

ВТОРИЧНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОБЫКНОВЕННОГО ТРОСТНИКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА

SECONDARY USE OF ORDINARY CANE FOR THE PRODUCTION OF BIOETHANOL

O. Mansurov
A. Kemalov
R. Kemalov

Summary. The present study aims to study the possibility of using ordinary cane as a plant renewable raw material for the production of bioethanol with the use of preliminary hydrolysis treatment of raw materials with weak solutions of sulfuric acid, which allows the conversion of cellulose material into monosaccharides. The comparison of the yield of ethanol obtained from cane subjected to pretreatment and without pretreatment was carried out. It is shown that pretreatment of cane raw materials with dilute sulfuric acid (0.5%) at 140 °C for 1 hour, allows to obtain more concentrated ethanol solutions after fermentation, compared with cane without pretreatment.

Keywords: common cane, bioethanol; sulfuric acid, pretreatment.

Мансуров Олим Пардабоевич

Аспирант
Казанский (Приволжский) федеральный
университет. г. Казань
olimjonmansurov@mail.ru

Кемалов Алим Фейзрахманович

Профессор, доктор технических наук
Казанский (Приволжский) федеральный
университет. г. Казань
Alim.Kemalov@kpfu.ru

Кемалов Руслан Алимович

Доцент, кандидат технических наук
Казанский (Приволжский) федеральный
университет. г. Казань
Ruslan.Kemalov@kpfu.ru

Аннотация. Настоящее исследование ставит целью изучения возможности использования тростника обыкновенного, в качестве растительного возобновляемого сырья для получения биоэтанола с применением предварительной гидролизной обработки сырья слабыми растворами серной кислоты, позволяющей осуществить превращение целлюлозного материала в моносахариды. Проведено сравнение выхода получаемого этанола из тростника, подвергнутого предварительной обработке и без предварительной обработки. Показано, что предварительная обработка тростникового сырья разбавленной серной кислотой (0,5%) при 140 °C в течение 1 часа, позволяет получить более концентрированные растворы этанола после ферментации, по сравнению с тростником без предварительной обработки.

Ключевые слова: обыкновенный тростник, биоэтанол; серной кислотой, предварительной обработки.

Введение

Этанол из возобновляемых источников снова привлекает внимание из-за опасений глобального потепления и истощения запасов нефти. Лигноцеллюлозная представляет собой потенциальный источник сырья для крупномасштабного производства этанола. Для производства этанола из лигноцеллюлозные компоненты гемицеллюлозы и целлюлозы необходимо гидролизовать до сахаридов кислотным или ферментативным гидролизом. Гидролизаты лигноцеллюлозные часто содержат ингибиторы, негативно влияющие на ферментацию и вызывающие снижение выхода этанола. Поскольку этанол является малоценным продуктом, крайне важно, чтобы производственный процесс был относительно простым, надежным и эффективным. Было показано, что путем совершен-

ствования методов ферментации и разработки методов производства дрожжей на месте можно добиться значительного улучшения ферментации гидролизатов лигноцеллюлозные в промышленных условиях. Существующий периодический метод контролируемой ферментации токсичных гидролизатов с подпиткой был доработан для расширения масштабов. Было продемонстрировано, что быстрая и эффективная ферментация ингибирующего гидролизата разбавленной кислоты из ели в масштабе 20 л может быть получена путем применения контроля скорости подачи, который использует общий поток газа из реактора в качестве входного сигнала. Более эффективное использование различных сахаридов при одновременном осахаривания и ферментации тростника может быть достигнуто при использовании ферментирующих ксилоту дрожжей. Оценивали как рекомбинантные *Saccharomyces*

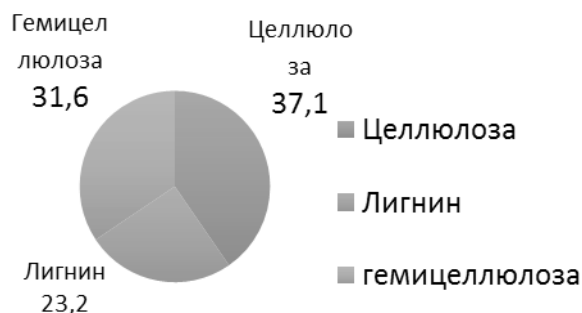


Таблица 1. Химический состав обыкновенного тростника (в пересчете на сухой остаток, мас.%).

