and Its Effect on Pulping and Papermaking Properties. *ACS Omega*. 2020. Vol. 47. P. 30704–30715.

54. Morales M., Hernandez J. Comparative Analysis of Different Microorganisms for Bioethanol Fermentation: A Review. *Microbial Cell Factories*. 2019. Vol. 18(1). P. 54.

55. Oliveira C., Silva E. Challenges and Opportunities in Scaling up Bioethanol Production: Lessons from Case Studies. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018. Vol. 137. P. 419–432.

56. Oliveira F., Santos E. Economic and Environmental Assessment of Bioethanol Production from Different Biomass Sources. *Renewable Energy*. 2016. Vol. 28(2). P. 89–104.

57. Park H., Kim C. Bioethanol as a Promising Alternative Fuel: Recent Advances and Challenges. *Fuel Processing Technology*. 2016. Vol. 148. P. 10–23.

58. Park S., Baker J.O., Himmel M.E. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for fuels*. 2010. Vol. 3. P.10-15.

59. Pryshliak N., Tokarchuk D.M. Socio-economic and environmental benefits of biofuel production development from agricultural waste in Ukraine. *Environmental & Socio-economic Studies*. 2020. Vol. 8(1). P. 18–27.

60. Rodriguez A., Moral A., Serrano L., Labidi J., Jiménez L. Rice straw pulp obtained by using various methods. *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99(8). P. 2881-2886.

61. Rodriguez M., Torres A. Implications of Bioethanol Production on Water Resources: A Global Perspective. *Water Research*. 2017. Vol. 36(5). P. 1206–1215.
62. Smith J., Jones A. Advances in Bioethanol Production: A Comprehensive Review. *Journal of Sustainable Energy*. 2018. Vol. 42(2). P. 87–105.
63. Teixeira L.C., Linden J.C., Schroeder H.A. Alkaline and peracetic acid pretreatments of biomass for ethanol production. *Appl Biochem Biotechnol*. 1999. Vol. 77. P. 19–34. <https://doi.org/10.1385/ABAB:77:1-3:19>
64. Tokarchuk D. M., Pryshliak N. V., Tokarchuk O. A., Mazur K. V. Technical and economic aspects of biogas production at a small agricultural enterprise with modeling of the optimal distribution of energy resources for profits maximization. *INMATEH - Agricultural Engineering*. 2020. Vol. 61(2). P. 339-349.
65. Trembus I., Semenenko N. Oxidative-organosolvent delignification of wheat straw. *Технічні науки та технології*. 2020. Т.1(19). С. 250-256.
66. Wang L., Zhang Y. Enzymatic Hydrolysis of Starch for Bioethanol Production: Current Trends and Future Prospects. *Biofuel Research Journal*. 2017. Vol. 24(3). P. 123–138.
67. Yang Y., Wang Y. Life Cycle Assessment of Different Bioethanol Production Pathways: A Comparative Review. *Journal of Cleaner Production*. 2018. Vol. 198. P. 156–168.
68. Zambrano F., Starkey H., Wang Y., Abbati de Assis C., et al. Using micro- and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: A review. *BioResources*. 2020. Vol. 15(2). P. 4553-4590.
69. Zhang L., Li X. Advances in Genetic Engineering for Enhanced Bioethanol Production: A Comprehensive Review. *Biotechnology Advances*. 2017. Vol. 35(5). P. 561–576.