

БІОЕТАНОЛ ЯК АЛЬТЕРНАТИВНЕ ПОНОВЛЮВАНЕ ДЖЕРЕЛО ЕНЕРГІЇ

К. А. ЛАРЧЕНКО¹, Б. В. МОРГУН²

¹ Інститут фізіології рослин і генетики НАН України, Київ

² Інститут клітинної біології та генетичної інженерії НАН України, Київ

E-mail: larchenko@ifrg.kiev.ua

Розглянуто проблему альтернативних джерел енергії. Головну увагу приділено виробництву біопалива, зокрема біоетанолу, в Україні й світі. Наведено технологію виготовлення біоетанолу з лігніноцелюлозної сировини, подано оцінку перспектив виробництва і використання біопалива.

Ключові слова: альтернативні джерела енергії, біоетанол, гідроліз, ферментація, крохмаль, цукор, кукурудза.

Інтенсивний пошук альтернативних поновлюваних джерел енергії у світі є одним з головних завдань, які стоять перед суспільством у XXI столітті. Стурбованість зумовлена скороченням запасів сирої нафти, ціна на яку сягає 580–730 дол. США за 1 т, негативним впливом на довкілля викидів газів, які спричиняють глобальні зміни клімату, і врешті-решт залежністю, навіть високо-розвинених країн, від постачальників енергоносіїв.

Індустріалізація та розширення транспортних мереж світу призвели до різкого попиту на нафтопродукти, а пальне, що базується на нафті, одержують із обмежених покладів, сконцентрованих лише у певних регіонах світу. Тому країни, які зовсім не мають таких покладів, змушені терміново шукати альтернативні поновлювані джерела палива, які можна було б виробляти з наявних матеріалів.

Європейська комісія планує поступово, до 2020 р., замінити у транспортному секторі близько 20% звичайних палив альтернативними з проміжним завданням 5,75% до 2010 р. У США акт про енергетичну політику зобов'язує досягти використання у змішаному вигляді 28,4 млрд. л альтернативного палива до 2012 р. [1]. Нещодавно президент США поставив завдання до 2025 р. замінити більш ніж 75% імпортованого палива альтернативним [2].

До альтернативних палив належать біодизель, біоетанол, біогаз та інші види.

Біодизель одержують у результаті реакції етерифікації рослинної олії метанолом.

Виробляють біодизель з олійних культур соняшнику, ріпаку, олійної редьки, ятрофи та деяких тропічних культур. У ЄС за його виробництвом лідирують такі країни, як Німеччина, Франція, Іспанія, Італія. Так, у 2003 р. Німеччина виробила 8 млн. гектолітрів дизельного пального на рослинній олії.

Біодизель є головним альтернативним транспортним паливом в Індії — країні, яка повністю залежить від імпорту нафти. Виробництво біодизеля там базується на паливі, що його виготовляють із ятрофи та поливних культур з добре розвинутою листостебловою масою [3,4].

У Швеції, Бельгії та деяких інших країнах біопаливо виробляють як із рослинної сировини, так і з відходів різних галузей виробництва, активованого мулу тощо [5].

У різних країнах світу проводяться інтенсивні дослідження та робиться оцінка використання як біопалива метилових складних ефірів вищих жирних кислот, одержаних із соняшникової, бавовняної та овочевої олій. Біодизель додають у звичайне дизельне пальне у співвідношеннях 1 до 9 або 2 до 8.

При цьому визначають характеристики й обсяг споживання біопалива, кількість викидних газів (вуглекислого, чадного, оксидів азоту) та сумарних не спалених вуглеводів. Окрім того, здійснюється перевірка зношуваності та руйнації частин двигуна, забруднення масляних та повітряних фільтрів, деградації мастил. Виявлено позитивні результати використання біодизельних сумішей порівняно з природним дизпаливом. Є повідомлення [6–9], що компоненти

дизельного палива, виготовленого на гідрогенізованій соняшниковій олії, є відмінними: вихід понад 90%, співвідношення і/п-парафінів 3,7:1–4,7:1, цетанові числа — 81–84 одиниці.

Найперспективнішим поновлюваним паливом вважається біоетанол. Поки що основним джерелом одержання біоетанолу є цукрова тростина та зернові культури, такі як пшениця і кукурудза. Так, у 2012 р. США планують виробити 22,7 млн. т біоетанолу з кукурудзи [10]. Уряд США субсидує американські спиртові заводи за допомогою податкового кредиту — 13,4 цента на літр з наданням подальших субсидій виробникам кукурудзи [11]. Бразилія майже 75% споживаної енергії виробляє в аграрному секторі й посідає перше місце у світі з виготовлення біоетанолу з цукрової тростини. У 2004 р. обсяг виробленого нею етанолу становив 37% від світового, і з 600 млн. л етанолу, імпортованих до США, 327 млн. літрів припадало на Бразилію [11].

Етанол використовують у широких масштабах у деяких європейських країнах, і він буде одним із домінуючих відтворюваних палив у транспортному секторі у найближчі 20 років. Його можна додавати до бензину або використовувати самостійно у спеціально пристосованих двигунах. Більш того, це добре паливо для майбутніх багатопаливних «гібридних» транспортних засобів [12].

У Франції виробляють два види біопалива: біодизель та біоетанол, який одержують головним чином із пшениці, цукрового буряку і кукурудзи. Обсяг виробництва біопалива у Франції до 2010 р. буде доведено до 1 300 тис. т [10].

У свою чергу багатообіцяльним методом виробництва водню з поновлювальних ресурсів є отримання його з біоетанолу. Найбільш використовуваними каталізаторами у даній реакції є родій і нікель, які сприяють дегідрогенізації етанолу. Ці каталізатори доповнюють біометалічними каталізаторами MgO, ZnO, CeO₂, La₂O₃. Дослідження в цьому напрямі перебуває ще на початковій стадії, використання біоетанолу для виробництва водню дає надію на його майбутнє застосування у паливних батареях [13].

Сировина для виготовлення біоетанолу, така як цукор і крохмаль, є досить дорогою, необхідною для харчування людей та на корм худобі, а тому утворення її дефіциту за дедалі зростаючого попиту на паливний етанол є неприпустимим. Аби зменшити собівартість біоетанолу, вартість сировини має

бути значно нижчою, а виробничий процес — оптимізований.

