

## ОСНОВИ ВИРОБНИЦТВА БІОЕТАНОЛУ

*В.М. Поліщук, кандидат технічних наук*

*Розглянуті основні принципи виробництва біоетанолу шляхом ферментації. Проаналізовані ферменти, які беруть участь в перетворенні полімерів цукрів в моносахариди з наступним перетворенням в біоетанол і вуглекислий газ. Охарактеризовані існуючі полісахариди, дисахариди і моносахариди. Описаний процес спиртової ферментації.*

**Біоетанол, ферментація, ферменти, полімери цукрів, моносахариди.**

**Постановка проблеми.** Етанол відіграє надзвичайно велике значення в народному господарстві. Він використовується як антисептичний засіб в медицині, йде на виготовлення анестезуючих (хлороформу, етилену та етилового ефіру) та снотворних (паральдегід) засобів, а також спирторозчинних ліків, використовується в олійній та ефіроолійній промисловості для екстракції жирів та ефірних олій. Етанол є сировиною для отримання колодію, з якого виробляють штучні шовк і шкіру (дерматин), целулоїд, спеціальні сорти клею та лаків, мембрани для ультрафільтрації. В парфумерії, медицині та легкій промисловості застосовуються етилацетат та етиллактат. Етанол є основною сировиною для виробництва синтетичної оцтової кислоти, яку використовують у текстильній, фарбовій, хімічній промисловості, в шкіряному і гумовому виробництві, для фармацевтичних і харчових цілей. З неї отримують ароматичні речовини, ацетон, виробляють ацетатний шовк; використовують як розчинник вибухових речовин. Етанол входить до складу одеколонів, духів і туалетних вод у кількості до 98% від ваги продукції. Він йде для виробництва харчових продуктів: виготовлення лікєро-горілчаних виробів, фруктових вод, газованих напоїв, кондитерських виробів, у виноробстві і для виготовлення столового оцту. Велике значення етанол має в оборонній промисловості: він використовується для виробництва бездимного порошу, ініціюючих вибухових речовин (гримучої ртуті і гримучого срібла), що використовуються в капсулях, а також для синтезу бойових та сльозоточивих отруйних речовин. До недавнього часу велика кількість етанолу йшла на виготовлення синтетичного каучуку та тетраетилсвинцю [1]. Останнім часом значна кількість етанолу використовується в якості палива для автомобільних двигунів.

Світове виробництво етанолу у 1998 р. складало близько 32 млрд. л, з яких 4 млрд. л. харчового етанолу, 8 млрд. л – для хімічної промисловості та 20 млрд. л – паливного. Обсяги виробництва харчового спирту залишаються незмінними з 1975 р., тоді як паливного етанолу зросли з 2 млрд. л у 1975 р. [2] до 49,6 млрд. л у 2007 р [3].

Лише 7% загальної кількості етанолу було отримано методом хімічного синтезу, а 93% – дріжджовою ферментацією цукрів [2]. Отже, ферментний спосіб отримання етанолу є визначальним

Тому, **метою наших досліджень** є дослідження принципів виробництва біоетанолу.

**Результати досліджень.** Виробництво *біоетанолу* основане на процесі *ферментації*, в результаті якої під впливом *ферментів* у *біополімерах* й утворюється *біоетанол*. *Ферментацією* називається біохімічний процес, при якому органічні речовини, переважно вуглеводи, розкладаються під дією ферментів з виділенням енергії. *Фермент* – це білок, який прискорює перебіг біохімічних реакцій; при цьому сам фермент не бере участі в цих реакціях (тобто діє як каталізатор). Дія ферменту полягає у зв'язуванні з речовиною, що бере участь в реакції (в даному випадку, полімерами цукрів), і перетворенні її на іншу речовину (продукт реакції, а саме – прості цукри). Ферменти виробляються дріжджами та деякими міцеліальними грибами.

Велике значення мають *амілолітичні* і *декстринолітичні* ферменти.

Амілолітичні ферменти ( $\alpha$ - і  $\beta$ -амілаза) забезпечують розкладання *крохмалю* з утворенням *мальтози*. Фермент  $\alpha$ -амілаза міститься в слині, також виявлений у рослин (наприклад, у вівсі), в грибах і бактеріях.  $\beta$ -амілаза присутня у бактерій, грибів і рослин, але відсутня у тварин. У насінні  $\beta$ -амілаза активна перед проростанням зерна, тоді як  $\alpha$ -амілаза важлива при безпосередньому його проростанні.  $\beta$ -амілаза є ключовим компонентом при утворенні солоду. Бактерійна  $\beta$ -амілаза бере участь в розкладанні позаклітинного крохмалю. До амілолітичних ферментів відноситься також  *$\alpha$ -глюкозидаза (мальтаза)*, яка розщеплює мальтозу на дві молекули глюкози. Дуже багаті мальтазою дріжджі.