Компоненты	
Лигнин	23,2
Целлюлоза	37,1
Гемицеллюлоза	31,6
Пепел	2,3
Экстракты Сокслета. (Петролейный эфир 40–60 °С)	0,6

S. cerevisiae, так и дрожжи, ферментирующие естественную ксилозу. Несмотря на то, что с обоими дрожжами была получена высокая конверсия ксилозы, *S. cerevisiae* оказались гораздо более подходящими для ферментации в промышленных условиях.

Тростник обыкновенный можно встретить на всей территории Республики Узбекистан, за исключением г. Джизака, но его основной ареал распространения составляет озеро Айдаркуль, Сурхандарьинская область и река Сырдарья [1]. Тростник — это, так называемое, биотопливо “второго поколения”. Этот термин используется для биотоплива, которое производится из непищевой биомассы (например, тростника) или сельскохозяйственных отходов. Тростник — это род водно-болотных растений, относящийся к травам с весьма продуктивной надземной биомассой (до 30 тонн с одного гектара в течение года). Благодаря своему широкому распространению, он становится недефицитным и дешевым сырьем для производства биотоплива [2].

Тростник может быть использован в качестве источника энергии тремя способами, а именно путем сжигания, производства биогаза и биотоплива. При этом все составные части этого растения — стебли и листья, находят свое применение независимо от их длины и диаметра [3]. Люди использовали тростник на протяжении тысячелетий. Были проведены многочисленные исследования по конверсии целлюлозы растений в глюкозу, которая, в свою очередь, находит широкое применение в качестве исходного сырья для получения различных химических веществ и биотоплива [4].

Тростник обладает несколькими привлекательными характеристиками для специальной культуры биомассы. Потенциальная продуктивность гигантского тростника составляет от 28 т/га/год до 49 т/га/год, в зависимости от климата, географического положения, почвы и периода выращивания [1]. По своему химическому составу сухой тростник представляет собой достаточно сложный комплекс структурных биополимеров, в основном, полисахаридов и лигнина. Он содержит 37.1% целлюлозы, лигнин (23.2%), Гемицеллюлоза (31,6), углеводы (4–11%). В свежих растениях имеется витамин С (до 500 мг%) [3].

Он также считается одной из наиболее экономически эффективных энергетических культур, поскольку является многолетним, и ежегодные затраты на его культивирование невелики, а стоимость сбора урожая может зависеть только от местности произрастания и климатических условий. Тростник имеет низкую потребность в питательных веществах и может расти на засоленных землях, используя низкокачественные соленые сточные воды, обходиться без применения сельскохозяйственных удобрений и ядохимикатов. [7]. Наконец, еще одним существенным преимуществом тростника является его хорошая сохраняемость по сравнению со многими другими культурами биомассы. Его можно хранить без укрытий, лишь с незначительными потерями. Эти потери приходятся, в основном, на листовую фракцию, составляющую около 10–15% от общего объема производства биомассы [8]. Преимущества биоэтанола заключаются в том, что его можно использовать во многих отраслях промышленности в качестве эффективного биотоплива, раствори-

Таблица 2. Количество волокон и сахаридов, оцененное в процентах для образцов тростника

Образцы	Всего сахаридов%	Общее количество волокон%
Исходный материал	4.1	45
Ферментированное сырье	1.5	43
Сырье для гидролиза	9.6	39
Гидролизное ферментированное сырье	3.3	27



Рис. 1. Динамика образования этанола для тростниковой биомассы с применением предварительной обработки (а) и без предварительной обработки (б) на 3,5 и 7 сутки