Як вважають світові лідери, майбутнє виробництво біоетанолу в значних масштабах базуватиметься на використанні лігніноцелюлозних матеріалів, що мають значні переваги. По-перше, ці джерела біопалива розподілені географічно рівномірніше, ніж поклади нафти та газу, а отже біоносії будуть більш доступні у кожній країні, що забезпечить безпеку поставок. По-друге, лігніноцелюозна сировина мінімізує потенційний конфлікт між використанням земель для виробництва продуктів і кормів та для виробництва енергетичної сировини. Така сировина дешевша порівняно зі звичайними кормами і може бути вироблена з малими витратами добрив, пестицидів і енергії. По-третє, біопаливо з лігніноцелюлози зменшує накопичення викидних газів у атмосфері, що є важливим для забезпечення чистоти довкілля та відвернення глобальних змін клімату. По-четверте, виробництво біопалива створить додаткові робочі місця в сільській місцевості.

Використання побічних продуктів, рослинної біомаси, відходів деревообробної промисловості та спеціальних культур з великою біомасою значно здешевить виробництво біопалива.

Підрaxовано, що в Канаді залишкова біомаса становить $1,45 \cdot 10^8$ т на рік, а її енергетична цінність — приблизно $2,28 \cdot 10^9$ Дж, що еквівалентно 22% річного використання енергії [14]. У разі анаеробного розщеплення цих залишків можна виробити до $1,4 \cdot 10^{10}$ м³ метану з енергетичною цінністю до $4,56 \cdot 10^8$ Дж. Окрім того можна застосувати нові технології, за яких замість метану виробляється водень (до $1,89 \cdot 10^8$ Дж). Воднем можна заряджати енергетичні батареї.

Найкращим джерелом для відновлюваного палива є залишки сільськогосподарських культур, зокрема стеблова маса кукурудзи. Рекомендовано для виготовлення біопалива скошувати стебла кукурудзи на висоті 40 см. У разі нижчого зрізання підвищується вміст вологи, залишки не покривають ґрунт, що важливо з позицій агротехніки, та збільшуються транспортні витрати на перевезення [15].

Грубі кукурудзяні післязбиральні залишки, як дешеві побічні відходи сільськогосподарського виробництва, мають високий вміст сухих речовин. Такі залишки подрібнюють, обробляють паром, додають звичайні дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*. За одночасної цукрофікації і бродіння

(ОЦБ) вихід етанолу залежить від вмісту глюкози та концентрації нерозчинних твердих частинок у суспензії, що перебродила.

Процес ОЦБ досліджувався на попередньо оброблених паром сухих кукурудзяних залишках з концентрацією 5,0; 7,5 та 10% нерозчинних у воді твердих частинок з додаванням 2,0 г/л гексозоферментуючих дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*. Якщо концентрація нерозчинних частинок менша 10%, вихід етанолу становить 25 г/л суспензії, що перебродила. Підвищення концентрації дріжджів до 5 г або культивування їх у передобробній рідині за даних умов не збільшували сумарний вихід етанолу [16].

На вихід етанолу впливає якість попередньої обробки біомаси. З'ясовано, що дрібніші частинки (до 90 мк) мають значно вищу концентрацію неорганічних речовин та вміст вологи, а фракція більших частинок мала вищий вміст вуглецю і нижчий — азоту, а також вищий вміст легких речовин. Найпомітнішою є різниця в концентрації целюлози, яка на 50% вища у більшій за розмірами частинок фракції (до 600 мк) [17].

Беручи до уваги всі вищезазначені переваги, цілком закономірно постає питання: чому й досі не налагоджено широке промислове виробництво лігніноцелюлозного етанолу?

Для виготовлення та впровадження в індустріальне виробництво лігніноцелюлозного етанолу однією з основних складностей є оптимізація методів ферментації та метаболічної інженерії. Етанол виробляють із цукрової тростини і матеріалів, які містять крохмаль. Конверсія крохмалю в етанол передбачує етап доведення крохмалю до розчинного стану й етап гідролізу до глюкози, яка легко зброджує до етанолу. Хоча є подібність між процесами перетворень крохмалю і лігніноцелюлози, однак техніко-економічні труднощі, пов'язані з лігніноцелюлозним процесом, досить суттєві. Є декілька способів перетворення лігніноцелюлози на етанол, та незалежно від обраного способу, існують такі особливості процесу:

- ◆ ефективна деполімеризація целюлози і геміцелюлози до розчинних цукрів;

- ◆ ефективна ферментація змішаного цукрового гідролізату, що містить гексози і пентози та сполуки, які пригнічують бродіння;

- ◆ складна інтеграція процесу із забезпеченням мінімальних витрат енергії;

- ◆ економічно ефективне використання лігніну.