Декстринолітичні ферменти дозволяють розкласти *важкозцукрювані речовини (декстрини)*. До декстринолітичних ферментів відноситься *декстриназа*, яка розщеплює молекулу декстрину на дві молекули глюкози.

*Біополімери* – це загальна назва макромолекулярних сполук,

що існують у живій природі. До них відносяться білки та вуглеводи.

Вуглеводи виступають у формі *простих цукрів, дисахаридів і полімерів цукрів (полісахаридів)*.

Прості цукри (моносахариди) підрозділяють на тріози, тетрози, пентози, гексози тощо (3, 4, 5, 6 і так далі атомів вуглецю в ланцюзі). До простих цукрів, що містяться у біомасі, відносяться *фруктоза (плодовий цукор), глюкоза (виноградний цукор, декстроза), маноза, галактоза (молочний цукор)* тощо. Їх хімічна формула:  $C_6H_{12}O_6$ . Ці прості цукри відносяться до *гексоз* – шестиатомних цукрів. До простих цукрів відносяться також *ксилоза (деревний цукор), арабіноза* тощо, які мають хімічну формулу  $C_5H_{10}O_5$ . Це *пентози* – п'ятиатомні цукори.

Фруктоза і глюкоза містяться у всіх солодких ягодах і плодах та являють собою білу кристалічну речовину, солодку на смак, що добре розчиняється у воді, не розчиняється в ефірі і малорозчинна в спирті. Ксилоза міститься в ембріонах рослин, а також є одним з мономерів полісахариду клітинних стінок геміцелюлози. Арабіноза широко поширена в рослинах, особливо в їх плодах. Маноза у вільному вигляді виявлена в плодах багатьох цитрусових, а також є в деяких грибах, наприклад, в лисичках і грибах чайного дерева. Галактоза міститься в тваринних і рослинних організмах, зокрема в деяких мікроорганізмах.

До дисахаридів відносяться *сахароза, мальтоза* тощо. Їх хімічна формула:  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

*Сахароза*, або буряковий цукор, тростинний цукор, в побуті просто цукор – дисахарид, що складається з двох моносахаридів, – глюкози і фруктози. Сахароза є поширеним в природі дисахаридом, зустрічається в багатьох фруктах, плодах і ягодах. Особливо великий вміст сахарози в цукровому буряку і цукровій тростині, які й використовуються для промислового виробництва харчового цукру. Вона розчинна у воді та етанолі, малорозчинна в метанолі, не розчинна в диетиловому ефірі.

*Мальтоза* (від англ. *malt* – солод) – солодовий цукор, природний дисахарид, що складається з двох залишків глюкози; у великій кількості міститься в пророслих зернах (солоді) ячменю, жита та інших зернових; виявлений також в помідорах, в пилюці і нектарі ряду рослин. Мальтоза легко розчиняється у воді, має солодкий смак. У тваринному і рослинному організмах мальтоза утворюється при ферментативному розщеплюванні крохмалю і глікогену. Розщеплення мальтози до двох залишків глюкози відбувається в результаті дії ферменту  *$\alpha$ -глюкозидази*, або *мальтази*, яка міститься в травних соках тварин і людини, в пророслому зерні, в цвілевих грибах та дріжджах.

Процесам спиртової ферментації піддаються тільки *прості цукри*.

Полімери цукрів (полісахариди) поділяються на пентозани та гексозани. До *гексозанів* (хімічна формула  $C_6H_{10}O_5$ ) відносяться *крохмаль, інулін, декстрин, целюлоза тощо*. *Пентозани* (хімічна формула  $C_5H_8O_4$ ) – це *ксилан та арабан*, які містяться в *геміцелюлозі* поряд з деякими гексозанами. Полімери цукрів розкладаються до простих цукрів шляхом гідролізу.

*Крохмаль* (хімічна формула  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ) – полісахарид амілози і амілопектину, мономером яких є глюкоза. У гарячій воді набухає (розчиняється), утворюючи колоїдний розчин – клейстер; з розчином йоду дає синє забарвлення. При нагріванні сухого крохмалю до 200-250°C відбувається часткове його розкладання та утворюється суміш менш складних полісахаридів (декстрини та інші). Під дією ферментів або нагрівання з кислотами піддається гідролізу.

Крохмаль, що у результаті фотосинтезу синтезується різними рослинами, має деякі відмінності за складом та структурою зерен, а також за однорідністю і розміром молекул. Крохмалем є суміш лінійних і розгалужених макромолекул.

Крохмаль, будучи одним з продуктів фотосинтезу, широко поширений в природі. Для рослин він є коморою поживних речовин і міститься, переважно, в плодах, насінні та бульбах. Найвищий вміст крохмалю в зерні злакових рослин: рисі (до 86 %), пшениці (до 75 %), кукурудзі (до 72 %), а також бульбах картоплі (до 24 %).

