

УДК 663.534

Технологии получения биоэтанола из пшеничной соломы

Ю. А. ЖУКОВА, д-р техн. наук О. Я. МЕЗЕНОВА

Калининградский государственный технический университет
236000, Калининград, Советский пр., 1

New pretreatment methods were developed for separating hemicellulose, cellulose, and lignin from biomass of wheat straw for their efficient use in the thermo-chemical conversion of each component. The proposed methods were expected to be new routes for converting low-grade plant resources into valuable chemicals such as bioethanol and also by-products such as hemicellulose and lignin.

Key words: lignin removal, enzymatic hydrolysis, fixed-bed reactor, fermentation.

Ключевые слова: извлечение лигнина, гидротермальная обработка, реактор, ферментация.

В настоящее время основным видом горючего для моторов является топливо, получаемое из нефти. Одной из задач современной науки является создание новых энергоносителей, что позволит сохранить для потомков не возобновляемое энергетическое сырье. Из нефти сегодня можно получать пластмассы, моющие средства, пищевые изделия, ткани, лекарства. Но на указанные цели используется менее 10 % от всего количества добываемой нефти, а более 90 % — расходуется на топливо, выделяя в атмосферу вредные вещества.

Значительным и к тому же возобновляемым источником энергетического сырья является растительная биомасса, запасы которой на планете составляют более 1800 млрд т сухого вещества, что энергетически эквивалентно $30 \cdot 10^{21}$ Дж и соответствует известным запасам энергии полезных ископаемых. На долю лесов приходится около 68 % биомассы суши, травяных экосистем — 16 %, возделываемых земель — 8 %. При помощи фотосинтеза на Земле ежегодно производится 173 млрд т сухого вещества, что более чем в 15 раз превышает количество энергии полезных ископаемых, используемой в мире за год [1].

Энергетическими эквивалентами бензину и дизельному топливу на сегодня являются биоэтанол, биопропанол, биобутанол и биодизель. В нашей стране актуальнее изготавливать биоэтанол, поскольку имеются большие запасы соответствующего сырья, а также развитая сеть гидролизных заводов, готовых к производству данного вида топлива. К тому же указанный энергоноситель является единственным жидким топливом; его использование в качестве добавки к бензину не требует изменения конструкции двигателей.

Биоэтанол — жидкое спиртовое топливо, которое традиционно производится из зерновых культур, содержащих легко деградируемые полисахариды — крахмал, моно- и дисахара (кукуруза, пшеница, рожь и др.). Биоэтанол, добавленный в бензин, обогащает его кислородом, что способствует более полному сгоранию и уменьшению выбросов окиси углерода и токсичных веществ на 30 %, а летучих органических соединений — на 25 %.

Сказанное выше обуславливает целесообразность поиска эффективных способов получения биоэтанола из невостребованного и рационально возобновляемого сырья.

В настоящее время имеет место рост объемов выпуска биоэтанола во многих странах мира (Бразилия, США, Канада, страны Евросоюза). В России также начато строительство подобных заводов, подготовлена законодательная база. Согласно ГОСТ Р 52201–2004 «Топливо мо-

торное этанольное для автомобильных двигателей» разрешена добавка биоэтанола к традиционному топливу. Однако высокая себестоимость производства и рост мировых цен на зерно пока сдерживают этот прогрессивный процесс. Кроме того, известные методы получения биоэтанола несовершенны, так как длительны, дают низкий выход готовой продукции, экологически опасны, требуют утилизации отходов.

Среди нетрадиционного сырья для получения биоэтанола перспективным представляется сухое лигнин-целлюлозное сырье (травы, листья деревьев и кустарников, солома), недовостребованное в пищевой, сельскохозяйственной, топливной и других отраслях промышленности. Однако для данного сырья необходимо создание специальной технологии [2].

Целью исследований являлось совершенствование технологии биоэтанола с учетом свойств лигнин-целлюлозного сырья, в качестве которого была использована пшеничная солома.

Экспериментальная часть работы выполнена в Техническом университете г. Гамбурга на факультете Термической техники и технологии (Technische Universität Hamburg-Harburg, Institut Termische Verfahrenstechnik) при финансовой поддержке Фонда Кирхгофа (Германия).