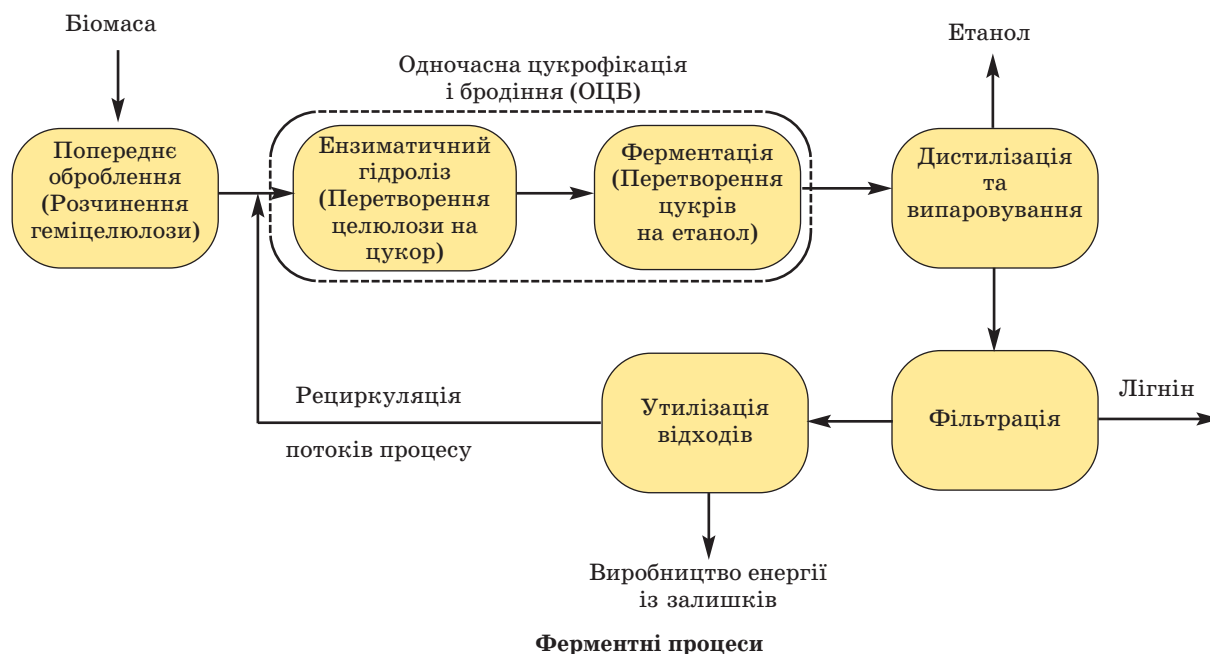
Першим кроком до одержання етанолу із рослинної біомаси є подрібнення та попереднє оброблення. Найперспективнішими технологіями є ферментні процеси (рисунок) [12]. Геміцелюлоза і целюлозні полімери гідролізуються ензимами або кислотами для вивільнення мономерних цукрів. Після попереднього оброблення та ферментного гідролізу цукри ферментуються бактеріями, дріжджами або іншими грибами, однак ферментний гідроліз і ферментація можуть бути проведені комбіновано, у процесі так званої одночасної цукрофікації і бродіння. Після остаточного очищення шляхом дистиляції етанол можна використовувати як паливо у чистому вигляді або в суміші з бензином.

Лігнін, залишкову тверду частину біомаси, можна використовувати як тверде паливо для забезпечення теплом і електроенергією процесу цукрофікації та бродіння або зберігати як цінний додатковий продукт, для перероблення якого розробляють нові технології, що можуть покласти початок новим галузям промислової хімії.

Етап перетворення біомаси на цукри

Процес біодеградації лігніноцелюлоз уперше було описано в літературі близько 40 років тому. Показано, що ензимна конверсія без утворення побічних продуктів, які пригнічують процес, залежить від типу субстрату. Ензимокаталізоване перетворення целюлози на глюкозу без попереднього оброблення біомаси відбувається повільніше. Цей процес необхідний задля досягнення високого виходу кінцевого продукту і комерційної вигідності [18]. Метою попереднього оброблення є збільшення розмірів пор і зменшення ступеня кристалічності целюлози. У процесі попереднього оброблення кислотним каталізатором гідролізуються геміцелюлозні шари, тимчасом як у разі оброблення лугом в основному видаляється частина лігніну. Попереднє оброблення необхідно, щоб оголити целюлозні волокна, зробити їх доступнішими для ферментів. Ефективна підготовка біомаси може значно зменшити вимоги до якості ензимів, які звичайно становлять істотну частину вартості виробництва.

У США за результатами широких досліджень, під час яких одну й ту саму партію кукурудзяної сировини було попередньо оброблено різними методами (розведеною кислотою або з розривом волокон аміаком), а потім стандартними методами визначено



якість, вихід цукрів у продукті виявився практично однаковим [19]. Після попереднього оброблення й гідролізу вихід цукру становить 90% і вище, що свідчить про легке розкладання кукурудзяної сировини. У разі оброблення кукурудзяних стрижнів водяним паром з невеликим вмістом SO_2 вихід продукту був близьким до теоретичних розрахунків. Оброблення паром без каталізатора також давало 90%-й вихід глюкози [16].

У таких країнах, як Швеція, Канада і США основна частина доступної біомаси представлена м'якою деревиною, яка важче піддається гідролізу порівняно з кукурудзяною сировиною. Для м'якої деревини оброблення паром з додаванням кислотного каталізатора, наприклад H_2SO_4 або SO_2 , є необхідним для досягнення високого виходу цукрів. Оброблення паром сировини з додаванням SO_2 до сировини робить її такою, що легко гідролізується і ферментується, тоді як замочування у розведеній кислоті ускладнює ферментацію внаслідок утворення інгібіторних сполук. Застосовуючи стандартну технологію, можна одержати 300 л етанолу з метричної тонни біомаси, що становить близько 70% від теоретичного виходу із гексозних цукрів [12].

Оброблення паром із додаванням каталізатора для гідролізу і з поліпшеною ферментацією — це технологія, що є найближчою до комерціалізації. Її було всебічно протестовано на малогабаритній тестовій установці Jogen на демонстраційних заводах

у Канаді, Франції та Швеції. Цю установку буде також застосовано у Саламанці (Іспанія) на заводі компанії Абенгоа [12].

Найбільш імовірно, що єдиного способу попереднього оброблення біомаси не буде, різні типи сировини потребуватимуть і різних способів його проведення. Наразі такі методи, як аміачний розрив волокон, або оброблення розведеною кислотою чи гарячою водою, вважаються придатнішими для відходів сільського господарства, тимчасом як оброблення паром сприяє високому виходу цукрів як із відходів лісової промисловості, так і з сільськогосподарських залишків. Виходу глюкози понад 90%, а ксилози понад 80% було досягнуто після ензимного гідролізу як із додаванням кислотного каталізатора, так і без нього [20–22].

Кислотно-каталізована попередня обробка забезпечує переважно розчинність геміцелюлозної фракції. Рідина для оброблення м'якої деревини містить в основному манозу з поліпшеною розчинністю, а також невелику кількість ксилози, арабінози, галактози і глюкози. Тверда фаза містить лігнін і целюлозу, яка підлягає ензимному гідролізу. Максимальна активність для більшості целюлаз, одержаних із грибів і бета-глюкозидаз, спостерігається при 50 °C і рН 4–5 [23]. Однак оптимальні умови залежать від часу гідролізу і джерела ензимів.

