

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОЭТАНОЛА ИЗ ШЕЛУХИ ОВСА

Введение

Одним из приоритетных направлений развития биотехнологий в Российской Федерации является промышленная биотехнология и, в частности, глубокая переработка зерна. Это направление является особенно актуальным для Алтайского края ввиду его мощного агропромышленного комплекса. Основное внимание исследователей сосредоточено на переработке зерна, освобожденного от оболочек; разработаны технологии нативных и модифицированных крахмалов, глюкозо-фруктозных сиропов, клейковины, аминокислот и т.д. [1]. Однако комплексная технология переработки зерна обязательно должна включать и целлюлозную сырьевую составляющую, которой, к примеру, у овса имеется до 30 %. Овес характеризуется высокой пленчатостью, поэтому на зерноперерабатывающих предприятиях накапливается огромное количество шелухи, которая не может быть использована ни в качестве топлива, ни в качестве сырья для топливных пеллет. Из-за высокого содержания целлюлозы (около 40 %) шелуха овса не может быть применена и в качестве индивидуального корма для сельскохозяйственных животных; по этой же причине этот отход может быть успешно трансформирован биотехнологическими способами в широкий круг полезных веществ с высокой добавленной стоимостью, в том числе в биоэтанол.

В лаборатории биоконверсии Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН (ИПХЭТ СО РАН) разработана принципиальная технологическая схема получения биоэтанола из шелухи овса, которая предполагает биоконверсию дрожжами-сахаромицетами моносахаридов, образующихся в результате ферментативного гидролиза целлюлозы и гемицеллюлоз субстрата, полученного обработкой сырья разбавленными растворами азотной кислоты или гидроксида натрия [2].

Целью данного исследования являлось повышение эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

– подобрать оптимальные дозировки ферментных препаратов для эффективного гидролиза на примере продукта азотнокислой обработки (ПАО) шелухи овса;

– провести оптимизацию состава питательной среды на основе ферментативного гидролизата ПАО шелухи овса;

– выявить оптимальную продолжительность отдельной стадии ферментативного гидролиза перед совмещением его со спиртовым брожением;

– получить биоэтанол с применением подпитки из продукта щелочной делигнификации (ПЩД) шелухи овса и установить перспективы применения метода подпитки;

– получить биоэтанол с учетом выявленных оптимальных параметров.

Материалы и методы исследований

Шелуха овса была предоставлена ОАО «Бийский элеватор».

Предобработка шелухи овса проводилась на опытном производстве ИПХЭТ СО РАН в емкостном оборудовании вместимостью 250 дм³ (загрузка аппарата 80 %) при атмосферном давлении и температуре 90–96 °С.

ПАО получен с выходом 36,3 % по схеме: шелуха овса → промывка водой → обработка 4 % раствором азотной кислоты в течение 4,5 ч → промывка водой до получения бесцветных промывных вод.

ПЩД получен с выходом 34,7 % следующим образом: шелуха овса → обработка 1 % раствором азотной кислоты 2 ч → активная щелочная делигнификация 4 % раствором гидроксида натрия в течение 5 ч → промывка 2 % раствором азотной кислоты и водой до нейтральной реакции.

В данной работе применялись такие ферментные препараты, как «Целлолюкс-А» (производитель ООО ПО «Сиббиофарм», Россия), «Ультрафло Коре» (производитель «Novozymes A/S», Дания) и «Брюзайм ВГХ» (производитель «Polfa Tarchomin Pharmaceutical Works S.A.», Польша).

В качестве продуцента биоэтанола был выбран штамм *Saccharomyces cerevisiae* Y-1693 из Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов (ФГУП «ГосНИИгенетика», Москва).

Исследование субстратов, ферментативных гидролизатов и бражки, а также математическое планирование экспериментов и обработка данных проводились по стандартным методикам.

Работа выполнялась при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск).

Результаты и их обсуждение

Проведена оптимизация состава мультиэнзимной композиции на основе коммерческих ферментных препаратов целлюлазно-глюканазно-ксилапазы действия. Оценку гидролитической способности мультиэнзимной композиции вели по динамике накопления в реакционной смеси редуцирующих веществ. Работа состояла из двух частей: сначала находилось оптимальное соотношение ферментных препаратов в мультиэнзимной композиции с помощью плана экспериментов на основе модели «состав–свойство» [3], затем были проведены опыты по поиску такой концентрации мультиэнзимной композиции, при которой обеспечивается протекание реакции ферментативного гидролиза в течение 24 ч, для чего была исследована кинетика ферментативного гидролиза шести опытов, в которых оптимальное соотношение ферментных препаратов было увеличено в 1,33; 1,66; 2,00; 2,33; 2,66 и 3,00 раза. В результате, для эффективного гидролиза рекомендована мультиэнзимная композиция из двух ферментных препаратов в следующих дозировках: «Целлолюкс-А» – 54 мг/г субстрата, «Ультрафло Коре» – 165 мг/г субстрата.

Оптимизирован состав питательной среды для сбраживания на основе ферментативного гидролизата ПАО шелухи овса. С помощью ортогонального центрального композиционного плана исследовали влияние на выход биоэтанола таких факторов, как концентрации сульфата аммония, монофосфата калия и дрожжевого экстракта. Кроме этих компонентов, в среды вносились сульфат магния и хлорид кальция, концентрации которых во всех опытах были одинаковыми. Установлено, что внесение в состав питательной среды сульфата аммония – 1,82 г/дм³, монофосфата калия – 0,98 г/дм³, дрожжевого экстракта – 6,45 г/дм³, сульфата магния – 1 г/дм³, хлорида кальция – 0,2 г/дм³ позволяет повысить выход биоэтанола на 8,4 % в сравнении с опытом без стимуляторов биосинтеза этанола.