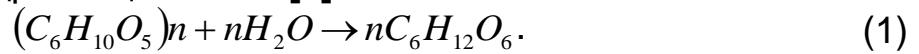
*Декстрин* – полісахарид, що утворюється шляхом термічної обробки картопляного або кукурудзяного крохмалю, а також з крохмалю під дією  $\alpha$ -амилаз. Основна суть процесу хлібопечення полягає саме в перетворенні нерозчинного крохмалю на розчинний і легше засвоюваний організмом декстрин.

*Інулін* є полісахаридом, що міститься в корінні і бульбах деяких рослин (у кореневищі цикорію – до 10%, в жоржинах, топінамбурі тощо). Він легко піддається гідролізу, в результаті якого утворює фруктозу. На вигляд інулін – безбарвний порошок, добре розчинний в гарячій воді.

*Пектини* – полісахариди, утворені залишками, переважно, галактуронової кислоти. Вони присутні у всіх наземних рослинах (особливо багато в плодах) та в деяких водоростях. Використовуються пектини в харчовій і фармацевтичній промисловості як желеутворюючі речовини. Отримують пектинові речовини з яблучних вичавок, жому цукрового буряка тощо.

*Целюлоза* (від латин. *cellula* – клітина, те ж саме, що клітковина) – полісахариди, головна складова частина клітинних оболонок усіх вищих

рослин (40-50% їх маси). Найчистіша природна целюлоза – бавовняне волокно – містить 85-90 % целюлози. Хімічна формула –  $C_6H_{10}O_5$ . Целюлоза складається із залишків молекул глюкози, яка й утворюється при кислотному гідролізі целюлози [1]:



Целюлоза – стійка речовина, оскільки не руйнується при нагріванні до  $200^\circ C$ , не розчинна у воді і слабких кислотах; вона міцна, проте еластична. Сірчана кислота з йодом, завдяки гідролізу, забарвлюють целюлозу в синій колір, а лише один йод – тільки в коричневий. З віком багато клітинних оболонок перестають давати реакцію на целюлозу, тому що одні з них піддаються здерев'янінню, інші – обкорковуванню тощо.

У ссавців (як і більшості інших тварин) немає ферментів, здатних розщеплювати целюлозу. Проте багато травоядних тварин (наприклад, жуйні) мають в травному тракті бактерії-симбіонти, які розщеплюють цей полісахарид і допомагають господарям його засвоювати.

*Геміцелюлози* (напівклітковини) – полісахариди, що містяться разом з целюлозою і лігніном в клітинній стінці рослин. Більшість геміцелюлоз відрізняються від целюлози кращою розчинністю в лугах та здатністю легко гідролізуватись киплячими мінеральними кислотами. У рослинах геміцелюлози служать опорним конструкційним матеріалом і, можливо, резервною поживною речовиною. Вміст геміцелюлоз в деревині та інших рослинних матеріалах – соломі, лушпинні насіння, кукурудзяних кочерижках тощо складає 13-43%.

Макромолекули геміцелюлоз розгалужені і побудовані з пентоз (ксилози, арабінози) або гексоз (манози, галактози, фруктози); ступінь полімеризації 50-300; молекулярна маса їх значно менша, ніж у целюлози. У деревині хвойних порід переважають геміцелюлози, які складаються з гексоз (гексозани, частіше глюко- і галактоглюкоманани), в листяних – із пентоз (пентозани, в основному, ксилан). Геміцелюлози листяної деревини близькі за складом до геміцелюлоз інших рослинних матеріалів.

Ефективність перетворення целюлози та геміцелюлози на цукри невелика, що пояснюється будовою стінок клітин, в яких лігнін “покриває” ці компоненти й ускладнює доступ ферментів до кристалічної структури целюлози.

*Лігнін* (від латин. *lignum* – дерево, деревина) – складне полімерне з'єднання, що міститься в клітинах рослин і обумовлює їх здерев'яніння, також він входить до складу деяких водоростей. Хімічна формула –  $C_{19}H_{24}O_{10}$ .

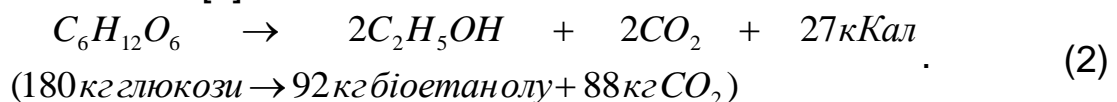
Клітинні оболонки, що здерев'яніли, мають ультраструктуру, яку можна порівняти зі структурою залізобетону: мікрофібрили

целюлози за своїми властивостях відповідають арматурі, а лігнін, що має високу міцність на стиснення, – бетону. Молекула лігніну складається з продуктів полімеризації ароматичних спиртів; основний мономер – коніферилловий спирт.