За основу технологии биоэтанола из пшеничной соломы был взят гидротермальный способ разрушения биомассы с последующим ферментативным разложением выделенной целлюлозы до глюкозы и получением из последней этанола под действием биотехнологического брожения.

Объектом исследования являлась растительная ткань соломы, которая помимо необходимой целлюлозы включает также гемицеллюлозу, лигнин, смолистые вещества, протеины и безазотистые экстрактивные вещества; при этом 80–90 % сухой массы приходится на прочный лигнин-целлюлозный комплекс (рис. 1).

В качестве сырья была использована измельченная и гранулированная (в виде пеллет) пшеничная солома, поставляемая для кормовых целей (Германия). Влажность соломы составила 14 %. Данные о составе углеводов пшеничной соломы, полученные методом кислотного гидролиза целлюлозы в Федеральном исследовательском агентстве по древесине и экономике лесного хозяйства Германии, а также на факультете химии древесины (Bundesforschungsanstalt für Holz- und Forstwirtschaft, Institut für Holzchemie, Hamburg-Bergedorf) приведены в таблице.

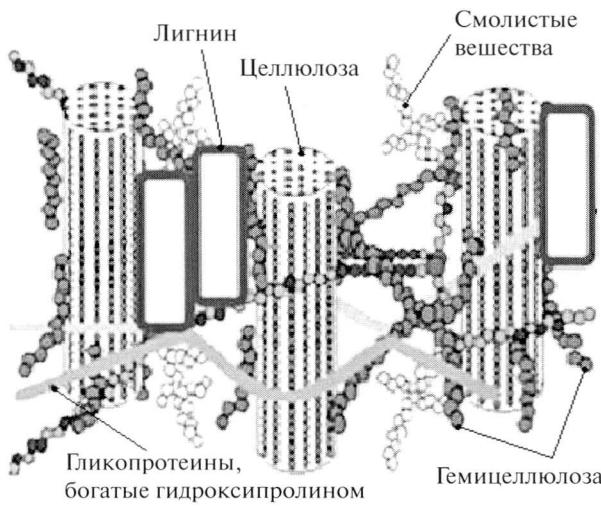


Рис. 1. Микроскопическая структура растительной биомассы [3, 4]

Состав углеводов пшеничной соломы (масс. %)

Остаток после кислотного гидролиза целлюлозы	22,5
Общий сахар	69,6
Ксилоза	25,4
Глюкоза	39,8
Манноза	0,5
Галактоза	0,8
Арабиноза	2,7
Рамноза	0,2
4-O-Me	0,3

Из данных таблицы видно, что основную массу моносахаров, участвующих в получении этанола, составляют глюкоза и ксилоза (65,2 % от массы общих сахаров), что является достаточным для рекомендаций по использованию данного сырья в технологии этанола. Однако для биодеградации целлюлозы с выделением данных моносахаров необходимо было подобрать эффективные ферменты, обладающие высокой специфичностью. Для этого использовали следующие целлюлазы:

«Целлюкласт 1,5Л» (Дания) — жидкий препарат целлюлазы, полученный методом глубинного брожения штамма гриба *Trichoderma reesei*, катализирующий распад целлюлозы на глюкозу, целлобиозу и более высокомолекулярные полимеры глюкозы;

«Новозайм 188» (Дания) — жидкий препарат целлобиазы, полученный методом глубинного брожения штамма гриба *Aspergillus niger* и содержащий главным образом β -глюкозидазу, которая расщепляет $\beta - 1 \rightarrow 4$ — гликозидные связи целлобиозы.

Для брожения глюкозы с получением этанола были использованы термофильные дрожжи *Turboyeast Alcotec 48* (фирма Hambleton Bard, Германия).