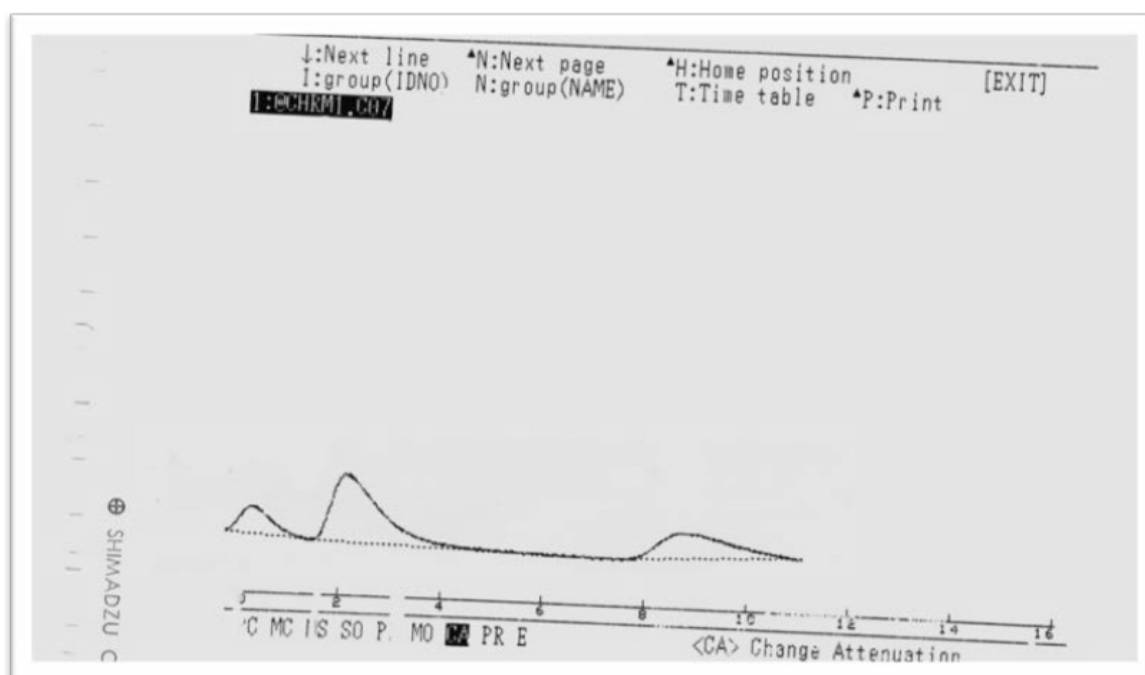


Рис. 2. Пик этанола для образцов тростника без предварительной обработки с использованием ГЖХ