Целюлази належать до двох груп ензимів, відомих як ендоглюконази і целобіогідролази. Ендоглюконази розривають целюлозний ланцюг, створюючи вільні кінці,

з яких целобіогідролази зрізають молекули глюкози або целобіози. Третій необхідний тип ензимів — це бета-глюкозидази, які гідролізують целобіозу на дві молекули глюкози. За відсутності бета-глюкозидази целобіоза інгібує утворення кінцевого продукту. Більш того, показано, що речовини, які утворюються під час попереднього оброблення, можуть справляти небажані ефекти на ензимний гідроліз, який значно поліпшується у разі заміни на цьому етапі рідкої фракції на буферний розчин. При цьому зменшується інгібування кінцевого продукту за рахунок видалення інгібіторних сполук [23].

З ініціативи Департаменту енергетики США дві компанії — Genencor International та Novozymes, Inc. одержали по 17 млн. доларів кожна для досліджень з метою зменшення вартості ензимів у 10 разів [12]. Учені активно працюють у цьому напрямі, однак вартість виробництва ензимів усе ще є дуже високою і потребує подальшого зниження.

Етап ферментації цукрів до етанолу

На відміну від процесу виробництва етанолу з цукру і крохмалю, лігніноцелюлозне виробництво базується на ферментації змішаних цукрів у присутності інгібуючих сполук: органічних кислот з низькою молекулярною масою, похідних фурану і неорганічних сполук, що утворились під час попереднього оброблення і/або гідролізу сировини. Лігніноцелюлозні матеріали, особливо тверда деревина і сільськогосподарські сировинні залишки, можуть містити до 5–20% пентозних цукрів ксилози і арабінози. Ці цукри не ферментуються до етанолу промисловими мікроорганізмами, з яких найуживанішими є дріжджі *Saccharomyces cerevisiae*. Ксилоза — це пентозний цукор, що трапляється частіше, ніж арабіноза. Вміст арабінози у кукурудзяних качанах і пшеничній сировині може становити до 14–15% [24]. Тому основні зусилля дослідників були спрямовані на пошук ефективних мікроорганізмів саме для ферментації ксилози.

Мікроорганізми, які ферментують ксилозу, є серед бактерій, дріжджів і волокнистих грибів. Анаеробні бактерії ферментують пентози, але вони пригнічуються вже за низьких концентрацій цукрів і етанолу. Окрім того етанольна ферментація відбувається зі значним утворенням побічних продуктів, що зменшує вихід етанолу. При-

родні дріжджі, особливо *Pichia stipitis* CBS 6054, ферментують ксилозу до етанолу з досить високими виходом і продуктивністю, однак ці дріжджі інгібуються сполуками, які утворюються під час попереднього оброблення і гідролізу лігніноцелюлозного матеріалу. Волокнисті гриби стійкі до інгібіторів, але діють надто повільно як для комерційно-промислового процесу. Тому зусилля були сконцентровані в основному на одержанні рекомбінантних типів бактерій і дріжджів, які були б придатні для промислової ферментації лігніноцелюлози.

S. cerevisiae і *Klebsiella oxytoca*, що ферментують пентозу, було одержано шляхом уведення із *Zymomonas mobilis* генів, які контролюють вироблення етанолу. Водночас перший різновид *S. cerevisiae*, що ферментує ксилозу, було отримано через уведення генів відповідних ензимів із *P. stipitis* [12].

Інші ксилозоферментуючі різновиди *S. cerevisiae* одержали шляхом уведення генів, які кодують ізомеразу ксилози, із бактерії *Thermus thermophilus* і анаеробного гриба *Piromyces sp.* Для *S. cerevisiae*, що використовують ксилозу, підвищення виходу етанолу із ксилози також потребує метаболічного конструювання для посилення попереднього утворення ксилози. Це було продемонстровано в установці з одночасною цукрофікацією і бродінням кукурудзяної сировини, коли глюкоза і ксилоза ферментувались одночасно рекомбінантними різновидами бактерій і грибів зі збільшеним потоком вуглецю. Нещодавно методами генетичної інженерії було створено рекомбінантний різновид бактерії *Thermoanaerobacterium saccharolyticum* для поліпшення етанольної ферментації [25].

Оскільки звичайні дріжджі *S. cerevisiae* можуть ферментувати арабінозу в етанол тільки у збагачених середовищах, їх було змінено шляхом уведення як бактеріальних, так і грибних генів, що кодують ензими, які метаболізують арабінозу. Функціональний шлях метаболізму арабінози було нещодавно інтегровано в диплоїдний ксилозоферментуючий різновид *S. cerevisiae* ТМВ 3400, для якого було продемонстровано спільне використання ксилози та арабінози [12].

На додаток до здатності ферментувати як гексозні, так і пентозні цукри, ферментуючі мікроорганізми мають робити це у присутності інгібуючих сполук, таких як слабкі кислоти, похідні фурану [26]. Детоксифікація за допомогою хімічних або фізичних методів перед ферментацією зменшує концентрацію інгібіторів і покращує характе-

ристики процесу ферментації. Оброблення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та іонообмінна обробка значно поліпшують здатність до ферментації. Однак $\text{Ca}(\text{OH})_2$ навряд чи буде придатний до застосування у великих промислових установках з виробництва етанолу, оскільки осад солей кальцію може забруднювати колонки дистиляції, випаровувачі та теплообмінники [27].

Під час етанольної дріжджової ферментації біологічна детоксикація відбувається у процесі відновлення карбонільних сполук до відповідних спиртів, які є слабкішими інгібіторами для дріжджів. Цей процес регулюється швидкістю завантаження гідролізату відповідно до здатності інгібіторів дріжджів до конверсії. У цих випадках вихід ферментації залежатиме від концентрації інгібітора, конверсійної здатності дріжджів і якості контролю за процесом [22]. Слід зазначити, що літературні джерела не завжди чітко і повно повідомляють про умови ферментації, сировинні матеріали, умови попереднього оброблення та гідролізу.

Продовжуються численні дослідження з підвищення ефективності та якості ферментів. Винесення нових ферментів на клітинну поверхню дріжджів є дуже дієвим методом для розроблення ефективних цілоклітинних біокатализаторів, оскільки долається проблема дифузії субстрату та продукту. Розроблено різноманітні нові методи для винесення нових ферментів із високою молекулярною масою та застосування їх у практично важливих реакціях під час виробництва біопалива з біомаси [28, 29]. Пошуки в цьому напрямі тривають. Їхньою головною метою є здешевлення ферментативного процесу бродиння.