На первом этапе работы необходимо было из пшеничной соломы получить целлюлозу, для чего требовалось разрушить устойчивый лигнин-целлюлозный комплекс биомассы. В качестве метода разделения гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина был апробирован новый двухступенчатый процесс, сущность которого заключается в гидротермальной обработке биомассы под давлением

30 бар при температуре 210 °C с последующей экстракцией выделенных веществ водой (экстракт № 1) и смесью этанол—вода при концентрации 75 % (экстракт № 2) при температуре 165 и 180 °C под давлением 40 бар. Данные факторы процесса позволили эффективно выделить гемицеллюлозу из структуры пшеничной соломы (на первом этапе — на 84 % от ее содержания, на втором этапе — 5 %), а также удалить лигнин, являющийся ингибитором эндоцеллюлаз, использованных для распада целлюлозы.

Экспериментальные исследования выполнялись на лабораторной установке, схема которой показана на рис. 2.

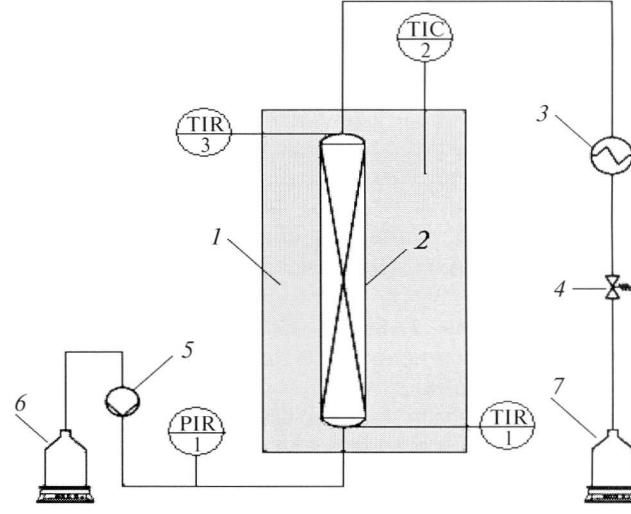


Рис. 2. Лабораторная установка для гидротермальной деструкции пшеничной соломы и удаления гемицеллюлозы и лигнина:

1 — нагревательное устройство; 2 — реактор;
3 — охладитель; 4 — регулятор давления; 5 — насос;
6 — контейнер для воды и органического растворителя;
7 — проба

Главной частью установки является реактор ($v = 50$ мл), куда помещалась солома (17 г), обрабатываемая под давлением водой с высокой температурой. После гидротермализации биомассы в реактор с помощью насоса накачивались последовательно вода и смесь воды с этанолом для растворения и удаления выделившихся гемицеллюлозы и лигнина.

Водный экстракт № 1, извлеченный непосредственно после гидротермальной обработки, разделяли центрифугированием на твердый (лигнин-целлюлозный комплекс) и жидкий (гемицеллюлоза) компоненты. Водно-этанольный экстракт № 2, получаемый на втором этапе обработки, промывали и также разделяли центрифугированием на твердую (целлюлоза) и жидкую (гемицеллюлоза-лигнин) фракции. Целлюлозу направляли на анализ по содержанию моносахаров, который проводили хроматографически.

Для деградации целлюлозы до моносахаров первоначально твердый остаток растворяли в универсальном буферге, после чего в систему вводили ферменты. Пробы инкубировали при температуре около 50 °C и постоянном перемешивании в течение 72 ч. Затем определяли концентрацию образовавшейся D-глюкозы на УФ-спектрофотометре при помощи специальных лабораторных реагентов (D-Glucose HK kit, фирма Megazyme).

Брожение глюкозы с выделением этанола проводили на лабораторной установке, изображенной на рис. 3.



Рис. 3. Лабораторная установка для сбраживания глюкозы в этанол

По окончании ферментации содержимое колбы центрифугировали, а в центрифугате определяли концентрацию оставшейся D-глюкозы указанным выше способом.

В результате проведенных исследований и анализа полученных данных была предложена следующая технология биоэтанола из пшеничной соломы, схема которой приведена на рис. 4.

Выход этанола, полученного из пшеничной соломы по данной схеме обработки, составил 5 % массы (в пересчете на сухое вещество) или 5,8 % от массы сырья. С учетом того факта, что брожению подверглось только 72 % глюкозы, имеются возможности для совершенствования данной технологии. При сбраживании всей глюкозы, получаемой из целлюлозы, возможно увеличение выхода этанола до 8 %.