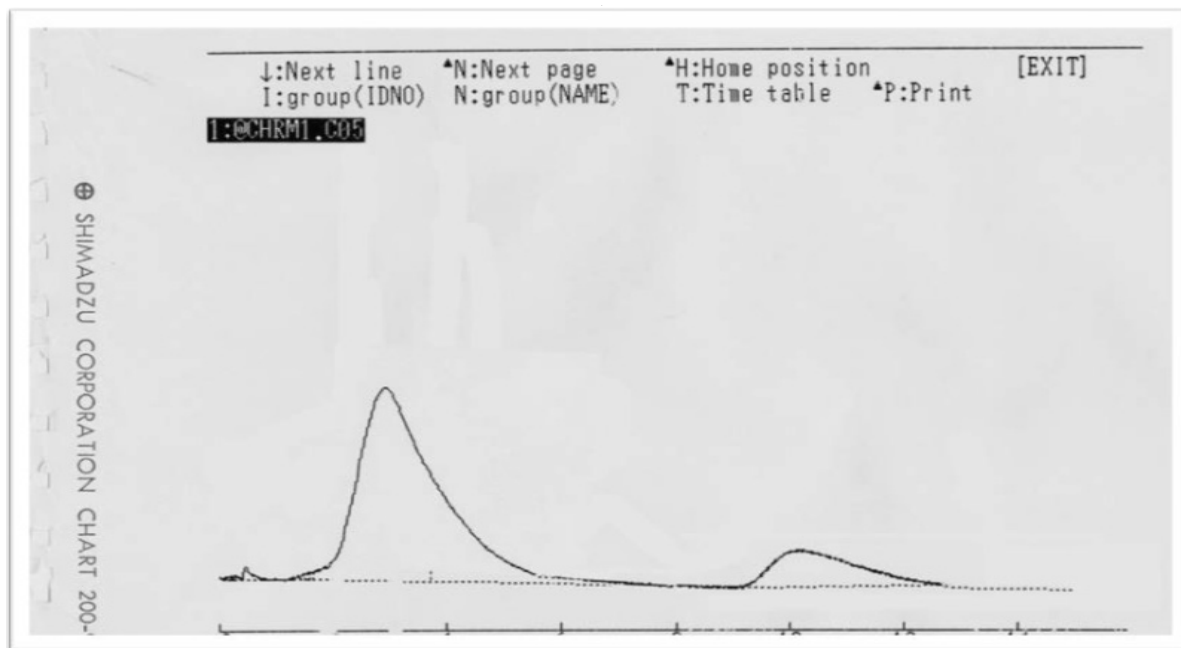


Рис. 3. Пик этанола для образцов тростника предварительной обработки с использованием ГЖХ.

теля, реагента, наиболее полно отвечающих принципам «зеленой» химии и «зеленой» экономики [5].

Биоэтанол — это топливо, доминирующее сегодня на рынке возобновляемого биотоплива, и большинство новых бензинов. Двигатели могут использовать топливные смеси, содержащие до 20% этанола, в то время как транспортные средства с гибким топливом могут работать на топливных смесях, содержащих до 100% этанола (E100).

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Свежий тростник был собран (целое растение без корней) в прибрежной зоне озера Айдаркуль в Джизакской области Узбекистана. Собранное растение промыли водой и высушили на солнце в течение 5 дней. Высушенный образец был превращен в мелкодисперсный порошок с размером частиц менее 3 мм. Измельченный материал использовался в качестве сырья для производства биоэтанола. Растения были разделены приблизительно на две равные части, которые предназначались для экспериментальных исследований, включающих сравнение выхода этанола для биомассы без, и с предварительной подготовкой.

Высушенный тростник измельчали помощью блендера и просеивали через сито с размерами ячеек 80–100 меш. Порции измельченной биомассы по 200 г хранили в замороженном состоянии при температуре -20°C до использования.

Предварительная обработка тростниковой биомассы заключалась в проведении кислотного гидролиза, которая заключалась в следующем:

200 г измельченного тростника предварительно обрабатывали разбавленной серной кислотой (0,5%) при температуре 140°C в течение 1 часа. pH составлял 3,5. Затем промывали деминерализованной водой. Добавлением раствором едкого натра доводили pH среды до 5.

Волокна и сахарады определяли до предварительной обработки и после обработки, а также до и после брожения. Дрожжи *Saccharomyces cerevisiae* были приобретены на местном рынке Узбекистане. Перед использованием дрожжей их активировали, для чего около 1 г сухих дрожжей добавляли к 20 мл 5% стерилизованного раствора глюкозы, активировали при 38°C в течение 1 часа, охлаждали с 38°C — 30°C , а затем использовали в эксперименте. Концентрация дрожжей составляла приблизительно 108 клеток/мл.

После этого активированные дрожжи (3 г) добавляли в тростниковую биомассу (с предварительной обработкой и без предварительной обработки тростника) в стерильных условиях, чтобы предотвратить загрязнение. К смеси добавляли один литр дистиллированной воды, затем подвергали автоклавированию при 121°C в течение 20 минут, и оставляли для брожения в течение 7 дней в стеклянном сосуде при температуре 30°C . pH $\sim 4,8$ поддерживали на протяжении всего периода брожения. Концентрацию образовавшегося в процесс

брожения этанола контролировали каждые 2 дня с использованием газовой хроматографии.

2. Результаты

Волокна и сахараиды в тростнике определяли до и после ферментации. В таблице 2 показано количество волокон и сахараидов, оцененное в процентах.

На следующем рисунке 1 показана концентрация этанола в граммах/литре из ферментированного тростника, включая два процесса (без обработки и с обработкой).

Средние значения концентрации этанола, полученные из образцов тростника с предварительной обработкой, составили 4,2 г/л, 11,2 г/л и 16,4 г/л через 3, 5 и 7 дней, соответственно, в то время как он составлял 0,8 г/л, 1,3 г/л и 2,9 г/л соответственно за те же дни после ферментации для образцов без предварительной обработки (рис. 1).