Від досліджень до комерційного процесу

Оцінка вартості виробництва етанолу із целюлозної сировини суттєво варіює — від 0,28 до 1,0 дол. США за літр, що було нещодавно наведено в техніко-економічних оцінках різних груп дослідників [12]. Однак більшість оцінок вартості зроблено під час виробництва в лабораторних масштабах і деякою мірою виходячи з даних виробничо-промислового випробування для окремих етапів процесу. Тому таке оцінювання слід сприймати обережно. Вартість сировини, яка істотно відрізняється у різних дослідників (22–61 дол. США за метричну тонну сухої речовини), і капітальні витрати, що залежать від масштабів виробництва, становлять найбільшу частину повної вартості

виробництва. Вартість гідролізу, особливо у разі ензимного процесу, також є значною частиною загальних витрат.

Для високого виходу етанолу потрібен повний гідроліз як целюлози, так і геміцелюлози з мінімумом деградації цукрів, а також ефективна ферментація усіх цукрів у біомасі. У найближчій перспективі побічні продукти, ймовірно, використовуватимуться для виробництва палива, тепла і електроенергії, а згодом технологія біоетанолу створить основу для відтворення виробництва комерційних хімікатів. Це досягатиметься поєднанням високих концентрацій твердих речовин з інтеграцією етапів енерговитратних процесів, таких як попередня обробка, дистиляція, випаровування і сушіння, обмеження витрат чистої води та зменшення викидів.

Інтеграція зменшує капітальні витрати. У процесі з роздільними гідролізом і бродинням целюлозу спочатку гідролізують до глюкози, а потім глюкоза ферментується в етанол. Основна перевага цього процесу в тому, що як гідроліз, так і ферментація відбуваються за оптимальних умов. З другого боку, недолік полягає в тому, що целюлозолітичні ензими інгібуються кінцевими продуктами і тому швидкість гідролізу прогресивно зменшується під час накопичення глюкози і целобіози. Інгібування продуктом зменшується за одночасної цукрофікації і бродиння целюлози. У цьому процесі ферментуючі мікроорганізми негайно поглинають цукри, які вивільнилися. Більш того, ферментація може зменшувати інгібування ензимів шляхом конверсії деяких токсичних сполук, що присутні в гідролізаті. Це підвищує загальну продуктивність виробництва етанолу, його концентрацію та кінцевий вихід [12].

Нещодавно технологію одночасної цукрофікації і бродиння було успішно застосовано для ферментації гексозних і пентозних цукрів. При цьому ензимний гідроліз постійно вивільняє гексозні цукри, що збільшує швидкість гліколізу, і таким чином пентозні цукри ферментуються швидше і з більшим відсотком виходу [25].

Подальшої інтеграції процесів може бути досягнуто шляхом поєднання гідролізу і бродиння. Таке біовиробництво використовувало б окремі мікроорганізми або їх суміш для одержання всіх необхідних ензимів, а отже і для ферментації всіх цукрів [30]. Однак такі мікроорганізми на цей час ще не створено, потрібні додаткові дослідження у цьому напрямі.

На сьогодні демонстраційна установка корпорації Jogen є єдиною працюючою установкою для виробництва біоетанолу із лігніноцелюлози з використанням процесу ензиматичного гідролізу. Вона може переробляти за день до 40 т пшеничної, вівсяної та ячмінної соломи і розрахована на виробництво до 3 млн. л целюлозного етанолу на рік. Компанія Abengoa Bioenergy буде випробувальний завод у Йорку (США) для перероблення залишкового крохмалю, целюлози й геміцелюлози, в основному з кукурудзяної сировини, на біоетанол і для виготовлення кормів з високим вмістом білка. У Саламанці та сама компанія побудувала демонстраційну установку, інтегровану із заводом, що виробляє етанол із зерна, потужністю до 195 млн. л на рік. У демонстраційній установці вироблятиметься додатково 5 млн. л етанолу на рік із целюлози, переважно із пшеничної сировини. У середині 2004 р. у Швеції уведено в дію повністю інтегровану дослідну установку для виробництва етанолу з м'якої деревини. Вона об'єднує двоетапний гідроліз розведеною кислотою і ензиматичний процес, переробляючи максимум 2 т деревини на день.

Перехід від експериментального і демонстраційного виробництва лігніноцелюлозного етанолу до комерційного повномасштабного потребує подальшого зменшення вартості виробництва. Одним із шляхів досягнення цієї мети є об'єднання виробництва етанолу з генерацією тепла і електроенергії або з переробленням паперу. Це може зменшити вартість етанолу на 20% в умовах Швеції і є основою її стратегії у виробництві біопалива з целюлози. Такі висновки було зроблено після вивчення перспектив виробництва етанолу і електроенергії з м'якої деревини у Каліфорнії. Іншою можливістю є об'єднання виробництва етанолу із целюлози з виробництвом етанолу з крохмалю за повного використання залишків рослин. У майбутньому, на нашу думку, такі інтеграційні підходи використовуватимуться у першому комерційно успішному виробництві лігніноцелюлозного паливного етанолу в промислових масштабах. Втілення виробництва лігніноцелюлозного етанолу в завершену промислову технологію потребує нових досліджень і розробок.

В Україні робляться перші спроби виготовлення біодизеля з ріпаку. Починаючи з 2007 р. сформовано цільову комплексну програму наукових досліджень НАН України «Біомаса як паливна сировина». За не уточненими даними і різними оцінками,

в Україні є 2 невеликих заводи і близько 40 напівкустарних виробництв, які у 2006 р. виробили до 20 тис. т біодизеля [31].

Для виготовлення біоетанолу пропонується використовувати кукурудзу, цукровий буряк та інші культури (сорго, сориз). Ефективність перетворення крохмалю зерна пшениці чи кукурудзи на біоетанол значною мірою залежить від генетичних особливостей сортів та гібридів.

Кукурудза, як провідна культура, здатна забезпечити урожай зерна понад 100 ц/га практично в усіх зонах України. Після картоплі це друга за вмістом крохмалю культура і більш технологічна для виготовлення біоетанолу як палива.