Для изготовления энергетически пригодного топлива из полученного этанола, т. е. биоэтанола, в дальнейшем необходимы операции ректификации, обезвоживания и денатурирования.

Предложенная технология получения биоэтанола отличается комплексностью и мягкостью обработки (нет химически агрессивных операций), позволяет полезно использовать для технических целей все составляющие соломы: гемицеллюлозу и лигнин.

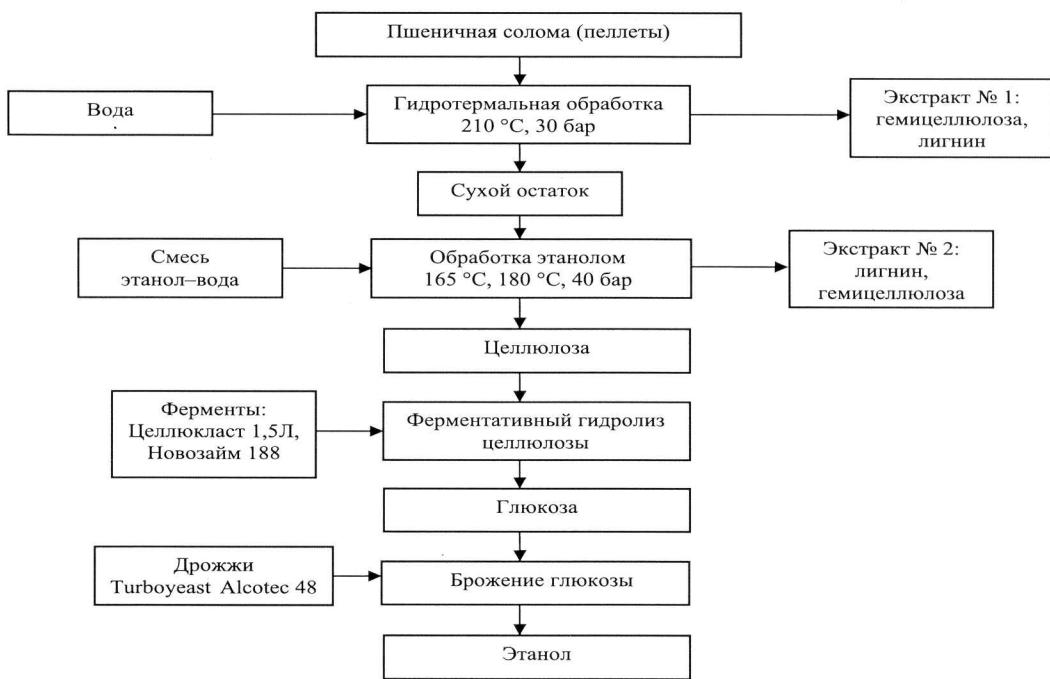


Рис. 4. Схема получения биоэтанола из пшеничной соломы

Выводы

В настоящее время в России есть все предпосылки для организации и развития производства биоэтанола, а также его применения в качестве перспективного моторного топлива. Для этого рационально использовать недовостребованную в экономике пшеничную солому и перерабатывать ее комплексно и экологически безопасно современными методами биотехнологии. Сущность предложенной технологии получения биоэтанола из пшеничной соломы заключается в последовательной обработке биомассы гидротермальным воздействием с экстракцией гемицеллюлозы и лигнина смесью этанол–вода; ферментативном гидролизе выделенной целлюлозы с образованием моносахаров и последующим их сбраживанием

с получением целевого продукта. Технология позволяет дополнительно получать и использовать ценные продукты.

Список литературы

1. Этиловый спирт в моторном топливе: Справ. пособие / Под ред. В. В. Макарова. — М.: Россия, 2005.
2. <http://waste.com.ua/cooperation/2008/theses/budaeva.html>
3. Частная физиология полевых культур / Под ред. Е. И. Кошкина. — М.: КолосС, 2005.
4. Биохимия растений / Под ред. Л. А. Красильниковой. — Ростов н/Д.: Феникс, 2004.