На рисунках (2) и (3) показана концентрация этанола, полученная из образцов тростника с использованием ГЖХ [14].

3. Обсуждение результатов

Из результатов, приведенных в таблице (1), следует, что в сыром тростнике после ферментации при 30 °C произошло снижение содержания сахараидов из-за активности дрожжей и их способности превращать сахараиды в этанол. Также наблюдалось незначительное снижение содержания волокон из-за активности дрожжей по расщеплению волокон.

Также в предыдущей таблице (1) показано увеличение процентного содержания сахараидов, наоборот, уменьшение процентного содержания волокон после гидролиза (добавление кислоты) из-за способности разбавленной кислоты разлагать волокна на сахараиды по мере увеличения этанола на рисунке (1). Сахаридаи потреблялись дрожжами и превращались в этанол. Полученные результаты соответствуют тому, что упоминалось в [9] о расщеплении волокон на сахараиды с использованием разбавленной кислоты при удельной теплоте.

Скорость гидролиза фермента была максимальной в третий сутки по сравнению со 5 и 7 сутками. Это может быть связано с образованием ингибирующих веществ в гидролизате, а также из-за изменения кристалличности целлюлозы путем условие предварительной обработки, влияющее на скорость гидролиза фермента [13]. *Saccharomyces cerevisiae* является одним из наиболее

эффективных микроорганизмов, продуцирующих этанол, который использует гексозные сахара, включая глюкозу, маннозу и галактозу, для производства этанола. Основным компонентом лигноцеллюлозного гидролизата является глюкоза (гексозный сахар). В процессе ферментативного гидролиза часть целлюлозы превращалась в глюкозу. *Saccharomyces cerevisiae* с высокой производительностью этанола затем перерабатывали эти молекулы глюкозы в этанол. Сообщается, что *S. cerevisiae* обладает высокой толерантностью к ингибирующим соединениям, присутствующим в гидролизате лигноцеллюлозной биомассы. Однако этот штамм не способен использовать пентозные сахара для производства этанола путем ферментации. Некоторые штаммы дрожжей были разработаны для ферментации ксилоры в этанол, но скорость и выход этанола значительно ниже по сравнению с их ферментацией глюкозой. *S. cerevisiae* обычно используется в промышленном производстве этанола из сырья на основе сахара или крахмала.

Эти результаты показали, что полного потребления сахараидов из дрожжей не было, причинами этого была концентрация этанола, которая играет существенную роль в ингибировании метаболических процессов, влияющих на потребление сахараидов [11].

На первом рисунке показано, что наибольшее значение производительности составило 16,4 г/л для образцов, предварительно обработанных разбавленной серной кислотой (0,5%) и ферментируемых в течение 7 дней, в то время как наименьшая производительность составляла 0,8 г/л для образцов, которые не подвергались обработке и ферментации в течение 3 дней. Статистический анализ между днями производства (для предварительно обработанных образцов) показал значительную разницу ($P \leq 0,05$).

Увеличение количества этанола в течение дней ферментации для обоих процессов (без предварительной обработки и с образцы предварительной обработки) наблюдалось, это увеличение может быть возвращено к времени контакта между субстратом и дрожжами. На предыдущем рисунке (1) была большая разница между концентрацией этанола предварительной обработки пробы и образцы без предварительной подготовки, в котором концентрации этанола от предварительной обработки образцов больше, чем образцы без предварительной подготовки, что в производстве из-за количества сахараидов предварительная обработка образцов, которые были больше, чем количество углеводов в образцах без предварительной обработки, где дрожжи потребляют сахараиды и превращают их в этанол, а различия между сахараидами и волокнами до и после ферментации, а также до и после гидролиза можно увидеть в таблице (1).

4. Заключение

Наши результаты четко и последовательно показывают, что используемое сырье обыкновенного тростника может эффективно производить биоэтанол. Эта биомасса является лучшим кандидатом, чем другая биомасса, с точки зрения производства биотоплива, содержания энергии, теплотворной способности и целлюлозного компонента, которые являются одним из основных критериев для выбора использования в качестве сырья для производства биотоплива.