Крохмаль — головний полісахарид, що відіграє роль запасної речовини, вміст якого в зерні кукурудзи становить 60–75% [32]. Кількість крохмалю та його якісний склад залежно від ботанічної групи варіює в широких межах. Найбільше його в зерні крохмалистої кукурудзи (56–71%). Крохмаль звичайної зубоподібної і кременистої кукурудзи містить до 27–28% амілози і 72–73% амілопектину. У процесі формування зернівки на перших етапах у великій кількості накопичується амілопектин, а починаючи з фази молочної стиглості в крохмалі збільшується відносна кількість амілози. Крохмаль мутантів за геном *waxy* (воскоподібна кукурудза) містить лише амілопектин, амілозу не виявлено протягом усього періоду формування і дозрівання зернівки.

У кукурудзи відомо понад 60 мутантних генів, що контролюють біохімічні властивості зерна, вміст крохмалю, амілози, цукрів, вуглеводів [33]. Під час взаємодії гена *waxy* з іншими мутантними генами різко змінюється співвідношення вмісту крохмалю, амілози й амілопектину. Це важливо для технології виготовлення біоетанолу.

Для реалізації програм виготовлення біоетанолу важливим є створення спеціальних сортів та гібридів рослин з високим вмістом крохмалю та найефективнішим співвідношенням його компонентів.

Кукурудза є головним джерелом кормових, продовольчих та енергетичних ресурсів, предметом торгівлі на внутрішньому і зовнішньому ринках.

В Україні за період 1980–2007 рр. академіком НАН України В. В. Моргуном та очолюваним ним колективом Інституту фізіології рослин і генетики НАН України створено та занесено до Державного реєстру сортів рослин України 70 гібридів кукурудзи, які в різні роки висівались на площі до

5,5 млн. га. Серед них 16 гібридів створено в останні 4 роки. Це гібриди різних груп стиглості: Поліський 177 МВ, Переяслівський 130 СВ, Суботівський 190 СВ, Явір 180 СВ, Чигиринський 267 СВ, Корсунський 297 МВ, Орлик 330 МВ, Богун, Титан 220 СВ, Нептун СВ, Комета МВ, Аметист та інші. Гібриди Планета 180 СВ, Комета МВ є національними стандартами [34].

Продуктивність нових гібридів кукурудзи селекції ІФРГ НАН України залежно від групи стиглості в Державному сортовипробуванні становить 80–150 ц/га. Відомо, що гібриди вітчизняної селекції краще адаптовані до місцевих умов вирощування. Завезені іноземні гібриди, як свідчить виробничий досвід, значно гірше пристосовані до наших кліматичних умов та розповсюджених шкідників і хвороб.

Нами проведено аналіз вмісту крохмалю в зерні батьківських форм з метою їх використання у перспективі для створення гібридів спеціального призначення та районованих гібридів кукурудзи селекції Інституту. Серед наявного у нас генофонду виявлено самозапилені лінії та гібриди з підвищеним вмістом крохмалю (табл. 1).

Таблиця 1. Вміст крохмалю у зерні самозаплених ліній та гібридів кукурудзи (F1) селекції Інституту фізіології рослин і генетики НАН України

Зразки	Вміст крохмалю, %
Інбредні лінії	71,3–74,4
Прості гібриди	70,9–74,8
Трилінійні гібриди	72,9–75,9
НСР _{0,95}	2,18

Проаналізовано 54 зразки, серед ліній найвищий вміст крохмалю виявлено у зерні лінії Л 250 С — 74,4%, у простого гібриду Вулкан — 74,8%, у зерні трилінійних районованих гібридів Титан 220 СВ — 74,0%, Явір 180 СВ — 74,7%, Переяслівський 230 СВ — 75,2%, Чигиринський 267 СВ — 75,9%. Однак слід зазначити, що спрямовану селекцію на високий вміст не проводили, про що свідчить незначна мінливість цієї ознаки.

У колекції Інституту є зразки кукурудзи з воскоподібним типом ендосперму, крохмаль яких містить лише амілопектин. Створення гібридів з найефективнішим співвідношенням компонентів крохмалю — амілози й амілопектину та їх використання є суттєвим у технології виготовлення біоетанолу.

Кукурудза як культура є добрим джерелом лігніноцелюлозної сировини. Визначено урожай нормалізованої сухої речовини гібридів різних груп стиглості, який у 2007 р. становив 23,4–40,1 т/га. (табл. 2).

Таблиця 2. Урожай зеленої маси та сухої речовини гібридів (F1) кукурудзи селекції Інституту фізіології рослин і генетики НАН України

Показники	2006	2007	НСР _{0,95}
Урожай зеленої маси, т/га	49,1–117,3	28,9–57,8	3,9; 3,3
Вихід сухої речовини, %	27,7–45,3	39,4–66,6	2,9; 5,2
Урожай нормалізованої сухої речовини, т/га	19,0–33,5	23,4–40,1	2,6; 5,2
Проаналізовано гібридів	17	16	–

Такі гібриди, як Метеор 317 МВ, Башкировець, Аметист, здатні забезпечити урожай зеленої маси 78,3–117,3 т/га.

Таким чином, селекціонери уже зараз можуть запропонувати гібриди кукурудзи для виготовлення біоетанолу. Однак економісти мають підрахувати, яке паливо буде найбільш конкурентоспроможним для України і з чого його виробляти, а селекціонери створюватимуть такі гібриди, які будуть затребувані виробниками.

Значним резервом поновлюваної сировини для виготовлення альтернативних джерел енергії, зокрема біоетанолу та біогазу, є залишки листостеблової маси після збирання зернової кукурудзи. Енергетична продуктивність кукурудзи є високою — на рівні з деревиною [35]. На нашу думку, в Україні потрібно опановувати технологію виготовлення лігніноцелюлозного біоетанолу з листостеблових залишків кукурудзи, стрижнів качанів, соломи пшениці, ячменю, вівса, ріпаку, соняшнику та інших культур.

Стосовно цукрового буряку, то як вважають спеціалісти в цій галузі, до 2010 р. Україна може відвести під виробництво етанолу 225 тис. га посівів цукрових буряків поетапно, починаючи з додаткових 50 тис. га на рік. Використання жомово-мелясних суспензій та дифузійного соку буряків може суттєво вплинути на зниження собівартості цукру та біоетанолу [36].