Ранее были показаны преимущества совмещения стадий ферментативного гидролиза и спиртового брожения [4], но не была выявлена оптимальная продолжительность отдельной стадии ферментативного гидролиза, т.е. момент внесения засевных дрожжей; эта задача была решена в данной работе на примере ПЩД шелухи овса. Выявлено, что при внесении засевных дрожжей через 24 ч ферментативного гидролиза выход биоэтанола повышается на 13,8 % в сравнении с последовательным проведением ферментативного гидролиза и спиртового брожения. Так как ферментативный гидролиз различных по способу предобработки субстратов идет с разной скоростью, продолжительность отдельной стадии ферментативного гидролиза целесооб-

разно определять по степени конверсии субстрата в редуцирующие вещества, рекомендовано проведение отдельной стадии ферментативного гидролиза до момента конверсии целлюлозы и гемицеллюлоз субстрата в редуцирующие вещества на 47 %.

Применен метод периодической подпитки при получении биоэтанола из ПЩД шелухи овса в ферментере объемом 11 дм³. Показано, что схема подпитки системы свежими порциями субстрата (30 г/дм³) и ферментными препаратами каждые 12 ч до достижения общей концентрации субстрата 120 г/дм³ является избыточной для данного субстрата. Выход биоэтанола от содержания целлюлозы в субстрате составил 29,1 %.

Получен биоэтанол из ПАО шелухи овса в ферментере объемом 11 дм³ с учетом выявленных оптимальных параметров проведения процесса. С помощью подпитки через 4 ч, 8 ч и 16 ч от начала ферментативного гидролиза достигнута высокая концентрация субстрата (150 г/дм³). Крепость бражки составила 5,1 %, выход биоэтанола от содержания целлюлозы в субстрате – 58,6 %, что на 29,5 % выше выхода биоэтанола из ПЩД шелухи овса.

Проведена калькуляция производственной себестоимости биоэтанола из шелухи овса стандартным образом для проектной мощности завода 768000 дал/год исходя из выхода биоэтанола 17,1 дал/т. Учтены доходы от продажи диоксида углерода и лигногуминового аммиачно-нитратного удобрения, которое можно получить нейтрализацией аммиачным раствором варочных вод после предобработки шелухи овса разбавленной азотной кислотой. Себестоимость 1 дал биоэтанола составит 273,9 руб или 4,1 \$, что существенно ниже себестоимости спирта из целлюлозосодержащего сырья за рубежом [5].

Выводы

Проведен ряд экспериментов по повышению эффективности процесса получения биоэтанола из шелухи овса на стадиях ферментативного гидролиза и спиртового брожения; определены действия, способствующие получению бражки по окончании процесса крепостью 5,1 % об., что позволит превысить технический и экономический предел для дистилляции и ректификации биоэтанола в промышленном масштабе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туршатов, М.В. Технологические аспекты получения биоэтанола и кормов из крахмального молока и отрубей, образующихся при глубокой переработке зерновых культур / М.В. Туршатов, В.П. Леде-нев, В.В. Кононенко [и др.] // Перспективные ферментные препараты

и биотехнологические процессы в технологиях продуктов питания и кормов. 2016. С. 413–419.

2. Пат. 2593724 Российская Федерация, МПК С12Р7/06, С12Р7/10. Способ получения биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Скиба Е.А., Байбакова О.В., Будаева В.В., Сакович Г.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН. № 2015125195/10; заявл. 25.06.2015; опубл. 10.08.2016, Бюл. № 22. 8 с.

3. Mironova G.F. Optimizing the composition of multi-enzyme cocktail to prepare nutrient broths from cellulosic feedstocks / G.F. Mironova, E.I., Kashcheyeva, E.A. Skiba, A.A. Kukhlenko // *Biotechnology: state of the art and perspectives: the proceedings of international forum, May 23-25, 2018, Moscow*. Moscow: LLC «RED GROUP». P. 748–749. ISSN: 2312-640X.

4. Скиба, Е.А. Преимущества совмещения биокаталитических стадий в синтезе биоэтанола из целлюлозосодержащего сырья / Е.А. Скиба, Г.Ф. Миронова // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т. 6, № 4. С. 53–60. doi: 10.21285/2227-2925-2016-6-4-53-60.

5. Lux: Cellulosic ethanol price hinges on feedstock cost [Electronic resource]. Available from: <http://biomassmagazine.com/articles/12958/lux-cellulosic-ethanol-price-hinges-on-feedstock-cost> (accessed Sep 01 2018).

УДК 676.2.004.12

Э.Л. Аким, проф., д-р техн. наук
А.С. Смолин, проф., д-р техн. наук
akim-ed@mail.ru, smolin@gturp.spb.ru

(Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна, г.Санкт-Петербург, Россия)

РОЛЬ РЕЛАКСАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УПАКОВОЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (ГОФРОКАРТОНА)

Производство композиционных материалов упаковочного назначения, прежде всего гофрокартона, превысившее за последние десятилетия 150 млн. т в год, является одним из наиболее важных направлений биорефайнинга древесины.

Производство гофрокартона базируется на направленном изменении релаксационного состояния полимерных компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Созданная на основе сфор-