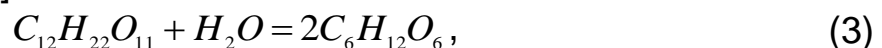
Деревина листяних порід містить до 20 % лігніну, хвойних – до 30 %. У зв'язку з цим гідроліз лігніноцелюлозної біомаси вимагає, як правило, ретельного подрібнення сировини, більш високої температури і тиску, “сильніших” кислих каталізаторів.

Найбільш поширеним методом виробництва біоетанолу є метод гідролізу полісахаридів до простих цукрів (мальтози з послідовним розщепленням до глюкози – з крохмалю зернових і картоплі, сахарози – з меляси і буряку, ксилози – з целюлози).

Процес спиртової ферментації полягає в перетворенні простих цукрів (глюкоза, сахароза, фруктоза) під впливом ферментів в етанол і вуглекислий газ. Теоретично процес спиртової ферментації проходить наступним чином [1]:



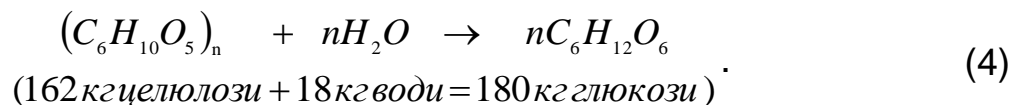
Крохмалевмісна сировина за допомогою ферментів солоду розщеплюється до мальтози і декстринів. Мальтоза зброджується безпосередньо дріжджами. За допомогою ферменту мальтази, який є в дріжджах, мальтоза гідролітично розщеплюється на дві глюкози за такою схемою [1]:



Після цього за схемою (17.2) із глюкози утворюється етанол.

Джерелом цукру для спиртової ферментації можуть бути також деревина, рослинні відходи та інші матеріали, що містять целюлозу.

Процес гідролізу целюлози в глюкозу відбувається наступним чином [1]:



**Висновок.** В світі понад 90% етанолу отримується шляхом спиртової ферментації, яка полягає в перетворенні простих цукрів під впливом ферментів в етанол і вуглекислий газ. Полісахариди за допомогою амілолітичних та декстринолітичних ферментів ферментів, що містяться в солоді або ферментних препаратах, вироблених за допомогою мікроскопічних грибів та бактерій, перед ферментацією необхідно перевести в прості цукри.

### Список літератури

1. *Енергобіотехнологія: [курс лекцій для студ. сільськогосп. вузів] / В.Г. Мироненко, В.О. Дубровін, В.М. Поліщук, С.В. Драгнєв, І.В. Свистунова. –*

К.: Холтех, 2010. – 248 с.

2. Про стан використання біодизеля та біоетанолу у світі та в Україні. Аналітична записка / [Електронний ресурс] / Экологические системы. Электронный журнал энергетической компании ЭСКО. – 2009. – № 6. – 19/03/2010 // Режим доступу до журн.: [http://esco-ecosys.narod.ru/2009\\_6/art026.htm](http://esco-ecosys.narod.ru/2009_6/art026.htm).

3. Мировой рынок биоэтанола в 2007 году / [Електронний ресурс] / Abercade Consalting. 18/03/2010 // Режим доступу до журн.: <http://www.abercade.ru/research/analysis/425.html>.

*Рассмотрены принципы производства биоэтанола путем ферментации. Проанализированы ферменты, которые берут участие в преобразовании полимеров сахаров в моносахариды с последующим преобразованием в биоэтанол и углекислый газ. Охарактеризованы существующие полисахариды, дисахариды и моносахариды. Описан процесс спиртовой ферментации.*

**Биоэтанол, ферментация, ферменты, полимеры сахаров, моносахариды.**

*Principles of production of ethanol fuel are considered by fermentation. Enzymes which take participating in transformation of polymers of sugars in monosaccharide with subsequent transformation to ethanol fuel and carbon dioxide are analysed. Existent polysaccharidess, disaccharides and monosaccharides, are described. The process of a spirit fermentation is described*

**Ethanol fuel, fermentation, enzymes, polymers of sugars, monosaccharides.**

УДК 662.614.2: 662.767.2

## **ЕКСПРЕС-МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТВОРНОЇ ЗДАТНОСТІ БІОГАЗУ**

**В.М. Поліщук, В.Є. Василенков, М.М. Лободко, В.С. Волошин,  
кандидати технічних наук**

*Проаналізовані способи визначення теплової цінності газоподібного палива. Запропонований експрес-метод визначення теплоти згорання біогазу.*

**Біогаз, природний газ, теплота згорання, тепла цінність, калориметрична бомба.**

© В.М. Поліщук, В.Є. Василенков, М.М. Лободко, В.С. Волошин, 2012