Более прекрасным доказательством использования этого сырья является то, что биомасса обычно растет в залежных районах этого региона без надлежащего ухода, и это может быть одним из наиболее важных факторов в отношении продовольственных культур по сравнению с топливными культурами. Принимая во внимание высокую энергетическую производительность и целлюлозную составляющую исходного сырья, биомасса рас-

сматривалась в качестве субстрата для ферментов для производства биоэтанола. В меру наших знания, трава обыкновенного тростника является жизнеспособным сырьем для источника производства биоэтанола. Это сырье может быть использовано для производства этанола, поскольку это сырье в изобилии встречается в Узбекистане.

Тростник обыкновенный признан перспективной биомассой благодаря интересному содержанию целлюлозы (40%) и низкой стойкости. Хорошая деконструкция биомассы и, как следствие, общий выход были достигнуты при промежуточных условиях предварительной обработки.

Из полученного результата можно сделать вывод, что тростник обладает способностью производить биоэтанол путем ферментации, а предварительная обработка разбавленной серной кислотой (0,5%) увеличивает производство биоэтанола за счет превращения волокон в сахараиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кемалов Р.А., Джамалов З.З., Мансуров О.П. Способ получения биомассы из растений (тростник, солома и т.п.) // Ж. Инновация, Наука, Образование. — 2021. — 34. — С. 482–487.
2. J.F. Kobbing, N. Thevs and S. Zerbe. "Использование тростника (*Phragmites australis*)", *Mires and peat*. Vol.13, pp.1–14, 2013.
3. Tefvik Aysu. "Supercritical fluid extraction of reed canary grass (*Phalaris arundinacea*)". *Biomass and bioenergy* 41 (2012) 139 e1 44, Turkey.
4. С.Б. Чачина, А.В. Двоян. Получение биоэтанола из органического сырья // Омский научный вестник № 2 (134) 2014. — С. 224–228
5. Анастас, Пол Т.; Уорнер, Джон С. (1998). *Зеленая химия: теория и практика*. — Нью-Йорк: Издательство Оксфордского университета. ISBN9780198502340.
6. Булаткин, Г.А. Перспективы и ограничения производства биотоплива II поколения из растительного сырья / Г.А. Булаткин // Экологический вестник России. — 2009. — № 10. — С. 49–52 с.
7. L.G. Angelini, L. Ceccarini, D. Nassi and N. Nasso. "Comparison of *Arundodonax L.* and *Miscanthus x giganteus* in a long-term field experiment in Central Italy: Analysis of productive characteristics and energy balance", *Biomass and Bioenergy journal*. Vol.33. pp635–643 .2009.
8. I. Lewandowski, J.M.O. Scurlock, E. Lindvall and M. Christou. "The development and current status of perennial rhizomatous grasses as energy crops in the US and Europe", *Biomass and Bioenergy*. Vol.25, pp 335–361.2003.
9. A. Mohagheghi, M. Tucker, K. Krohmann and C. Wayman. "High solid simultaneous saccharification and fermentation of pretreated wheat straw of ethanol", *Applied biotechnology and biotechnology journal*. Vol33, pp67–81.1991.
10. J. Lu, X.Z. Li, J. Zhao and Y. Qu. "Enzymatic Saccharification and Ethanol Fermentation of Reed Pretreated with Liquid Hot Water", *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. Vol.2012, pp1–9.2012.
11. Воробьев, И.Г. О проблемах производства биотоплива в мире / И.Г. Воробьев // БИКИ № 8118872, 21.07.2005. — С. 12–14.
12. Миронова Г.Ф. Повышение эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса /Дисс. ... кандидата технических наук. М., 2020.-119с.
13. Waleed KEZ, Maha MI, Yasser RAF, Nadia AS, Morsi MM (2011) Acid and enzyme hydrolysis to convert pretreated lignocellulosic materials into glucose for ethanol production. *Carbohydr Polym* 84:865–871
14. Hind S. Abdulhay Production of Bioethanol from Reed (*Phragmites australis*). *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)* 15(2):145–150

© Мансуров Олим Пардабоевич (olimjonmansurov@mail.ru),

Кемалов Алим Фейзрахманович (Alim.Kemalov@kpfu.ru), Кемалов Руслан Алимович (Ruslan.Kemalov@kpfu.ru).

Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»