На міжнародному форумі з біоенергетики, що відбувся в Україні у 2007 р. за участю Німеччини — визнаного в Європі лідера з виробництва біопалива, відзначалось, що Україна, як потенційний виробник біопалива,

має багато переваг. Це — наявність земельних ресурсів, сприятливі агрокліматичні умови для виробництва зернових і олійних культур, достатня кількість сировини (ріпак, соя, кукурудза, соняшник, пшениця), спиртові та олійнопереробні заводи. Разом з тим наголошувалося, що існуючі заводи не оснащені потужним сучасним обладнанням, нарощування виробництва сировини не контрольоване, виробництво несертифікованого біопалива для власних потреб є стихійним, малопотужним, країна перетворюється на «сировинний додаток» для забезпечення біопаливних потреб інших країн [31].

За розрахунками спеціалістів конкурентоспроможність біопалива залежить від багатьох чинників і передусім від урожайності біоенергетичних культур, що тісно пов'язана з належною агротехнікою, кліматичними умовами, забезпеченням добривами, засобами захисту рослин тощо, а також від ціни на нафту. У Німеччині Федеральне міністерство продовольства, сільського господарства і захисту прав виробників надає всебічну підтримку як фермерам, які вирощують біоенергетичні культури, так і виробникам палива, чого немає в Україні. З другого боку, субсидії, які надаються у США [11], спонукають американських фермерів скорочувати площі під іншими продовольчими культурами для розширення виробництва кукурудзи з метою перероблення її на етанол, а це призводить до росту цін на продукти харчування та зменшення обсягів їх виробництва.

Існує альтернативна думка, що виготовлення біопалива із зерна не має майбутнього, оскільки зумовить зниження обсягів виробництва продуктів харчування, їх подорожчання та спричинить інтенсивне виснаження родючості ґрунтів. Це вагомий аргумент на користь використання лігніноцелюлозної сировини.

Отже, аналіз досліджень з проблеми виробництва та впровадження альтернативних поновлюваних джерел енергії свідчить, що вчені багатьох країн світу активно пра-

цюють над вирішенням цієї проблеми. Кожна країна має самостійно вирішувати, з якої наявної сировини виготовляти біопаливо. В Україні ведеться широка полеміка із цього приводу, висловлюються різні думки і пропозиції. Реально уже зараз виробляти біопаливо із зерна пшениці, кукурудзи, соняшнику, сої, ріпаку. Однак економічні розрахунки свідчать, що для України таке біопаливо не є конкурентоспроможним [37].

Насіннєві та біотехнологічні іноземні компанії, які працюють на ринку України, вбачають нові великі можливості у створенні енергетичних рослин, стійких до комах і пестицидів, зокрема генетично модифікованої кукурудзи, призначеної для виробництва етанолу. Так, компанія «Сингента» сподівається у 2008 р. розпочати продаж кукурудзи, зерно якої вже містить фермент, що його треба було б додавати на спиртозаводі [38].

В Україні є понад 1,5 млн. га земель, непридатних для сільськогосподарського використання, які потрібно освоювати. На цій території можна було б вирощувати енергетичні культури, що не накопичують важких металів у листостебловій масі, з метою використання як лігніноцелюлозної сировини для виробництва біоетанолу.

На сьогодні проблема поновлюваних джерел енергії відкриває нові перспективи у використанні земельних ресурсів. Унікальність землі з фотосинтезуючими рослинами в тому, що її ресурси за умов правильного використання невичерпні й безмежні. Той, хто буде володіти ключем до родючості землі, зможе максимально забезпечити продовольчу і енергетичну безпеку країни.

Виконання програми «Біопаливо» потребує розроблення в Україні власної стратегії розвитку біоенергетики, враховуючи наукові напрацювання та досвід передових країн світу. Раціональне освоєння нових технологій виготовлення біопалива з різних видів сировини, у тому числі залишків аграрного та деревообробного виробництва, будівництва та переоснащення переробних заводів стають вимогами нового часу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gray K. A., Zhao L., Emptage M. Bioethanol // *Curr. Opin. Chem. Biol.* — 2006. — V. 10. — P. 1–6.
2. Herrera S. Bonkers about biofuels // *Nat. Biotechnol.* — 2006. — V. 24. — P. 755–760.
3. Pradeep V., Sharma R. Use of HOT EGR for NO_x control in a compression ignition engine fueled with bio-diesel from *Jatropha* oil // *Renewable Energy.* — 2007. — V. 32. — P. 1136–1154.
4. Kalita D. Hydrocarbon plant — New source of energy for future // *Science Direct, Renewable and Sustainable Energy Reviews.* — 2006. — V. 31. — P. 3–13.
5. Dewil R., Baeyens J., Appels L. Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel

- through selectively reducing its heavy metal content // *J. Hazard Mater.* — 2007. — V. 144. — P. 703–707.
6. Carraretto C., Macor A., Stoppato A., Tonon S. Biodiesel as alternative fuel: Experimental analysis and energetic evaluations // *Energy.* — 2004. — V. 29. — P. 2195–2211.
 7. Hancsok J., Krar M., Magyar S. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM22. Al₂O₃ // *Microporous and Mesoporous Materials.* — 2007. — V. 101. — P. 148–152.
 8. Rakopoulos C., Rakopoulos D., Hountalas D. et al. Performance and emissions of bus engine using blends of diesel fuel with bio-diesel of sunflower or cottonseed oils derived from Greek feedstock // *Fuel.* — 2007. — P. 2–10.
 9. Ramadhas A., Jayaraj S., Muraleedharan C. Use of vegetable oils as I.C. Engine fuels — A review // *Renewable Energy.* — 2004. — V. 29. — P. 727–742.
 10. Рибалка О., Соколов В. Одержання біоетанолу із зернових виглядає привабливішим, ніж дизельного пального із соняшнику й ріпаку // *Зерно і хліб.* — 2006. — №4. — С. 22–24.
 11. *The Columbus Dispatch.* США повинні імпортувати етанол з Бразилії // Пропозиція. — 2007. — № 9.
 12. Hahn-Yagerdal B., Galbe M., Gorwa-Grauslund M. F. et al. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today // *TRENDS in Biotechnology.* — 2006. — V. 24, N12. — P. 549–556.
 13. Ni M., Leung D. Y., Leung M. K. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production // *International Journal of Hydrogen production.* — 2007. — P. 2–10.
 14. Levin D. B., Zhu H., Beland M. et al. Potential for hydrogen and methane production from biomass residues in Canada // *Bioresource Technology.* — 2007. — V. 98. — P. 654–660.
 15. Hoskinson R. L., Karlen D. L., Birrell S. J. et al. Engineering, nutrient removal, and feedstock conversion evaluations of four corn stover harvest scenarios // *Biomass and Bioenergy.* — 2007. — V. 31. — P. 126–136.
 16. Ohgren K., Rudolf A., Galbe M., Zacchi G. Fuel ethanol production from steam-pretreated corn stover using SSF at higher dry matter content // *Ibid.* — 2006. — V. 30. — P. 863–869.
 17. Bridgeman T. G., Darvell L. I., Jones J. M. et al. Influence of particle size the analytical and chemical properties of two energy crops // *Fuel.* — 2007. — V. 86. — P. 60–72.
 18. Mosier N., Wyman C., Dale B. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass // *Bioresour. Technol.* — 2005. — V. 96. — P. 1986–1993.
 19. Wyman C. E., Spindler D. D. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies // *Ibid.* — 2005. — V. 96. — P. 1959–1966.
 20. Ohgren K., Bura R., Saddler J., Zacchi G. Optimization of steam pretreatment of SO₂ impregnated corn stover for fuel production // *Appl. Biochem. Biotechnol.* — 2005. — V. 121. — P. 1055–1067.
 21. Sassner P., Galbe M., Zacchi G. Bioethanol production based on simultaneous saccharification and fermentation of steam-pretreated Salix at high dry-matter content // *Enzyme Microb. Technol.* — 2006. — V. 39. — P. 756–762.
 22. Taherzadeh M. J., Liden S. S., Gustafson L., Niklasson C. On-line control of fed-batch fermentation of dilute-acid hydrolyzates // *Biotechnol. Bioeng.* — 2002. — V. 69. — P. 330–338.
 23. Tengborg C., Galbe M., Zacchi G. Influence of enzyme loading and physical parameters on the enzymatic hydrolysis of steam-pretreated softwood // *Biotechnol. Prog.* — 2001. — V. 17. — P. 110–117.
 24. Jeffries T. W. Engineering yeasts for xylose metabolism // *Curr. Opin. Biotechnol.* — 2006. — V. 17. — P. 1–7.
 25. Ohgren K., Bengtsson O., Gorwa-Grauslund M. F. et al. Simultaneous saccharification and cofermentation of glucose and xylose in steam-pretreated corn stover at high fibre content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB 3400 // *J. Biotechnol.* — 2006. — V. 126, N4. — P. 488–498.
 26. Palmqvist E., Hahn-Yagerdal B. Fermentation of ligninocellulosic hydrolyzates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition // *Bioresour. Technol.* — 2000. — V. 74. — P. 25–33.
 27. Schell D., Riley C. J., Dowe N. et al. A bioethanol process development unit: initial operating experiences and results with a corn fibre feedstock // *Bioresour. Technol.* — 2004. — V. 91. — P. 179–188.
 28. Freng J., Qin Yu Hong, Green Alex E. S. Analytical model of corn cob Pyroprobe-FTIR data // *Biomass and Bioenergy.* — 2006. — V. 30. — P. 486–492.
 29. Kondo A., Fukuda H. Production of bio-fuels from biomass by cell surface engineered yeast strains // *J. Biotechnol.* — 2007. — V. 131. — S. 23–31.
 30. Lynd L. R., Weimer P. J., Pretorius I. S. Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update // *Curr. Opin. Biotechnol.* — 2005. — V. 16. — P. 577–583.
 31. Стерний О. Дас ист фантастиш? О биотопливе с немецким акцентом // *Зерно.* — 2007. — №7. — С. 118–119.

32. Палий А. Ф. Генетические аспекты улучшения качества кукурузы. — Кишинев: Штиинца, 1989. — 175 с.
33. Дорофеев В. И., Фадеева Т. С., Шмаряев Г. Е. Генетика культурных растений: кукуруза, рис, просо, овес. — Л.: Агропромиздат, 1988. — 272 с.
34. Моргун В. В., Ларченко К. А., Гаврилюк В. М., Хроменко В. О. Продуктивність нових гібридів кукурудзи залежно від тривалості вегетаційного періоду та природно-кліматичних умов // Насінництво. — 2007. — №5. — С. 20–23.
35. Лакмеєр Е., Штрубенхофф Х. Виробництво біоенергії в Україні: конкурентоспроможність сільськогосподарських культур та іншої сільськогосподарської і лісгосподарської сировини // Пропозиція. — 2007. — №149. — С. 30–36.
36. Роїк М. Етанол з бурякового поля // Сільські вісті. — 2007, 14 вересня.
37. Михайлов Ю. Друга кукурудзяна авантюра // Пропозиція. — 2007. — №5. — С. 20–22.
38. Поллак Е. Створення рослин для виробництва палива // Там само. — 2007. — №3. — С. 12–13.

БИОЭТАНОЛ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК ЭНЕРГИИ

Е. А. Ларченко¹, В. В. Моргун²

¹ Інститут фізіології рослин і генетики НАН України, Київ

² Інститут клітинної біології і генетическої інженерії НАН України, Київ

Рассмотрена проблема альтернативных источников энергии. Основное внимание уделено производству биотоплива, в частности биоэтанола, в Украине и мире. Изложена технология производства биоэтанола из лигноцеллюлозного сырья. Оцениваются перспективы производства и использования биотоплива.

Ключевые слова: альтернативные источники энергии, биоэтанол, гидролиз, ферментация, крахмал, сахар, кукуруза.

BIOETHANOL AS ALTERNATIVE RENEWABLE SOURCE OF ENERGY

K. A. Larchenko¹, V. V. Morgun²

¹ Institute of Plant Physiology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

² Institute Cell Biology and Genetic Engineering of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

The article reviews the issue of alternative energy sources. Principal attention is given to biofuel production, in particular to bioethanol in Ukraine and in the world. The «know-how» of bioethanol production from lignocellulosic raw materials is presented. In addition, the authors evaluate future prospects of biofuel production and use.

Key words: alternative sources of energy, bioethanol, hydrolysis, fermentation, starch, sugar, maize.